Achtfachkoordination von Cadmium(II) und sekundäre Metall–Ligand-Bindungen in $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)]$ und $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2](\text{BF}_4)_2$

Eight-Coordination of Cadmium(II) and Secondary Metal–Ligand Bonds in $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)]$ and $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2](\text{BF}_4)_2$

Henry Strasdeit* und Siegfried Pohl

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

Z. Naturforsch. **43b**, 1579–1588 (1988); eingegangen am 19. Juli 1988

Cadmium Complexes, Eight-Coordination, Tetradentate Ligand, X-Ray, ^{13}C NMR Spectra, ^{113}Cd NMR Spectra

$[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)]$ (**1**), $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2](\text{BF}_4)_2$ (**2**), and $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3**) are obtained from methanolic solutions by reaction of 2,5,8,10,13,16-Hexaazapentacyclo[8.6.1.1^{2,5}.0^{9,18}.0^{13,17}]octadecane ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6$) with $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$, and $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectively. **1** crystallizes in the monoclinic space group $\text{C}2/c$ with $a = 10.346(1)$, $b = 18.162(1)$, $c = 10.462(1)$ Å, $\beta = 112.95(1)^\circ$, and $Z = 4$. **2** is monoclinic, space group $\text{P}2_1/n$, $a = 16.958(1)$, $b = 10.653(1)$, $c = 18.747(1)$ Å, $\beta = 112.66(1)^\circ$, and $Z = 4$. The X-ray structures of **1** and **2** were refined to $R(R_w) = 0.028$ (0.029) and 0.060 (0.057), respectively. The compounds contain discrete $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)]$ and $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2]^{2+}$ complexes, respectively. The Cd atoms are eight-coordinated with four primary and four longer, secondary metal–ligand bonds. In both complexes the hexaamine has an axially symmetrical configuration and acts as a tetradentate ligand. The NO_3^- ligands are aniso-bidentate. Mean bond lengths are $(\text{Cd}-\text{N})^{\text{prim}} 2.308(3)$, $(\text{Cd}-\text{N})^{\text{sec}} 2.676(3)$, $(\text{Cd}-\text{O})^{\text{prim}} 2.331(2)$, $(\text{Cd}-\text{O})^{\text{sec}} 2.593(3)$ Å for **1**, and $(\text{Cd}-\text{N})^{\text{prim}} 2.374$ (ligand 1), 2.438 (ligand 2), $(\text{Cd}-\text{N})^{\text{sec}} 2.746$ (ligand 1), 2.702 Å (ligand 2) for **2**. In water the neutral complex **1** dissociates and behaves as an 1:2 electrolyte. ^{13}C and ^{113}Cd NMR data and the conductivity of solutions of **2** or **3** in dimethyl sulfoxide indicate a fast but incomplete exchange of the ligands in $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2]^{2+}$ by solvent molecules.

Das Cd^{2+} -Ion wurde ursprünglich als weich im Sinne der HSAB-Theorie angesehen. Detailliertere Kenntnis seines koordinationschemischen Verhaltens [1] und das von Parr und Pearson entwickelte Konzept der „absoluten Härte“ [2] machen es nötig, diese Zuordnung zu revidieren: Cd^{2+} ist vielmehr ein Grenzfall zwischen den harten und den weichen Kationen. Im Hinblick auf hohe Komplexstabilitäten scheinen daher Stickstoffliganden erfolgversprechend, die typischerweise mäßig hart sind oder zu den Grenzfällen gehören. Bei ihnen wie auch bei gemischten Stickstoff–Schwefel-Liganden ist am ehesten Cadmiumselektivität zu erwarten. Diese kann von praktischer Bedeutung sein, wenn es um die Abtrennung von Cd^{2+} aus Metallionengemischen geht.

Kürzlich wurden von uns das neuartige Hexaamin (Tetraaminal) 2,5,8,10,13,16-Hexaazapentacyclo[8.6.1.1^{2,5}.0^{9,18}.0^{13,17}]octadecan, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6$, und des-

sen Cadmiumhalogenid-Addukte $[\text{CdX}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) beschrieben [3]. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6$ besitzt 4 asymmetrische Kohlenstoffatome. Nichtkoordiniert bildet es im festen Zustand zentrosymmetrische Moleküle, wobei eine der beiden möglichen *meso*-Formen vorliegt. Dagegen wurden in den Cadmiumkomplexen, ebenso wie in den isostrukturellen Mangankomplexen $[\text{MnX}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [4], Liganden mit C_2 -Symmetrie gefunden, die durch Konfigurationswechsel an 2 benachbarten Chiralitätszentren entstanden waren.

Hier berichten wir über die Darstellung sowie über Festkörper- und Lösungseigenschaften der neuen Komplexe $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)]$ und $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2]^{2+}$, die wie die oben erwähnten Cadmium- und Mangankomplexe $\{\text{M}(\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)\}^{2+}$ -Einheiten mit 4 Metall–Stickstoff-Bindungen enthalten. Die zweite Koordinationshemisphäre wird durch 2 zweizählige NO_3^- - bzw. einen weiteren vierzähligen $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6$ -Liganden besetzt. Das Cadmium erhält somit in beiden Fällen die Koordinationszahl 8, die für Koordinationsverbindungen dieses Metalls untypisch ist [5]. Als Besonderheit tre-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Strasdeit.

ten jeweils 4 normale („primäre“) und 4 schwächere („sekundäre“) Metall–Ligand-Bindungen auf.

Experimenteller Teil

Für die Synthesen wurden folgende Chemikalien verwendet: Ethanol (99%), Methanol p.a. ($\geq 99,8\%$, $\leq 0,05\%$ H₂O, Merck), Diethylentriamin ($>97\%$, Fluka), Glyoxalhydrat (trimer, Merck-Schuchardt), Cadmiumnitrat-Tetrahydrat p.a. ($\geq 99\%$, Merck), Cadmiumiodid (99%, Riedel-de Haën), Cadmiumperchlorat-Hexahydrat (99%, Strem) und Silbertetrafluoroborat (Aldrich).

