

# Chemie polyfunktioneller Liganden, 61.\* Massen-, Schwingungs- und NMR-spektroskopische Untersuchungen an Bis(diphenylphosphino)aminen

JOCHEN ELLERMANN und LEO MADER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen, D 8520 Erlangen, Egerlandstraße 1,  
 Federal Republic of Germany

(Received 7 October 1980)

**Abstract**—The mass, vibrational, <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR spectra of [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P]<sub>2</sub>NR (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>) were measured and discussed. N,N-Bis(diphenylphosphino)p-toluidine was synthesized for the first time.

## EINLEITUNG

Diphosphinoamine des Typs (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>NR (R = H, D, Alkyl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) fanden in den letzten Jahren ein immer größeres Interesse, wobei insbesondere ihr komplexchemisches Verhalten untersucht wurde [2-17]. Da sich jedoch die spektroskopische Untersuchung dieser Verbindungsklasse im wesentlichen auf die NMR-Spektroskopie beschränkte [12, 18-20], schien es uns sinnvoll, drei Vertreter dieses Typs [R = CH<sub>3</sub> (1), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (2), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub> (3)] IR- und Raman-spektroskopisch zu vermessen und eine möglichst sichere Bandenzuordnung zu treffen. Zur weiteren Charakterisierung dienten auch die Massen-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren

durchgeführt. Zur Messung der Raman-Spektren diente ein Cary 82 Laser-Raman-Spektrometer (Varian). Verwendet wurde ein Kryptonlaser (Erregerlinie 647,1 nm) bzw. ein Argonlaser (Erregerlinie 514,5 nm) der Fa. Spectra Physics. Zur Registrierung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren diente ein Gerät der Fa. JEOL Modell JNMS-C-60 HL, für die Aufnahme der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren ein Gerät der Fa. JEOL Modell JNMS-100-MHz mit Fourier-Pulseinheit und 12k-Computer von Nicolet Typ 1080. Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer der Fa. Varian MAT, Modell CH-5 (LXE-5 Quelle) (70 eV) aufgenommen.

## DISKUSSION

### Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindungen (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>NR [R = CH<sub>3</sub> (1), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (2), R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub> (3)] wurden aufgenommen und in Tabelle 1

## EXPERIMENTELLER TEIL

Bis(diphenylphosphino)methylamin (1) wurde in Anlehnung an Arbeiten von NÖTH *et al* [21] aus Heptamethyldisilazan und Diphenylchlorphosphin [20] dargestellt. Bis(diphenylphosphino)anilin (2) wurde, wie in der Literatur beschrieben [9], synthetisiert.

### N,N-Bis(diphenylphosphino)p-toluidin

Zu einer Lösung von 7,3 g (0,068 mol) H<sub>2</sub>N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub> in 160 ml Diethylether gibt man 16 g (0,158 mol) Triethylamin, welches zuvor über einem Molekularsieb (300 pm) getrocknet wurde. Unter Rühren und Eiskühlung werden 30 g (0,136 mol) Diphenylchlorphosphin, gelöst in 80 ml Diethylether, langsam zugetropft. Es beginnt sich ein farblos Niederschlag zu bilden. Nachdem noch mehrere Stunden bei RT gerührt wurde, zieht man das Lösungsmittel ab, wäscht den Rückstand mehrmals mit Wasser (3 × 50 ml) und anschließend gründlich mit Methanol (2 × 30 ml) nach und trocknet im Hochvakuum. Ausbeute 17,1 g (53%) Schmp 119°C.



