

Kristallstrukturen der [2.2.2]Cryptate [Cd(cryptand 222)][CdCl₄] und [Hg(cryptand 222)][Hg₂Cl₆] mit achtfach koordinierten Metallionen

Crystal Structures of the [2.2.2]Cryptates [Cd(cryptand 222)][CdCl₄] and [Hg(cryptand 222)][Hg₂Cl₆] with 8-Coordinated Metal Ions

Joachim Pickardt*, Britta Kühn

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Z. Naturforsch. **49b**, 1031–1035 (1994); eingegangen am 29. April 1994

[2.2.2]Cryptand, Cadmium Complexes, Mercury(II) Complexes, Crystal Structures

Reactions of [2.2.2]cryptand, 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosane, ("cryptand 222") with cadmium chloride and mercuric chloride yielded crystals of [Cd(cryptand 222)][CdCl₄] (**1**) and [Hg(cryptand 222)][Hg₂Cl₆] (**2**). **1** crystallizes tetragonally, space group P4₂/n, Z = 4, a = 1239.8(2), c = 1801.2(8) pm; **2** is monoclinic, space group P2₁/n, Z = 2, a = 1060.3(3), b = 955.2(2), c = 1607.0(3) pm, and β = 108.85(2)°. In the cations of both complexes the metal ions are enclosed in the bicyclic ligand and show 8-coordination to its six oxygen and two nitrogen atoms, the coordination polyhedron is a distorted cube for **1** and a bicapped trigonal antiprism for **2**. The anion of **2** is dimeric, the two mercury atoms are connected *via* chlorine bridges with Hg–Cl distances of 258 and 278 pm, the Hg–Cl bond lengths to the two terminal chloro ligands being shorter at 236 and 238 pm.

Einleitung

Cryptanden weisen einen dreidimensional ummantelten Hohlraum auf, dessen Größe je nach Brückenlänge variiert. Sie können daher mit Ionen geeigneter Größe sehr stabile Komplexe bilden. Cryptanden haben bereits zahlreiche Anwendungen gefunden, z. B. bei Phasentransfer-Reaktionen. Strukturell charakterisiert wurden bisher einige Cryptate mit Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und verschiedenen Lanthanoidionen [1]. An Übergangsmetallcryptaten sind bisher lediglich ein Cobalt(II)- [2] und ein Nickel(II)-Cryptat [3] mit dem [2.2.1]Cryptanden, in denen das Zentralatom sieben- bzw. sechsfach koordiniert ist, sowie ein Mangan(II)cryptat mit dem [2.2.2]Cryptanden mit einer Achtfachkoordination [4] beschrieben worden.

Der Durchmesser des Hohlraums des [2.2.2]-Cryptanden, 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexacosan („cryptand 222“), beträgt etwa 280 pm [5]. Dies entspricht gut dem Radius des K⁺-Ions (266 pm); das K⁺-[2.2.2]Cryptat ist daher relativ ungespannt und symmetrisch, das

Koordinationspolyeder ist ein (leicht verzerrtes) zweifach endständig-überdachtes trigonales Prisma. Der Cryptand ist jedoch flexibel genug, um auch mit kleineren Kationen stabile Komplexe zu bilden, wobei jedoch andere Koordinationspolyeder auftreten. Mit Na⁺, dessen Ionenradius 116 pm (KZ = 8) beträgt, ist das Polyeder (idealisiert) ein zweifach überdachtes trigonales Antiprisma, beim Mn²⁺-Komplex (Ionenradius des Mn²⁺ 93 pm) wird schließlich eine würfelförmige Koordination erreicht.

Um weitere Kenntnisse über die Strukturen und Koordinationsverhältnisse von Cryptand-Komplexen zu erhalten, haben wir Komplexe von Cadmium- und Quecksilber(II)-chlorid, deren Metallionen ebenfalls vergleichsweise kleine Radien aufweisen, mit dem [2.2.2]Cryptanden hergestellt und deren Strukturen durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt.

Experimentelles

[Cd(cryptand 222)][CdCl₄] (**1**)

Die Herstellung der Verbindung erfolgte durch Diffusion äquimolarer Lösungen (c = 0,009 mol/l) von CdCl₂ und des Cryptanden in Methanol. Zwischen beide Lösungen wurde, um ein sofortiges Ausfällen zu verhindern, eine Schicht Wasser ge-

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. J. Pickardt.

