

Photophysikalische und photochemische Eigenschaften von Metalldithiolenen

Asunción Fernández und Horst Kisch *

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie,
Stiftstr. 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 21. November 1983

Die Bis(dithiolen)-Komplexe des Typs $[ML_2][NBu_4]_2$ (**1–6**), M = Zn, Cd, Hg, L = cyclisches oder acyclisches 1,2-Ethylendithiolat, fluoreszieren und phosphoreszieren in Ethanol oder 2-Methyltetrahydrofuran bei 77 K. Eine Emission bei Raumtemperatur wird nur im Falle der Komplexe mit aromatischen Liganden (**5, 6**) erhalten. In den Komplexen **1–3** mit acyclischen Liganden stammt der überwiegende Teil der Fluoreszenz von einem photochemisch gebildeten Monodithiolen-Komplex und entspricht dem Emissionsspektrum von $[LZn(NH_3)_2]$. Als photochemischer Primärschritt wird im Falle der acyclischen Liganden eine *cis-trans*-Isomerisierung des Liganden, im Falle der cyclischen Liganden eine reversible Öffnung der M–S-Bindung angenommen. Emissions- und Zersetzungsquantenausbeuten liegen im Bereich von 0.01–0.08 und sind weder vom Lösungsmittel noch von der Belichtungswellenlänge abhängig. Den in Absorption und Emission beobachteten angeregten Zuständen wird ein überwiegender Intraligandcharakter zugeordnet.

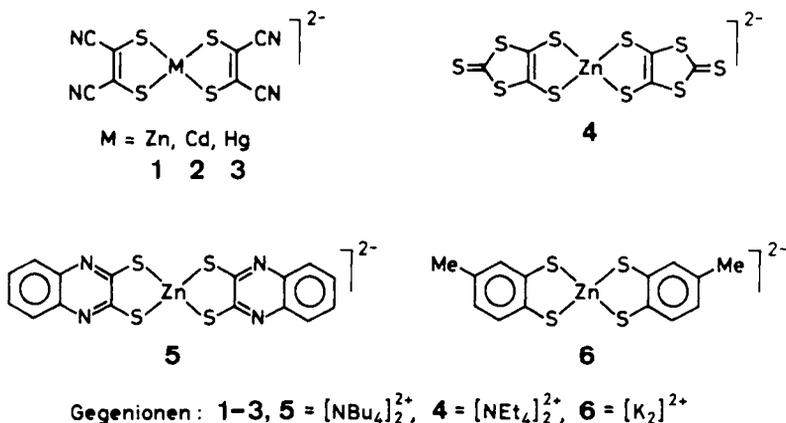
Photophysical and Photochemical Properties of Metal Dithiolenes

Bis(dithiolen) complexes of the type $[ML_2][NBu_4]$ (**1–6**), M = Zn, Cd, Hg, L = cyclic or acyclic 1,2-ethylenedithiolate, fluoresce and phosphoresce in ethanol or 2-methyltetrahydrofuran at 77 K. Emission at room temperature is found only in the case of complexes with aromatic ligands (**5, 6**). In the case of compounds with acyclic ligands (**1–3**) the major part of the fluorescence originates from a photochemically produced monodithiolen complex and matches the emission spectrum of $[LZn(NH_3)_2]$. The primary photoprocess is assumed to be ligand *cis-trans* isomerisation in the case of acyclic ligands and reversible M–S cleavage in the case of cyclic ligands. Quantum yields for emission and decomposition are in the range of 0.01 to 0.08 and do not depend on solvent or irradiation wavelength. Predominant intraligand character is assigned to the excited states observed in absorption and emission.

Metalldithiolenen ermöglichen in wäßrigen Lösungen eines Reduktionsmittels eine katalytische Photoproduktion von Wasserstoff. Dabei fungieren sie nicht selbst als Katalysatoren, sondern diese werden in einer vorgelagerten Photoreaktion aus ihnen gebildet. Als wirksamste Ausgangsverbindungen erwiesen sich Zinkkomplexe¹⁾. Da über die photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften von Metalldithiolenen in der Literatur nur sehr wenig bekannt war, haben wir mit deren Studium begonnen und berichten hier über Emissionsverhalten und photochemische Primärprozesse von Zn-, Cd- und Hg-Komplexen des Typs $[ML_2][NBu_4]_2$, in denen L ein acyclisches aliphatisches (**1–3**), ein cyclisches aliphatisches (**4**) oder ein cyclisches aromatisches (**5**,

6) 1,2-Ethylendithiolat sein kann. In der Literatur wurde bisher über die Verwendung von Nickeldithiolenen als effektive Löscher für Singulett-Sauerstoff^{2a)} und als UV-Stabilisatoren für Polypropylen^{2b)} berichtet. Kürzlich erschienen Arbeiten über die Photooxidation von Bis(dithiolenen) von Ni, Pd, Pt^{3a)}, von (*cis*-1,2-Diphenyl-1,2-ethylendithiolato)(phenanthrolin)nickel(II)^{3b)} und von (2,2'-Bipyridin)(3,4-toluoldithiolato)platin(II)^{3c)}. Während für den letzteren Komplex^{3c)} und für analoge Monodithiolen von Ir(I), Rh(I) und Pt(II)^{3d)} Emission gefunden wurde, war das Emissionsverhalten von homoleptischen Dithiolenen bisher unbekannt.