Ber C 78,20 H 5,72 N 2,95

Gef C 78,42 H 5,86 N 2,72

Alle experimentellen Arbeiten einschließlich der Messungen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgas diente N<sub>2</sub>, das über ein Molekularsieb (400 pm) und P<sub>2</sub>O<sub>10</sub> getrocknet wurde. Als Reaktionsgefäße wurden Schlenkrohre verwendet. Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und N<sub>2</sub>-gesättigt. Die Bestimmung von C, H und N erfolgte durch Mikroelementaranalyse. Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Spektrophotometer IRM 16 der Fa. Zeiss und einem Gitterspektrographen IR 12 der Fa. Beckman

Tabelle 1 Massenspektren<sup>a</sup> der Verbindungen 1, 2 und 3

Ion	1 m/e <sup>b</sup>	2 m/e <sup>c</sup>	3 m/e <sup>d</sup>
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P] <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	---	---	475 (100)
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P] <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	---	461 (84,0)	461 (<1)
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P] <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	399 (53,4)	---	399 (12,3)
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P] <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	---	---	386 (11,5)
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P] <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	384 (14,3)	384 (10,0)	384 (2,6)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P—P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	370 (0,4)	370 (<1)	370 (6,1)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PNP(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	307 (3,4)	307 (1,4)	307 (<1)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PNCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	291 (2,6)	---	291 (38,6)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PN(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	---	---	290 (35,1)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PNH <sup>+</sup>	---	277 (11,1)	277 (31,5)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PN(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	---	276 (25,1)	---
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PN <sup>+</sup>	263 (20,3)	263 (12,6)	263 (15,7)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>+</sup>	262 (100)	262 (100)	262 (88,6)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PNCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	214 (20,6)	---	214 (21,1)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PN(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	---	---	213 (23,7)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	201 (1,7)	---	201 (1,4)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PN <sup>+</sup>	199 (1,3)	199 (7,7)	199 (10,5)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P <sup>+</sup>	185 (9,7)	185 (21,2)	185 (52,6)
 <sup>+</sup>	183 (22,6)	183 (23,4)	183 (92,1)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PN <sup>+</sup>	122 (11,3)	---	---
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Pd <sup>+</sup>	109 (52,6)	109 (2,7)	109 (83,3)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P <sup>+</sup>	108 (16,4)	108 (17,8)	108 (84,2)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	77 (9,8)	77 (10,9)	77 (38,6)

<sup>a</sup> In Klammern die relativen Intensitäten in %

<sup>b</sup> Direktmeß 80°C, Quelltemperatur ca 180°C

<sup>c</sup> Direktmeß 114°C, Quelltemperatur ca 200°C

<sup>d</sup> Direktmeß 100°C, Quelltemperatur ca 200°C

<sup>\*</sup> Für 60 Mitt s Ref [1]

Tabelle 2 IR- und Raman-Spektren (cm<sup>-1</sup>)<sup>a</sup> von [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P]<sub>2</sub>-NCH<sub>3</sub>, [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P]<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P]<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>