	1	2
Formel	Cd ₂ Cl ₄ C ₈ H ₃₆ N ₂ O ₆	Hg ₃ Cl ₆ C ₁₈ H ₃₆ N ₂ O ₆
M _r	743,20	1190,95
Kristallgröße [mm ³]	0,3×0,1×0,1	0,5×0,3×0,1
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	P4 ₂ /n (Nr. 86)	P2/n (Nr. 13)
a [pm]	1239,8(2)	1060,3(3)
b [pm]	1239,8(2)	955,2(2)
c [pm]	1801,2(8)	1607,0(3)
β [°]	90	108,85(2)
V [m ³]	2769(1) · 10 ⁻³⁰	1540,3(6) · 10 ⁻³⁰
Z	4	2
D _{ber} [g/cm ³]	1,70	2,50
μ _{Mo-Kα} [cm ⁻¹]	19,5	154,7
F(000) [e]	1336	1024
Scan	ω-Scan	ω-Scan
Meßbereich	2θ ≤ 55°	2θ ≤ 55°
Reflexe (gem./unabh.)	3607/2732	3982/2892
Reflexe beob.	1428 [I ≥ 3σ(I)]	1662 [I ≥ 2σ(I)]
Korrekturen	Lorentz-, Polarisationsfaktor, Absorption empirisch (DIFABS)	
ΔQ _{fin} (max./min.) [e/Å ³]	1,22/-1,08	1,98/-3,59
Anzahl der verfeinerten Parameter	146	159
R = Σ F _o - F _c /Σ F _o	0,055	0,073
wR = [Σw(F _o - F _c) ² /ΣwF _o ²] ^{1/2}	0,045	0,055
Wichtung	1/σ ² (F _o)	1/σ ² (F _o)

Tab. I. Kristallstrukturdaten von [Cd(cryptand 222)][CdCl₄] (**1**) und [Hg(cryptand 222)][Hg₂Cl₆] (**2**).

geben. Nach drei Tagen hatten sich kleine, farblose Kristalle gebildet. Die Verbindung wurde durch IR-Spektroskopie und CHN-Analysen sowie durch die Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Tab. II. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [Å²] für **1**.

Atom	x	y	z	B _{eq} [*]
Cd1	0,2500(0)	0,2500(0)	0,0324(1)	2,71
Cd2	0,7500(0)	0,2500(0)	0,3273(1)	2,26
Cl1	0,0872(3)	0,2518(3)	0,1112(1)	4,26
Cl2	0,2508(3)	0,4103(3)	-0,0471(1)	5,76
N1	0,5939(6)	0,1313(7)	0,3298(5)	2,80
O1	0,5932(6)	0,3670(6)	0,3288(4)	3,74
O2	0,7511(7)	0,1319(6)	0,4391(3)	4,22
O3	0,7523(7)	0,1438(7)	0,2099(4)	3,84
C1	0,4978(10)	0,2005(13)	0,3195(10)	7,31
C2	0,5031(11)	0,3084(11)	0,3130(10)	5,11
C3	0,5765(12)	0,4294(13)	0,3965(7)	5,59
C4	0,6554(12)	0,4314(15)	0,4468(9)	7,29
C5	0,5829(11)	0,0688(12)	0,3927(8)	5,98
C6	0,6607(12)	0,0725(18)	0,4468(9)	11,00
C7	0,5876(16)	0,0673(17)	0,2568(13)	11,93
C8	0,7008(17)	0,0543(15)	0,2186(9)	11,12
C9	0,7491(22)	0,1931(12)	0,1430(6)	10,76

$$* B_{eq} = (8\pi^2/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Analyse: Cd₂C₁₈H₃₆N₂O₆Cl₄ (743,13 g/mol)
Ber. C 29,0 H 4,9 N 3,8%,
Gef. C 29,1 H 5,0 N 4,8%.

[Hg(cryptand 222)][Hg₂Cl₆] (**2**)

In einem Reagenzglas wurde eine wäßrige Lösung von Quecksilber(II)-chlorid (c = 0,034 mol/l) mit einer Lösung gleicher Konzentration des Cryptanden in Methanol überschichtet. Nach 30 min hatten sich an der Grenzfläche farblose Kristalle gebildet. Die Verbindung wurde analog zu **1** charakterisiert.

