

Oxidative Kopplung von Kohlendioxid mit substituierten Furfuryliden-iminen an Nickel(0)-Zentren: Struktur und Reaktivität der gebildeten Nickelacyclen

Dirk Walther^{*,a}, Rainer Kilian, Heike Schreer und Helmar Görls

Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 2001.

Professor Walter Siebert zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die oxidative Kopplung zwischen Benzaldehyd-N-furfuryliden-imin, CO₂ und Ni(cod)₂ führt in THF oder 1,4-Dioxan auch bei einem großen Überschuss an Schiff'scher Base zur Ausbildung eines metallorganischen hexameren Macrocyclus **1a** (s. Text, Abb. 1).

1a reagiert mit Ph₃P unter partieller Eliminierung von CO₂ zum tetranuclearen Komplex **2**, der zwei Nickelaaziridinringe enthält, die mit zwei nickelacyclischen Carbamaten verknüpft sind. Die Protolyse von **1a** führt überraschenderweise unter CO₂-Eliminierung zu einem metallorganischen Produkt **3**, in dem nach Ausweis der Kristallstrukturanalyse eine Ni-C-Bindung in einem (protonierten) Nickelaaziridinring vorliegt.

p-Hydroxybenzaldehyd-N-furfuryliden-imin (**B**), CO₂ und Ni(cod)₂ reagieren unter oxidativer Kopplung zum Nickelacyclus **4**, in dem

die monomeren metallacyclischen Einheiten über ein Wasserstoffbrückennetzwerk zu einem polymeren supramolekularen System verknüpft sind. Zwei Schiff'sche Basen **B** in **4** koordinieren als N-Donorliganden am Ni^{II}-Zentrum, und eine dritte Schiff'sche Base **B** fungiert als Substrat für CO₂.

Ferrocen-carbaldehyd-N-furfuryliden-imin liefert in Gegenwart von bipy den monomeren Nickelacyclus **22** mit intakter Ferrocenyl-einheit. Die Festkörperstrukturen von **2**, **3**, **4** und **22** wurden durch Kristallstrukturanalyse bestimmt. Der Vergleich von CO-Valenzschwingungsbanden unterschiedlicher Komplexe ermöglicht es, die Art der Koordination der Carbamatgruppen in Nickelacyclen mit anderen Schiff'schen Basen zu erkennen.

Furfurylidene-imines as Components of the Oxidative Coupling with CO₂ at Nickel(0) centers: Influence of the Substituents on the Structure of the resulting Nickelacycles

Abstract. The oxidative coupling between benzaldehyd-N-furfurylidene-imine, CO₂ und Ni(cod)₂ results in THF or 1,4-dioxane in the formation of the organometallic macrocycle **1a**, even if a large excess of Schiff base was used. **1a** reacts with Ph₃P under partial elimination of CO₂ to form the tetranuclear complex **2**, which contains two nickela-aziridine rings linked with two nickelacyclic carbamates. Surprisingly, the protolysis of **1** followed by elimination of CO₂ results in the formation of the organometallic product **3** which also contains a Ni-C bond in a (protonated) nickelaaziridine ring.

Para-hydroxybenzaldehyd-N-furfurylidene-imine (**B**), CO₂ und Ni(cod)₂ react under oxidative coupling to form the nickelacycle **4**, in which the monomeric metallacyclic units are connected by a hydro-

gen-bonded network to form a polymeric supramolecular system. Two of the Schiff bases **B** coordinate as N-donors at the Ni^{II} center, the third Schiff base acts as the substrate for CO₂. Ferrocene-carbaldehyde-N-furfurylidene-imine forms in the presence of bipy the monomeric nickelacycle **22** containing the intact ferrocenyl unit. The solid-state structures of **2**, **3**, **4**, and **22** were determined by X-ray crystallography. Comparison of CO valence frequencies allows to indicate the coordination mode in nickelacycles with other Schiff bases.

Keywords: Carbon dioxide fixation; Carboxylato ligands; Nickel; Schiff bases.

Einleitung

Vor kurzem haben wir einen ungewöhnlichen metallorganischen Macrocyclus des Nickel(II) synthetisiert, der durch Reaktion von Benzaldehyd-N-furfurylidenimin (**A**) mit CO₂

am Nickel(0)-Zentrum aufgebaut wird und dessen Reaktivität außergewöhnlich interessant ist [1]. Dieses cyclische Hexamer **1a** fungiert nicht nur als ein reversibles CO₂-Speichersystem, sondern es isomerisiert auch in einer lösungsmittelabhängigen reversiblen Reaktion zu einem Dimeren **1b** (Abbildung 1). **1a** und **1b** unterscheiden sich also nur durch die Art der Koordination der Carbamatgruppen. Dieser leichte Wechsel der Koordinationsart der Carbamatgruppe ist wegen des Vorkommens von N-COO-M-Bindungen in einigen Metalloenzymen auch von Interesse für biokatalytische Reaktionen [2–8]. So enthalten z.B. Ureasen zwei Ni^{II}-Zentren, die über eine Carbamatgruppe in gleicher Weise wie in **1a** verbrückt sind [2]. Welche Funk-

* Prof. D. Walther
Institut für Anorganische
und Analytische Chemie der Universität
August-Bebelstraße 2
D-07743 Jena
Fax: 03641-948102
e-mail cdw@rz.uni-jena.de

tion der Carbamatoligand im biokatalytischen Cyclus der hydrolytischen Spaltung von Harnstoff ausübt und ob dabei ein Wechsel der Koordinationsart der Carbamatogruppe erfolgt, ist dabei noch unbekannt.

Ungewöhnlich ist auch, dass **1a** leicht unter Spaltung von Ni-O- bzw. Ni-N- oder Ni-P-Bindungen reagiert, während die Ni-C-Bindungen bemerkenswert stabil sind.

In dieser Arbeit berichten wir über Reaktionen, in denen die beobachtete Inertheit der Ni-C-Bindungen von **1a** für die Synthese weiterer ungewöhnlicher Nickelorganoverbindungen genutzt wird. Außerdem werden neue oxidative Kopplungsreaktionen von CO₂ mit substituierten Furfurylidenimininen an Nickel⁰-Zentren untersucht, in denen die Schiffchen Basen sowohl steuernde Liganden als auch Substrate für CO₂ sind. Vergleichende IR-Untersuchungen – auch an Nickelacyclen, die zusätzliche Neutralliganden enthalten – lassen Schlüsse auf die Art der Verknüpfung der monomeren nickelacyclischen Einheiten zu.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Bildungsreaktion von **1a/1b**

Um festzustellen, ob der Metallamacrocyclus vom Typ **1a** sich auch bildet, wenn ein großer Überschuss an Schiffchen Base **A** eingesetzt wird, wurde die Kopplungsreaktion von Kohlendioxid in THF mit einem zehnfachen Überschuss an Benzaldehyd-N-furfurylidenimin (Ligand **A**) durchgeführt. Auch unter diesen Bedingungen bildet sich in glatter Reaktion der Macrocyclus **1a** (Abb. 1). Eine Spaltung der Carbamatbrücken durch die N-Donoratome der überschüssigen Schiffchen Base **A** konnte also nicht beobachtet werden – ganz im Gegensatz zu der unten beschriebenen Umsetzung mit der para-hydroxysubstituierten Schiffchen Base **B**. Auch wenn die oxidative Kopplung in Methyltetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan durchgeführt wird, entsteht ebenfalls der Metallamacrocyclus vom Typ **1a**, der anstelle von THF

nunmehr Me-THF oder Dioxan im Kristall enthält. Die Bildung des cyclischen Hexameren ist also begünstigt, wenn in polaren aprotischen Lösungsmitteln gearbeitet wird.

In Benzol, Toluol oder anderen unpolaren Lösungsmitteln, sowie in 1:1-Mischungen aus THF und Benzol bildet sich hingegen immer das dimere Isomere **1b** (Abb. 1), auch dann, wenn ein großer Überschuss von Ligand **A** verwendet wird. Diese Lösungsmittelabhängigkeit ist ungewöhnlich und bisher noch nicht verstanden. Aus diesem Befund lässt sich aber ableiten, dass die Energieunterschiede der Isomeren offensichtlich nur sehr gering sind. Daher sollten geringfügige Änderungen, z.B. die Verwendung substituierter Furfurylidenimine als Substrate der oxidativen Kopplung mit CO₂ sich stark auf die Strukturen der gebildeten metallorganischen Kopplungsprodukte auswirken.

Reaktion des Metallamacrocyclus **1a** mit Triphenylphosphin

Wenn das cyclische Hexamer **1a** mit Triphenylphosphin im Molverhältnis (1 : 1) bei Raumtemperatur umgesetzt wird, entsteht in THF unter partieller CO₂-Eliminierung eine tiefrote bis schwarze kristalline Verbindung der analytischen Zusammensetzung “[$(\text{Ph}_3\text{P})\text{A}_2\text{Ni}_2(\text{CO}_2)_n$]” (Verbindung **2**), die in allen Lösungsmitteln so schwerlöslich ist, dass NMR-Spektren nicht aufgenommen werden konnten. Abbildung 2 zeigt die Bildungsreaktion.

Im IR-Spektrum wird neben der C=N-Valenzschwingungsbande bei 1571 cm⁻¹ im Bereich der CO-Valenzschwingungen eine intensive Bande bei 1583 cm⁻¹ gefunden. Das Massenspektrum von **2** zeigt als Peak höchster Molmasse lediglich den Molpeak von Triphenylphosphin und der verwendeten Schiffchen Base.

