

Anellierte Diamine als nützliche Dikationen am Beispiel der Darstellung von Halocupratsalzen

Anellated Diamines as valuable Dications using the Example of Halocuprate Salts

Christopher Golz, Prisca Eckert und Carsten Strohmann

Anorganische Chemie, Technische Universität Dortmund, Otto-Hahn-Straße 6, 44227 Dortmund, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. Carsten Strohmann. Fax: 49 231 755 3797.

E-mail: carsten.strohmann@tu-dortmund.de

Z. Naturforsch. 2014, 69b, 1395 – 1401 / DOI: 10.5560/ZNB.2014-4174

Received August 4, 2014

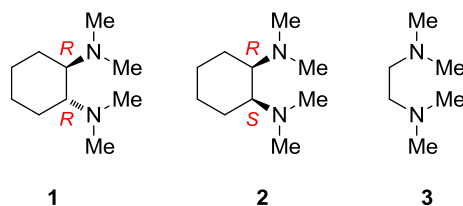
Professor Hubert Schmidbaur zum 80. Geburtstag gewidmet

Diamines such as (*R,R*)-TMCDA (**1**) form anellated dications with dihalomethanes, which were obtained in the presence of copper(I)halides as salts containing halocuprate anions. Using the chiral diamine (*R,R*)-TMCDA (**1**) and its *meso*-form *cis*-TMCDA (**2**) trichloro- and tribromocuprates with trigonal-planar geometry, and with TMEDA (**3**) a continuous chain of copper(I)iodid were formed. The crystal structures were discussed and compared in terms of the influence of the dication on the structural behavior of the corresponding anion. Overall we revealed an easy access to chiral or achiral dications which are based on the readily available (*R,R*)-TMCDA (**1**) and its isomer *cis*-TMCDA (**2**).

Key words: Amines, Ammonium Salts, Crystal Structures, Cuprates, Chirality

Einleitung

Vor kurzem berichteten wir von der Synthese anellierter cyclischer Dikationen aus (*R,R*)-TMCDA (**1**) und dessen Derivaten durch zweifache nukleophile Substitution an dihalogenierten Methanen, wobei das Interesse auf der Konfiguration stereogener Stickstoffzentren lag [1]. (*R,R*)-TMCDA (**1**) ist ein in der Organometallchemie häufig verwendeter chiraler Ligand, wobei bisher besonders die Koordinationsfähigkeit der Amine an Metallionen relevant war [2–5]. Die hier vorgestellte Anellierung zeigt den völlig neuen Anwendungsbereich des chiralen Diamins als chirales Dikation auf. Derartige ringschließende Reaktionen von 1,2-Diaminen mit Dihalomethanen wurden erstmals von Khan, Peppe und Tuck 1984 zwischen TMEDA (**3**) und Dichlor- und Diiodmethan beobachtet. Folgearbeiten mit anderen Diaminen fanden jedoch seitdem nicht statt [6]. Die dadurch leicht zugänglichen Ammoniumdikationen lassen sich praktisch modular aufbauen und stellen hochinteressante Gegenionen dar. Aufgrund der Verfügbarkeit verschiedenster enantiomerenreiner chiraler

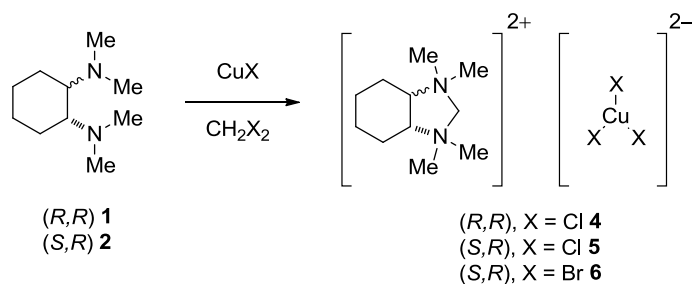


Schema 1 (Farbe online). Strukturformeln von (*R,R*)-TMCDA (**1**), *cis*-(TMCDA) (**2**) und TMEDA (**3**).

und achiraler Diamine erweitert sich die Palette der synthetisch nutzbaren Ammoniumkationen immens. In diesem Beitrag soll demonstriert werden, wie mit (*R,R*)-TMCDA (**1**) und dessen *meso*-Form, *cis*-TMCDA (**2**), sowie mit TMEDA (**3**), Halocuprate isoliert und kristallographisch charakterisiert werden konnten (Schema 1).

Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von Diaminliganden wie (*R,R*)-TMCDA (**1**) mit Kupfer(I)salzen in Lösungsmittelmischungen, welche Dihalomethan enthalten, führen



Schema 2. Synthese der Cuprate **4**, **5** und **6** aus (R,R) -TMCD (1) und *cis*-TMCD (2).

anders als erwartet nicht zu den entsprechenden Kupferkomplexen [7], sondern zur Bildung von Kristallen des Salzes **4** bestehend aus einem komplexen Anion und dem anellierten Diaminliganden. Die daraus erhaltenen Molekülstrukturen im Kristall sollen hier vorgestellt werden.

Mit (R,R) -TMCD (1) und *cis*-TMCD (2) wurden bei Umsetzung mit Kupfer(I)chlorid in Dichlormethan die Cuprate **4** und **5** erhalten, welche als farblose Kristalle isoliert werden konnten (Schema 2). Diese wiesen eine äußerst hohe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit auf, und bereits Spuren von Feuchtigkeit führten zu einer inten-

siven blauen Färbung. Die homologe Bromverbindung **6** bildete hingegen deutlich stabilere Kristalle aus Dibrommethan und Acetonitril. Die Cuprate **4** bis **6** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ bzw. $P2_1$ im Fall der aus (R,R) -TMCD (1) erhaltenen Verbindung **4**. Die asymmetrische Einheit von **4** enthält zwei chemisch identische Moleküle, welche sich nicht signifikant in ihren Bindungslängen unterscheiden (Abb. 1). Tabelle 1 enthält die wichtigsten Kristallstrukturdaten, Tabelle 2 prominente Bindungslängen und -winkel in den Molekülstrukturen von **4**, **5** und **6**.

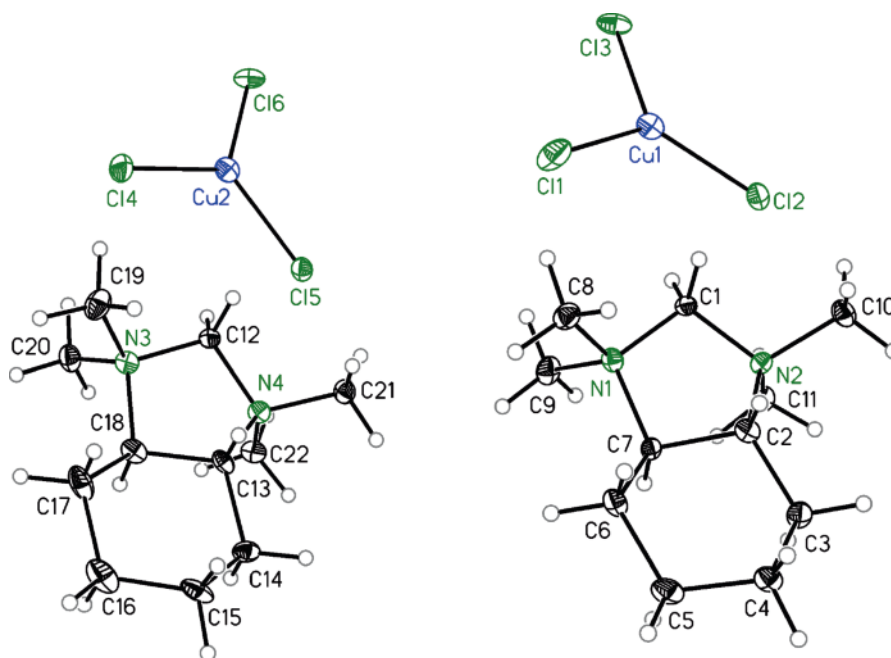


Abbildung 1 (Farbe online). Asymmetrische Einheit von **4**. Ellipsoide beschreiben 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Für ausgewählte Bindungslängen und -winkel siehe Tabelle 2.