Analyse: Hg₃C₁₈H₃₆N₂O₆Cl₆ (1190,98 g/mol)
Ber. C 18,2 H 3,1 N 2,4%,
Gef. C 17,9 H 2,9 N 2,3%.

Geeignete Einkristalle von **1** und **2** wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ untersucht (MoK_α-Strahlung, λ = 71,069 pm, Graphitmonochromator, Raumtemperatur). Die wichtigsten Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. I zusammengefaßt. Die Gitterkonstantenbestimmung erfolgte durch Verfeinerung der Winkel von 22 bzw. 25 Reflexen. Die Intensitäten wurden einer Lorentz-, Polarisations- sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS [6]) unterworfen. Beide Struktu-

Tab. III. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] für **2**.

Atom	x	y	z	B _{eq}
Hg1	0,6701(1)	0,4055(1)	0,1263(1)	5,34
Hg2	0,2500(0)	0,9054(1)	0,2500(0)	3,12
Cl1	0,5756(6)	0,4385(5)	0,2543(3)	4,78
Cl2	0,6540(7)	0,6143(5)	0,0445(3)	5,84
Cl3	0,6847(7)	0,1608(5)	0,1043(3)	5,22
N1	0,4153(18)	0,9062(16)	0,1979(10)	5,54
O1	0,2344(17)	1,1442(11)	0,1599(8)	5,53
O2	0,0244(15)	0,8849(14)	0,1108(8)	5,60
O3	0,2192(15)	0,6803(12)	0,1418(8)	4,78
C1	0,3849(20)	1,0017(18)	0,1188(10)	4,67
C2	0,3563(21)	1,1456(18)	0,1347(12)	5,31
C3	0,2033(23)	1,2707(18)	0,2004(12)	7,57
C4	0,5350(23)	0,9533(19)	0,2616(13)	7,77
C5	-0,0816(21)	0,8721(19)	0,1457(14)	6,15
C6	0,0170(20)	0,7871(21)	0,0439(10)	6,43
C7	0,0895(24)	0,6543(20)	0,0828(15)	7,98
C8	0,3212(21)	0,6913(18)	0,1051(11)	5,65
C9	0,4443(21)	0,7598(17)	0,1716(12)	5,20

Tab. IV. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in **1**.

Cd1–Cl1	246,7(3)	Cl1–Cd1–Cl2	109,4(1)
Cd1–Cl2	245,0(3)	N1–Cd2–O1	74,0(2)
Cd2–N1	243,1(8)	N1–Cd2–O2	68,5(3)
Cd2–O1	242,6(7)	N1–Cd2–O3	72,8(3)
Cd2–O2	249,0(7)	O1–Cd2–O2	110,3(3)
Cd2–O3	249,2(7)	O1–Cd2–O3	109,5(3)
		O2–Cd2–O3	112,1(2)

Tab. V. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in **2**.

Hg1–Cl1	258,1(5)	Hg1–Cl1–Hg1 ⁱ	89,8(2)*
Hg1–Cl1 ⁱ	277,6(6)	Cl1–Hg1–Cl1 ⁱ	88,6(2)
Hg1–Cl2	236,4(5)	Cl1–Hg1–Cl2	111,3(2)
Hg1–Cl3	237,7(5)	Cl1–Hg1–Cl3	107,4(2)
Hg2–N1	217(2)	Cl2–Hg1–Cl3	138,0(2)
Hg2–O1	268(1)	N1–Hg2–O1	72,9(5)
Hg2–O2	270(1)	N1–Hg2–O2	106,8(6)
Hg2–O3	272(1)	N1–Hg2–O3	72,6(5)
		O1–Hg2–O2	74,4(4)
		O1–Hg2–O3	110,8(3)
		O2–Hg2–O3	61,5(4)

* Symmetriecode: i = 1/2–x, y, 1/2–z.

ren wurden mit Hilfe direkter Methoden (SHELXS-86 [7]) gelöst. Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (SHELX-76 [8]), die Positionen der Wasserstoffatome unter Annahme von sp³-Hybridisierung der Kohlenstoffatome berechnet und mit festen Temperaturfaktoren von $8,0 \times 10^2 \text{ pm}^2$ dem

