

ALKINYLPHOSPHINHALTIGE SUBSTITUTIONSPRODUKTE VON CHROM- UND WOLFRAM-HEXACARBONYL

A. HENGELFELD und R. NAST*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. Januar 1984)

Summary

The photochemical preparation of $[M(CO)_5(P(C\equiv CC_6H_5)_n(C_6H_5)_{3-n})]$, *cis*- $[M(CO)_4(PC\equiv CC_6H_5)_n(C_6H_5)_{3-n}]$ ($M = Cr, W$; $n = 1, 2, 3$) and *fac*- $[Cr(CO)_3(P(C\equiv CC_6H_5)(C_6H_5)_2)_3]$ by the corresponding substitution reactions of the hexacarbonyls is described. The IR and Raman spectra of the complexes in the region of the $\nu(CO)$ and $\nu(C\equiv C)$ vibrations and the ^{31}P NMR spectra are discussed.

Zusammenfassung

Die photochemische Darstellung von $[M(CO)_5(P(C\equiv CC_6H_5)_n(C_6H_5)_{3-n})]$, *cis*- $[M(CO)_4(PC\equiv CC_6H_5)_n(C_6H_5)_{3-n}]$ ($M = Cr, W$; $n = 1, 2, 3$) und *fac*- $[Cr(CO)_3(P(C\equiv CC_6H_5)(C_6H_5)_2)_3]$ durch entsprechende Substitutionsreaktionen an den Hexacarbonylen wird beschrieben. Die IR- und Ramanspektren der Komplexe im Bereich der $\nu(CO)$ - und $\nu(C\equiv C)$ -Schwingungen und ihre ^{31}P -NMR-Spektren werden diskutiert.

Kürzlich wurde gezeigt, dass $Ni(CO)_4$ mit den Phenylalkinylphosphinen $P(C\equiv CPh)_nPh_{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$; $Ph = C_6H_5$) spontan unter teilweiser CO-Entbindung reagiert [1]. Nachstehend wird über entsprechende Substitutionsreaktionen an den Hexacarbonylen von Chrom und Wolfram berichtet. Einige alkynylphosphinhaltige Substitutionsprodukte von Hexacarbonylen waren schon früher nach anderen Methoden dargestellt worden: *trans*- $Cr(CO)_4(P(C_2Ph)Ph_2)_2$, *mer*- $Cr(CO)_3(P(C_2Ph)Ph_2)_3$, *fac*- $M(CO)_3(P(C_2Ph)Ph_2)_3$ ($M = Cr, Mo, W$) [2], $M(CO)_5P(C_2Bu)_3$ ($M = Cr, Mo, W$; $Bu = C(CH_3)_3$), *cis*- $M(CO)_4(P(C_2Bu)_3)_4$ und *fac*- $M(CO)_3(P(C_2Bu)_3)_3$ ($M = Mo, W$) [3].

Photochemische Darstellung und Eigenschaften von Mono-, Di- und Tri-substitutionsprodukten

Zur Darstellung der monosubstituierten Komplexe Ia–IIIa und Ib–IIIb nach Gl. 1 wurden Lösungen der Hexacarbonyle in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemper-

TABELLE 1

IR- UND RAMAN-AKTIVE $\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN (cm^{-1}) DES KOMPLEXTYPUS $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ IN CYCLOHEXAN (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, ra = ramanaktiv)

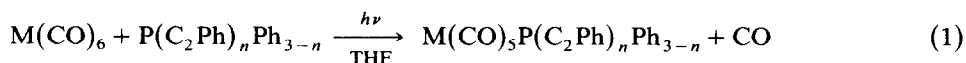
L	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ (Ia–IIIa)				$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ (Ib–IIIb)			
	$A_1^{(2)}$	B_1	E	$A_1^{(1)}$	$A_1^{(2)}$	B_1	E	$A_1^{(1)}$
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2$ (I)	2066m 2066m,ra	1987s 1987st,ra	1952sst 1951m,ra	1919m 1923s,ra	2074st 2076ra	1984s 1987st,ra	1949sst 1948ra	1917m 1913ra
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{Ph}$ (II)	2067st 2061ra	1986s 1986st,ra	1954sst 1953ra	1922s	2075sst 2076ra	1985ss 1984st,ra	1950st	1920s
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_3$ (III)	2070sst 2071ra	1984ss 1992st,ra	1956sst 1958ra	1925ss	2075st 2077ra	1979ss 1988st,ra	1952sst 1954ra	1921s 1922ra