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für **4** bis **7**.

	(<i>R,R</i>)-CTMI-CuCl ₃ (4)	<i>cis</i> -CTMI-CuCl ₃ (5)	<i>cis</i> -CTMI-CuBr ₃ (6)	TMI-CuI ₂ (7)
Summenformel	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ Cl ₃ Cu	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ Cl ₃ Cu	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ Br ₃ Cu	C ₇ H ₁₈ N ₂ Cu ₂ I ₄
<i>M_r</i>	354.21	354.21	487.59	711.13
Kristallgröße [mm ³]	0.30 × 0.20 × 0.15	0.30 × 0.20 × 0.10	0.30 × 0.20 × 0.10	0.20 × 0.10 × 0.10
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> [Å]	7.690(1)	10.274(1)	10.756(1)	16.003(1)
<i>b</i> [Å]	15.103(1)	11.016(1)	11.474(1)	7.040(1)
<i>c</i> [Å]	13.379(1)	13.411(1)	13.402(1)	14.810(1)
β [°]	90.39(1)	92.69(1)	93.160(7)	90
<i>V</i> [Å ³]	1553.9(2)	1516.2(1)	1651.4(2)	1668.39(13)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>D</i> _{ber.} [g cm ⁻³]	1.51	1.55	1.96	3.05
μ(MoK _α) [mm ⁻¹]	1.9	2.0	8.6	9.9
<i>F</i> (000) [<i>e</i>]	736	736	952	1376
<i>hkl</i> -Bereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ +9 -18 ≤ <i>k</i> ≤ +18 -16 ≤ <i>l</i> ≤ +16	-12 ≤ <i>h</i> ≤ +13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ +14 -15 ≤ <i>l</i> ≤ +16	-13 ≤ <i>h</i> ≤ +13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ +14 -17 ≤ <i>l</i> ≤ +17	-19 ≤ <i>h</i> ≤ +19 -8 ≤ <i>k</i> ≤ +8 -18 ≤ <i>l</i> ≤ +18
ϑ-Bereich [°]	2.64–26.00	2.39–26.99	2.338–27.00	2.55–25.98
Gemessene Reflexe	20764	9778	22308	26535
Unabh. Reflexe / <i>R</i> _{int}	6111 / 0.0675	3258 / 0.0322	3592 / 0.0346	1642 / 0.0795
Verfeinerte Param.	315	158	158	71
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)]	0.0481 / 0.0898	0.0273 / 0.0427	0.0572 / 0.1067	0.0321 / 0.0871
<i>R</i> (<i>F</i>) / <i>wR</i> (<i>F</i> ²) (alle Refl.)	0.0687 / 0.0983	0.0462 / 0.0438	0.0778 / 0.1126	0.0373 / 0.0916
χ(Flack)	0.007(11)	–	–	–
GoF (<i>F</i> ²) ^a	1.005	1.027	1.239	1.093
Δρ _{fin} (max/min) [<i>e</i> Å ⁻³]	0.63 / -0.40	0.45 / -0.35	2.57 / -1.27	1.53 / -1.59