Zur Aufnahme der Infrarotspektren diente ein Spektrophotometer Beckman IR-4220. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden mit Spektrometern der Typen Bruker AM-300 (Lösungsspektren) und Bruker MSL-400 (CP/MAS-Festkörperspektren) aufgenommen. Bei den Lösungen war 1,4-Dioxan (67,6 ppm) der interne Standard. Für die Festkörperspektren wurde die 176,0-ppm-Linie des externen Standards Glycin als Bezugssignal benutzt. ¹¹³Cd-NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Bruker AM-300 gemessen. Externer Standard war 0,10 M Cd(ClO₄)₂ in D₂O (Standard/Probe-Substitution, chemische Verschiebung für den ²H-Lock-Frequenz-Unterschied von D₂O und DMSO-*d*₆ korrigiert). Die Röntgenpulverdaten wurden mit einem Pulverdiffraktometer-System Philips PW 1710 unter Verwendung von CuK α -Strahlung erhalten. Es sind jeweils die *d*-Werte im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$ sowie in Klammern die ungefähren relativen Intensitäten angegeben. Leitfähigkeiten wurden bei 25,0 °C mit einem Konduktometer des Typs LF 535 von WTW gemessen. Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Laboratorium Beller, Göttingen, durch.

Synthesen

C₁₂H₂₂N₆: Zu einer Aufschlämmung von 28 g (0,133 mol) Glyoxalhydrat „(C₂H₂O₂)₃·2H₂O“ in 500 ml Ethanol gibt man unter kräftigem Rühren 43 ml (0,40 mol) Diethylentriamin. Nach ca. 1/2 h hat sich das Glyoxalhydrat aufgelöst. Die Reaktionslösung wird noch 1 h gerührt und dann aufgearbeitet wie in Lit. [3] beschrieben. Die Ausbeute ist mit 6 g (12%) genauso groß wie bei Verwendung einer wäßrigen Glyoxallösung [3].

[Cd(NO₃)₂(C₁₂H₂₂N₆)] (1): In 400 ml Methanol löst man nacheinander 3,08 g (10,0 mmol) Cd(NO₃)₂·4H₂O und 2,50 g (10,0 mmol) C₁₂H₂₂N₆. Nach 1/2 h wird die Lösung filtriert. Das klare Filtrat läßt man bei Raumtemperatur ruhig stehen. Nach 48 h haben sich farblose, nadelförmige Kristalle von **1** abgeschieden, die auf einer Glasfritte isoliert, mit

Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 4,0 g (82%).

C₁₂H₂₂CdN₈O₆ (486,8)

Ber. C 29,61 H 4,56 Cd 23,09 N 23,02,

Gef. C 29,76 H 4,68 Cd 23,07 N 23,02.

IR-Banden (Nujolverreibung; in KBr Zersetzung!): 3230, 1760, 1730, 1091, 1060, 1027, 915, 816 cm⁻¹. Röntgenpulverdaten: 9,08(23), 8,44(24), 7,82(100), 6,60(16), 5,47(54), 5,10(9), 4,96(10), 4,81(26), 4,53(4), 4,47(4), 4,23(14), 4,11(12), 3,91(10), 3,40(13), 3,35(11), 3,30(9), 3,13(13), 3,02(12), 2,89(11), 2,68(8), 2,61(5), 2,56(5), 2,49 Å (10).

[Cd(C₁₂H₂₂N₆)₂](BF₄)₂ (2): Man löst 1,46 g (4,0 mmol) CdI₂ in 150 ml Methanol. Unter Rühren wird eine Lösung von 1,56 g (8,0 mmol) AgBF₄ in 50 ml Methanol hinzugefügt. Es entsteht ein dichter AgI-Niederschlag. Unmittelbar darauf gibt man 2,00 g (8,0 mmol) C₁₂H₂₂N₆ zu, rührt 15 min kräftig und filtriert dann die Reaktionslösung. Der Filterrückstand wird mit 50 ml Methanol extrahiert. Das klare Filtrat läßt man bei Raumtemperatur ruhig stehen. Nach 48 h sind farblose, rautenförmige, überwiegend verwachsene Kristalle von **2** entstanden, die auf einer Glasfritte isoliert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 2,2 g (70%).

C₂₄H₄₄B₂CdF₈N₁₂ (786,7)

Ber. C 36,64 H 5,64 B 2,75 Cd 14,29 F 19,32 N 21,37,

Gef. C 36,82 H 5,70 B 2,61 Cd 14,20 F 19,2 N 21,41.

IR-Banden (KBr-Preßling): 3290, 2875, 1454, 1305, 1169, 1140, 1085, 1049, 906, 865, 798, 523 cm⁻¹. Röntgenpulverdaten: 8,71(100), 7,67(18), 7,17(18), 5,09(20), 4,94(22), 4,33(17), 3,91(10), 3,54(11), 3,33(9), 3,12(9), 2,98(9), 2,88 Å (8).

[Cd(C₁₂H₂₂N₆)₂](ClO₄)₂ (3): In 100 ml Methanol löst man 0,42 g (1,0 mmol) Cd(ClO₄)₂·6H₂O und anschließend 0,50 g (2,0 mmol) C₁₂H₂₂N₆. Man rührt 15 min, filtriert und läßt das klare Filtrat bei Raumtemperatur ruhig stehen. Die Kristallisation von **3** setzt innerhalb weniger Stunden ein. Nach 24 h wird das weiße, feinkristalline Produkt auf einer Glasfritte isoliert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0,55 g (68%).

C₂₄H₄₄CdCl₂N₁₂O₈ (812,0)

Ber. C 35,50 H 5,46 Cd 13,84 Cl 8,73 N 20,70,

Gef. C 35,59 H 5,42 Cd 13,88 Cl 8,64 N 20,70.

IR-Banden (KBr-Preßling): 3270, 2880, 1449, 1301, 1138, 1086, 1044, 902, 861, 796, 624 cm⁻¹. Röntgenpulverdaten: 8,81(100), 7,74(28), 7,26(20), 5,15(35), 4,98(37), 4,68(23), 4,32(27), 3,94(15).

3,51 Å (17). Durch Umkristallisieren aus N,N-Dimethylformamid/Ethanol erhält man rautenförmige Kristalle von **3** mit den Gitterkonstanten $a = 17,057(2)$, $b = 10,782(1)$, $c = 18,693(2)$ Å und $\beta = 112,55(1)^\circ$; $V = 3175,0$ Å³, $\rho_x = 1,699$ g/cm³ (für $Z = 4$), $\rho_{\text{exp}} = 1,70$ g/cm³ (Schwebemethode, CCl₄/1,2-Dibromethan).