Die Festkörperstruktur von **2** wurde durch Kristallstrukturanalyse bestimmt. Abbildung 3 zeigt die asymmetrische

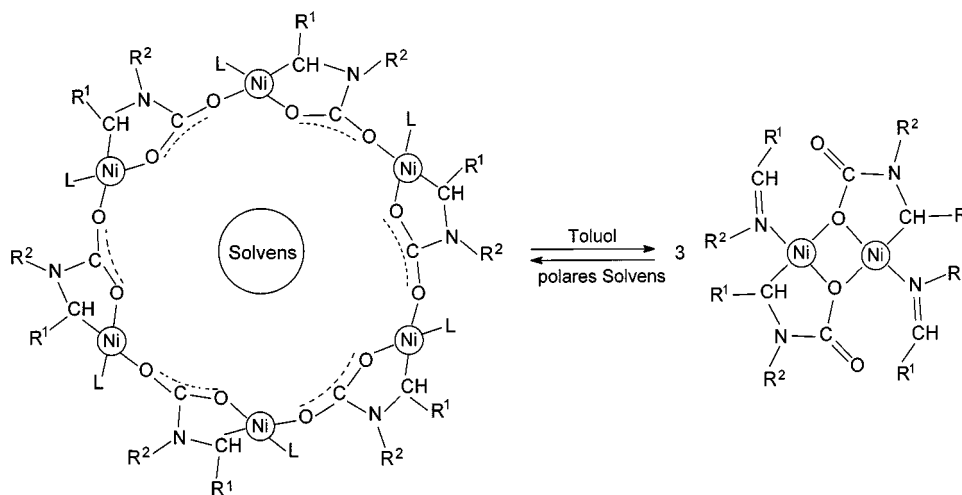


Abb. 1 Strukturformeln von hexamerem **1a** und dimerem **1b**, hergestellt aus Benzaldehyd-N-furfurylidenimin, CO₂ und Ni(COD)₂ in THF oder 1,5-Dioxan (**1a**) oder Toluol (**1b**) (R¹: Benzyliden-; R²: Furfuryliden-) [1]

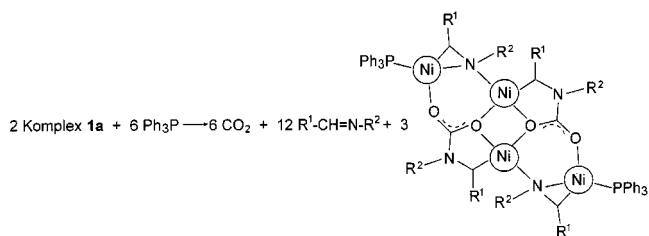


Abb. 2 Bildungsreaktion des Tetrameren **2** (R¹: Benzyliden-; R²: Furfuryliden-)

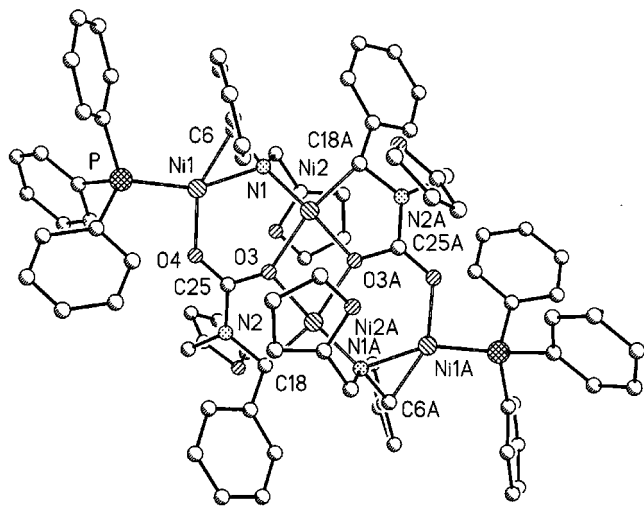


Abb. 3 Molekülstruktur der Verbindung **2** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°:

Ni1–P 2.137(3), Ni1–O4 1.974(7), Ni1–N1 1.919(7), Ni1–C6 1.939(10), Ni2–O3 2.029(6), Ni2–O3A 1.848(7), Ni2–N1 1.874(8), Ni2–C18A 1.974(10), C25–O4 1.246(12), C25–O3 1.347(11), C25–N2 1.362(12), N2–C18 1.467(12), P–Ni1–N1 151.8(3), P–Ni1–O4 99.9(2), P–Ni1–C6 108.5(3), O4–Ni1–C6 151.2(3), O4–Ni1–N1 108.0(3), C6–Ni1–N1 43.4(4), N1–Ni2–O3 96.0(3), N1–Ni2–O3A 169.3(3), N1–Ni2–C18A 100.7(4), O3–Ni2–O3A 78.2(3), O3–Ni2–C18A 161.3(3), O3A–Ni2–C18A 86.6(3), O4–C25–O3 123.9(10), C25–N2–C18 121.0(8), Ni2–O3–Ni2A 101.8(3).

Symmetrioperationen für äquivalente Atome A: –X+1, –Y+1, –Z.

Einheit und listet die relevanten Bindungslängen und -winkel auf.

Nach Ausweis der Kristallstrukturanalyse liegt eine tetramere Verbindung vor, in der alle vier Nickelatome planar-quadratische Koordination haben. Jeweils zwei Nickel(II)-Zentren weisen eine gleichartige koordinative Umgebung auf. An den beiden äußeren Nickel-Zentren koordiniert jeweils ein Triphenylphosphin, ein Sauerstoffatom einer Carbamatogruppe, sowie eine *side on* gebundene Schiffische Base. Die N-Atome der *side on* koordinierten Schiffischen Basen wirken außerdem als Brückenliganden und verknüpfen jeweils ein äußeres mit einem inneren Nickel-Zentrum. Die beiden inneren Ni-Zentralatome sind Bestandteile eines nickelacyclischen Fünfrings mit jeweils einer Ni-C- und einer Ni-O-Bindung. Ein weiteres Sauerstoffhaftatom des nachbarständigen Carbamatoliganden vervollständigt die Koordinationssphäre.

Insgesamt besteht das Tetramer **2** also aus zwei Chelatdreiringen (Nickelaaziridinen), einem mittleren Ni₂O₄-Vierling, zwei Chelatfünfringen (Nickelacyclen mit jeweils einer Ni-C-Bindung) und zwei Dinickela-Chelatsechsringen. Die beiden Carbamatogruppen fungieren jeweils als dreizählige Brückenliganden, die drei Nickel(II)-Zentren miteinander verknüpfen. Die Carbamatoliganden weisen also im Vergleich zur Ausgangsverbindung eine unterschiedliche Koordination auf. Nach unserer Kenntnis ist eine dreizählige Carbamatobrücke, die drei Nickel(II)-Zentren miteinander verbindet, bisher lediglich in einer von *Calderazzo* untersuchten gemischten Ni₆Zn₂-Verbindung gefunden worden, in der allerdings die Nickel-Zentralatome eine trigonal-bipyramidale Koordination aufweisen [9].

Ungewöhnlich ist auch die Bildung von Nickela-aziridinringen bei der CO₂-Eliminierung aus dem metallacyclischen Fünfring. Solche Aziridinringe mit Nickel als Ringglied sind bisher nur selten und auf anderen Wegen hergestellt worden. Ausgehend von Ni⁰-Komplexen und 1,3-Diazabutadienen mit elektronenziehenden Substituenten konnte z.B. *Kharsch* einen monomeren Komplex strukturell charakterisieren, in dem die C=N-Bindungen olefinanalog gebunden sind und das N-Atom nicht als verbrückendes Donoratom wirkt [10]. Ein trimerer Nickelkomplex mit olefinanaloger C=N-Koordination und Brückenfunktion des Azomethinstickstoffatoms ist bereits seit längerem bekannt [11].

Die Ni-C-Abstände in **2** liegen mit 1.974(10) und 1.939(10) Å im normalen Bereich. Die Ni-O-Abstände sind unterschiedlich und variieren von 1.848(7) bis 2.029 Å. Der C-N-Abstand im Nickelaaziridinring entspricht mit (1.425(12)) erwartungsgemäß dem einer Einfachbindung.

Die Bildung des Tetrameren **2** aus der cyclischen hexameren Verbindung **1a** setzt voraus, dass die Reaktion entweder über dimere oder monomere Zwischenstufen erfolgt. Einleitender Schritt dürfte dabei die Substitution einer Schiffischen Base an der Peripherie durch Ph₃P sein. Die nachfolgende schnelle CO₂-Eliminierung aus einer brückenbildenden Carbamatgruppe kann dann zum Nickelaaziridinring führen, wobei die Verknüpfung zweier Ni^{II}-Zentren erhalten bleiben dürfte und nunmehr über das N-Atom der *side on* gebundenen Schiffischen Base realisiert wird. Zwangsläufig muss dabei auch der Metallamacrocycclus aufgebrochen werden. Die nachfolgende Reorganisation zum Tetrameren **2**, deren Ablauf noch unklar ist, muss schneller sein als die Substitution weiterer peripherer Schiffischer Basen durch Triphenylphosphin. Anderenfalls sollten auch weitere nickelacyclische Einheiten CO₂ eliminieren, so dass andere Produkte als der tetranucleare Komplex **2** entstehen sollten.

Die beschriebene Tetramerisierung unter Eliminierung Schiffischer Basen und Abgabe von CO₂ kann auch thermisch ausgelöst werden [1]. Dabei entsteht ebenfalls ein tetranuclearer Komplex, der allerdings anstelle der in **2** vorhandenen Ph₃P Moleküle zwei Schiffische Basen als N-Donorliganden enthält.

Protolysereaktion von 1a

Um zu untersuchen, ob in **1a** die Ni-C-Bindung auch erhalten bleibt, wenn die Verbindung mit Protonen zur Reaktion gebracht werden, wurde das Cyclohexamer **1a** mit $[\text{Et}_3\text{NH}^+]\text{Cl}^-$ oder anderen organischen Ammoniumchloriden in THF versetzt. Prinzipiell kann der Angriff des Protons an mehreren Positionen des Cyclohexamers erfolgen. Neben der Ni-C- und der Ni-O-Bindung des Metallacyclus ist auch der Primärangriff auf das N-Atom des Metallacyclus denkbar, aber auch eine Attacke auf die als N-Donorligand fungierende Schiffsbasis.