Verbindung	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P] <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> (1)		[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P] <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (2)		[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P] <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (3)		
	IR b)	Raman c)	IR b)	Raman c)	IR b)	Raman c)	
ν(CH) arom	3070 s-m	3075 s, Sch	3080 s	3067 s, Sch	3050 s	3068 s, Sch	
	3050 Sch	3055 sst	3050 s-m	3055 s-m, br		3056 s	
	3040 m	3044 sst	3040 Sch	3040 s, Sch		3045 s-m	3046 s-m, Sch
			3025 ss	3027 s		3020 s	3029 s, Sch
			3010 s	3012 s		3010 ss	
ν(CH <sub>3</sub> )	2995 s	3001 s-m	2995 ss	3000 ss	2995 ss	2998 s	
	2930 s	2931 s			2920 ss	2950 ss	
	2870 s	2874 s			2855 ss		
	2795 s	2799 s					
ν(CO) [CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -H]					1600 s	1606 s-m	
ν(CO) k	1585 s-m	1585 sst	1587 s-m	1588 s-st	1585 s-m	1585 s-st	
ν(CO) l	1570 ss	1569 s	1577 s-m	1573 s-m	1565 s	1570 s-m	
ν(CO) [CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -H]					1503 st	1501 ss	
ν(CO) s [H-Ph]			1485 s	1486 s			
	1478 s-st	1481 s	1478 s		1473 s-st	1483 ss	
ν <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	1435 s, Sch				1433 s-st, Sch	1435 ss	
ν(CO) n	1430 st	1435 s	1430 s-st	1435 s	1427 st		
ν <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	1413 s-m	1415 s-m			1380 s	1375 s	
ν(CO) o	1325 s	1330 s	1328 s	1333 s	1325 s	1327 ss	
ν(CO) e	1308 s-m	1310 s	1306 s-m	1307 s-m	1307 s-m	1310 s	
ν(CO) f	1275 s	1272 s	1275 s	1278 s	1273 s-m	1277 ss	
					1235 s		
I-sens. q [CH <sub>3</sub> -Ph]							
I-sens. q [H-Ph]			1208 st	1207 s-m	1210 sst	1215 s	
β(CH) a	1182 Sch <sup>d)</sup>	1183 s-m	1182 s-m	1180 s	1177 s-m	1182 s-m	
β(CH) i [H-Ph] = β(CH <sub>3</sub> )	1173 s <sup>d)</sup>		1173 s-m	1175 s			
β(CH) o	1155 s-m	1153 s	1159 s-m	1158 s-m	1155 s-m	1158 s-m	
β(CH) [CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -H]					1108 s-m	1110 s, Sch	
I-sens. q [P-Ph]	1093 s <sup>d)</sup>	1094 st	1096 s	1096 s	1087 st	1092 s	
ν(CH)	1082 s <sup>d)</sup>	1085 s					
β(CH) d	1068 s	1067 s	1080 s-m	1088 s, Sch	1066 s-m	1067 ss	
β(CH) b	1023 s-m	1023 s-st	1025 s	1028 s	1023 s	1027 s	
β(CH) [CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -H]					1017 s-m		
ring γ	998 s-m	994 sst	998 st	1003 st	994 s	998 sst	
γ(CH) j		980 Sch	986 ss	985 s	985 ss	985 s, Sch	
	965 s		969 ss		965 s	971 ss	
γ(CH) [CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -H]					957 s		
ν <sub>as</sub> (NP <sub>2</sub> )	850 sst	848 Sch <sup>e)</sup>	930 st	922 ss	940 m	940 ss	
γ(CH) h	917 s	922 s					
γ(CH) i + ν(NC <sub>arom.</sub> )	912 s	912 s	903 s-st	907 s-m	917 s, Sch	917 ss	
					907 s-m, Sch	910 ss	
I-sens. r [H-Ph]			870 st	873 s	895 sst	894 s-m	
γ(CH) g	858 s, Sch <sup>f)</sup>	857 s	850 s, Sch		840 s	850 s	
			825 s				
γ(CH) [CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -H]					802 m	800 s	
					790 s, Sch	792 m	
γ(CH) f	750 Sch	750 Sch	750 Sch	766 s	748 m	750 s	
	743 st	743 s	738 sst	746 s	737 sst		
				714 s, Sch			
I-sens. r [P-Ph]	695 sst, br	700 s-m		702 s-m	708 m	712 ss	
ist φ(CO) v		694 s-m	690 sst		693 sst	686 s-m, br	
		683 s					
ν <sub>s</sub> (NP <sub>2</sub> )	631 s-m	631 s-st	638 s	663 s-m	591 m	590 s-m	
α(COO) [CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -H]					643 s	643 s	
α(COO) s [P-Ph]	614 s	618 s	615 s	619 s	621 s	620 s	
I-sens. γ [H-Ph] bsv							
CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -H			532 s-m		532 st	543 ss	
I-sens. γ [P-Ph]	522 s-st	523 s-m	517 s	519 s	520 s-m	521 ss	
	498 s-st	496 s			510 m	506 ss	
					500 m	498 ss	
	483 s	479 s	490 s-m	488 s	487 s-m		
I-sens. t [H-Ph] bsv							
CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -H			468 s	461 s	470 m		
					450 s-m		
I-sens. t [P-Ph]	448 s-st	447 s	417 s	417 s	423 s-m, br	417 s-m	
	420 Sch	416 s-m					
	405 s	404 s	392 s	383 s-m	390 s	391 s-m	
	379 m	377 s					
δ(NP <sub>2</sub> )	330 s-m	330 ss	330 s-m		365 s-m	363 s-m	