Vorsicht! Obwohl bei **3** bisher keine spontane Zersetzung beobachtet wurde, ist die Verbindung als Perchloratsalz eines Metallkomplexes mit organischen Liganden potentiell explosionsgefährlich.

Kristallstrukturanalysen

Die Verbindung **1** erhielten wir zunächst als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Cd(NO₃)₂·4H₂O, C₁₂H₂₂N₆ und NaBPh₄ im Molverhältnis 1:2:2 in Methanol. Von dem Hauptprodukt Cd(BPh₄)₂(C₁₂H₂₂N₆)₂Y₂ [6] konnte **1** durch Flotation in CCl₄ sauber getrennt werden. Aus dem so erhaltenen **1** wurde ein rechteckiger, plättchenförmiger Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt.

Nach Übersichten einer Lösung von **2** (0,20 g) in N,N-Dimethylformamid (3,0 ml) mit Ethanol bildeten sich rautenförmige Kristalle. Sie zeigten fast ausnahmslos eine makroskopische Schichtung, die schon vor dem Umkristallisieren beobachtet worden war. Es wurden von zwei durch Umkristallisieren er-

haltenen Kristallen Datensätze gesammelt, und zwar von einem relativ kleinen Einkristall (I) und von einem größeren Kristall (II), der aus zwei sehr unterschiedlich großen, schichtartig verwachsenen Individuen bestand.

Als Meßgerät wurde ein Vierkreisdiffraktometer des Typs Siemens/STOE AED2 verwendet (MoK α -Strahlung). Einzelheiten zum Routineverfahren der Datensammlung und -reduktion sind in Lit. [3] angegeben. Bei **1** wurde eine empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan) vorgenommen. Die Kristalldaten und Details zur Strukturanalyse von **1** und **2** (Kristall II) sind in Tab. I zusammengestellt. Beide Strukturen wurden unter Verwendung des Programms SHELXS-86 [7] durch direkte Methoden gelöst, die zur Lokalisierung der Cd-Atome führten. Weitere Rechnerprogramme, die eingesetzt wurden, sind SHELX [8], ORTEP [9] und SCHAKAL [10].

Die ursprüngliche Wahl der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c für **1** wurde durch die erfolgreiche Verfeinerung der Struktur bestätigt. Im endgültigen Strukturmodell wurden die Lageparameter und die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren sämtlicher Nichtwasserstoffatome sowie die Lageparameter des Wasserstoffatoms H(N1) verfeinert. Für alle anderen Wasserstoffatome wurden idealisierte Positionen berechnet. Die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome wurden auf $U = 0,06$ (H(N1), CH-Gruppen) bzw. $0,08$ Å² (CH₂-Gruppen) festgehalten.

	1	2
Kristallgröße (mm)	1,06×0,30×0,08	0,38×0,38×0,17
a (Å)	10,346(1)	16,958(1)
b (Å)	18,162(1)	10,653(1)
c (Å)	10,462(1)	18,747(1)
β (°)	112,95(1)	112,66(1)
V (Å ³)	1810,2	3125,3
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /n
Z	4	4
ρ_x (g/cm ³)	1,786	1,672
ρ_{exp} (g/cm ³) ^a	1,79	1,68
μ (MoK α) (cm ⁻¹)	12,2	7,5
Meßbereich (°)	$3 \leq 2\theta \leq 50$	
Meßmethode	ω -2 θ -Scan	
gemess. Oktanten	$+h, +k, \pm l$	
Meßgeschwindigkeit (°/min)	0,6–3,6	
Meßtemperatur (°C)	25	24
Zahl der unabh. Reflexe		
mit $I > 2\sigma(I)$	1421	3711
Zahl der Variablen	126	454
Gewichtsschema	$w^{-1} = \sigma(F_o)^2 + 0,0002 F_o^2$	
$R; R_w^b$	0,028; 0,029	0,060; 0,057

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von [Cd(NO₃)₂(C₁₂H₂₂N₆)] (**1**) und [Cd(C₁₂H₂₂N₆)₂](BF₄)₂ (**2**).

^a Nach der Schwebemethode in CCl₄/1,2-Dibromethan bestimmt;

^b Definitionen in Lit. [3].

Die Struktur von **2** wurde mit den Daten des kleineren Kristalls I gelöst und bis $R(R_w) = 0,060$ (0,052) verfeinert. **2** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, die durch ihre Auslöschungen eindeutig bestimmt ist, zeigt aber Pseudo-C-Zentrierung. Das Cd-Atom liegt nahezu auf der zweizähligen Achse der Raumgruppe $C2/c$, und die Atome des primären Koordinationstetraeders werden dadurch recht gut paarweise (N(11)/N(24), N(14)/N(21)) ineinander überführt. Die übrigen Teile der Struktur folgen nicht dieser Symmetrie. Im Kation ist eine vollständige Symmetrieverknüpfung der beiden Liganden durch eine Drehachse schon deshalb nicht möglich, weil sie ein Enantiomerenpaar bilden.

Die Pseudosymmetrie und die geringe Größe des Kristalls führten dazu, daß viele Reflexe nur knapp oberhalb der Beobachtungsgrenze ($I > 2\sigma(I)$) lagen oder unbeobachtet blieben. Als Folge davon waren die Standardfehler der Abstände und Winkel relativ groß, und das Verhältnis Reflexzahl/Variablenzahl war mit einem Wert von 6,5 ungünstig. Daraufhin wurde das Strukturmodell auf der Grundlage des Datensatzes des größeren Kristalls II verfeinert. Durch Vergleich mit dem Datensatz von I konnten 182 Reflexe identifiziert und eliminiert werden, die eindeutig durch das kleinere Kristallindividuum (s. o.) intensitätsgeschädigt waren.

Die endgültige Verfeinerung führte zu demselben R -Wert wie mit dem Datensatz von I, wobei jedoch die Standardfehler um ca. 30% niedriger waren. Verfeinert wurden die Lageparameter sämtlicher Nichtwasserstoffatome sowie der Wasserstoffatome H(N11), H(N14), H(N21) und H(N24). Für die fehlgeordneten Fluoratome F(n2) bis F(n4) ($n = 1, 2$) wurden die isotropen Temperaturfaktoren, für alle übrigen Nichtwasserstoffatome die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome wurden auf $U = 0,07$ (H(N11), H(N14), H(N21), H(N24)), 0,08 (CH-Gruppen) bzw. 0,10 Å² (CH₂-Gruppen) festgehalten.