Das Tetramethylcyclohexanimidazolidinium-Dikation (CTMI) beider Isomere weist in allen drei Strukturen keine signifikanten Bindungslängenunterschiede auf. Es findet sich für den Fünfring stets die typische Briefumschlags-Konformation, wobei der Knick für beide Isomere stets entlang der Verbindungslinie C7–N2 vorliegt. Im (*R,R*)-CTMI von **4** beträgt der Knickwinkel 41.7° (Schnittwinkel der Normalen auf N2–C2–C7 und C2–C1–N1–C7), im *cis*-Isomer von **5** (Abb. 2) und **6** (Abb. 3) findet sich ein identischer Winkel von 38.3°. Überraschenderweise sind die C–N-Bindungen in der Methylenbrücke (C1–N1 bzw. C1–N2) mit 1.493(3) Å bis 1.509(2) Å geringfügig kürzer als die C–N-Bindungen zum Cyclohexangerüst (N1–C2 bzw. N2–C7) mit Bindungslängen von 1.528(2) bis 1.545(2) Å, obwohl diese die beiden kationischen Zentren N1 und N2 verbinden. Die elektrostatische Abstoßung zeigt sich hingegen in den Innenwinkeln des Fünfrings, wobei an der Methylenbrücke (N1–C1–N2) stets der größte Winkel mit rund 107° auftritt und zum Cyclohexangerüst (N1–C7–C2 bzw. N2–C2–C7) kleiner wird.

Besonders auffällig ist das in **4**, **5** und **6** erhaltene komplexe Dianion. Es liegt in allen drei Fällen

ein Trihalocuprat vor, welches eine annähernd trigonal planare Struktur aufweist. Bei genauerer Betrachtung zeigen sich zwei längere [2.265(1) und 2.258(1) Å in **5** bzw. 2.375(1) und 2.384(1) Å in **6**] und ein kürzerer Cu–X-Abstand [2.219(1) in **5** bzw. 2.349(1) Å in **6**] in **5** und **6**, während in **4** umgekehrt zwei kurze [2.228(1) und 2.230(1) Å] und ein langer Cu–Cl-Abstand [2.271(1) Å] zu finden sind. Die Abweichung aus der gemeinsamen Ebene (Tabelle 3) sowie die Summe der X–Cu–X-Winkel (359.7(9)° in **4**, 359.1(2)° in **5**, 358.7(5)° in **6**) deuten allerdings nur eine sehr schwache Pyramidalisierung an. Vergleichbare Molekülstrukturen finden sich in den umfangreichen Arbeiten von Andersson und Jagner zu Halocupraten [8, 9]. Die darin beschriebenen Trihalocuprat-Dianionen zeigen im Fall des Trichlorocuprates [9] eine ähnlich gestörte *D*_{3h}-Symmetrie, während das Tribromocuprat [8] perfekt *D*_{3h}-symmetrisch ist. In jüngeren Arbeiten von Qin *et al.* finden sich Trichlorocuprate, in denen perfekte *D*_{3h}-Symmetrie vorliegt [10].

Mit TMEDA (**3**) wurden in Anwesenheit von Kupfer(I)iodid keine diskreten Dianionen wie in **4**, **5** und **6** erhalten, sondern ein polymeres Kupferiodid