Abkürzungen sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit

<sup>a</sup> Die Bezeichnung der Phenylschwingungen bezieht sich auf die Whiffen-Nomenklatur [22, 26] Auf die Angabe von Losungsspektren kann verzichtet werden, da in dem in Frage kommenden Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> insgesamt nur ca 5-7 Banden beobachtbar sind, die restlichen Banden werden durch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Absorptionen verdeckt

<sup>b</sup> Oberhalb von 650 cm<sup>-1</sup> fest in KBr, unterhalb von 650 cm<sup>-1</sup> in Nujol suspendiert

<sup>c</sup> Es wurden die reinen Festsubstanzen vermessen

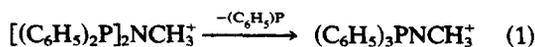
<sup>d</sup> Keine Kristalleffekte, diese Banden finden sich auch in den Spektren der in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelösten Substanzen

<sup>e</sup> Schulter zu γ(CH) g [857 cm<sup>-1</sup>(s)]

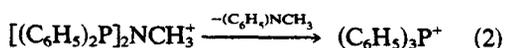
<sup>f</sup> Schulter zu ν<sub>as</sub>(NP<sub>2</sub>)[850 cm<sup>-1</sup>(sst)]

aufgeführt Sie zeigen jeweils mit großer Intensität den Molekülpeak. Des Weiteren sind für **1** durch metastabile Peaks die Übergänge des Molekülions in  $(C_6H_5)_3PNCH_3^+$  bzw. in das Triphenylphosphonium  $[G1 (1 \text{ und } 2)]$ , sowie der Übergang  $G1 (3)$  abgesichert

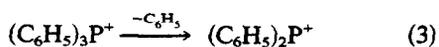
$$m^* = 213 = \left( \frac{291^2}{399} \right)$$



$$m^* = 172 = \left( \frac{262^2}{399} \right)$$



$$m^* = 129,5 = \left( \frac{185^2}{262} \right)$$



**IR- und Raman-Spektren**

Die Schwingungsspektren der Verbindungen **1**, **2** und **3** konnten weitestgehend zugeordnet werden. Ihre Zusammenstellung findet sich in Tabelle 2. Bezüglich der Zuordnung der substituentenunabhängigen und substituentenabhängigen Phenylschwingungen der  $P(C_6H_5)_2$ -Gruppen kann auf frühere Arbeiten verwiesen werden [4, 22, 23]. Die Schwingungen der  $(N-CH_3)$ -Gruppe in **1** bzw. der  $(C-CH_3)$ -Gruppe in **3** werden in den Erwartungsbereichen beobachtet [24]. Man findet fast die gleichen Frequenzlagen wie bei  $CH_3F$  und  $CH_3NC$  [24, 25], lediglich die  $\delta_s(CH_3)$  findet sich für Verbindung **3** um ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$  nach tieferen Wellenzahlen verschoben.

Die Zuordnung der Schwingungen des parasubstituierten  $C-C_6H_4-N$ -Systems in **3** erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von RANDLE und WHIFFEN [26], in welcher über die Lage der  $\nu(CC)$ -,  $\beta(CH)$ - und  $\gamma(CH)$ -Banden bei parasubstituierten  $C_6H_4$ -Ringen berichtet wird. Die getroffenen Zuordnungen können als weitestgehend gesichert angesehen werden. So lassen sich schließlich die Schwingungen des  $NP_2$ -Gerüsts leicht auffinden und zuordnen [4, 20].

