

# Molybdänitridtrichlorid-2,3,3-trichloracrylnitril, $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$ Synthese, IR-Spektrum und Kristallstruktur

Molybdenumnitridetrichloride-2,3,3-trichloroacrylnitrile,  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$   
Synthesis, IR Spectrum, and Crystal Structure

Abderraouf Khabou, Kurt Dehnicke\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Kurt Findeisen

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, Bayer-Werk, D-5090 Leverkusen

Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main, Niederurseler Hang,  
D-6000 Frankfurt/Main 50

Z. Naturforsch. **43b**, 1616–1620 (1988); eingegangen am 19. Juli 1988

Molybdenumnitridetrichloride-2,3,3-trichloroacrylnitrile, Synthesis, IR Spectra,  
Crystal Structure

$[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$  has been prepared by the reaction of  $\text{MoNCl}_3$  with trichloromethyl isocyanidedichloride,  $\text{CCl}_3\text{NCCl}_2$ , in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspension. The compound forms reddish-brown, moisture sensitive crystals, which were characterized by their IR spectrum as well as by a crystal structure determination (2482 independent observed reflexions,  $R = 0.048$ ). Crystal data ( $-70^\circ\text{C}$ ): Space group  $\text{P}2_1/c$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 674.2(2)$ ;  $b = 2128.2(11)$ ;  $c = 786.0(4)$  pm;  $\beta = 102.81(3)^\circ$ .  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$  forms centrosymmetric dimeric molecules *via* chloro bridges with Mo–Cl bond lengths of 240.7 and 276.0 pm. The longer MoCl bond of the  $\text{MoCl}_2\text{Mo}$  ring is caused by the *trans* influence of the nitride ligand; the MoN bond length of 167 pm corresponds with a triple bond. The 2,3,3-trichloroacrylnitrile ligand is bonded by its nitrogen atom with a bond length of Mo–N = 216 pm; the Mo–N $\equiv$ C–C sequence is almost linear with a remarkable short C–C bond of 143.0 pm.

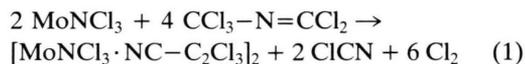
## 1. Einleitung

Molybdänitridchlorid,  $[\text{MoNCl}_3]_4$  [1, 2], bildet ebenso wie seine Donor-Akzeptorkomplexe  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{L}]_4$  ( $\text{L} = \text{POCl}_3$  [3],  $\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  [4]) tetramere Moleküleinheiten, in denen die Molybdänatome an den Ecken eines Quadrats angeordnet sind und über gestreckte Brücken  $\text{Mo}\equiv\text{N}-\text{Mo}$  verknüpft sind. In *trans*-Position zur  $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung befinden sich die Donoratome der Solvatmoleküle, im  $[\text{MoNCl}_3]_4$  werden diese Positionen von Chloratomen benachbarter Tetramerer besetzt [2]. Neben dem strukturellen Interesse, das diese Nitridkomplexe verdienen, erkannten Seyferth und Taube an einigen Nitridokomplexen, wie  $\text{MoNCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$  oder  $\text{NBu}_4[\text{MoNCl}_4]$ , ihre Fähigkeit als hochaktive Präkatalysatoren für die Olefinmetathese [5, 6]. Wir beschreiben im folgenden den ersten dimeren, vom Molybdänitridchlorid abgeleiteten Molekülkomplex  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$ , bei dem der 2,3,3-Tri-

chloracrylnitril-Ligand offenbar aufgrund einer durch  $\text{MoNCl}_3$  katalysierten Umwandlung von Trichlormethylisocyaniddichlorid entstanden ist.

## 2. Synthese und IR-Spektrum von $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$

Die Verbindung entsteht in langsamer Reaktion bei der Einwirkung von Trichlormethylisocyaniddichlorid auf eine Suspension von Molybdänitridchlorid in Dichlormethan:



Das  $\text{MoNCl}_3$  geht dabei vollständig in Lösung, beim Abkühlen der schließlich dunkelbraunen Lösung lassen sich rotbraune Einkristalle des Komplexes erhalten. Der Mechanismus von Reaktion (1) ist unklar, doch kann als Primärschritt ein Donor-Akzeptorkomplex der Reaktanden angenommen werden, da auch die Lewis-Säure Antimonpentachlorid mit Trichlormethylisocyaniddichlorid einen stabilen Komplex  $[\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot (\text{CCl}_3-\text{N}=\text{CCl}_2)]$  bildet [7]. Im Falle von  $\text{MoNCl}_3$  als Lewis-Säure läßt sich ein sol-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

cher Komplex nicht isolieren, statt dessen bildet sich unter Abspaltung von Chlor und Chlorcyan 2,3,3-Trichloracrylnitril als Koordinationsligand. Das Entstehen von Chlorcyan ist nicht ungewöhnlich, es wurde bereits mehrfach bei Synthesereaktionen mit Trichlormethylisocyanidchlorid beobachtet [8]. Das in Reaktion (1) gebildete Chlor reagiert mit dem Lösungsmittel, was möglicherweise den Ablauf der Umsetzung begünstigt.