Die Protolyse verläuft schnell und überraschend selektiv und führt zum Komplex **3**, der in Form dunkelroter Kristalle in sehr guter Ausbeute (80 %) aus der Lösung gewonnen werden kann. Nach Ausweis der Elementaranalyse, der Massen- und IR-Spektren entsteht eine CO_2 -freie Verbindung der analytische Zusammensetzung $[\text{ANi}(\text{AH})\text{Cl}]$, die in THF wenig und in Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich ist. Daher war die Aufnahme von NMR-Spektren nicht möglich.

Im IR-Spektrum von **3** zeigt die $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Bande bei 1617 cm^{-1} an, dass die im Startkomplex **1a** über das freie N-Elektronenpaar am Ni-Atom koordinierte Schiffsbasis Base unverändert vorliegt, während keine CO-Valenzschwingungsbande zu identifizieren ist.

Die Festkörperstruktur von Verbindung **3** wurde durch Kristallstrukturanalyse an Einkristallen aufgeklärt. Abbildung 4 zeigt die Molekülstruktur und enthält in der Legende ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Nach Ausweis der Strukturanalyse liegt ein planar-quadratischer Ni^{II} -Komplex vor, in dem die im Ausgangskomplex vorhandene koordinierte Schiffsbasis Base als N-Donorligand gebunden ist.

Als Ergebnis der Protolysereaktion hat sich überraschenderweise ein (Ni-CHR-NHR')-Dreiring gebildet, der als konjugierte Säure des im Tetramer **2** vorliegenden Nickelaaziridinringes aufgefasst werden kann. Seine Bildungsweise lässt sich durch primären Angriff des Protons an die Ni-O-Bindung des Ausgangsnickelacyclus erklären, der zur freien Nickelacarbaminsäure führt. CO_2 -Eliminierung liefert dann den Nickelaaziridin-Dreiring. Die planare Anordnung um das Zentralatom wird durch Koordination eines Chloroliganden erreicht (Schema 1).

Die alternative Attacke des Protons an die Ni-C-Bindung, entweder durch die Ammoniumverbindung als Ausgangsstoff oder durch die als Zwischenprodukt gebildete Carbaminsäure, wurde nicht beobachtet. Bei der schonenden Protolyse des cyclischen Hexameren wird also überraschenderweise ebenfalls die Ni-C-Bindung nicht gespalten, was erneut die ungewöhnliche Stabilität dieser Bindung demonstriert.

Die C-N-Bindung des Dreirings in **3** entspricht mit $1.430(3)\text{ Å}$ einer Einfachbindung. Die entsprechende Bindungslänge der C-N-Bindung im Tetramer **2** ist demgegenüber nicht signifikant unterschieden.

Die in **3** realisierte Dreiringstruktur ist bisher nur in wenigen nickelorganischen Verbindungen gefunden worden

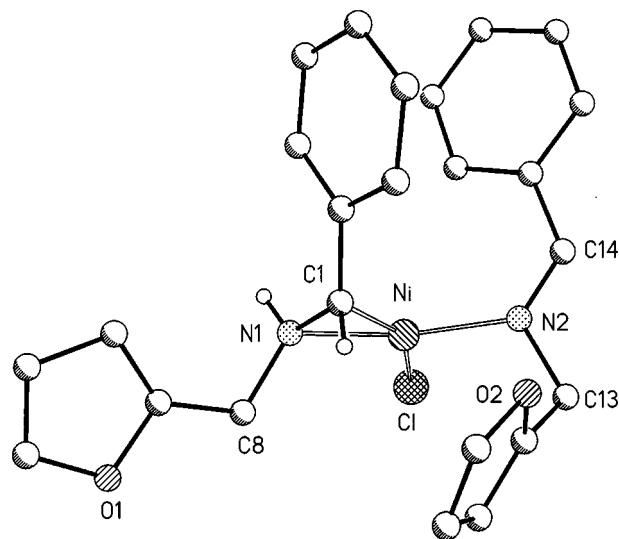
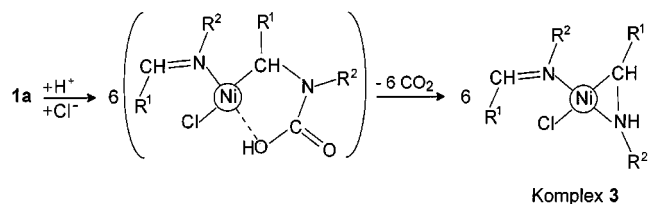


Abb. 4 Molekülstruktur des Protolyseproduktes **3** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°:

Ni-Cl 2.2656(8), Ni-N1 1.897(2), Ni-N2 1.898(2), Ni-C1 1.908(3), N1-C1 1.430(3), N1-C8 1.469(4), N2-C13 1.492(4), N2-C14 1.289(4), CL-Ni-N1 107.86(7), CL-Ni-N2 99.41(7), CL-Ni-C1 151.85(8), N1-Ni-N2 152.6(1), N1-Ni-C1 44.2(1), N2-Ni-Cl 108.5(1), C1-N1-C8 119.9(3), C13-N2-C14 117.3(2).



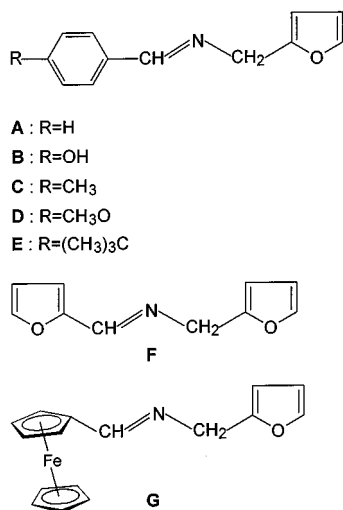
Schema 1 Bildungsreaktion von Verbindung **3** (R¹: Benzyliden-; R²: Furfuryliden-)

[12 – 14]. So verdrängt z.B. das Imminiumion $(\text{CH}_2=\text{NH}-\text{R})^+$ das Ethylen in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ unter Bildung eines Nickela-aziridinrings [12]; Metalla-aziridinringe mit d-elektronenarmen Metallen, die auf anderen Wegen hergestellt wurden, sind ebenfalls bekannt [ausgewählte Literatur: 15 – 25].

Aufbaureaktion des Nickelacyclus 4 aus p-Hydroxybenzaldehyd-N-furfurylidenimin, CO_2 und $\text{Ni}(\text{cod})_2$

Um festzustellen, wie die Veränderung von Substituenten an den Schiffsbasisen die Bildungsreaktion nickelacyclischer Carbamate und deren Strukturen beeinflusst, wurde eine Reihe weiterer Azomethine in der CO_2 -Fixierungsreaktion am Ni^0 -Zentrum untersucht (Schema 1).

Bei der Verwendung des p-hydroxysubstituierten Derivats **B** in der Doppelfunktion als Substrat und steuerndem Liganden, sollte es dabei möglich sein, bestimmte Strukturen durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu stabilisieren.



Schema 2 Für die oxidative Kopplung mit CO₂ verwendete Schiff'sche Basen

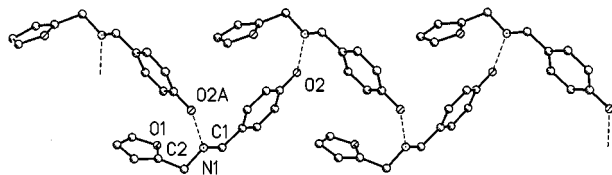


Abb. 5 Festkörperstrukturstruktur von p-Hydroxy-N-furfurylideneimin (Ligand **B**) mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°:
 N1-C1 1.276(2), N1-C2 1.471(2), C1-N1-C2 116.7(1), N1-C2-C3 110.9(1), N1-C1-C7 124.6(1), N1-O2A 2.771(2).

Die Festkörperstruktur des freien Liganden **B**, ermittelt durch Kristallstrukturanalyse zeigt, dass Wasserstoffbrücken zwischen der OH-Gruppe und dem sp²-hybridisierten N-Atom einer nachbarständigen Iminofunktion ausgebildet werden (Abbildung 5). Dadurch bildet sich eine polymere Kette, die O...N-Abstände von 2.771(2) Å aufweist. Dieser relativ kurze Abstand weist auf starke Wasserstoffbindungen hin. Die anderen Bindungslängen liegen im Erwartungsbereich.