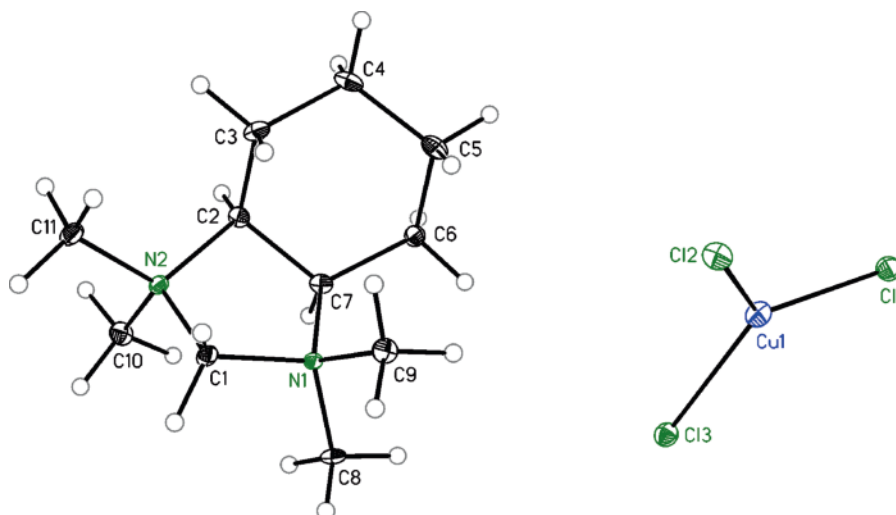


Abbildung 2 (Farbe online). Asymmetrische Einheit von **5**. Ellipsoide beschreiben 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Für ausgewählte Bindungslängen und -winkel siehe Tabelle 2.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **4**, **5** und **6** mit Standardabweichungen in Klammern. Halogen X = Cl in **4**, **5** bzw. Br in **6**.

	4	5	6
Abstände			
Cu1–X1	2.228(2)	2.219(1)	2.375(1)
Cu1–X2	2.230(2)	2.265(1)	2.349(1)
Cu1–X3	2.271(2)	2.258(1)	2.384(1)
N1–C1	1.512(8)	1.509(2)	1.520(9)
N1–C7	1.535(9)	1.545(2)	1.547(9)
N1–C8	1.516(9)	1.504(2)	1.507(9)
N1–C9	1.529(9)	1.504(2)	1.517(9)
N2–C1	1.502(9)	1.493(3)	1.492(9)
N2–C2	1.528(8)	1.528(2)	1.546(9)
N2–C10	1.515(8)	1.505(2)	1.510(9)
N2–C11	1.507(8)	1.504(2)	1.501(9)
C2–C7	1.511(10)	1.519(3)	1.517(10)
Winkel			
X1–Cu1–X2	126.7(1)	122.2(2)	121.4(1)
X2–Cu1–X3	122.6(1)	123.5(2)	121.8(1)
X1–Cu1–X3	110.5(1)	113.4(2)	115.6(1)
C1–N1–C7	105.5(5)	105.6(2)	105.9(5)
C8–N1–C9	107.7(6)	106.7(2)	106.3(5)
C1–N1–C7	105.5(5)	105.6(2)	105.9(5)
C1–N2–C2	101.5(5)	104.6(2)	104.9(6)
C10–N2–C11	108.5(5)	107.4(2)	108.0(6)
N1–C1–N2	107.3(5)	106.9(2)	106.6(6)
N2–C2–C7	103.1(5)	101.8(2)	101.7(6)
N1–C7–C2	103.8(5)	104.9(2)	104.9(6)

neben dem 1,1,3,3-Tetramethylimidazolidinium-Dikation (TMI) (Schema 3). Die Verbindung **7** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbcn* als luftstabile, klare

Tabelle 3. Abweichung [Å] aus der gemeinsamen Ebene in den Cuprat-Anionen von **4**, **5** und **6**. Halogen X = Cl in **4**, **5** bzw. Br in **6**.

	4	5	6
Abstände			
Cu1	0.056(1)	0.094(1)	0.116(1)
X1	–0.018	–0.034	–0.038
X2	–0.021	–0.030	–0.041
X3	–0.017	–0.030	–0.038

Nadeln (Tabellen 1 und 4). Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül TMI und eine CuI₂-Einheit des polymeren Kupferiodids (Abb. 4). Das TMI-Dikation selbst liegt in einer verzerrten Briefumschlag-Konformation vor, wobei der Knick entlang C2–N2#3 verläuft. Die Bindungslängen weichen nicht signifikant von denen in CTMI ab. Die Innenwinkel des Fünfrings sind an der Methylenbrücke am größten [N–C3–N#3 107.5(6)°] und werden zu der Ethylenbrücke hin kleiner. Sie zeigen also denselben Trend wie in CTMI.

Das Kupfer(I)iodid liegt als Kette vor, welche parallel zur *b*-Achse verläuft und sich aus [CuI]₂-Rauten zusammensetzt, welche jeweils senkrecht aufeinander über das verzerrt tetraedrische Kupferzentrum verbrückt sind. Dieser Strukturtyp ist in der Literatur vergleichsweise häufig beschrieben, zeigt aber in Abhängigkeit von dem vorliegenden Kation deutliche Unterschiede in den Bindungslängen.