Im IR-Spektrum von  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$  (Tab. I) beobachten wir die CN-Valenzschwingung des Acrylnitrilliganden bei  $2275 \text{ cm}^{-1}$ . Gegenüber  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  im IR-Spektrum des freien 2,3,3-Trichloracrylnitrils [ $2240, 2213 \text{ cm}^{-1}$  [9] (die Aufspaltung ist durch FERMI-Resonanz bedingt)] ist diese Bande in einem auch bei anderen Nitrilkomplexen [10, 11] vergleichbaren Ausmaß verschoben. Da von dem IR-Spektrum des Trichloracrylnitrils nur drei Valenzschwingungen bekannt sind [9], haben wir das IR-Spektrum im Bereich von  $4000$  bis  $200 \text{ cm}^{-1}$  registriert; es ist zum Vergleich in Tab. I enthalten. Das Molekül gehört zur Punktgruppe  $C_s$ , für die alle 15 Grundschiebungen im IR-Effekt aktiv sind [12]. Von diesen sind sechs Valenzschwingungen, die wir alle beobachtet und zugeordnet haben (Tab. I), die

übrigen neun sind Deformationsschwingungen [12], von denen wir nur sieben registrieren konnten. Die auffälligste Frequenzverschiebung im koordinierten Zustand erfährt die C-(CN)-Valenzschwingung, die von  $1120 \text{ cm}^{-1}$  nach  $1212 \text{ cm}^{-1}$  im  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$ -Komplex verschoben wird. Sie entspricht einer Verstärkung dieser C-C-Bindung, wie sie durch die Resonanzformen B bis D (s. u.) beschrieben werden kann und wie es auch in dem relativ kurzen Bindungsabstand dieser C-C-Bindung von  $143 \text{ pm}$  zum Ausdruck kommt. Auch die C=C-Valenzschwingung wird durch die Koordination des Trichloracrylnitrilmoleküls am Molybdänatom kurzweilig von  $1562 \text{ cm}^{-1}$  nach  $1608/1626 \text{ cm}^{-1}$  verschoben. Ihr zweifaches Auftreten erklären wir mit FERMI-Resonanz mit der Oberschwingung der Bande bei  $820 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}-\text{Cl}$ ).

Die  $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung beobachten wir bei  $1035 \text{ cm}^{-1}$ ; ihre Lage entspricht allen Erfahrungen [1], die für terminal gebundene Nitridoliganden bestehen. Im Bereich der  $\text{MoCl}$ -Valenzschwingungen treten Banden sowohl des terminalen Typs  $\text{MoCl}$  ( $\sim 390 \text{ cm}^{-1}$ ) wie auch des Brückentyps  $\text{MoCl}_2\text{Mo}$  ( $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ ) auf; für beide Typen von Valenzschwingungen ist umfangreiches Vergleichsmaterial bekannt [13].

Tab. I. IR-Spektren von  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$  und von  $\text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3$ .

$[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$ $\text{cm}^{-1}$	Int.*	$\text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3$ $\text{cm}^{-1}$	Int.	Zuordnung
2275	s-m	2240	} s-m	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
		2213		
1626	m-st	} 1562		$\nu\text{C}=\text{C}$
1608	st			
1212	st			
1035	m	1120	m	$\nu\text{C}-\text{C}$
952	sst	956	sst	$\nu\text{Mo}\equiv\text{N}$
820	m	880	s-m	$\delta\text{C}-\text{CN}$
784	st	820	sst	$\nu\text{C}-\text{Cl}$
645	m	752	m	$\nu_2\text{CCl}_2$
590	s-m	610	s	$\delta\text{C}=\text{C}-\text{Cl}$
545	ss	580	s	} $\delta\text{CCl}$
		519	s	
392	st	} 482	s	$\nu\text{MoCl}$ , $\delta\text{CCl}$
385	st			
		432	s	$\delta\text{CCl}$
360	m	} 342	ss	$\nu\text{MoCl}_2\text{Mo}$ , $\delta\text{CCl}$
346	m-st			
270	ss			
250	m			$\nu\text{Mo}-\text{N}$

\* sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach.