Führt man die metallorganische CO₂-Fixierungsreaktion analog der Bildungsreaktion von **1a** aus Ni(cod)₂, Schiff'scher Base **B** (im Molverhältnis 1: 3) und CO₂ in THF durch, so bildet sich in einer schnellen Reaktion ein CO₂-Kopplungsprodukt, dessen Umkristallisation aus Ethanol überraschenderweise eine braungelbe Verbindung der analytischen Zusammensetzung "[B₂Ni(B-CO₂)]" (Verbindung **4**) ergibt, sie sich von der in **1a** gefundenen Zusammensetzung dadurch unterscheidet, dass sie noch eine zusätzliche Schiff'sche Base enthält (Tabelle 1). **4** zeigt im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen eine starke und breite CO-Bande bei 1598 cm⁻¹. Die C=N-Valenzschwingung der über N-Atome koordinierten Schiff'schen Base ist offensichtlich durch diese Bande überlagert. Die

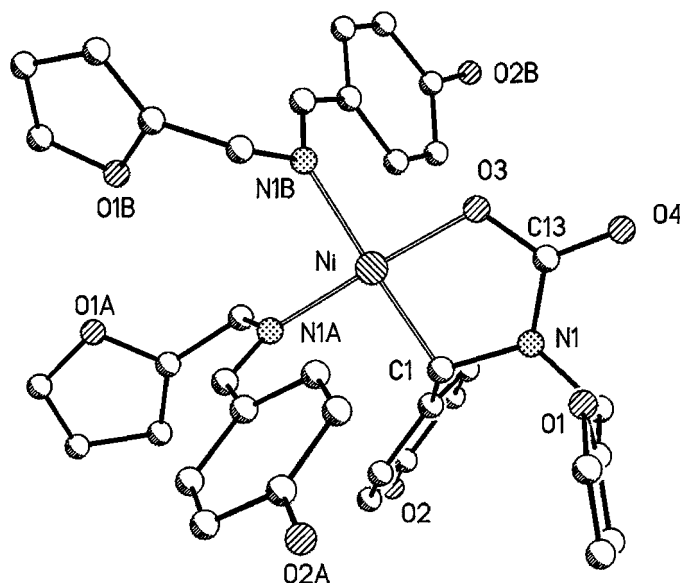


Abb. 6 Molekülstruktur von Verbindung **4** (Nickelacyclus mit p-Hydroxy-N-furfurylidenimin) mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°:

Ni-O3 1.876(3), Ni-C1 1.927(5), Ni-N1A 1.891(4), Ni-N1B 1.976(4), N1-C1 1.464(6), N1-C13 1.357(7), C13-O3 1.305(6), C13-O4 1.242(6), O3-Ni-C1 85.8(2), O3-Ni-N1A 176.9(2), O3-Ni-N1B 92.6(2), C1-Ni-N1A 92.0(2), C1-Ni-N1B 177.7(2), N1A-Ni-N1B 89.7(2), Ni-O3-C13 115.4(3), O3-C13-O4 123.0(5), O3-C13-N1 114.8(4), O4-C13-N1 122.2(5), C13-N1-C1 117.7(4), N1-C1-Ni 106.0(3).

OH-Valenzschwingungen sind bei 3578 und 3122 cm⁻¹ zu finden.

Abbildung 6 zeigt die durch Kristallstrukturanalyse ermittelte Festkörperstruktur der Verbindung **4** und enthält eine Liste relevanter Bindungslängen und -winkel.

Nach Ausweis der Strukturanalyse hat eine gleichartige metallorganische Basisreaktion wie bei der Generierung des Metallacyclus **1a** stattgefunden – die oxidative Kopplung der Schiff'schen Base mit CO₂ am Nickel-Atom. Im Unterschied zu **1a** stabilisiert sich aber die gebildete nickelacyclische Verbindung jedoch völlig anders: Zwei Azomethinliganden fungieren in **4** als einzählige N-Donorliganden (während in den Verbindungen **1a** und **1b** nur eine Schiff'sche Base koordiniert). Die gebildeten monomeren nickelacyclischen Einheiten werden zusätzlich durch ein System von Wasserstoffbrücken stabilisiert. Dieses H-Brückennetzwerk ist in Abbildung 7 wiedergegeben.

Abbildung 8 zeigt die Art der intermolekularen Verknüpfung durch Wasserstoffbrücken anhand des Formelbildes.

Jede monomere nickelacyclische Einheit hat drei OH-Gruppen, die Wasserstoffbrücken eingehen. Die beiden Hydroxylfunktionen der über die N-Donorgruppen koordinierten Schiff'schen Basen fungieren als Wasserstoffbrücken. Wasserstoffbrücken-Akzeptoren sind nicht die N-Atome der Iminogruppen – wie im unkoordinierten Liganden – sondern die beiden Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen benachbarter nickelacyclischer Ringe. Die

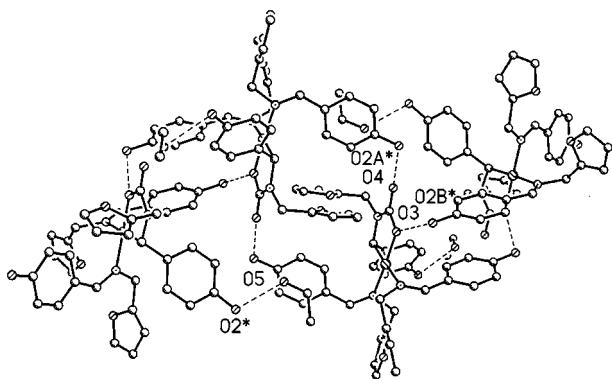


Abb. 7 Wasserstoffbrücken-Netzwerk in Komplex **4** mit ausgewählten interatomaren Abständen/Å:

O3-O2B* 2.725(5), O4-O2A* 2.614(5), O5-O2* 2.698(5).

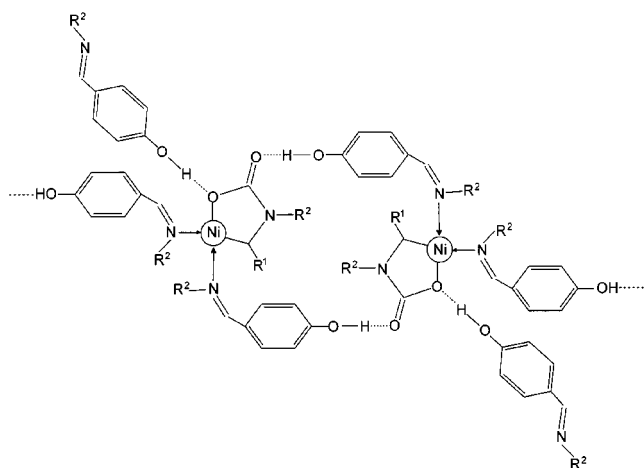


Abb. 8 Intermolekulare Verknüpfung monomerer nickelacyclischer Einheiten durch Wasserstoffbrücken in Komplex **4** (R¹: p-Hydroxybenzyliden-; R²: Furfurylidensubstituenten). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die dritte Wasserstoffbrücke zwischen R¹ und einem Solvensmolekül Ethanol nicht gezeichnet)

die dritte OH-Gruppe bildet eine Wasserstoffbrücke zu einer OH-Gruppe des Ethanols aus, das zur Umkristallisation verwendet wurde. Der O...O-Abstand zwischen der OH-Gruppe und dem Carboxylsauerstoffatom (O3-O2B* = 2.725(5)) ist dabei erwartungsgemäß signifikant länger als der O...O-Abstand zwischen der OH-Gruppe und dem Carbonylsauerstoffatom O4-O2A* (2.614(5), Abbildung 7). Das Nickel(II)-Zentrum weist planare Anordnung auf. Mit 1.927(5) Å liegt die Ni-C-Bindungslänge im typischen Bereich. Auch die Ni-N-, Ni-O-, sowie die C=N-Bindungslängen entsprechen üblichen Werten [26, 27]. Ein Vergleich zwischen **1a**, **1b** und **4** zeigt den unerwartet großen Einfluss der para-ständigen OH-Gruppen auf die Zähligkeit der Carbamatogruppe und die Struktur der gebildeten Verbindung: Bei gleichartiger metallorganischer Grundstruktur ist die Carbamatogruppe in **1a** und **1b** zweizähliger Brückenligand, in **4** hingegen fungiert sie als

einzelhüßiger Ligand. Da der elektronische Einfluss der OH-Gruppe dieses Verhalten nicht erklären kann, muss die Ausbildung eines Netzwerks von Wasserstoffbrücken für diesen Unterschied verantwortlich gemacht werden. Die Bildung von **4** zeigt also erneut, dass nickelacyclische Carbamate hinsichtlich des Koordinationsverhaltens der Carbamatogruppe sehr flexibel sind.

In diesem Zusammenhang ist von Interesse, dass im Enzym Ribulose-1,5-diphosphatcarboxylase/-oxidase („Ru-bisco“) eine einzelhüßige Carbamato-Mg-Gruppe vorhanden ist, die essentiell für die CO₂-Aktivierung ist. Das wird darauf zurückgeführt, dass die N-COO-Gruppe als Protonenrelais fungiert, also im katalytischen Zyklus Protonen aufnimmt und wieder abgibt und zwar durch Reaktion des Carboxylsauerstoffatoms [1]. Die in Verbindung **4** identifizierten Wasserstoffbrücken können dabei als Vorläufer einer solchen Protonierung angesehen werden.

Untersuchungen zum Aufbau nickelacyclischer Carboxylate mit analogen Schiffischen Basen ohne und mit zusätzlichen Neutralliganden

Da die oxidative Kopplung von Schiffischen Basen und CO₂ ohne Anwesenheit anderer stabilisierender Liganden am Nickel(0)-Atom eine Reaktion ist, die bisher nur bei der Bildung von **1** und **4** beobachtet wurde und weil sich bei der Bildung dieser beiden Metallacyklen gezeigt hat, wie groß selbst der Einfluss von para-ständigen Gruppen sein kann, wurde in einer Reihe von weiterführenden Experimenten untersucht, welche anderen Azomethine außer **A** und **B** noch in der Lage sind, die Metallaringschlussreaktion mit CO₂ am Nickel(0)-Zentrum einzugehen, wenn andere Neutralliganden abwesend sind.