Strukturmodell hinzugefügt. Tab. II und III enthalten die Atomparameter, Tab. IV und V ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

Kristallstruktur von [Cd(cryptand 222)][CdCl₄]

Die Struktur von [Cd(cryptand 222)][CdCl₄] ist in Abb. 1 dargestellt. Die Verbindung ist aus Kationen [Cd(cryptand 222)]²⁺ und Anionen [CdCl₄]²⁻ aufgebaut. Das komplexierte Atom Cd2 besetzt eine spezielle Lage (4f) auf einer zweizähligen Achse, damit besitzt das Kation, also auch der Ligand, die Symmetrie C₂. Das Cadmiumatom ist in dem Hohlraum des Liganden lokalisiert, es ist achtfach koordiniert und weist Bindungen zu den zwei Stickstoff- und sechs Sauerstoffatomen auf. Die Bindungsabstände vom Cadmiumatom zu den Sauerstoffatomen O2 und O3 sind etwa gleich groß, ihr Mittelwert beträgt 249,1(7) pm, der Abstand zum O1 ist mit 242,6(7) pm deutlich kürzer und ist ungefähr gleich dem Abstand zum Stickstoffatom N1 von 243,1(8) pm. Das Koordinationspolyeder ist ein leicht verzerrter Würfel. Die Koordination des Metallions entspricht also in etwa der im Mangan(II)-[2.2.2]Cryptat, bei dem die entsprechenden Abstände jedoch nahezu gleich groß und in dem die Mn²⁺-Ionen fast ideal würfelförmig koordiniert sind. Für das High-spin-d⁵-Mangan(II)-Ion wird ein Ionenradius für die Koordinationszahl KZ = 8 von 93 pm angegeben, Cd²⁺ besitzt mit 107 pm einen nur wenig größeren Ionenradius, der jedoch offenbar bereits eine etwas stärker verzerrte Struktur bedingt.

Nach unserer Kenntnis sind nur wenige Cadmiumkomplexe mit Achtfachkoordination bisher strukturell beschrieben worden. In einem Reaktionsprodukt von Cadmiumacetat mit 2,6-Bis-(2-methyl-2-benzoxazoliny)pyridin der Zusammensetzung [Cd₄(C₂H₁₇N₃O₂) · (MeCO₂)₄] · Me₂NCHO · H₂O treten Cadmiumatome mit der Koordinationszahl sieben auf, und es werden für Bindungen zwischen Cd und nichtverbrückenden O-Atomen Abstände von 230–236 und für Cd–N-Bindungen Längen von 233–240 pm gefunden [9]. Wie für eine höhere Koordinationszahl zu erwarten, sind die Cd–O- und Cd–N-Bindungslängen in **1** etwas größer als in dieser Verbindung.

Das Atom Cd1 im Anion [CdCl₄]²⁻ besetzt ebenfalls eine spezielle Lage (4e) auf einer zwei-

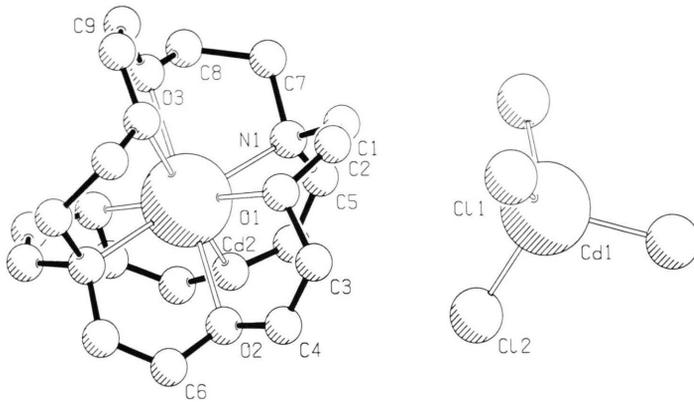


Abb. 1. Molekülstruktur von $[\text{Cd}(\text{cryptand } 222)][\text{CdCl}_4]$.

zähligen Achse. Das Cadmiumatom ist tetraedrisch von vier Chloratomen umgeben, der mittlere Cd–Cl-Bindungsabstand beträgt 246(2) pm und stimmt damit gut mit den in anderen Tetrachlorocadmaten, z. B. Thiaminiumtetrachlorocadmat [10], gefundenen Abständen (Mittelwert 245(2) pm) überein.