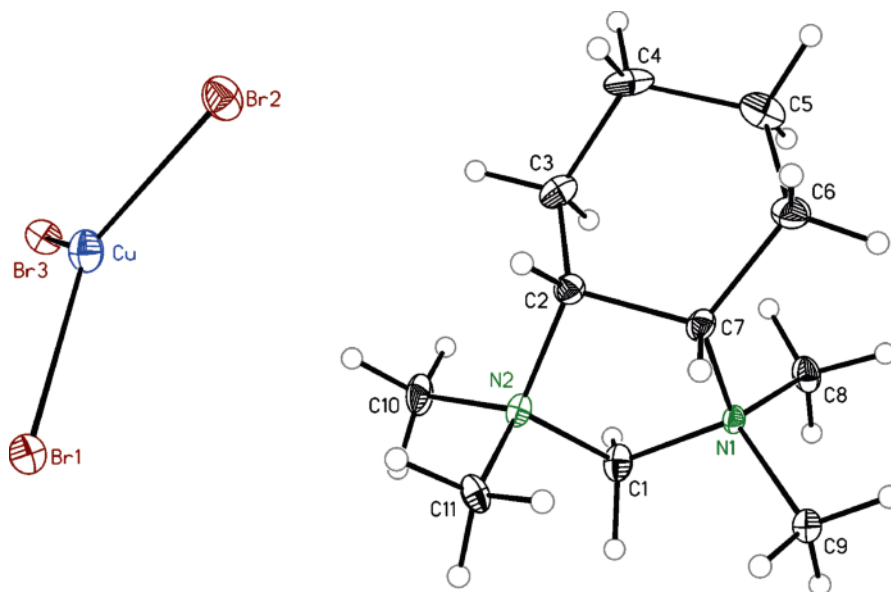
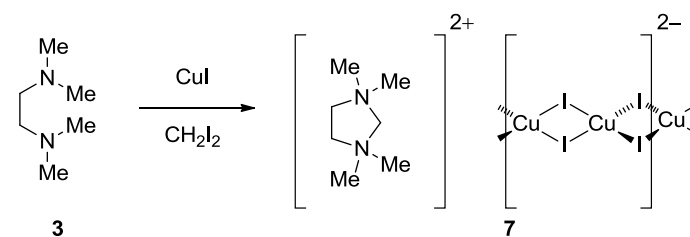


Abbildung 3 (Farbe online). Asymmetrische Einheit von **6**. Ellipsoide beschreiben 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Für ausgewählte Bindungslängen und -winkel siehe Tabelle 2.



Schema 3. Synthese des Cuprats **7** aus TMEDA (**3**).

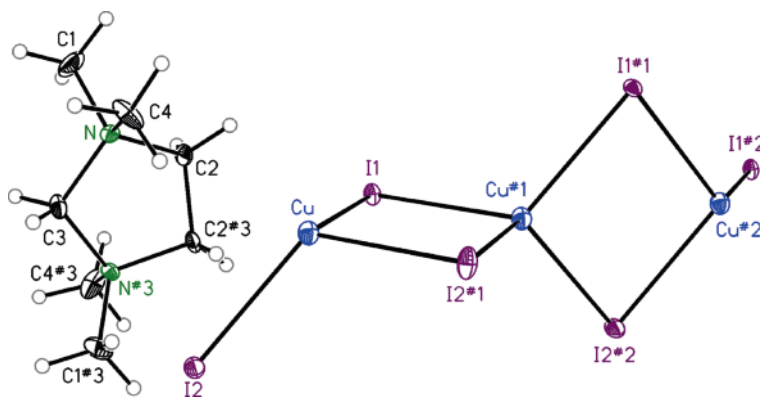


Abbildung 4 (Farbe online). Asymmetrische Einheit von **7**. Ellipsoide beschreiben 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieäquivalente Atome wurden erzeugt durch folgende Symmetrieoperationen: #1 $-x + 3/2, y - 1/2, z$; #2 $-x + 3/2, y + 1/2, z$; #3 $-x + 1, y, -z + 1/2$. Für ausgewählte Bindungslängen und -winkel siehe Tabelle 4.