TABELLE 2

IR-AKTIVE $\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN (cm^{-1}) DES KOMPLEXTYPUS $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ IN CYCLOHEXAN (sh = Schulter)

L	$\text{cis-Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (IVa–VIa)			$\text{cis-W}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (IVb–VIb)				
	$A_1^{(2)}$	$A_1^{(1)}$	B_1	B_2	$A_1^{(2)}$	$A_1^{(1)}$	B_1	B_2
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2$ (IV)	2015m	1932m	1909st	1903sh	2023m-st	1933st	1910sst	1905sh
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{Ph}$ (V)	2020m-st	1938st	1920sst	1917sh	2023st	1937st	1919sst	1916sh
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_3$ (VI)					2030st	1939st	1924sst	221sh

atur mit den entsprechenden Alkynylphosphinen im Molverhältnis 1/1 bis 1/1.5 unter 1–24-stündiger Bestrahlung mit UV-Licht umgesetzt. Bei der dünnschichtchromatographischen Reinigung der Reaktionsprodukte wurden auch — in meist geringen Ausbeuten — die *cis*-konfigurierten Disubstitutionsprodukte $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2)_2$ (IVa), $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{Ph})_2$ (Va), $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_3)_2$ (VIa), $\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2)_2$ (IVb), $\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{Ph})_2$ (Vb) und $\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_3)_2$ (VIb) sowie das faciale Trisubstitutionsprodukt $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2)_3$ (VII) isoliert.



(M = Cr : Ia, $n = 1$; IIa, $n = 2$; IIIa, $n = 3$;

M = W : Ib, $n = 1$; IIb, $n = 2$; IIIb, $n = 3$)

Die gelben, kristallinen, hydrophoben, diamagnetischen, luft- und feuchtigkeitsbeständigen Komplexe lösen sich in fast allen organischen Solventien, wobei mit steigendem Substitutionsgrad die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln sinkt, die Farbintensität der Verbindungen zunimmt (I–III gelblich, VII kräftig gelb).

Die massenspektrometrisch bestimmten Molmassen der Komplexe Ia, Ib, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb und VIb bestätigen deren monomere Natur in der Gasphase.

Schwingungsspektroskopische Befunde

Die IR-Spektren der monosubstituierten Carbonyle Ia–IIIb zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich 4 Banden (Tab. 1), obgleich für die Komplextypen $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ der Punktgruppe C_{4v} nur drei der Rassen $2A_1 + E$ zu erwarten wären. Das Auftreten der schwachen, im IR “verbotenen” B_1 -Schwingung kann auf die Erniedrigung der C_{4v} -Symmetrie zurückgeführt werden, die durch die wachsende Asymmetrie der Phosphine in Richtung $\text{III} < \text{II} < \text{I}$ verursacht wird. Für diese Deutung spricht jedenfalls die geringe, aber deutliche Zunahme der IR-Intensität der B_1 -Schwingung in gleicher Richtung. Die Zuordnung der beiden IR intensivsten Schwingungen $A_1^{(2)}$ und E entspricht den in der Literatur angegebenen Kriterien [4,5].

Die IR-Spektren der disubstituierten Carbonyle IVa, Va und IVb–VIb zeigen die 4 für eine *cis*-Struktur (Punktgruppe C_{2v}) zu fordernden $\nu(\text{CO})$ -Fundamentalschwingungen der Rassen $2A_1 + B_1 + B_2$ (Tab. 2). Deren Zuordnung wurde über die

TABELLE 3

IR-AKTIVE $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -FREQUENZEN (cm^{-1}) VON Ia–IIIb, IVa–VIb UND VII IN CYCLOHEXAN (Ramanfrequenzen in Klammern)

L	M	$\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ (Ia–IIIb)	<i>cis</i> - $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (IVa–VIb)	<i>fac</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2$	Cr	2174 (2175)	2174	2176 ^a [2]
	W	2175	2175	
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{Ph}$	Cr	2173 (2166)	2174	2174 (2173)
	W	2174 (2177)	2175	
$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_3$	Cr	2175 (2178)	2172	
	W	2173 (2178)		

^a In CH_2Cl_2 .

nach dem Verfahren von Dobson [6] errechneten Kraftkonstanten vorgenommen, da die üblichen Zuordnungsregeln sich als problematisch erwiesen haben [5,7].