Die endgültigen Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren für **1** und **2** sind in Tab. II und III aufgeführt. Tab. IV enthält eine vergleichende Zusammenstellung von Bindungsabständen und -winkeln an den Cd-Atomen in **1** und **2**.*

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53290, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. [Cd(NO₃)₂(C₁₂H₂₂N₆)]: Verfeinerte Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren^a (×100) mit Standardabweichungen.

Atom	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Cd	0,00	0,22414(2)	0,25	4,02(1)
N(1)	−0,0102(3)	0,1617(2)	0,0541(3)	4,42(6)
N(2)	0,2250(3)	0,0643(2)	0,1726(3)	5,15(7)
N(3)	0,1349(2)	0,0964(1)	0,3362(2)	3,88(5)
N(4)	0,1955(3)	0,3330(2)	0,2385(3)	4,95(7)
O(1)	0,2140(3)	0,2863(1)	0,3350(2)	5,34(6)
O(2)	0,0813(3)	0,3323(2)	0,1377(3)	7,48(7)
O(3)	0,2893(3)	0,3758(2)	0,2469(3)	7,01(7)
C(1)	0,1000(3)	0,0564(2)	0,2033(3)	4,04(7)
C(2)	−0,0361(3)	0,0870(2)	0,0960(3)	3,92(6)
C(3)	0,1048(4)	0,1597(2)	0,0018(4)	6,04(9)
C(4)	0,2381(4)	0,1377(2)	0,1190(4)	6,02(9)
C(5)	0,3373(4)	0,0511(2)	0,3106(4)	6,16(10)
C(6)	0,2845(3)	0,0831(2)	0,4176(4)	5,94(9)
H(N1)	−0,089(4)	0,178(2)	−0,013(4)	6,0 ^b

^a Zur Berechnung siehe [11]; ^b fixierter Wert.

Tab. III. [Cd(C₁₂H₂₂N₆)₂](BF₄)₂: Verfeinerte Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren^a (×100) mit Standardabweichungen.

Atom	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
Cd	0,00443(3)	0,36136(5)	0,75436(3)	3,82(1)
N(11)	−0,0642(4)	0,4700(6)	0,8239(3)	4,8(2)
N(12)	−0,0790(4)	0,2766(7)	0,9259(4)	6,3(2)
N(13)	0,0364(4)	0,2392(5)	0,8906(3)	4,6(1)
N(14)	0,1334(4)	0,2522(7)	0,8276(4)	4,9(2)
N(15)	0,2318(4)	0,4354(7)	0,9390(4)	6,7(2)
N(16)	0,0860(4)	0,4774(5)	0,8956(3)	4,4(1)
N(21)	−0,1222(5)	0,2430(7)	0,6741(5)	7,0(2)
N(22)	−0,0520(6)	0,1232(13)	0,5732(7)	13,5(4)
N(23)	0,0163(5)	0,3129(10)	0,6183(5)	9,4(3)
N(24)	0,0698(5)	0,4920(9)	0,6858(4)	6,9(2)
N(25)	−0,0757(7)	0,6343(9)	0,5909(6)	9,6(3)
N(26)	−0,1172(4)	0,4392(7)	0,6183(4)	5,5(2)
C(11)	0,0033(5)	0,3271(7)	0,9333(4)	4,7(2)
C(12)	0,0043(5)	0,4596(7)	0,9031(4)	4,8(2)
C(13)	−0,1486(5)	0,4360(9)	0,8261(5)	6,8(3)
C(14)	−0,1455(5)	0,2953(9)	0,8486(5)	6,9(2)
C(15)	−0,0572(6)	0,1409(8)	0,9401(6)	7,6(3)
C(16)	0,0098(6)	0,1141(8)	0,9057(6)	7,0(3)
C(17)	0,1517(5)	0,3850(7)	0,9391(4)	5,3(2)
C(18)	0,1264(5)	0,2561(7)	0,9036(4)	4,9(2)
C(19)	0,2222(5)	0,2859(9)	0,8374(5)	6,3(2)
C(110)	0,2390(5)	0,4203(10)	0,8646(5)	7,1(3)
C(111)	0,2223(6)	0,5699(9)	0,9539(5)	8,0(3)
C(112)	0,1266(6)	0,6027(8)	0,9144(6)	6,9(3)
C(21)	−0,0663(6)	0,2577(10)	0,5721(5)	7,7(3)
C(22)	−0,1346(5)	0,3061(8)	0,6010(4)	5,5(2)
C(23)	−0,1247(9)	0,1082(9)	0,6646(7)	10,1(4)
C(24)	−0,0478(8)	0,0706(12)	0,6521(9)	13,0(5)
C(25)	0,0342(9)	0,1267(18)	0,5678(10)	17,9(8)
C(26)	0,0800(7)	0,2298(14)	0,6078(8)	13,9(5)
C(27)	−0,0696(6)	0,5038(9)	0,5790(5)	6,8(3)

Tab. III. Fortsetzung

Atom	x	y	z	U _{eq} (Å ²)
C(28)	0,0202(6)	0,4492(10)	0,6089(5)	6,8(3)
C(29)	0,0718(8)	0,6283(10)	0,6866(6)	9,3(3)
C(210)	−0,0169(8)	0,6736(9)	0,6690(7)	9,9(4)
C(211)	−0,1666(8)	0,6430(12)	0,5770(8)	12,5(4)
C(212)	−0,1925(7)	0,5209(9)	0,6065(6)	8,6(3)
H(N11)	−0,063(5)	0,556(8)	0,811(5)	7,0 ^b
H(N14)	0,122(5)	0,161(8)	0,816(5)	7,0 ^b
H(N21)	−0,161(6)	0,281(9)	0,680(5)	7,0 ^b
H(N24)	0,126(5)	0,462(8)	0,698(5)	7,0 ^b
B(1)	0,1381(7)	0,2044(11)	0,1679(7)	6,9(3)
B(2)	0,2940(8)	0,4294(12)	0,6677(9)	8,1(4)
F(11)	0,0601(4)	0,2458(8)	0,1346(5)	15,3(3)
F(12A) ^c	0,181(1)	0,293(2)	0,228(1)	7,5(5)
F(12B) ^c	0,144(2)	0,263(2)	0,240(1)	11,0(7)
F(12C) ^c	0,142(2)	0,122(4)	0,222(2)	16,1(14)
F(13A) ^c	0,148(1)	0,083(2)	0,196(1)	4,9(4)
F(13B) ^c	0,161(1)	0,082(2)	0,174(1)	9,1(8)
F(13C) ^c	0,148(2)	0,163(3)	0,097(2)	14,9(11)
F(14A) ^c	0,168(2)	0,233(3)	0,109(2)	10,9(8)
F(14B) ^c	0,206(2)	0,244(2)	0,154(2)	11,5(8)
F(14C) ^c	0,208(1)	0,285(2)	0,200(2)	9,9(6)
F(21)	0,2821(5)	0,3080(6)	0,6703(5)	14,0(3)
F(22A) ^c	0,345(2)	0,492(2)	0,734(1)	11,0(7)
F(22B) ^c	0,284(2)	0,508(2)	0,728(1)	10,8(7)
F(22C) ^c	0,241(2)	0,481(2)	0,694(2)	9,1(6)
F(23A) ^c	0,211(1)	0,480(2)	0,642(2)	10,8(7)
F(23B) ^c	0,228(2)	0,498(2)	0,600(2)	11,2(7)
F(23C) ^c	0,276(3)	0,480(3)	0,589(2)	13,7(10)
F(24A) ^c	0,326(2)	0,450(2)	0,614(2)	12,1(8)
F(24B) ^c	0,366(2)	0,470(2)	0,667(2)	9,1(6)
F(24C) ^c	0,377(1)	0,460(2)	0,711(1)	8,2(5)