### 3. Kristallstrukturanalyse

Tab. II enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturösung, Tab. III die Bindungsabstände und -winkel, Tab. IV die Atomkoordinaten\*.

$[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$  bildet zentrosymmetrische dimere Moleküle, in denen die Molybdänatome über verschieden lange Mo-Cl-Bindungen von  $240,7$  und  $276,0 \text{ pm}$  verknüpft sind (Abb. 1). In *trans*-Position zur langen Mo-Cl-Bindung der  $\text{MoCl}_2\text{Mo}$ -Brücke befindet sich der terminale Nitridoligand mit einem Mo-N-Abstand von  $167,1 \text{ pm}$ , was nach allen Erfahrungen [1] einer ( $\text{Mo}\equiv\text{N}$ )-Bindung entspricht. Der von dem Nitridoliganden verursachte *trans*-Einfluß entspricht im Betrag etwa den bei Nitrenokomplexen mit der linearen Baugruppe  $\overset{\ominus}{\text{M}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{R}$  beob-

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53244, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$ .

Gitterkonstanten	$a = 674,2(2)$ pm $b = 2128,2(11)$ pm $c = 786,0(4)$ pm $\beta = 102,81(3)^\circ$
Zellvolumen	$1099,7 \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$2,42 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED II
Strahlung	MoK $\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	$-70^\circ \text{C}$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2\theta: 3-58^\circ$ 3244
Zahl der gemessenen Reflexe	2482 mit $I > 2\sigma(I)$
Zahl der unabhängigen Reflexe	2482 mit $I > 2\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, $\psi$ -scan, $\mu(\text{MoK}\alpha) 24,0 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Mo-Lagen aus Patterson-Methoden, Lagen der Cl-, N-, C-Atome aus Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadratsumme, alle Atomlagen anisotrop
Restriktionen	keine
Verwendete Rechenprogramme	SHELX-86 [19], SCHAKAL [20]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen (1974)
$R = \frac{\sum  F_o  -  F_c }{\sum  F_o }$	4,8%

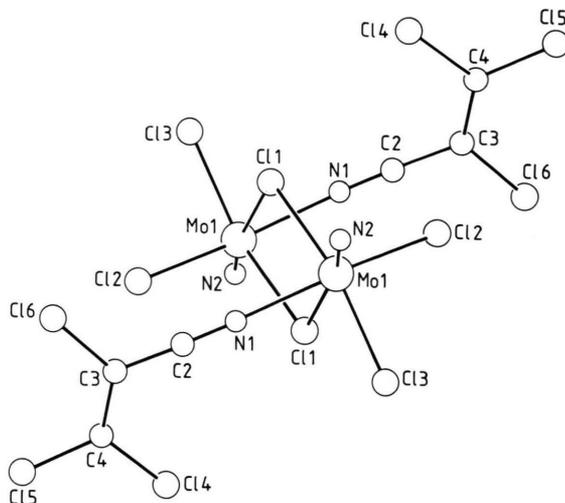


Abb. 1. Ansicht eines Moleküls  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$  in SCHAKAL-Darstellung.

Mo(1)–N(1)	216,3(4)	N(1)–Mo(1)–N(2)	93,5(2)
Mo(1)–N(2)	167,1(4)	N(1)–Mo(1)–Cl(1)	85,1(1)
Mo(1)–Cl(1)	240,7(1)	N(1)–Mo(1)–Cl(1')	76,5(2)
Mo(1)–Cl(2)	231,0(1)	N(1)–Mo(1)–Cl(2)	164,6(1)
Mo(1)–Cl(3)	230,8(2)	N(1)–Mo(1)–Cl(3)	87,9(1)
Mo(1)–Cl(1')	276,0(1)	N(2)–Mo(1)–Cl(1)	98,3(2)
Mo(1)⋯Mo(1')	405,2(1)	N(2)–Mo(1)–Cl(1')	169,1(2)
N(1)–C(2)	112,8(7)	N(2)–Mo(1)–Cl(2)	101,7(2)
C(2)–C(3)	143,0(7)	N(2)–Mo(1)–Cl(3)	102,5(2)
C(3)–C(4)	131,0(9)	Cl(1)–Mo(1)–Cl(1')	76,9(1)
C(3)–Cl(6)	171,0(7)	Cl(1)–Mo(1)–Cl(2)	90,2(1)
C(4)–Cl(4)	169,8(7)	Cl(1)–Mo(1)–Cl(3)	158,4(1)
C(4)–Cl(5)	170,3(6)	Cl(2)–Mo(1)–Cl(3)	91,2(1)
		Cl(1')–Mo(1)–Cl(2)	88,2(1)
		Cl(1')–Mo(1)–Cl(3)	81,6(1)
		Mo(1)–Cl(1)–Mo(1')	103,1(1)
		Mo(1)–N(1)–C(2)	173,5(5)
		N(1)–C(2)–C(3)	179,1(7)
		C(2)–C(3)–C(4)	119,9(6)
		C(2)–C(3)–Cl(6)	115,8(5)
		C(3)–C(4)–Cl(4)	120,8(5)
		C(3)–C(4)–Cl(5)	122,6(5)
		C(4)–C(3)–Cl(6)	124,3(5)
		Cl(4)–C(4)–Cl(5)	116,6(4)