Das IR-Spektrum des in Cyclohexan gelösten Komplexes VII schliesslich enthält die beiden für die Punktgruppe C_{3v} zu erwartenden sehr intensiven $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen bei 1957 (A_1) und 1883 (E) cm^{-1} und beweist die faciale Anordnung der Liganden. Im IR-Spektrum von *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2)_3$ (in CH_2Cl_2) liegen diese Schwingungen bei 1938 und 1846 cm^{-1} [2]. Die in den IR-Spektren schwach bis mittelstarken, in den Ramanspektren starken $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenzen aller drei Komplextypen (Tab. 3) sind voneinander und von denen der unkoordinierten Phosphine [8] kaum verschieden. Aus diesem Befund ist eine Wechselwirkung zwischen $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppen und benachbarten CO- oder Phosphinliganden ("direct ligand to ligand bonding" [9,10]) nicht erkennbar.

^{31}P -NMR-Spektren

Tabelle 4 enthält die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ der Komplexe Ia, IVa, Va, Ib, Iib, IVb–VIb sowie zum Vergleich die schon früher gemessenen [8] der unkoordinierten Alkynylphosphine. Dabei zeigt sich, dass, wie bei vielen anderen phosphinhaltigen Carbonylen der Chromgruppe [7], auch die Koordination der Alkynylphosphine — besonders in den Chromkomplexen Ia, IVa und Va — zu beträchtlichen Tieffeldverschiebungen der ^{31}P -NMR-Singulets führt. Ferner ist in allen Komplexen, wie in den unkoordinierten Phosphinen $\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_n\text{Ph}_{3-n}$ [8], eine mit n wachsende Abschirmung der P-Kerne zu beobachten.

In den ^{31}P -NMR-Spektren der Wolfram-Komplexe sollten die starken Singulets symmetrisch von je 2 Signalsatelliten flankiert sein, die durch Kopplung mit dem Isotop ^{183}W (Kernspin 1/2, natürliche Häufigkeit 14,4%) entstehen. Der Nachweis dieser Aufspaltung war jedoch mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer nicht möglich und gelang erst im ^1H -breitbandenkoppelten Spektrum von *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2)_2$, das mit dem NMR-Spektrometer WH 360 der Bruker Physik AG in CD_2Cl_2 (85 proz. H_3PO_4 extern) aufgenommen wurde [11]. Dort erscheint das erwartete "Triplett" (Hauptpeak bei -3.98 ppm), dessen Intensitätsverhältnis 7.6/86.0/7.6 mit dem theoretisch zu fordernden Verhältnis 7.2/85.6/7.2 gut übereinstimmt. Die aus der Aufspaltung ablesbare Kopplungskonstante $^1J(\text{WP})$ 239.4 Hz ist vergleichbar mit der von *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3)_2$ (225 Hz) [12].

TABELLE 4

$\delta(^{31}\text{P})$ -WERTE (ppm) EINIGER $[\text{M}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n]$ -KOMPLEXE UND DER FREIEN PHOSPHINE L (Ext. Standard 85%ige H_3PO_4)

Komplex	L		
	$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_3$	$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})_2\text{Ph}$	$\text{P}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Ph}_2$
	-88.4^a	-60.9^a	-33.6^a
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$			34.2
$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$	-74.0^b		-8.8^b
<i>cis</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$		13.5 ^b	2.5 ^b
<i>cis</i> - $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2$	-67.4^c	-34.3^b	-4.0^a

^a In CD_2Cl_2 . ^b In THF/CDCl_3 (1/1). ^c In THF .

Experimenteller Teil

Bezüglich der Darstellung der verwendeten Alkinylphosphine und der Durchführung der IR-, Raman- und ^{31}P -NMR-Messungen wird auf frühere Angaben [8] verwiesen. Für die massenspektrometrische Fragmentierung der Komplexe wurde das Massenspektrometer CH7 der Firma Varian MAT (Ionisierungsenergie 79.9 eV) benutzt. Die Einlasstemperatur für die Komplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ betrug 85°C , für die des Typs $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ 210°C .