Kristallstruktur von $[\text{Hg}(\text{cryptand } 222)][\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$

Die Verbindung ist im festen Zustand aus diskreten $[\text{Hg}(\text{cryptand } 222)]^{2+}$ -Kationen und $[(\text{HgCl}_3)_2]^{2-}$ -Anionen aufgebaut. Ihre Struktur ist in Abb. 2 dargestellt. Das Quecksilberatom des Kations, Hg2, liegt auf einer zweizähligen Drehachse und ist in den Ligandenhohlraum eingelagert. Es ist achtfach koordiniert von den zwei Stickstoff- und den sechs Sauerstoffatomen des Liganden. Der mittlere Hg–O-Abstand beträgt 270(2), der Hg–N-Abstand 217(2) pm. Das Ko-

ordinationpolyeder ist ein zweifach überdachtes trigonales Antiprisma. Quecksilberkomplexe mit Achtfachkoordination sind sehr selten, sie werden im allgemeinen mit zweizähligen, sauerstoffhaltigen Liganden mit kleinem „Bißwinkel“, wie z. B. NO_2^- und NO_3^- , gebildet. Für Hg^{2+} mit KZ = 8 wird ein Ionenradius von 114 pm angenommen, dieser entspricht sehr gut dem Radius des Na^+ -Ions (116 pm), das mit dem [2.2.2]Cryptanden ebenfalls Komplexe mit einem verzerrten zweifach überdachten trigonalen Antiprisma als Koordinationpolyeder bildet. Diese Übereinstimmung scheint, zumindest für sphärische Ionen, auf eine Korrelation zwischen Ionenradius und Komplexstruktur hinzudeuten, müßte jedoch durch umfangreichere strukturelle Untersuchungen belegt werden.

Der Hg–N-Abstand in **2** ist mit 217 pm deutlich kürzer als die Hg–N-Abstände in anderen Komplexen mit stickstoffhaltigen Liganden. So beträgt

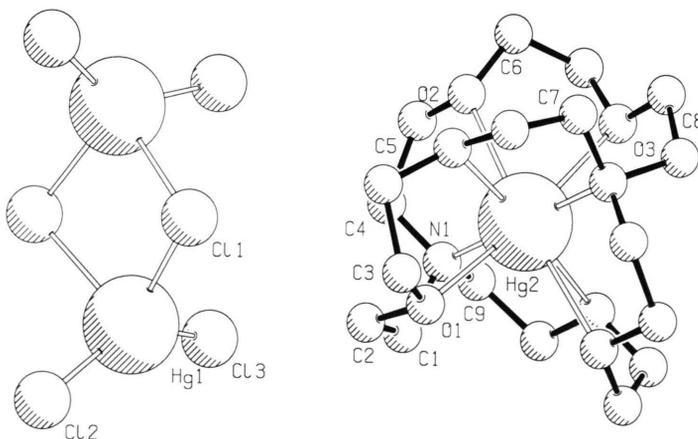


Abb. 2. Molekülstruktur von $[\text{Hg}(\text{cryptand } 222)][\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$.

die Bindungslänge im 1,5,9,13-Tetraazacyclohexadecan-HgCl₂-Komplex 238 pm [11], im 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-HgCl-Kation treten Abstände zwischen 228 und 242 pm auf [12] und in Quecksilberhalogenid-Pyridin-Komplexen [HgX₂(py)₂] (X = Cl, Br und I) werden Bindungslängen von 227, 238 und 230 pm gefunden [13]; allerdings ist in allen Fällen die Koordinationszahl kleiner und die Hg-Atome sind außerdem an Halogenatome gebunden. Lediglich in Komplexen des Typs [HgX(NO₃)(py)] (X = Cl, Br) existieren kürzere Hg–N-Bindungsabstände von 204(2) bzw. 208(2) pm [14].

Zu **2** vergleichbare Hg–O-Abstände von 272 bis 284 pm treten in Dipyvaloylmethan-quecksilberacetat auf [15], allerdings existiert in dieser Verbindung noch ein kurzer Abstand von 210 pm.