^a Zur Berechnung siehe [11]; ^b fixierter Wert; ^c Besetzungsfaktor auf 1/3 festgehalten; als U_{eq} ist hier der verfeinerte isotrope Temperaturfaktor angegeben.

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionen

Durch die Kondensation von festem Glyoxalhydrat „(C₂H₂O₂)₃·2H₂O“ mit Diethylenetriamin in Ethanol erhält man das Hexaamin C₇-C₁₂H₂₂N₆, das wir bereits früher unter Verwendung einer wäßrigen Glyoxallösung darstellten und näher charakterisierten [3]:

In methanolischen Lösungen der Cadmiumsalze Cd(NO₃)₂·4H₂O, Cd(BF₄)₂ (aus CdI₂ + 2AgBF₄) und Cd(ClO₄)₂·6H₂O löst sich C₇-C₁₂H₂₂N₆, ohne

daß zunächst wesentliche Mengen Niederschlag entstehen. Erst in dem Maße, in dem sich die zentrosymmetrische C₇-Form in die axialsymmetrische, stärker koordinationsfähige C₇-Form umwandelt (siehe [3]), fallen die kristallinen Cadmiumverbindungen **1–3** aus:

Bei der Umsetzung von CdI(BF₄) (aus CdI₂ + AgBF₄) mit C₁₂H₂₂N₆ in Methanol wurde trotz des Iodid-Unterschusses nur das bereits bekannte [CdI₂(C₁₂H₂₂N₆)·2MeOH [3] erhalten. Das hypothetische iodoüberbrückte Dimer [(C₁₂H₂₂N₆)Cd(μ-I)₂Cd(C₁₂H₂₂N₆)]²⁺ konnte nicht beobachtet werden.

Kristallstrukturen

Kristalle von **1** bestehen aus [Cd(NO₃)₂(C₂-C₁₂H₂₂N₆)]-Neutralkomplexen (Abb. 1), die durch N–H···O-Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind. Der organische Ligand besetzt eine Koordinationshemisphäre des Cadmiums derart, daß zwei normale (2,308(3) Å) und zwei schwächere, sekundäre Cd–N-Bindungen (2,676(3) Å) resultieren. Die Koordination wird durch zwei Nitratoliganden vervollständigt, die aniso-zweizählig mit Cd–O-Abständen von 2,331(2) und 2,593(3) Å gebunden sind, also ebenfalls primäre und sekundäre Bindungen zum Cadmium haben. Für das Metall ergibt sich hieraus eine „doppelt-tetraedrische“ Achtfachkoordination, be-

stehend aus einem entlang der kristallographischen zweizähligen Achse gestauchten (N₂O₂)^{prim}-Tetraeder (N(1), N(1'), O(1), O(1')) und einem entlang

dieser Achse gedehnten $(\text{N}_2\text{O}_2)^{\text{sek}}$ -Tetraeder (N(3), N(3'), O(2), O(2')). Zwei konzentrische Tetraeder – eines gestaucht, das andere gedehnt – sind charakteristisch für ein Dodekaeder. In **1** treten jedoch Verzerrungen auf. So sind die Abstandsverhältnisse Cd–N(3)/Cd–N(1) und Cd–O(2)/Cd–O(1) mit 1,16 und 1,11 deutlich größer als im „günstigsten“ Dodekaeder (1,03), in dem außerdem die Winkel zwischen den Metall-Ligand-Bindungen und der Hauptsymmetrieachse $35,2^\circ$ (θ_A) und $73,5^\circ$ (θ_B) betragen [12], während man in **1** $\theta_A = 29,9$ und $40,7^\circ$ und $\theta_B = 60,6$ und $61,0^\circ$ findet.

Es ist bekannt, daß Nitratoliganden häufig hohe Koordinationszahlen begünstigen. Im Falle des Cadmiums sind etwa ein Dutzend Komplexverbindungen mit Achtfachkoordination strukturell charakterisiert worden, von denen unseres Wissens 4 Nitratokomplexe sind [13–16]. Die NO_3^- -Gruppen sind dort stets zweizählig und meist asymmetrisch gebunden. Der Unterschied zwischen den beiden Cd–O-Bindungen innerhalb einer $\{\text{CdNO}_3\}^+$ -Einheit beträgt maximal $0,475 \text{ \AA}$ [15]. In **1** ist diese Differenz $0,368 \text{ \AA}$. Für die Halogenokomplexe $[\text{CdX}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)]$ haben wir deutliche Hinweise auf einen Anstieg der Elektronendichte am Cadmium in der Reihe X = Cl, Br, I. Im Iodokomplex wird dabei offensichtlich eine kritische Grenze erreicht. Dies äußert sich darin, daß im Iodid-System zusätzlich ein Komplex auftritt, in dem

Abb. 1. Schwingungsellipsoidplot des Komplexes $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)]$ (40%-Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome, sekundäre Cd–N-Bindungen schwächer gezeichnet).

das Cadmium in eine niedrigere Koordination ausgewichen ist [3]. Dagegen gibt es in **1** vermutlich die Möglichkeit, daß sich über die Länge der sekundären Cd–O-Bindungen eine günstige Elektronendichte am Cadmium einstellt.