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einer Umlaufapparatur wird eine Lösung des Hexacarbonyls in 170 ml Tetrahydrofuran unter N_2 -Atmosphäre mit festem Phenylalkinylphosphin versetzt und unter ständigem Rühren mittels eines Hg-Hochdruckbrenners TQ81 (Hanau) bestrahlt, wobei die Temperatur zwischen -20 und $+20^\circ\text{C}$ gehalten wird. Im Verlauf des Substitutionsprozesses, dessen Fortgang durch volumetrische Bestimmung des entwickelten CO verfolgt werden kann, hellt sich die ursprünglich gelbe bis orangefarbene Lösung merklich auf. Nach Beendigung der Bestrahlung wird die Lösung bei Raumtemperatur noch 2–3 h gerührt, anschliessend das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und das verbleibende gelbbraune Öl durch Sublimation im Hochvakuum bei 50°C vom unumgesetzten Hexacarbonyl befreit. Der ölige Rückstand wird mit einem Gemisch von Essigsäureethylester (EE)/n-Hexan (Hex) (1/9) an einer Kieselgelsäule chromatographiert, wobei mit zunehmender Eluationsdauer der Anteil an Hex verringert wird. Da die R_F -Werte der Komplexe mit steigendem Substitutionsgrad abnehmen, kann die Reinheit der Eluate fortlaufend dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel, Laufmittel EE/Hex = 1/9) überprüft werden. Deren weitere Reinigung erfolgt durch erneute Säulen- bzw. Dick-schichtchromatographie, Filtration durch Al_2O_3 (sauer) und/oder Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln. Die so isolierten Substanzen werden schliesslich im Vakuum bei Raumtemperatur 4 h getrocknet.

$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ (IIIa) und $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ (VIa)

Aus 1.98 g (9.0 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 3.01 g (9.0 mMol) $\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ wurden nach 24-stündiger Bestrahlungsdauer 860 mg blassgelbes IIIa (Ausbeute 18%, Fp. 95°C) und 10 mg gelbes VIa (Fp. 165°C Zers.) erhalten. IIIa wurde aus Hex, VIa aus Hex/EE umkristallisiert. (IIIa. Gef.: C, 66.52; H, 2.88; Cr, 9.8; P, 6.1. $\text{C}_{29}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{CrP}$ ber.: C, 66.17; H, 2.87; Cr, 9.88; P, 5.88%. VIa. Gef.: C, 74.70; H, 3.86. $\text{C}_{52}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{CrP}_2$ ber.: C, 75.00; H, 3.63%.)

$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (IIa), $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Va) und $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (VII)

Aus 1.56 g (7.1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 3.30 g (10.6 mMol) $\text{P}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$ wurden nach 3-stündiger Bestrahlung 50 mg blassgelbes IIa (Ausbeute 1.5%, Fp. 54°C), 440 mg gelbes Va (Fp. 115°C) und 20 mg gelbes VII isoliert. Umkristallisiert wurden IIa und Va aus Hex, VII aus Aceton. (IIa. Gef.: C, 64.21; H, 2.91. $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{CrP}$ ber.: C, 64.55; H, 3.01%. Va. Gef.: C, 73.87; H, 3.89; Cr, 6.5; P, 8.1%. $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{CrP}_2$ ber.: C, 73.47; H, 3.85; Cr, 6.63; P, 7.89%. VII. Gef.: C, 75.25; H, 4.73. $\text{C}_{69}\text{H}_{45}\text{O}_3\text{CrP}_3$ ber.: C, 77.67; H, 4.25%.)

Cr(CO)₅(P(C₆H₅)₂C₂C₆H₅) (Ia) und Cr(CO)₄(P(C₆H₅)₂C₂C₆H₅)₂ (IVa)

Aus 680 mg (3.1 mMol) Cr(CO)₆ und 950 mg (3.3 mMol) P(C₆H₅)₂C₂C₆H₅ wurden nach einer Bestrahlungsdauer von 4.75 h 490 mg blassgelbes Ia (Ausbeute 32%, Fp. 89°C) und 60 mg gelbes IVa (Fp. 190°C Zers.) erhalten. Ia wurde aus CH₃CN, IVa aus Hex/EE umkristallisiert. (Ia. Gef.: C, 63.64; H, 3.29; Cr, 10.5; P, 6.9. C₂₅H₁₅O₅CrP ber.: C, 62.77; H, 3.16; Cr, 10.87; P, 6.47%. IVa. Gef.: C, 71.08; H, 4.10; Cr, 8.2; P, 8.6. C₄₄H₃₀O₄CrP₂ ber.: C, 71.08; H, 4.10; Cr, 7.06; P, 8.41%.)