Tab. III. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad].

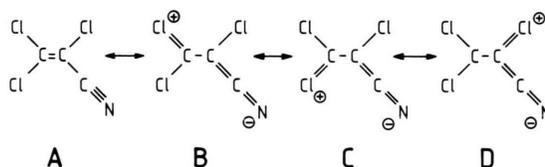
Tab. IV. Atomkoordinaten und Parameter U für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor [23]  $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ , U-Werte in  $\text{\AA}^2$ .

Atom	x	y	z	U
Mo(1)	3968(1)	4505(1)	2778(1)	0,034(1)
Cl(1)	7048(2)	5017(1)	4263(2)	0,040(1)
Cl(2)	4983(2)	3592(1)	4318(2)	0,044(1)
Cl(3)	609(2)	4189(1)	2210(2)	0,052(1)
N(1)	2902(8)	5443(2)	2011(6)	0,042(3)
C(2)	2436(9)	5950(3)	1763(8)	0,044(3)
C(3)	1876(10)	6595(2)	1450(9)	0,045(3)
C(4)	203(10)	6807(3)	1831(8)	0,049(3)
Cl(4)	-1307(3)	6327(1)	2719(3)	0,073(1)
Cl(5)	-564(4)	7568(1)	1489(3)	0,075(1)
Cl(6)	3502(3)	7042(1)	567(4)	0,080(1)
N(2)	4626(8)	4358(2)	889(6)	0,041(2)

achteten Verhältnissen, z. B.  $[\text{WCl}_4(\text{NC}_2\text{Cl}_5)]_2$  mit WCl-Brückenabständen von 244 und 270 pm [14] oder  $[\text{WCl}_4(\text{NC}_4\text{H}_9)]_2$  mit Abständen von 241 und 275 pm [15]. Der kurze MoCl-Brückenbindungsabstand ist mit 240,7 pm demgegenüber merklich kürzer als die  $\text{MoCl}_2\text{Mo}$ -Abstände im  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}]$ -Molekül mit 253 pm [16], in denen symmetrische Brücken vorliegen. Andererseits sind die MoCl-Abstände der terminal gebundenen Cl-Atome Cl(2) und Cl(3) im  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$  mit 231 pm wiederum deutlich länger als die entsprechenden Bindungslängen im  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}]$  (225 bzw. 224 pm [16]). Die große Elektronendichte der  $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung erkennt man auch an dem Abdrängen der *cis*-ständigen Atome Cl(1), Cl(2), Cl(3) und N(1). So haben die Achsen Cl(1)–Mo(1)–Cl(3) mit  $158,4^\circ$  und N(1)–Mo(1)–Cl(2) mit  $164,6^\circ$  deutlich von der gestreckten Anordnung abweichende Bindungswinkel.

Das 2,3,3-Trichloracrylnitrilmolekül ist über das N-Atom in linearer Achse Mo(1)–N(1)–C(2) (Bindungswinkel  $173,5^\circ$ ) mit einer relativ kurzen Bindung von 216,3 pm mit dem Molybdänatom verknüpft. Die Mo–N-Bindungslänge im  $\text{PPh}_3\text{Me}[\text{MoBr}_5(\text{NCCH}_3)]$  beträgt hierzu im Vergleich 223 pm [11], bei der Koordination in *trans*-Stellung zu einem  $\pi$ -gebundenen Liganden, wie der Nitridogruppe im  $[\text{WCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{Ph}]_4$ , kann der Metall–Stickstoff-Abstand sogar bis auf 249 pm anwachsen [17]. Im Trichloracrylnitrilmolekül fallen die kurzen Abstände C(2)–C(3) (143 pm) und C–Cl auf, die mit etwa 170 pm zwischen C–Cl-Abständen an  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Atomen ( $\sim 175$ – $177$  pm [18]) und  $\text{sp}$ -hybridisierten C-Atomen, wie im Chlorcyan (163 pm