Die durch die Röntgenstrukturanalyse belegte zweizählige Bindungsweise der Nitratoliganden in **1** läßt sich auch im Infrarotspektrum erkennen. So liegt der Abstand der Nitrat-Kombinationsschwingungsbanden ($\nu_1 + \nu_4$; 1760 und 1730 cm^{-1}) mit 30 cm^{-1} in dem Bereich, der für zweizählige NO_3^- -Liganden typisch ist ($20\text{--}66 \text{ cm}^{-1}$). Bei einzähligen Liganden ist der Abstand kleiner ($5\text{--}26 \text{ cm}^{-1}$) [17].

Tab. IV. Bindungsabstände ($\text{\AA}$) und -winkel ($^\circ$) an den Cd-Atomen in $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)]$ (**1**) und $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2](\text{BF}_4)_2$ (**2**).

	1		2
Cd–N(1)	2,308(3)	Cd–N(11)	2,358(6)
Cd–O(1)	2,331(2)	Cd–N(14)	2,389(6)
		Cd–N(21)	2,444(8)
		Cd–N(24)	2,432(7)
Cd–N(3)	2,676(3)	Cd–N(13)	2,729(6)
Cd–O(2)	2,593(3)	Cd–N(16)	2,762(6)
		Cd–N(23)	2,684(8)
		Cd–N(26)	2,719(6)
N(1)–Cd–N(1')	121,2(1)	N(11)–Cd–N(14)	117,3(2)
O(1)–Cd–O(1')	122,0(1)	N(21)–Cd–N(24)	116,2(3)
N(1)–Cd–O(1)	106,5(1)	N(11)–Cd–N(21)	95,1(3)
N(1)–Cd–O(1')	101,0(1)	N(14)–Cd–N(24)	94,6(2)
		N(11)–Cd–N(24)	115,7(3)
		N(14)–Cd–N(21)	119,7(2)
N(3)–Cd–N(3')	59,8(1)	N(13)–Cd–N(16)	58,0(2)
O(2)–Cd–O(2')	81,4(1)	N(23)–Cd–N(26)	58,3(2)
N(3)–Cd–O(2)	126,2(1)	N(13)–Cd–N(23)	137,5(3)
N(3)–Cd–O(2')	136,3(1)	N(16)–Cd–N(26)	133,0(2)
		N(13)–Cd–N(26)	146,0(2)
		N(16)–Cd–N(23)	143,5(2)
N(1)–Cd–N(3')	55,8(1)	N(11)–Cd–N(16)	54,7(2)
O(1)–Cd–O(2)	51,5(1)	N(13)–Cd–N(14)	54,7(2)
		N(21)–Cd–N(26)	53,9(2)
		N(23)–Cd–N(24)	52,6(3)
N(1)–Cd–N(3)	73,2(1)	N(11)–Cd–N(13)	71,3(2)
O(1)–Cd–O(2')	83,6(1)	N(14)–Cd–N(16)	70,0(2)
		N(21)–Cd–N(23)	71,7(3)
		N(24)–Cd–N(26)	70,5(2)
N(1)–Cd–O(2)	83,1(1)	N(11)–Cd–N(26)	90,6(2)
N(3)–Cd–O(1)	89,9(1)	N(13)–Cd–N(21)	98,1(2)
		N(14)–Cd–N(23)	93,8(3)
		N(16)–Cd–N(24)	95,1(2)
N(1)–Cd–O(2')	149,8(1)	N(11)–Cd–N(23)	148,5(3)
N(3)–Cd–O(1')	147,3(1)	N(13)–Cd–N(24)	143,2(2)
		N(14)–Cd–N(26)	152,1(2)
		N(16)–Cd–N(21)	144,8(2)

Abb. 3. Prinzip der Fehlordnung der BF_4^- -Anionen in **2** am Beispiel des Anions **2** ($n = 2$). Die A-, B- und C-Positionen sind drittel-, die Positionen von B(n) und F(n1) vollbesetzt.

Abb. 2. Der Komplex $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2]^{2+}$ in Kristallen von **2**. Oben: Schwingungsellipsoidplot mit Hervorhebung der Cadmium-Koordinationsumgebung (40%-Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome, sekundäre Cd–N-Bindungen schwächer gezeichnet). Unten: Kugelplot (ohne H-Atome) mit der Benennung der Ligandatome. Das Nummerierungsschema ist am Liganden 1 ($n = 1$) gezeigt. Die Atombenennung im Liganden 2 ($n = 2$, offene Kreise) ergibt sich, wenn man den Liganden 1 um ca. 70° in der Projektionsebene gegen den Uhrzeigersinn dreht: Analog bezeichnete Atome liegen dann übereinander (z.B. N(15)/N(25), C(111)/C(211)).

Kristalle der Verbindung **2** sind aus $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2]^{2+}$ -Kationen und BF_4^- -Anionen aufgebaut, zwischen denen im wesentlichen nur ionische und van-der-Waals-Wechselwirkungen bestehen. Ausgeprägte N–H $\cdots$ F-Brückenbindungen kommen nicht vor: Nur drei der N $\cdots$ F-Abstände an sekundären Amingruppen liegen knapp ($0,15\text{--}0,2\text{ \AA}$) unterhalb des van-der-Waals-Abstands von $3,0\text{ \AA}$ [18]. In Abb. 2 ist der $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2]^{2+}$ -Komplex in zwei unterschiedlichen Orientierungen und Darstellungsweisen gezeigt. Die beiden symmetrieunabhängigen BF_4^- -Ionen sind nach demselben Prinzip um die jeweilige B(n)–F(n1)-Bindung ($n = 1, 2$) rotationsfehlgeordnet (Abb. 3).