In **7** liegen innerhalb einer [CuI]₂-Raute Paare längerer [Cu#1–I1#1 2.678(1) und Cu#1–I1 2.662(1) Å] und kürzerer [Cu#1–I2#1 2.642(1) und Cu#1–I2#2 2.644(1) Å] Bindungen vor. Der Kupfer-Kupfer-Abstand beträgt dabei rund 3.52 Å und zeigt keine Alternierung. Besonders zahlreiche Beispiele vergleichbarer Iodocuprate finden sich in den Arbeiten von Hartl *et al.*, wobei das Augenmerk auf dem Einfluss der Kationengröße auf die ausgebildete Struktur lag [11–13]. In isostrukturellen Kupferiodidketten mit *N*-Methylpyridinium-Gegenionen finden sich alternierende Cu–Cu-Abstände von 3.404 und 3.143 Å mit dem Dimethyl(3-dimethylamino-2-aza-2-propenyliden)-ammonium-Kation hingegen nicht alternierende (3.361 Å). Hierbei zeigt sich eindrucksvoll, welchen Einfluss das Kation auf die Struktur des Anions und damit verbunden die elektronischen bzw. makroskopischen Eigenschaften der Gesamtverbindung ausübt. Daher ist der Zugriff auf eine große Bandbreite leicht verfügbarer Kationen, mit welchen verschiedene Parameter variiert werden können, essentiell. Mit den hier vorgestellten, von TMCDA abgeleiteten Dikationen lassen sich die Pa-

rameter Größe und Flexibilität der Gruppen oder auch die Symmetrie gezielt einstellen.

Experimenteller Teil

Dichlormethan wurde nach Standardverfahren getrocknet; Acetonitril (reinst), Dibrommethan und Diiodmethan wurden ohne weitere Reinigungs- bzw. Trocknungsschritte eingesetzt. TMEDA, Kupfer(I)chlorid, Kupfer(I)bromid und Kupfer(I)iodid waren Produkte der Firma ABCR GmbH & Co. KG. und Acros Organics. (*R,R*)-TMCDA und *cis*-TMCDA wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert [14–16]. Sämtliche Ansätze wurden unter Schutzgas (Argon) unter Verwendung der Standard Schlenk-Technik durchgeführt.

(3*aR,7aS*)-1,1,3,3-Tetramethylcyclohexanimidazolidinium-trichlorocuprat(I) (**4**)

Zu 25.6 mg (0.259 mmol, 1 eq.) Kupfer(I)chlorid in 2 mL Dichlormethan wurden 44.0 mg (0.259 mmol, 1 eq.) (*R,R*)-TMCDA (**1**) gegeben. Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur 3 Tage gelagert, bis aus bläulicher Lösung farblose Kristalle von **4** (43 %, 39.5 mg, 0.111 mmol) erhalten wurden.

meso-1,1,3,3-Tetramethylcyclohexanimidazolidinium-trichlorocuprat(I) (**5**)

Zu 37.0 mg (0.374 mmol, 1 eq.) Kupfer(I)chlorid in 2 mL Dichlormethan wurden 63.7 mg (0.374 mmol, 1 eq.) *cis*-TMCDA (**2**) gegeben. Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur 5 Tage gelagert, bis aus grünlicher Lösung farblose Kristalle von **5** (27 %, 35.8 mg, 0.101 mmol) erhalten wurden.

meso-1,1,3,3-Tetramethylcyclohexanimidazolidinium-tribromocuprat(I) (**6**)

Zu 56.0 mg (0.390 mmol, 1 eq.) Kupfer(I)bromid in 1 mL Dibrommethan und 5 mL Acetonitril wurden 66.3 mg (0.390 mmol, 1 eq.) *cis*-TMCDA (**2**) gegeben. Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur 5 Tage gelagert, bis aus farbloser Lösung farblose Kristalle von **6** (62 %, 113.1 mg, 0.232 mmol) erhalten wurden.