Bemerkenswert erscheint die deutliche Verschiebung der  $\nu_{as}(NP_2)$  beim Übergang von **1** über **2** nach **3** um ca.  $90 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen, ebenso die relativ hohe Lage der  $\nu_s(NP_2)$  in **2**. Die  $(NP_2)$ -Deformationsschwingungen werden versuchsweise den Absorptionen bei ca.  $350 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet.

**$^1H$ - und  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren**

Daten der  $^1H$ -NMR-Spektren von  $[(C_6H_5)_2P]_2NCH_3$  (**1**) finden sich bereits in der Literatur [18–20]. Eigene Messungen wurden in  $CD_3CN$  durchgeführt und sind zusammen mit den

Tabelle 3  $^1H$ - und  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen  $[(C_6H_5)_2P]_2NCH_3$  (**1**),  $[(C_6H_5)_2NC_6H_5]$  (**2**) und  $[(C_6H_5)_2P]_2NC_6H_4-CH_3$  (**3**)

	$\delta(P-C_6H_5)$ (ppm)	$\delta(N-C_6H_5)$ bzw. $\delta(N-C_6H_4)$ (ppm)	$J(N-C_6H_5)$ bzw. $J(N-C_6H_4-CH_3)$ (Hz)	$\delta(P-CH_3)$ (ppm)	$J_P^a$ (Hz)	$\delta_P^a$ (ppm)
<b>1</b>	7,38 (a, b)			2,34 (c, b)	3,5	-72,9 (a, c)
<b>2</b>	6,53 - 7,10 (a, d)	7,43 (a, d)				-67,7 (a, d)
<b>3</b>	7,85 (a, e)	6,90 (e, e')	8	2,26 (a, e')		-68,0 (a, e')

<sup>a</sup> bezogen auf 85%  $H_3PO_4$ , negative Werte Tieffeldverschiebung

<sup>b</sup> in  $CD_3CN$

<sup>c</sup> in  $CDCl_3$ , in Literatur [18] etwas abweichender Wert von  $-73,2 \text{ ppm}$  (in  $CH_2Cl_2$ )

<sup>d</sup> in  $C_6D_6$

<sup>e</sup> in  $CDCl_3$ , (7,10, 6,96, 6,83, 6,68, q = eigentlich AA'BB'-Signale)

Daten für  $[(C_6H_5)_2P]_2NC_6H_5$  (**2**) und  $[(C_6H_5)_2P]_2N-C_6H_4-CH_3$  (**3**) in Tabelle 3 mitangegeben. In **1** wird für die  $CH_3$ -Gruppe ein Signal bei  $\delta = 2,34 \text{ ppm}$  beobachtet, welches durch Kopplung mit den benachbarten P-Atomen zum Triplet aufgespalten ist ( $^3J_{P-N-C-H} = 3,5 \text{ Hz}$ ). Das  $^1H\{^{31}P\}$ -NMR-Spektrum der Phenylprotonen ergibt ein scharfes Signal bei  $\delta = 7,38 \text{ ppm}$ . Für **2** zeigt das  $^1H$ -NMR-Spektrum neben einem breiten Multiplett im Bereich von  $\delta = 6,53-7,10 \text{ ppm}$  ( $P-C_6H_5$ ) ein weiteres Signal bei  $\delta = 7,43 \text{ ppm}$  der  $N-C_6H_5$ -Gruppierung. Bei **3** wird neben einem Singulett bei  $\delta = 2,26 \text{ ppm}$  (für die Methylprotonen) ein 'Quartett' bei  $\delta = 6,90 \text{ ppm}$  ( $J = 7,8 \text{ Hz}$ ) entsprechend einem AA'BB'-System der  $N-C_6H_4$ -Gruppe beobachtet. Die Protonen der  $P-C_6H_5$ -Gruppen zeigen ein Multiplett bei  $\delta = 7,85 \text{ ppm}$ .