Das Cd-Atom in **2** ist von zwei vierzähligen, axial-symmetrischen $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6$ -Liganden umgeben, die ein Enantiomerenpaar bilden ((1*R*, 9*R*, 17*S*, 18*S*)- und (1*S*, 9*S*, 17*R*, 18*R*)-Form, zur Numerierung siehe [3]). Im Gegensatz zu **1** liegt der Metallkomplex in **2** auf einer kristallographisch allgemeinen Position. Er hat jedoch näherungsweise ebenfalls C_2 -Symmetrie, wobei die lokale Drehachse durch das Cd-Atom und die Mittelpunkte der zentralen Sechsringe der Liganden verläuft. Die prinzipielle Koordinationsgeometrie am Cadmium ist sehr ähnlich wie in **1**. Anstelle einer $(\text{N}_2\text{O}_2)_{\text{prim}}(\text{N}_2\text{O}_2)_{\text{sek}}$ -Umgebung findet man bei **2** ein $(\text{N}_4)_{\text{prim}}$ -Tetraeder (N(11), N(14), N(21), N(24)) mit normalen Cd–N-

Abständen und ein $(N_4)^{sek}$ -Tetraeder (N(13), N(16), N(23), N(26)) mit längeren, sekundären Cd–N-Bindungen.

Bei einem Vergleich der beiden Liganden fällt auf, daß die Differenz zwischen der mittleren $(Cd-N)^{sek}$ - und der mittleren $(Cd-N)^{prim}$ -Bindungslänge für den Liganden 1 erheblich größer ist (0,372 Å gegenüber 0,264 Å für den Liganden 2). Die entsprechende Differenz in **1** beträgt 0,368 Å; in den $[CdX_2(C_{12}H_{22}N_6)]$ -Komplexen mit $X = Cl, Br$ und I [3] findet man Werte von 0,256 Å, 0,400 Å bzw. 0,367 Å. Die starke Streuung ist Ausdruck für eine gewisse Flexibilität der koordinierten C_2 - $C_{12}H_{22}N_6$ -Gruppe. Bemerkenswert ist, daß in **2** trotz des erwähnten Unterschieds zwischen den Liganden die mittleren Cd–N-Abstände mit 2,560 Å (Ligand 1) und 2,570 Å (Ligand 2) für beide Liganden praktisch gleich sind. Der Mittelwert über alle Cd–N-Bindungslängen beträgt 2,565 Å. Er ist damit etwas größer als in dem 1,8-Naphthyridin-Komplex $[Cd(C_8H_6N_2)_4]^{2+}$, in dem das Cadmiumatom ebenfalls an acht Stickstoffatome gebunden ist und die Cd–N-Abstände ähnlich stark variieren wie in **2** (2,39(2)–2,73(3) Å, Mittelwert: 2,51 Å) [19].

Die Atompositionen im Liganden 2 sind überwiegend etwas schlechter definiert als im Liganden 1. Dies gilt besonders für das Fragment C(24)–N(22)–C(25)–C(26), das auch große thermische Parameter aufweist. Ein offensichtlicher Zusammenhang mit der Fehlordnung der Anionen ist nicht zu erkennen.

Die Verbindungen **2** und **3** sind IR-isomorph. Sie haben sehr ähnliche Gitterkonstanten und sind vermutlich isotyp.

Verhalten in Lösung

Die Verbindung **1** verhält sich in Wasser wie ein 1:2-Elektrolyt. Die spezifische Leitfähigkeit einer 5 mM Lösung beträgt 1060 $\mu S/cm$ und liegt damit nur wenig niedriger als bei einer gleichkonzentrierten $Cd(NO_3)_2$ -Lösung (1100 $\mu S/cm$). $Cd(NO_3)_2$ ist in verdünnten wäßrigen Lösungen weitgehend dissoziiert [20]; Rechnungen haben gezeigt, daß bei einer NO_3^- -Konzentration von 0,1 M nur die beiden Cadmiumspezies Cd^{2+}_{aq} und $CdNO_3^+_{aq}$ vorkommen, und zwar in einem Verhältnis von typischerweise 93:7 [21]. Das elektrolitische Dissoziationsgleichgewicht für den Neutralkomplex **1** muß daher ebenfalls weit überwiegend auf der rechten Seite liegen:

Unklar ist, in welchem Ausmaß eine weitergehende Dissoziation in Cd^{2+}_{aq} und $C_{12}H_{22}N_6$ stattfindet. Der Anteil des $C_{12}H_{22}N_6$ an der Gesamtleitfähigkeit durch die Reaktion $C_{12}H_{22}N_6 + H_2O \rightleftharpoons C_{12}H_{23}N_6^+ + OH^-$ [22] ist jedenfalls gering: Eine 5 mM wäßrige Lösung von C_7 - $C_{12}H_{22}N_6$ besitzt eine spezifische Leitfähigkeit von 8,4 $\mu S/cm$.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer 10-proz. Lösung von **1** in D_2O weist vier starke Signale bei 42,1, 47,2, 54,0 (CH_2) und 70,4 ppm (CH) auf. Darüber hinaus werden neun weitere, schwächere Signale mit Abständen zwischen 0,2 und 1,6 ppm vom jeweiligen Hauptsignal beobachtet. Einige Stunden nach dem Ansetzen der Lösung erscheinen zusätzlich noch einige sehr schwache Resonanzlinien. Obwohl keine detaillierte Zuordnung möglich ist, macht die Vielzahl der Signale deutlich, daß die $\{Cd(C_{12}H_{22}N_6)\}^{2+}$ -Einheit in wäßriger Lösung nicht völlig stabil sein kann. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß der Komplex **1** trotzdem in hoher Ausbeute unverändert wieder auskristallisiert, nachdem man die wäßrige Lösung mit Methanol überschichtet hat.

Das Auftreten von nur vier Hauptsignalen im Lösungsspektrum von **1** war zunächst überraschend, da man für das $C_{12}H_{22}N_6$ -Molekül sowohl in der C_2 - als auch in der C_7 -Form sechs Signale ($4 \times CH_2$ und $2 \times CH$) erwartet. Das ^{13}C -CP/MAS-Festkörperspektrum (Abb. 4) zeigt jedoch ebenfalls nur vier Signale, wobei diejenigen bei 46,1 und 69,8 ppm leicht asymmetrisch und verbreitert sind. Offensichtlich sind hier zweimal je zwei Resonanzen kristallographisch und chemisch verschiedener C-Atome nicht aufgelöst. Für C_7 - $C_{12}H_{22}N_6$ werden im Festkörper erwartungsgemäß sechs Signale beobachtet (Abb. 4) [3].