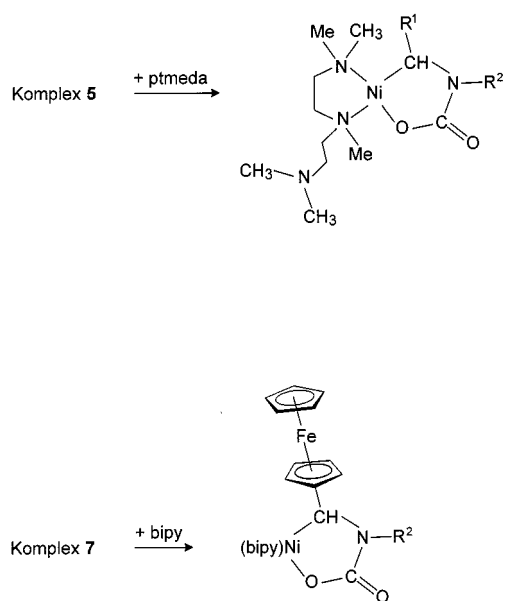
Während Benzaldehyd-N-phenylimin und dessen substituierte Derivate nicht mit CO₂ am Nickel(0)-Atom reagieren, wenn keine zusätzlichen Donorliganden wie z.B. bipy anwesend sind, ist mit den meisten der in Tabelle 1 aufgeführten Schiffischen Basen, die einen Furfurylidensubstituenten am Iminstickstoffatom enthalten, eine Metallaringschlussreaktion mit CO₂ bereits bei tiefen Temperaturen und bei Normaldruck möglich. Dabei entstehen Nickelaacyklen der generellen Zusammensetzung [(R¹-CH=N-R²)Ni-CH(R¹)-N(R²)-COO-]_n, mit analoger Zusammensetzung wie **1a/1b**, die aber nicht in Form von Einkristallen isoliert werden konnten, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

Um dennoch Hinweise auf die Art der Verknüpfung der monomeren Einheiten ziehen zu können, wurde ein systematischer Vergleich der CO-Valenzschwingungsbanden durchgeführt. In diesen Vergleich wurden auch die Reaktionsprodukte der Nickelaacyklen des Typs [(HR¹-CH=N-R²)Ni-CH(R¹)-N(R²)-COO-]_n mit 2,2'-Bipyridin (*bipy*) und N,N',N'',N''',N''-Pentamethyldiethylentriamin (*pmdeta*) herangezogen, die in jedem Fall zu monomeren Nickelaacyklen führen (Schema 3). Drei dieser monomeren Nickelaacyklen wurden darüber hinaus durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert.

Tabelle 1 Zusammensetzung und CO-Valenzschwingungen von nickelacyclischen Carbamaten, die bei der Reaktion von Schiff'schen Basen mit CO₂ in Abwesenheit bzw. in Gegenwart von *bipy* oder *pmdeta* entstehen (*bipy*: 2,2'-Bipyridin, *pmdeta*: N, N, N', N', N''-Pentamethyldi-ethylentriamin)

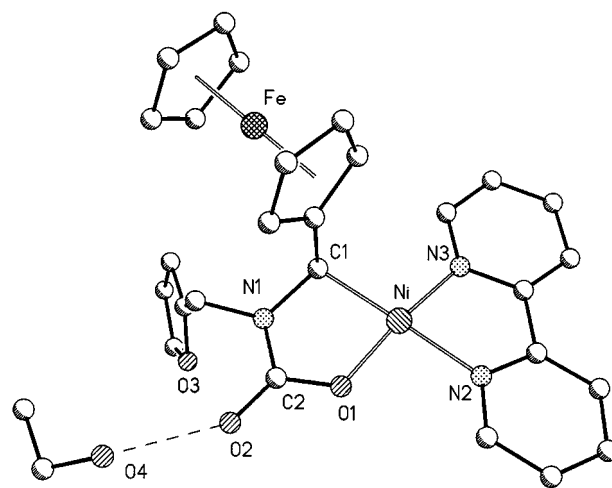
Schiff-Base	Zusammensetzung Komplex	IR ν_{CO}	<i>pmdeta</i> -Komplexe IR (ν_{CO}) cm ⁻¹	Δ_1	<i>bipy</i> -Komplexe IR (ν_{CO}) cm ⁻¹	Δ_2
A	1a : [(A)Ni(A-CO ₂) ₆]	1550	[(<i>pmdeta</i>)Ni(-A-CO ₂ -)] Komplex 9 : 1618	-68	[<i>bipy</i> Ni(-A-CO ₂ -)] Komplex 16 : 1639	-89
A	1b : [(A)Ni(A-CO ₂) ₂]	1663	[(<i>pmdeta</i>)Ni(-A-CO ₂ -)] Komplex 9 : 1618	45	[<i>bipy</i> Ni(-A-CO ₂ -)] Komplex 16 : 1634	29
B	4 : [(B) ₂ Ni(B-CO ₂)]	1599	[(<i>pmdeta</i>)Ni(-B-CO ₂ -)] Komplex 10 : 1605	-6	[<i>bipy</i> Ni(-B-CO ₂ -)] Komplex 17 : 1604	-5
C	5 : [(C)Ni(C-CO ₂) _n]	1651	[(<i>pmdeta</i>)Ni(-C-CO ₂ -)] Komplex 11 : 1624	27	[<i>bipy</i> Ni(-C-CO ₂ -)] Komplex 18 : 1630	21
D	6 : [(D)Ni(D-CO ₂) _n]	1605	[(<i>pmdeta</i>)Ni(-D-CO ₂ -)] Komplex 12 : 1623	-18	[<i>bipy</i> Ni(-D-CO ₂ -)] Komplex 19 : 1632	-27
E	—	—	[(<i>pmdeta</i>)Ni(-E-CO ₂ -)] Komplex 13 : 1623	—	[<i>bipy</i> Ni(-E-CO ₂ -)] Komplex 20 : 1632	—
F	7 : [(F)Ni(F-CO ₂) _n]	1556	[(<i>pmdeta</i>)Ni(-F-CO ₂ -)] Komplex 14 : 1627	-71	[<i>bipy</i> Ni(-F-CO ₂ -)] Komplex 21 : 1635	-89
G	8 : [(G)Ni(E-CO ₂) _n]	1655	[(<i>pmdeta</i>)Ni(-G-CO ₂ -)] Komplex 15 : 1667	-12	[<i>bipy</i> Ni(-G-CO ₂ -)] Komplex 22 : 1626	29

$$\Delta_1 = \nu_{\text{CO}}(\text{fremdligandfreier Komplex}) - \nu_{\text{CO}}(\text{pmdeta-Komplex}); \Delta_2 = \nu_{\text{CO}}(\text{fremdligandfreier Komplex}) - \nu_{\text{CO}}(\text{bipy-Komplex})$$

**Schema 3** Bildungsreaktionen und Strukturformel für die Verbindungen **11** (R¹: Methyl-, R²: Furfuryliden-) und **13** (R¹: Methyl-, R²: Furfuryliden-) bzw. **22** (unten, R²: Furfuryliden-)

Die *bipy*-stabilisierte nickelacyclische Verbindung **22** wird aus Ferrocenyaldehyd-N-furfurylidenimin **F** und CO₂ am Ni-Atom aufgebaut.

Umkristallisation aus Ethanol liefert Einkristalle, die noch ein Mol Ethanol pro Metallacyclus enthalten. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass das Solvensmolekül über eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Carbonylsauerstoffatom der Carbamatogruppe verknüpft ist. Bindungslängen und -winkel der Verbindung liegen im übli-

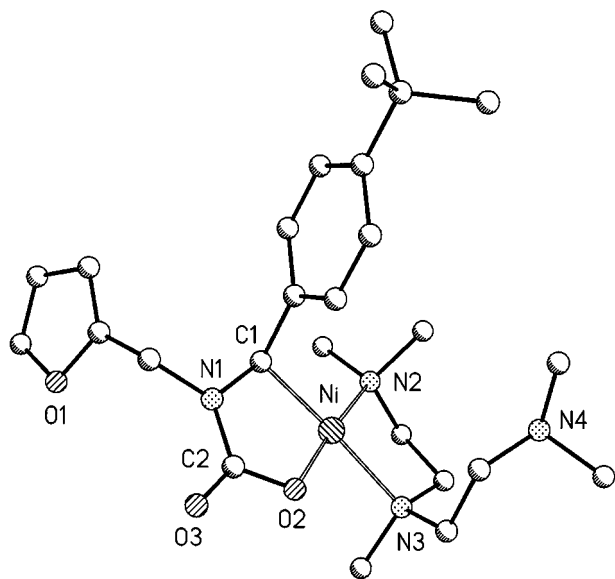
**Abb. 9** Festkörperstruktur des ferrocenylsubstituierten Komplexes **22** mit ausgewählten Atomabständen/Å und Bindungswinkeln/°:

Ni-O1 1.851(2), Ni-C1 1.943(2), Ni-N2 1.959(2), Ni-N3 1.917(2), O1-C2 1.307(3), O2-C2 1.247(3), O2-O4 2.716(2), C2-N1 1.367(3), C1-N1 1.473(3), O1-Ni-C1 84.40(8), O1-Ni-N2 92.42(8), O1-Ni-N3 171.70(7), C1-Ni-N2 175.08(8), C1-Ni-N3 100.41(8), N2-Ni-N3 83.20(8), Ni-O1-C2 115.7(1), O1-C2-O2 122.9(2), O1-C2-N1 114.4(2), O2-C2-N1 122.7(2), C2-N1-C1 115.0(2), N1-C1-Ni 104.4(1).

chen Bereich. Das Nickel(II)-Zentrum hat planare Umgebung (Abbildung 9).

Die CO-Valenzschwingung der einzählig koordinierten Carbamatgruppe wird bei 1630 cm⁻¹ gefunden (Tabelle 1). Der analoge Komplex mit *pmdeta* zeigt die entsprechende CO-Bande bei 1624 cm⁻¹.

Zwei weitere nickelacyclische Carbamate mit *pmdeta* als Liganden wurden ebenfalls im festen Zustand durch Kris-



Schiffsche Basen des Furfurylidenamins:***p*-Hydroxybenzaldehyd-*N*-furfurylidenimin (Ligand **B**):**

IR (Nujol): 3143 (ν_{OH}), 1638 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1602, 1594, 1585 ($\nu_{\text{C=C}}$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$): $\delta=8,25\text{m}$ (s, 1H, =CH-), 7,76-7,56 und 6,86-6,79 (m, 4H, Ph-), 7,40-7,39 und 6,34-6,24 (m, 3H, Furyl-), 4,67 (m, 2H, -CH₂-). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$): 164,99 (=CH-), 161,76, 153,22 und 131,11 (Ph-), 142,94, 127,76, 110,96 und 108,07 (Furyl-).