W(CO)₅(P(C₂C₆H₅)₃) (IIIb)

Aus 4.70 g (13.4 mMol) W(CO)₆ und 6.23 g (18.6 mMol) P(C₂C₆H₅)₃ wurden 2 g gelbbraunes, aus Hex umkristallisiertes IIIb (Ausbeute 22.7%, Fp. 101°C Zers.) nach einer Bestrahlungsdauer von 5.75 h erhalten. (Gef.: C, 53.68; H, 2.34; P, 4.5; W, 27.2. C₂₉H₁₅O₅PW ber.: C, 52.91; H, 2.30; P, 4.71; W, 27.93%.)

W(CO)₅(P(C₂C₆H₅)₂C₆H₅) (IIb) und W(CO)₄(P(C₂C₆H₅)₂C₆H₅)₂ (Vb)

4.32 g (12.3 mMol) W(CO)₆ und 5.67 g (18.3 mMol) P(C₂C₆H₅)₂C₆H₅ lieferten nach einer Bestrahlungsdauer von 4.25 h 90 mg blassgelbes IIb (Ausbeute 1.2%) und 450 mg gelbbraunes Vb (Fp. 75°C Zers.). Beide Substanzen wurden aus Hex/EE umkristallisiert. (IIb. Gef.: P, 4.9; W, 27.9. C₂₇H₁₅O₅PW ber.: P, 4.88; W, 28.99%. Vb. Gef.: C, 62.68; H, 3.67; P, 6.5; W, 18.7. C₄₈H₃₀O₄P₂W ber.: C, 62.90; H, 3.30; P, 6.76; W, 20.06%.)

W(CO)₄(P(C₂C₆H₅)₃)₂ (VIb)

4.44 g (12.6 mMol) W(CO)₆ und 5.63 g (16.8 mMol) P(C₂C₆H₅)₃ lieferten nach 8 h Bestrahlung und Umkristallisation aus CH₃CN 930 mg gelbes VIb (Ausbeute 11%, Fp. 172°C Zers.). (Gef.: C, 64.45; H, 3.10; P, 6.6; W, 19.0. C₅₂H₃₀O₄P₂W ber.: C, 64.75; H, 3.13; P, 6.42; W, 19.06%.)

W(CO)₄(P(C₆H₅)₂C₂C₆H₅)₂ (IVb)

1.11 g (3.2 mMol) W(CO)₆ und 1.35 g (4.7 mMol) P(C₆H₅)₂C₂C₆H₅ lieferten nach einstündiger Bestrahlung und Umkristallisation aus CH₃CN 660 mg gelbes IVb (Fp. 159°C). Ausbeute 63%. (Gef.: C, 60.82; H, 3.48; P, 6.8; W, 20.5. C₄₄H₃₀O₄P₂W ber.: C, 60.85; H, 3.48; P, 7.13; W, 21.17%.)

Dank

Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie ("Fonds der Chemischen Industrie") unterstützt.

Literatur

- 1 A. Hengefeld und R. Nast, J. Organomet. Chem., 252 (1983) 375.
- 2 R.B. King und A. Efraty, Inorg. Chim. Acta, 4 (1970) 319.
- 3 A.D. George, T.A. George und D.O. Wiebers, J. Coord. Chem., 4 (1974) 27.
- 4 L.E. Orgel, Inorg. Chem., 1 (1962) 25.
- 5 P.S. Braterman, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, London 1975.
- 6 R.T. Jernigan, R.A. Brown und G.R. Dobson, J. Coord. Chem., 2 (1972) 47.
- 7 J. Grobe, J. Hendriogk und G.F. Scheurer, Z. Anorg. Allg. Chem., 443 (1978) 97.
- 8 A. Hengefeld und R. Nast, Chem. Ber., 116 (1983) 2035.
- 9 R.F. Fenske und R.L. DeKock, Inorg. Chem., 9 (1970) 1053.
- 10 R.L. DeKock, A.C. Sarapu und R.F. Fenske, Inorg. Chem., 10 (1971) 38.
- 11 Aufgenommen von Herrn Dr. M. Feigel, Universität Bremen.
- 12 S.O. Grim und D.A. Wheatland, Inorg. Chem., 8 (1969) 1716.