Die Verbindung **2** zeigt in D_2O ein erheblich komplexeres ^{13}C -NMR-Spektrum als **1**. Bei einer 5-proz. Lösung findet man insgesamt 33 Peaks zwischen 37,8 und 84,3 ppm. Hieraus muß gefolgert werden, daß das $[Cd(C_{12}H_{22}N_6)_2]^{2+}$ -Ion in größerem Umfang mit Wasser reagiert, wobei z. B. $C_{12}H_{23}N_6OH$ -Moleküle entstehen könnten. Eine analoge Anlagerung von Methanol an $C_{12}H_{22}N_6$ unter Bildung von $C_{12}H_{23}N_6OCH_3$ ist bekannt [3]. In $DMSO-d_6$ ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** dagegen relativ einfach

Abb. 4. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Festkörperspektren von $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6$ (A) und $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)]$ (B) und ^{13}C -NMR-Spektrum einer 10-proz. Lösung von $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2](\text{BF}_4)_2$ in $\text{DMSO}-d_6$ (C). Signallagen: A: 79,7, 69,7, 54,6, 50,3, 48,4 und 40,7 ppm; B: 69,8, 53,3, 46,1 und 42,5 ppm; C: 71,8, 71,3, 71,2, 54,9, 48,7, 48,6, 47,4, 47,2, 43,2 und 43,0 ppm; D = 1,4-Dioxan, L = Lösungsmittel.

(Abb. 4). Neben sechs starken Signalen treten noch vier schwächere auf, die maximal nur 0,2 ppm von einem Hauptsignal entfernt sind. Als Interpretation bietet sich das gleichzeitige Vorliegen koordinierter und nichtkoordinierter $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6$ -Moleküle an, entsprechend den Gleichgewichten

Gestützt wird diese Interpretation durch Leitfähigkeitsdaten und das ^{113}Cd -NMR-Spektrum von **2**. Die spezifische Leitfähigkeit einer 5 mM Lösung von **3** in DMSO beträgt 322 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Eine entsprechende Vergleichslösung von $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zeigt einen deutlich höheren Wert von 359 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die Differenz, die ja allein auf Unterschiede in den Kationenanteilen zurückzuführen ist, belegt, daß die Dissoziation des $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2]^{2+}$ -Komplexes zum solvatisierten Cd^{2+} unvollständig ist.

Das ^{113}Cd -NMR-Spektrum einer 10-proz. Lösung von **2** in $\text{DMSO}-d_6$ weist zwei Signale auf, und zwar ein stärkeres bei 108 ppm und ein schwächeres bei 102 ppm. Sie haben Halbwertsbreiten von ca. 190 bzw. ca. 120 Hz. Mit Hilfe einer empirischen Beziehung, die für Cadmiumkomplexe mit N-Donor-Chelatliganden aufgestellt wurde [23], lassen sich die chemischen Verschiebungen von $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2]^{2+}$ und $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)(\text{DMSO})_n]^{2+}$ zu 150–280 ppm bzw. 50–110 ppm abschätzen. Wäre $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ die einzige Cadmiumspezies in Lösung, so würde ein Signal nahe 0 ppm zu beobachten sein. Das Auftreten von zwei Signalen, ihre verhältnismäßig hohen Halbwertsbreiten und ihre „mittlere“ Position zwischen den für $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6)_2]^{2+}$ und $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ zu erwartenden chemischen Verschiebungen weisen auf einen schnellen Ligandenaustausch hin.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Herrn Dr. W. L. Driessen für die NMR-Festkörperspektren sowie Herrn D. Haase und Herrn W. Saak für ihre Unterstützung bei den Röntgenstrukturanalysen.

- [1] Z. B. gegenüber Thioetherliganden: R. B. Martin, in H. Sigel (Herausg.): *Metal Ions in Biological Systems*, Bd. 9 (Amino Acids and Derivatives as Ambivalent Ligands), S. 14, Marcel Dekker, New York (1979).
- [2] R. G. Parr und R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512 (1983); R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **27**, 734 (1988).
- [3] H. Strasdeit, W. Saak, S. Pohl, W. L. Driessen und J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **27**, 1557 (1988).
- [4] P. Stolz, W. Saak, H. Strasdeit und S. Pohl, Manuskript in Vorbereitung.
- [5] Vgl. hierzu Tab. 5 in: C. R. Paige und M. F. Richardson, *Can. J. Chem.* **62**, 332 (1984).
- [6] $Y = H_2O$ und/oder $MeOH$. Dem Infrarotspektrum zufolge sind in dieser Verbindung wie in **1–3** axialsymmetrische $C_2-C_{12}H_{22}N_6$ -Gruppen vorhanden. Die Strukturaufklärung scheiterte an der schlechten Qualität der Kristalle (Raumgruppe Cc oder $C2/c$; $a = 25,101(16)$, $b = 11,427(6)$, $c = 27,571(10)$ Å und $\beta = 124,49(3)^\circ$).
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Göttingen (1986).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, England (1976).
- [9] C. K. Johnson, ORTEP-II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, USA (1976).
- [10] E. Keller, SCHAKAL 86, Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [11] Fußnote zu Tab. II in: H. Strasdeit, B. Krebs und G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **42b**, 565 (1987).
- [12] M. G. B. Drew, *Coord. Chem. Rev.* **24**, 179 (1977).
- [13] B. Matković, B. Ribar, B. Zelenko und S. W. Peterson, *Acta Crystallogr.* **21**, 719 (1966); A. C. MacDonald und S. K. Sikka, *Acta Crystallogr.* **B25**, 1804 (1969).
- [14] C. H. Wei und K. B. Jacobson, *Inorg. Chem.* **20**, 356 (1981).
- [15] B. Viossat, P. Khodadad und N. Rodier, *Acta Crystallogr.* **C40**, 24 (1984).
- [16] N. W. Alcock, E. H. Curzon, P. Moore und C. Pierpoint, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 605.
- [17] A. B. P. Lever, E. Mantovani und B. S. Ramaswamy, *Can. J. Chem.* **49**, 1957 (1971).
- [18] S. C. Nyburg und C. H. Faerman, *Acta Crystallogr.* **B41**, 274 (1985).
- [19] J. M. Epstein, J. C. Dewan, D. L. Kepert und A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1949.
- [20] H. Kanno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 3651 (1986).
- [21] P. Fletcher und R. P. Townsend, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **81**, 1731 (1985).
- [22] Eine protonierte Form des $C_7-C_{12}H_{22}N_6$ wurde kürzlich von uns in der Verbindung $(C_{12}H_{23}N_6)I \cdot MeOH$ gefunden.
- [23] M. F. Summers und L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.* **23**, 521 (1984).