Einkristalle wurden aus Ethanol gewonnen und für eine Kristallstrukturanalyse verwendet.

***para*-Methylbenzaldehyd-*N*-furfurylidenimin (Ligand **C**):**

Im Gegensatz zu den anderen Iminen, ist der Ligand **C** bei Raumtemperatur flüssig und kann deshalb mit einer Hochvakuumpumpe destillativ gereinigt werden. Die Substanz siedet bei 32 °C und einem Druck von $5,3 \cdot 10^{-5}$ mbar. IR (Nujol): 1646 ($\nu_{\text{C=N}}$) 1598 ($\nu_{\text{C=C}}$) cm^{-1} .

***p*-Methoxybenzaldehyd-*N*-furfurylidenimin (Ligand **D**):**

IR (Nujol) cm^{-1} : 1648 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1605 ($\nu_{\text{C=C}}$ Phenyl- breit, darunter $\nu_{\text{C=C}}$ Furyl-).

***p*-tert.-Butylbenzaldehyd-*N*-furfurylidenimin (Ligand **E**):**

IR (Nujol) cm^{-1} : 1646 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1595 ($\nu_{\text{C=C}}$ Phenyl-); 1577 ($\nu_{\text{C=C}}$ Furyl-).

***Furyl*aldehyd-*N*-furfurylidenimin (Ligand **F**):**

IR (Nujol): 1645 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1609 ($\nu_{\text{C=C}}$).

***Ferrocen*carbaldehyd-*N*-furfurylidenimin (Ligand **G**):**

Ein Äquivalent Ferrocen-carbaldehyd wurde mit einem Äquivalent Furfurylidenamin bei -20 °C in Toluol zusammengegeben und unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zwei Stunden wurde das Wasser entfernt, und der Ligand wurde bei -20 °C kristallisiert. Alle Syntheseschritte erfolgten unter Argon sowie weitgehend unter Lichtausschluß. IR (Nujol): 1635 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1593 ($\nu_{\text{C=C}}$ cp) cm^{-1} .

Komplex 2: 313 mg (0,1 mmol) des Makrocyclus **1a** und 75 mg (0,4 mmol) Benzaldehyd-*N*-furfuryliden-imin werden in 25 ml THF suspendiert und unter CO₂-Atmosphäre bei Raumtemperatur etwa 20 h gerührt, bis eine klare orangefarbene Lösung entstanden ist. Nach Zugabe von 157 mg (0,6 mmol) Triphenylphosphin färbt sich die Lösung schnell dunkelrot. Nach 2 h werden 25 ml Diethylether zugegeben. Bei -20 °C erhält man aus dieser Lösung nach 48 h schwarzrote Kristalle. Langsame Kristallisation aus verdünnter THF-Lösung liefert Einkristalle, die pro Nickel ein Molekül THF enthalten und die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. C₈₆H₇₄N₄Ni₄O₈P₂ (1588,3) Ausb.: 112 mg (47 %). C 64,85 (ber. 65,04), H 4,75 (4,70), N 3,53 (3,50), Ni 14,61 (14,78), P 3,74 (3,90) %.

IR (Nujol): 1583 (ν_{CO}), 1571 ($\nu_{\text{C=C}}$, $\nu_{\text{C=N}}$) cm^{-1} , MS (DEI): m/z (%) 262 [Ph₃P]⁺ (100), 185 [Azomethin]⁺

Komplex 3: 550 mg (0,18 mmol) **1a** reagieren mit 230 mg (1,2 mmol) Benzaldehyd-*N*-furfuryliden-iminhydrochlorid in 20 ml THF innerhalb von 24 Stunden zu **3**, das in Form einer braunen mikrokristallinen Verbindung ausfällt. Ein Teil von **3** kristallisiert in Form von Einkristallen, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindung ist in THF und Toluol unlöslich. Auch andere Aminhydrochloride (z.B. [Et₃NH⁺] Cl⁻) reagieren analog mit **1a** oder **1b** in THF zu **3**.

Ausb.: 367 mg (80 %). C₂₄H₂₃N₂O₂ClNi (465,6); C 60,84 (ber. 61,91), H 5,12 (4,98), N 5,96 (6,02), Cl 7,55 (7,61), Ni 12,36 (12,61) %.

IR (Nujol): 1617 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1596 ($\nu_{\text{C=C}}$ Phenyl-), 1575 ($\nu_{\text{C=C}}$ Furyl-) cm^{-1} .

Komplex 4: Die Suspension von 275 mg (1 mmol) (cod)₂Ni und 625 mg (3,1 mmol) Ligand **B** in 30 ml THF wird bei Raumtempera-

tur mit CO₂ gesättigt. Nach 12 h Reaktionszeit kann ein gelbes Pulver isoliert werden. Das Produkt wird in 20 ml Ethanol bei Raumtemperatur suspendiert, mit 400 mg Ligand **B** versetzt und unter einer CO₂-Atmosphäre so lange am Rückfluß gekocht, bis alles in Lösung geht. Dann wird die Reaktionsmischung langsam abgekühlt und bei Raumtemperatur stehengelassen. Die entstehenden braunen Kristalle und das hellbraune Pulver werden auf einer G-4-Fritte gesammelt und mit Diethylether gewaschen. Die Verbindung kristallisiert mit einem Mol Ethanol aus.

Ausb.: 425 mg (56 %). C₃₉H₃₉N₃O₉Ni (752,5); C 62,50 (ber. 62,24), H 5,19 (5,19), N 5,63 (5,63), Ni 7,93 (7,80) %.

IR (Nujol): 3578, 3122 (ν_{OH}), 1613 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1598 ($\nu_{\text{C=O}}$ + $\nu_{\text{C=C}}$ Phenyl-), 1584 ($\nu_{\text{C=C}}$ Furyl-) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$): $\delta=8,25$ (m, 1H, =CH-), 7,77-7,57 und 6,83-6,79 (m, 4H, Ph-) 7,40-7,36 und 6,33-6,23 (m, 3H, Furyl-) 4,66 (m, 2H, -CH₂-), 3,47 (1H, Ni-CH). $^{11}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$): 164,99 (=CH-), 161,76, 153,22 und 131,11 (Ph-), 142,94, 127,76, 110,96 und 108,07 (Furyl-), 71,17 (Ni-CH).

Einkristalle von **4** wurden beim sehr langsamen Abkühlen einer verdünnten ethanologischen Lösung erhalten.

Die Komplexe **5** bis **9** wurden, wenn nicht anders vermerkt, auf dem gleichen Weg wie **1a/1b** synthetisiert. Bei der Verwendung von THF oder Benzol als Lösungsmittel ergaben sich keine Unterschiede in den spektralen Eigenschaften der Komplexe. Einige Komplexe kristallisieren mit Lösungsmittel aus.

Komplex 5: Ausb.: 65 %. C₂₇H₂₆N₂O₄Ni (501,2); N 5,10 (5,59), Ni 11,37 (11,71) %.

IR (Nujol): 1651 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1629 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1607 ($\nu_{\text{C=C}}$ Phenyl-), 1575 ($\nu_{\text{C=C}}$ Furyl-) cm^{-1} .

Komplex 7: Ausb.: 70 %. C₂₁H₁₈N₂O₆Ni (453,1); C 55,08 (55,66), H 4,34 (4,00), N 6,37 (6,18), Ni 13,18 (12,96) %.

IR (Nujol): 1638 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1556 ($\nu_{\text{C=O}}$ + $\nu_{\text{C=C}}$) cm^{-1} .

Komplex 8: Die Verbindung kristallisiert mit einem halben Molekül Lösungsmittel (Toluol) pro Nickel aus. Ausb.: 80 %. C_{36,5}H₃₄N₂O₄Fe₂Ni (735,06); C 59,64 (59,54), H 5,18 (4,66), N 3,62 (3,81), Ni 7,87 (7,98) %.

IR (Nujol): 1655 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1632 ($\nu_{\text{C=N}}$) cm^{-1} .

Komplex 6: Die Verbindung enthält ein halbes Molekül Lösungsmittel (THF) pro Nickel.

Ausb.: 70 %. C₂₉H₃₀N₂O₆Ni (569,3); N 4,82 (4,92), Ni 10,37 (10,31) %.

IR (Nujol): 1636 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1605 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1577 ($\nu_{\text{C=C}}$ Furyl-) cm^{-1} .

Komplex 9: Die auf 0 °C abgekühlte Suspension von 275 mg (1 mmol) (cod)₂Ni, 1,4 g (8 mmol) *pmdeta* und 200 mg (1,1 mmol) Ligand **A** in 15 ml THF wird mit CO₂ gesättigt. Die anfänglich rote Lösung verändert ihre Farbe beim anschließenden zweistündigen Rühren nach gelb-braun. Anschließend wird über eine mit ausgeheiztem Kieselgel belegte G-4-Fritte filtriert. Nach 12 Stunden wird **9** in Form von orange-braunen Kristallen zusammen mit einem braun-gelbem Pulver erhalten. Nach Waschen mit Diethylether und Trocknung im Vakuum, kann die reine Verbindung isoliert werden. Die Verbindung enthält ein halbes Molekül Lösungsmittel (THF) pro Nickel.

Ausb.: 322 mg (70 %). C₂₄H₃₈N₄O_{3,5}Ni (497,3); C 56,81 (ber. 57,96), H 7,79 (7,70), N 11,81 (11,27), Ni 11,97 (11,80) %.

IR (Nujol): 1618s ($\nu_{\text{C=O}}$), 1590 ($\nu_{\text{C=C}}$ Phenyl-), 1578 ($\nu_{\text{C=C}}$ Furyl-) cm^{-1} .

Die Komplexe **10** bis **15** werden analog zu **9** synthetisiert.