[18]) liegen. Vor allem der C–C-Abstand der Nitridogruppe ist auffällig kürzer als der Erwartungswert einer C–C-Einfachbindung (153–156 pm [18]). Die Ursache hierfür läßt sich in der aus spektroskopischen Daten und aus der Reaktivität auch für das freie 2,3,3-Trichloracrylnitril abgeleiteten Anteilen von Resonanzformen **B** und **C** [9] erkennen:



Da im  $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$  auch die Bindung C(3)–Cl(6) nur eine Länge von 171 pm aufweist, dürfte auch Form **D** beteiligt sein. Insgesamt dürfte die Koordination am Molybdänatom die Formen **B** bis **D** gegenüber **A** begünstigen.

### Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Dichlormethan und  $\text{CCl}_4$  wurden über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  destilliert.  $\text{MoNCl}_3$  erhielten wir durch Umsetzung von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit  $\text{NCl}_3$  in  $\text{CCl}_4$  [21], Trichlormethylisocyanidchlorid wurde durch Hochtemperaturchlorierung von N,N-Dimethyl-carbamidsäurechlorid hergestellt [22]. Das IR-Spektrum wurde mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Gerätes 577 registriert, Nujol-verreibungen, CsI-Scheiben.

#### $[\text{MoNCl}_3 \cdot \text{NC}-\text{C}_2\text{Cl}_3]_2$

1,68 g  $\text{MoNCl}_3$  (7,75 mmol) werden in 70 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und unter Rühren mittels einer Injektionsspritze 2,04 ml  $\text{CCl}_3\text{NCCl}_2$ , entsprechend 3,34 g (15,50 mmol) hinzugegeben. Nach etwa 1 h ist eine klare dunkelbraune Lösung entstanden, die man auf 30 ml einengt und langsam auf  $5^\circ\text{C}$  abkühlt. Die entstandenen dunkelbraunen Einkristalle werden filtriert, mit wenig kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 1,34 g (46,0%, bezogen auf  $\text{MoNCl}_3$ ).

#### $\text{MoN}_2\text{C}_3\text{Cl}_6$ (372,7)

Gef. C 8,82 N 7,76 Cl 58,57,  
Ber. C 9,66 N 7,51 Cl 57,07.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

- [1] K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 413 (1981).
- [2] J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **375**, 238 (1970); **380**, 96 (1971).
- [3] J. Strähle, U. Weiher und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1347 (1978).
- [4] U. Müller, R. Kujanek und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **495**, 127 (1982).
- [5] K. Seyferth und R. Taube, *J. Organomet. Chem.* **229**, C19 (1982).
- [6] R. Taube und K. Seyferth, *J. Organomet. Chem.* **249**, 365 (1983).
- [7] A. Schmidt, *Chem. Ber.* **105**, 3050 (1972).
- [8] K. Findeisen, K. Wagner und H. Holtschmidt, *Synthese* **1972**, 599.
- [9] R. L. Soulen, D. B. Clifford, F. F. Crim und J. A. Johnston, *J. Org. Chem.* **36**, 3386 (1971).
- [10] J. Reedijk, A. P. Zuur und W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **86**, 1127 (1967).
- [11] I. Schmidt, J. Pebler, U. Patt-Siebel, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **548**, 117 (1987).
- [12] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York (1982).
- [13] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York (1986).
- [14] M. G. B. Drew, G. W. A. Fowles, D. A. Rice und N. Rolfe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 231.
- [15] K. Stahl, F. Weller, K. Dehnicke und P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **534**, 93 (1986).
- [16] D. E. Sands und A. Zalkin, *Acta Crystallogr.* **12**, 723 (1959).
- [17] C. Ergezinger, A. El-Kholi, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [18] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Program for Automatic Solution of Crystal Structures, Göttingen (1986).
- [20] E. Keller, *SCHAKAL-86*, A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [21] K. Dehnicke, U. Weiher und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1484 (1977).
- [22] H. Holtschmidt, E. Degner, H.-G. Schmelzer, H. Tarnow und W. Zecher, *Angew. Chem.* **80**, 942 (1968); *DBP 1222917* (1963), Bayer AG, Erf.: W. Zecher und H. Holtschmidt; *C. A.* **63**, 8327 (1965). *DOS 1926659* (1969), Bayer AG, Erf.: K. Findeisen, H. Holtschmidt, R. Braden und H. Schwarz; *C. A.* **74**, 41887 (1971).
- [23] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).