Als Anion ist bei der Reaktion das ungewöhnliche Dimer [(HgCl₃)₂]²⁻ entstanden, das auch schon in den Verbindungen (TTF)HgCl₃ (TTF = Tetrathiafulvalen) [16], (NBuⁿ₄)HgCl₃ [17] und [Hg(dapmp)Cl][Hg₂Cl₆]_{0,5} [18] gefunden wurde. Jedes Quecksilberatom ist verzerrt tetraedrisch von vier Chloratomen umgeben, wobei zwei dieser Cl-Atome Brücken bilden. Die Brückenbindungen sind mit 277,6(6) bzw. 258,1(5) pm unterschiedlich lang. Hier wurden in der Struktur von (TTF)HgCl₃ Bindungslängen von 260,0(5) bzw. 269,6(5) pm ermittelt; es wurden aber auch symmetrische Brücken, so z. B. in

[Hg(dapmp)Cl][Hg₂Cl₆]_{0,5} mit einer Länge von 258,4(4) pm gefunden. Die Abstände zu den endständigen Chloratomen betragen 236,0(4) bzw. 237,0(3) pm. Dies stimmt gut mit den Bindungslängen in den oben genannten Beispielen überein.

In beiden Verbindungen weichen die C–C- und C–O-Bindungslängen der Liganden teilweise von den Standardwerten für derartige Bindungen ab. Dies mag zum einen auf einer gewissen Unsicherheit bei der Bestimmung von Leichtatompositionen in Gegenwart schwerer Atome beruhen, zum anderen ist der Effekt der C–C-Bindungsverkürzung in Makrocyclen vielfach dokumentiert, ohne daß jedoch bisher eine Erklärung dafür existiert [19]. Von einer detaillierten Diskussion der Bindungsabstände in den Liganden der hier beschriebenen Verbindungen wird daher abgesehen*, da sie von marginaler Bedeutung für die Beschreibung der ungewöhnlichen Koordinationsverhältnisse der Metallatome in den beiden Komplexen sind.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 400896 für **1** bzw. CSD 400895 für **2**, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] R. Hilgenfeld, W. Saenger, in: F. Vögtle, E. Weber (Herausg.): Host Guest Chemistry/Macrocycles, S. 43–124, Springer, Berlin (1985).
- [2] F. Mathieu, R. Weiss, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1973**, 816.
- [3] S. B. Larson, J. N. Ramsden, S. H. Simonsen, J. J. Lagowski, Acta Crystallogr. **C39**, 39 (1983).
- [4] K. S. Hagen, Angew. Chem. **104**, 804 (1992).
- [5] G. Gokel, Crown Ethers and Cryptands, S. 115, Royal Society of Chemistry, Cambridge, England (1991).
- [6] N. Walker, D. Stuart, Acta Crystallogr. **A39**, 158 (1983).
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for crystal structure solution, Univ. Göttingen (1986).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge, England (1976).
- [9] D. C. Liles, M. McPartlin, P. A. Tasker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1976**, 549.
- [10] M. F. Richardson, K. Franklin, D. M. Thompson, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3204 (1975).
- [11] N. W. Alcock, E. H. Curzon, P. Moore, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1984**, 2813.
- [12] N. W. Alcock, E. H. Curzon, N. Herron, P. Moore, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1987.
- [13] A. J. Canty, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1982**, 15.
- [14] L.-J. Baker, G. A. Bowmaker, N. J. Hendrickson, B. W. Skelton, A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1992**, 2601.
- [15] R. Allmann, H. Musso, Chem. Ber. **106**, 3001 (1973).
- [16] T. J. Kistenmacher, M. Rossi, C. C. Chiang, R. P. Van Duyne, A. R. Siedle, Inorg. Chem. **19**, 3604 (1980).
- [17] P. L. Loggin, P. King, D. M. McEwan, G. E. Taylor, P. Woodward, M. Sandstrom, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1982**, 875.
- [18] G. Chessa, G. Maragoni, B. Pitteri, V. Ferretti, G. Gilli, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1990**, 915.
- [19] P. Luger, Ch. André, R. Rudert, D. Zobel, Acta Crystallogr. **B48**, 33 (1992).