Die  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren der drei Verbindungen geben erwartungsgemäß je ein Singulett entsprechend zwei chemisch äquivalenten P-Atomen (Tabelle 3).

**Anmerkungen**—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fond der Chemischen Industrie, danken wir für großzügige Unterstützung unserer Arbeiten. Weiterhin gilt unser Dank auch der Hoechst AG für die Forderung dieser Arbeiten. Herrn Prof. Dr. K. Geibel und Herrn Dr. M. Moll danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

**LITERATUR**

- [1] J. ELLERMANN und M. LIETZ, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1514 (1980)
- [2] J. ELLERMANN, E. F. HOHENBERGER, W. KEHR, A. PURZER und G. THIELE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **464**, 45 (1980)
- [3] J. ELLERMANN und L. MADER, *Z. Naturforsch.* **35b**, 307 (1980)
- [4] J. ELLERMANN und M. LIETZ, *Z. Naturforsch.* **35b**, 64 (1980)
- [5] U. SCHUBERT, D. NEUGEBAUER und A. A. M. ALY, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **464**, 217 (1980), H. SCHMIDBAUR, A. A. M. ALY und U. SCHUBERT, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **17**, 846 (1978)
- [6] J. ELLERMANN, N. GEHEEB, G. ZOUBEK und G. THIELE, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1271 (1977)
- [7] J. ELLERMANN und W. H. GRUBER, *Z. Naturforsch.* **28b**, 310 (1973)

- [8] P W LEDNOR, W BECK, H G FICK und H ZIPPEL, *Chem Ber* **111**, 615 (1978), P W LEDNOR, W BECK und H G FICK, *J Organomet Chem* **113**, C 19 (1976)
- [9] W SEIDEL und M ALEXIEV, *Z Anorg Allgem Chem* **438**, 68 (1978)
- [10] H SCHMIDBAUR, F E WAGNER und A WOHLLEBEN-HAMMER, *Chem Ber* **112**, 496 (1979)
- [11] G EWART, A P LANE, J MCKECHNIE und D S PAYNE, *J Chem Soc* **1964**, 1543
- [12] D S PAYNE und A P WALKER, *J Chem Soc C* **1966**, 498
- [13] H VAHRENKAMP und W EHRL, *Angew Chem Intern Ed* **10**, 862 (1971)
- [14] R J HAINES und A L DU PREEZ, *J Organomet Chem* **21**, 181 (1970)
- [15] R J HAINES und A L DU PREEZ, *Inorg Chem* **11**, 330 (1972)
- [16] J A A MOKUOLU, D S PAYNE und J C SPEAKMAN, *J Chem Soc Dalton* **1973**, 1443
- [17] D S PAYNE, J A A MOKUOLU und J C SPEAKMAN, *Chem Commun.* **1965**, 599
- [18] R J CROSS, T H GREEN und R KEAT, *J Chem Soc Dalton* **1976**, 1424
- [19] D F CLEMENS, M L CASPAR, D ROSENTHAL und R PELUSO, *Inorg Chem.* **9**, 960 (1970)
- [20] R KEAT, *J Chem Soc A* **1970**, 1795
- [21] H NÖTH und L MEINEL, *Z Anorg Allgem Chem* **349**, 225 (1967)
- [22] D H WHIFFEN, *J Chem Soc* **1956**, 1350
- [23] J ELLERMANN, H GABELEIN und W ULLER, *Z Anorg Allgem Chem* **416**, 117 (1975)
- [24] S D ROSS, *Inorganic ir and Raman Spectra*. p 221 McGraw Hill, London (1972)
- [25] H J BECHER, Zuordnung und Ausdeutung von Schwingungsspektren, Ferienkurs in Freudenstadt 1963 p 60
- [26] R R RANDLE und D H WHIFFEN, *Molecular Spectroscopy*, p 111 Institute of Petroleum, London (1955)