Komplex 10: Ausb.: 75 %. $C_{22}H_{34}N_4O_4Ni$ (477,3); N 11,65 (11,74), Ni 12,07 (12,30) %.

IR (Nujol): 3104 (ν_{OH}), 1605 ($\nu_{C=O}$), 1589 ($\nu_{C=C}$) cm^{-1} .

Komplex 11: Die Verbindung kristallisiert aus THF bei $-20^\circ C$ in Form einer braunen kristallinen Verbindung aus, die noch ein halbes Molekül THF pro Nickel enthält. Einkristalle dieser Zusammensetzung lassen sich nach langsamem Abkühlen aus der Mutterlauge gewinnen und sind für eine Kristallstrukturanalyse geeignet. Ausb.: 70 %. $C_{25}H_{40}N_4NiO_{3,5}$; (511,3); N 11,03 (10,98), Ni 11,2 (11,48) %.

IR (Nujol): 1624 ($\nu_{C=O}$), 1592 ($\nu_{C=C}$ Phenyl-), 1574 ($\nu_{C=C}$ Furyl-) cm^{-1} .

Komplex 12: Der Komplex enthält noch ein halbes Mol THF pro Nickel. Ausb.: 75 %. $C_{25}H_{40}N_4NiO_{4,5}$ (528,2); N 11,04 (10,61), Ni 11,29 (11,11) %.

IR (Nujol): 1623 ($\nu_{C=O}$), 1578 ($\nu_{C=C}$ Furyl-, Phenyl-) cm^{-1} .

Komplex 13: Die Verbindung fällt mit einem Molekül Lösungsmittel (THF) an, die elementaranalytischen Daten beziehen sich auf die THF-haltige Verbindung.

Ausb.: 210 mg (35 %). $C_{30}H_{50}N_4O_3Ni$ (589,4); Ni 10,12 (9,94)

IR (Nujol): 1623 ($\nu_{C=O}$, darunter $\nu_{C=C}$ Phenyl-), 1574 ($\nu_{C=C}$ Furyl-) cm^{-1} .

Einkristalle der solvensfreien Verbindung, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden aus verdünnten Lösungen in THF bei $-18^\circ C$ gewonnen.

Komplex 14: Die Verbindung kristallisiert mit einem halben Molekül Lösungsmittel (THF) pro Nickel aus.

Ausb.: 85 %. $C_{22}H_{36}N_4O_{4,5}Ni$ (487,3); N 11,62 (11,50), Ni 11,94 (12,05) %.

IR (Nujol): 1627 ($\nu_{C=O}$ + $\nu_{C=C}$) cm^{-1} .

Komplex 15: Die Verbindung kristallisiert mit einem halben Molekül Lösungsmittel (THF) pro Nickel aus. Ausb.: 60 %. $C_{28}H_{42}N_4O_{3,5}FeNi$ (605,2); N 8,91 (9,26), Fe 9,34 (9,23), Ni 10,19 (9,70) %.

IR (Nujol): 1667 ($\nu_{C=O}$), 1640 ($\nu_{C=C}$) cm^{-1} .

Komplex 16: Die Lösung von 275 mg (1 mmol) $(cod)_2Ni$, 190 mg (1,05 mmol) **A** und 160 mg (1 mmol) bipy in 20 ml THF wird auf $0^\circ C$ abgekühlt und anschließend mit CO_2 gesättigt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung sofort von Violett nach Rot. Bereits nach wenigen Minuten beginnt **16** als ein rotes Pulver auszufallen und nach ca. zwei Stunden kann **16** nahezu quantitativ isoliert werden. Ausb.: 420 mg (95 %). $C_{23}H_{19}N_3O_3Ni$ (444,1); C 61,84 (ber. 62,20), H 4,55 (4,31), N 9,37 (9,46) %.

IR (Nujol): 1635s ($\nu_{C=O}$), 1604 ($\nu_{C=N}$ bipy), 1592 ($\nu_{C=C}$ Phenyl-), 1571 ($\nu_{C=C}$ Furyl-) cm^{-1} .

Die Komplexe **17** bis **22** werden analog zu **16** synthetisiert.

Komplex 17: Ausb.: 440 mg (95 %). $C_{23}H_{19}N_3O_4Ni$ (460,1); Ni 12,55 (12,76) %.

IR (Nujol): 3102 (ν_{OH}), 1617 ($\nu_{C=O}$), 1604 ($\nu_{C=N}$ bipy) cm^{-1} .

Komplex 18: Ausb.: 95 %. $C_{24}H_{21}N_3O_4Ni$ (458,1); N 9,00 (9,17), Ni 12,36 (12,81) %.

IR (Nujol): 1630 ($\nu_{C=O}$), 1605 ($\nu_{C=N}$, bipy, $\nu_{C=C}$ Phenyl-), 1575 ($\nu_{C=C}$ Furyl-) cm^{-1} .

Komplex 19: Ausb.: 95 %. $C_{24}H_{21}N_3O_4Ni$ (474,1); C 60,22 (ber. 60,79), H 4,66 (4,46), N 8,87 (8,86) %.

IR (Nujol): 1632 ($\nu_{C=O}$), 1603 ($\nu_{C=N}$ bipy + $\nu_{C=C}$ Phenyl-), 1575 ($\nu_{C=C}$ Furyl-) cm^{-1} .

Komplex 20: Ausb.: 95 %. $C_{28}H_{27}N_3O_3Ni$ (512,2); N 8,36 (8,21), Ni 11,53 (11,40) %.

IR (Nujol): 1632 ($\nu_{C=O}$), 1603 ($\nu_{C=N}$ bipy + $\nu_{C=C}$ Phenyl-), 1577 ($\nu_{C=C}$ Furyl-) cm^{-1} .

Komplex 21: Ausb.: 95 %. $C_{21}H_{17}N_3O_4Ni$ (434,2) Ni 14,27 (13,52) %.

IR (Nujol): 1635 ($\nu_{C=O}$), 1602 ($\nu_{C=N}$ bipy + $\nu_{C=C}$ Phenyl-), 1579 ($\nu_{C=C}$ Furyl-) cm^{-1} .

Komplex 22: Die braune Verbindung wird aus THF isoliert und enthält ein Molekül THF pro Nickel.

Ausb.: 560 mg (90 %). $C_{31}H_{31}N_3O_4FeNi$ (624,1); N 6,72 (6,73), Fe 8,7 (8,95), Ni 9,12 (9,40) %.

IR (Nujol): 1626 ($\nu_{C=O}$), 1603 ($\nu_{C=N}$ bipy), 1580 ($\nu_{C=C}$ cp, darunter $\nu_{C=C}$ Furyl-) cm^{-1} .

Unter einer CO_2 -Atmosphäre gelingt es, **20** in siedendem Ethanol zu lösen und durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur in Form von Einkristallen zu erhalten, die noch ein Mol Ethanol pro Metallacyclus enthalten und für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Kristallstrukturanalysen

Die kristallographischen Strukturbestimmungen und die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) bei $-90^\circ C$. Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht [30, 31]. Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst (SHELXS [32]), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome lokalisiert wurde. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_o^2 verfeinert (SHELXL-97 [33]). Die Wasserstoffatome der Verbindungen **3**, **B**, **4** und **20** wurden mittels Differenzfouriersynthesen lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der übrigen Verbindungen wurden in geometrisch idealisierten Positionen berechnet und in die Verfeinerung mit dem 1,2- bis 1,5-fachen isotropen Temperaturfaktor des entsprechenden Nichtwasserstoffatoms, an dem das H-Atom gebunden ist, einbezogen [33]. Die relativ hohen R-Werte der Verbindungen **2** und **4** sind auf die ungenügende Kristallqualität zurückzuführen. Die fehlende Kristallqualität sollte an dem jeweiligen Lösungsmittel liegen, welches statistisch nur die Hälfte der Gitterplätze besetzt (Platzbesetzungsfaktor 0.5). XP (SIEMENS Analytical X-ray Instruments, Inc.) wurde für die Darstellung der Strukturen verwandt.

Kristalldaten für 2 [34]: $C_{86}H_{78}N_4Ni_4O_8P_2 \cdot C_4H_8O$, Mr = 1664,41 $gmol^{-1}$, rote Quader, Kristallgröße $0.20 \times 0.18 \times 0.10 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.746(1)$, $b = 25.308(3)$, $c = 15.418(2) \text{ \AA}$, $\beta = 93.232(6)^\circ$, $V = 4186.4(8) \text{ \AA}^3$, $T = -90^\circ C$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.320 \text{ gcm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 9.82 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1736$, insgesamt 10259 Reflexe bis $h(-11/0)$, $k(-28/28)$, $l(-17/17)$ im Bereich von $2.08^\circ \leq \theta \leq 23.54^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\theta_{\text{max}} = 95.2\%$, davon 5912 symmetrieunabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} =$

0.158, 2984 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 489 Parameter, 0 Restraints, $R_{1\text{obs}} = 0.096$, $wR^2_{\text{obs}} = 0.224$, $R_{1\text{all}} = 0.178$, $wR^2_{\text{all}} = 0.279$, GOOF = 1.050, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: $0.620 / -0.854 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

Kristalldaten für 3 [34]: $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{NiO}_2$, Mr = 465.60 g mol^{-1} , braune Quader, Kristallgröße $0.22 \times 0.18 \times 0.10 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe P-1, $a = 9.7771(7)$, $b = 9.9732(7)$, $c = 12.3812(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.615(4)$, $\beta = 97.976(4)$, $\gamma = 113.855(4)^\circ$, $V = 1090.48(13) \text{ \AA}^3$, $T = -90^\circ \text{C}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.418 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 10.35 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 484$, insgesamt 8325 Reflexe bis $h(-12/12)$, $k(-12/12)$, $l(-15/15)$ im Bereich von $3.74^\circ \leq \theta \leq 27.50^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\theta_{\text{max}} = 98\%$, davon 4896 symmetrieunabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.055$, 3496 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 363 Parameter, 0 Restraints, $R_{1\text{obs}} = 0.052$, $wR^2_{\text{obs}} = 0.085$, $R_{1\text{all}} = 0.090$, $wR^2_{\text{all}} = 0.095$, GOOF = 1.008, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: $0.283 / -0.385 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