1,1,3,3-Tetramethylimidazolidinium-iodocuprat(I) (**7**)

Zu 55.0 mg (0.289 mmol, 1 eq.) Kupfer(I)iodid in 1 mL Diiodmethan und 5 mL Acetonitril wurden 33.6 mg (0.289 mmol, 1 eq.) TMEDA (**3**) gegeben. Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur 5 Tage gelagert, bis aus gelblicher Lösung farblose Kristalle von **7** (31 %, 92.5 mg, 0.121 mmol) erhalten wurden.

Tabelle 4. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **7** mit Standardabweichungen in Klammern. Symmetrieäquivalente Atome wurden erzeugt durch folgende Symmetrioperationen: #1 $-x+3/2, y-1/2, z$; #2 $-x+3/2, y+1/2, z$; #3 $-x+1, y, -z+1/2$.

Abstände	
Cu#1–I1#1	2.678(1)
Cu#1–I2#1	2.642(1)
Cu#1–I2#2	2.644(1)
Cu#1–I1	2.662(1)
N–C1	1.488(7)
N–C2	1.507(7)
N–C3	1.502(6)
N–C4	1.489(8)
C2–C2#3	1.516(11)
Winkel	
I1–Cu–I2#1	96.8(1)
Cu–I1–Cu#1	82.4(1)
Cu–I2#1–Cu#1	83.4(1)
I1#1–Cu#1–I2#2	97.2(1)
C1–N–C2	110.4(5)
C1–N–C3	111.2(5)
C1–N–C4	109.3(5)
C2–N–C3	104.8(4)
C2–N–C4	110.7(5)
C3–N–C4	110.3(4)
N–C2–C2#3	102.8(3)
N–C3–N#3	107.5(6)

Kristallstrukturanalysen

Die kristallographischen CIF files (*vide infra*) enthalten ausführliche Angaben zu den Kristallstrukturanalysen. Die wichtigsten Kristallstrukturdaten und Angaben zu den Datensammlungen und Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Tabelle 2 (Molekülstrukturen von 4, 5, 6) und 4 (Molekülstruktur von 7) enthalten wichtige Bindungslängen und -winkel.

CCDC 1017463 (4), 1017462 (5), 1017461 (6) und 1017464 (7) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Wir danken der DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) und dem FCI (Fonds der Chemischen Industrie) für die finanzielle Unterstützung.

-
- [1] P. K. Eckert, C. Golz, P. Degen, C. Werner, H. Rehage, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3268–3272.
- [2] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11719–11725.
- [3] C. Strohmann, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8281–8283.
- [4] C. Strohmann, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8952–8953.
- [5] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334.
- [6] M. A. Khan C. Peppe, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1662–1665.
- [7] P. K. Eckert, I. dos Santos Vieira, V. H. Gessner, J. Börner, C. Strohmann, S. Herres-Pawlis, *Polyhedron* **2013**, *49*, 151–157.
- [8] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.* **1987**, *41*, 230–236.
- [9] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *42*, 691–697.
- [10] L. Qin, Z. Pan, L. Qian, Y. Li, Z. Guo, H. Zheng, *Cryst-EngComm* **2013**, *15*, 5016–5019.
- [11] H. Hartl, I. Brüdgam, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 57–61.
- [12] H. Hartl, I. Brüdgam, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 1032–1039.
- [13] D. Adam, B. Herrschaft, H. Hartl, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 738–746.
- [14] P. K. Eckert, V. Schill, C. Strohmann, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *376*, 634–637.
- [15] J. F. Larrow, E. Jacobsen, *J. Org. Synth.* **1998**, *75*, 1–6.
- [16] S. Y. M. Chooi, M. K. Tan, P.-H. Leung, K. F. Mok, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3096–3103.