Kristalldaten für B [34]: $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, Mr = 201.22 g mol^{-1} , farblose Quader, Kristallgröße $0.20 \times 0.18 \times 0.12 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.6337(5)$, $b = 10.4561(5)$, $c = 10.6462(6) \text{ \AA}$, $\beta = 110.188(3)^\circ$, $V = 1006.52(9) \text{ \AA}^3$, $T = -90^\circ \text{C}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.328 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = .91 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 424$, insgesamt 3923 Reflexe bis $h(-12/12)$, $k(-13/12)$, $l(-13/13)$ im Bereich von $2.98^\circ \leq \theta \leq 27.52^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\theta_{\text{max}} = 99.4\%$, davon 2314 symmetrieunabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.026$, 1798 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 180 Parameter, 0 Restraints, $R_{1\text{obs}} = 0.048$, $wR^2_{\text{obs}} = 0.095$, $R_{1\text{all}} = 0.074$, $wR^2_{\text{all}} = 0.103$, GOOF = 1.051, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: $0.180 / -0.206 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

Kristalldaten für 4 [34]: $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{NiO}_8 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Mr = 752.44 g mol^{-1} , braune Quader, Kristallgröße $0.20 \times 0.20 \times 0.18 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe C2/c, $a = 37.291(2)$, $b = 9.7931(5)$, $c = 26.4107(7) \text{ \AA}$, $\beta = 131.574(2)^\circ$, $V = 7215.4(6) \text{ \AA}^3$, $T = -90^\circ \text{C}$, $Z = 8$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.385 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 5.98 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 3152$, insgesamt 13001 Reflexe bis $h(-48/47)$, $k(-12/10)$, $l(-34/34)$ im Bereich von $3.22^\circ \leq \theta \leq 27.45^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\theta_{\text{max}} = 97.2\%$, davon 8017 symmetrieunabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.102$, 5283 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 469 Parameter, 0 Restraints, $R_{1\text{obs}} = 0.111$, $wR^2_{\text{obs}} = 0.153$, $R_{1\text{all}} = 0.181$, $wR^2_{\text{all}} = 0.173$, GOOF = 1.106, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: $0.971 / -0.512 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

Kristalldaten für 11 [34]: $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{NiO}_3 \cdot 1/2 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}$, Mr = 511.32 g mol^{-1} , braune Quader, Kristallgröße $0.28 \times 0.24 \times 0.18 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe P1, $a = 9.2985(4)$, $b = 9.5205(4)$, $c = 16.2201(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.297(2)$, $\beta = 94.779(2)$, $\gamma = 102.826(2)^\circ$, $V = 1348.81(9) \text{ \AA}^3$, $T = -90^\circ \text{C}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.259 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 7.52 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 548$, insgesamt 9631 Reflexe bis $h(-10/12)$, $k(-10/12)$, $l(-21/19)$ im Bereich von $3.18^\circ \leq \theta \leq 27.51^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\theta_{\text{max}} = 98.3\%$, davon 6092 symmetrieunabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.028$, 5068 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 304 Parameter, 0 Restraints, $R_{1\text{obs}} = 0.039$, $wR^2_{\text{obs}} = 0.090$, $R_{1\text{all}} = 0.053$, $wR^2_{\text{all}} = 0.096$, GOOF = 1.018, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: $0.385 / -0.404 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

Kristalldaten für 13 [34]: $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{NiO}_3$, Mr = 517.35 g mol^{-1} , braune Quader, Kristallgröße $0.22 \times 0.18 \times 0.12 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe C2/c, $a = 34.316(2)$, $b = 9.5023(3)$, $c = 18.8770(10) \text{ \AA}$, $\beta = 114.637(2)^\circ$, $V = 5595.1(5) \text{ \AA}^3$, $T = -90^\circ \text{C}$, $Z = 8$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.228 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 7.25 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 2224$, insgesamt 7754 Reflexe bis $h(-44/44)$, $k(-10/11)$, $l(-24/24)$ im Bereich von $2.81^\circ \leq \theta \leq 27.47^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\theta_{\text{max}} = 74.6\%$, davon 4779 symmetrieunabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.034$, 3830 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 307 Parameter, 0 Restraints, $R_{1\text{obs}} = 0.049$, $wR^2_{\text{obs}} = 0.099$, $R_{1\text{all}} = 0.070$, $wR^2_{\text{all}} = 0.106$, GOOF =

1.040, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: $0.387 / -0.364 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

Kristalldaten für 22 [34]: $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{FeN}_3\text{NiO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Mr = 598.11 g mol^{-1} , braune Quader, Kristallgröße $0.32 \times 0.22 \times 0.12 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 12.5179(3)$, $b = 13.7919(4)$, $c = 14.9523(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95.934(2)^\circ$, $V = 2567.6(1) \text{ \AA}^3$, $T = -90^\circ \text{C}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd.}} = 1.547 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 13.4 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1240$, insgesamt 10480 Reflexe bis $h(-16/16)$, $k(-16/17)$, $l(-19/19)$ im Bereich von $4.96^\circ \leq \theta \leq 27.48^\circ$ gemessen, Vollständigkeit $\theta_{\text{max}} = 99.2\%$, davon 5835 symmetrieunabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.028$, 4897 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 427 Parameter, 0 Restraints, $R_{1\text{obs}} = 0.035$, $wR^2_{\text{obs}} = 0.084$, $R_{1\text{all}} = 0.047$, $wR^2_{\text{all}} = 0.089$, GOOF = 1.016, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: $0.654 / -0.446 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 436) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] D. Walther, C. Fugger, H. Schreier, Rainer Kilian, H. Görls, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5214.
- [2] W. W. Cleland, T. J. Andrews, S. Gutteridge, F. C. Hartman, G. H. Lorimer, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 549 und zitierte Literatur.
- [3] E. Jabri, M. B. Carr, R. P. Hausinger, P. A. Karplus, *Science* **1995**, 268, 998.
- [4] P. A. Karplus, M. A. Pearson, R. P. Hausinger, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 330.
- [5] M. M. Benning, J. M. Kuo, F. M. Raushel, H. M. Holden, *Biochemistry* **1994**, 33, 15001.
- [6] J. L. Vanhooke, M. M. Benning, F. M. Raushel, H. M. Holden, *Biochemistry* **1996**, 35, 6020.
- [7] S. Berger, A. Braune, W. Buckel, U. Härtel, M.-L. Lee, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2132.
- [8] F. Lynen, J. Knappe, E. Lorch, G. Jütting, E. Ringelmann, J. P. Lachance, *Biochem. Z.* **1961**, 335, 123.
- [9] A. Bacchi, D. Belli Dell' Amico, F. Calderazzo, U. Giurlani, G. Pelizzi, L. Rocchi, *Gazz. Chim. Ital.* **1992**, 122, 429.
- [10] H. H. Kharsch, A. W. Leith, E. Witt, *Organometallics* **1999**, 18, 90.
- [11] H. Hoberg, V. Götz, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 169, 209.
- [12] J. Sepelak, C. G. Pierpont, E. K. Barefield, J. T. Budz, C. A. Puffenberger, *J. Amer. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6178.
- [13] E. K. Barefield, A. M. Carrier, D. P. Sepelak, D. G. Van Der-veer, *Organometallics* **1985**, 4, 1395.
- [14] M. Matsumoto, K. Nakatsu, K. Tani, A. Nakamura, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6777.
- [15] E. W. Abel, R. J. Rouley, R. Mason, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 72.
- [16] H. Brunner, J. Wachter, J. Schmidbauer, G. M. Sheldrick, P. G. Jones, *Organometallics*, **1986**, 5, 2212.
- [17] H. Brunner, J. Wachter, J. Schmidbauer, G. M. Sheldrick, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 371.
- [18] G. M. Reisner, I. Bernal, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 51, 201.
- [19] H. Brunner, J. Wachter, J. Bernal, M. Creswick, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18, 861.
- [20] S. S. Crawford, C. B. Knobler, H. D. Kaez, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3201.

- [21] J. A. M. Brandts, E. Kruiswijk, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 93.
- [22] Y.-C. Tsai, M. J. A. Johnson, D. J. Mindiola, C. C. Cummins, W. T. Kloster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10426.
- [23] D. J. Mindiola, Y.-C. Tsai, R. Hara, Q. Chen, K. Meyer, C. C. Cummins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 125.
- [24] Y.-C. Tsai, P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *Organometallics* **2000**, 19, 5260.
- [25] D. J. Mindiola, C. C. Cummins, *Organometallics*, **2001**, 20, 3626.
- [26] D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser, O. Lindquist, L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 240, 289.
- [27] R. Kempe, J. Sieler, D. Walther, J. Reinhold, K. Rommel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1105.
- [28] D. Walther, C. Fugger, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 116.
- [29] J. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron* **1970**, 26, 2555.
- [30] COLLECT, Data Collection Software; Nonius B.V., Netherlands, **1998**.
- [31] Z. Otwinowski & W. Minor, "Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode", in *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, edited by C.W. Carter & R.M. Sweet, pp. 307-326, San-Diego Academic Press **1997**.
- [32] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467–473.
- [33] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen, Germany, **1993**.
- [34] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1 EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates und der Hinterlegungsnummern CCSD-17064 (2), CCSD-17065 (3), CCSD-17066 (B), CCSD-17067 (4), CCSD-17068 (11), CCSD-17069 (13) und CCSD-17070 (22) angefordert werden.