Schema 1



Ergebnisse und Diskussion

Optische Anregung des Komplexes **1** bei $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$ ergibt bei 77 K das in Abb. 1 gezeigte Emissionsspektrum. Wird das Anregungsspektrum bei $\lambda_{\text{em}} = 650, 723, 805 \text{ nm}$ gemessen, so stimmt es überein mit dem Absorptionsspektrum von **1** bei 77 K, während es bei $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$ gegenüber diesem hypsochrom verschoben ist. In 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) oder Ethanol ist das Intensitätsverhältnis der beiden Emissionen bei 443 und 723 nm stark von der Art der Probenvorbereitung abhängig. Nur beim Arbeiten unter Rotlicht ergibt sich das in Abb. 1 gezeigte Verhältnis. Unter Tageslicht erhält man eine Probe, in welcher die Intensität bei 443 nm auf Kosten der anderen stark zugenommen hat. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Emission bei 443 nm überwiegend von einem Photoprodukt von **1** stammt. Ein kleiner Teil dürfte jedoch auch von **1** selbst herrühren, wie aus dem Vorliegen einer Schulter bei 380 nm im Anregungsspektrum ($\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$) geschlossen werden kann. Diese Schulter ist im Spektrum in Ethanol weniger ausgeprägt.

Belichtet man mit $\lambda = 275 \text{ nm}$ eine Lösung von **1** in Ethanol, so erhält man die in Abb. 2 gezeigten Absorptionsspektren. Die eine neue Absorptionsbande bei 420 nm, welche beim Belichten mit $\lambda = 366 \text{ nm}$ deutlicher hervortritt, läßt sich dem *trans*-Liganden zuordnen, da die gleichen spektroskopischen Änderungen auch bei der *cis-trans*-Photoisomerisierung von Dinatrium-*cis*-1,2-dicyano-1,2-ethylendithiolat (Na_2L)

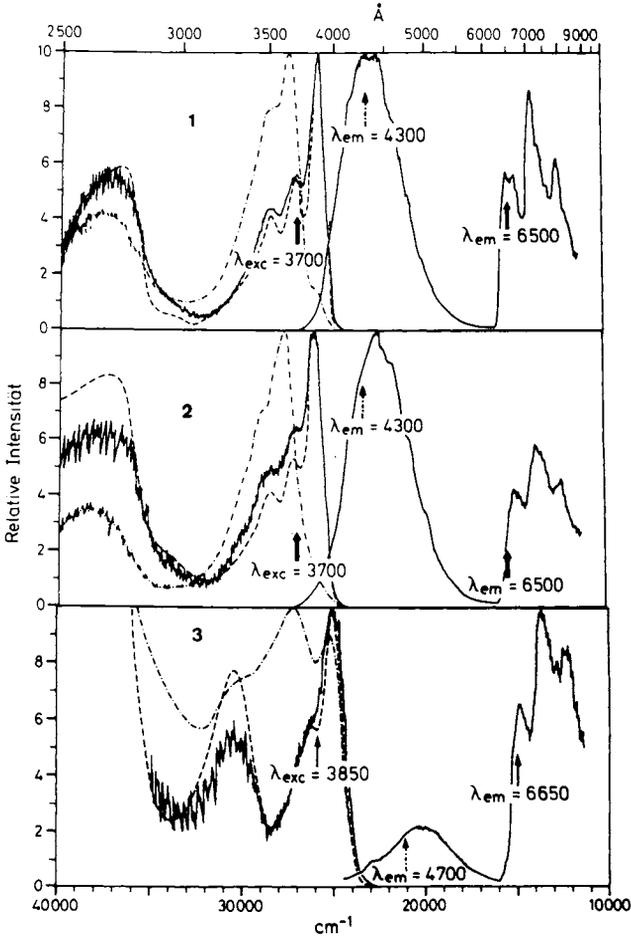


Abb. 1. Absorptions- (-----), Emissions- (——) und Anregungsspektren (— · — ·) von **1** in 2-Methyltetrahydrofuran und **2, 3** in Ethanol bei 77 K

beobachtet wurden⁴⁾. Die Unabhängigkeit der Quantenausbeute für die Bildung des *trans*-Liganden aus **1** von der Lichtintensität deutet darauf hin, daß die Isomerisierung über einen einzigen photochemischen Schritt abläuft. Die andere neue Absorptionsbande bei 360 nm könnte daher von einem Monodithiolat-Komplex des Typs $[LZn(S)_n]$, S = Solvens, stammen, da der *trans*-Ligand vermutlich sehr leicht von dem im großen Überschuß vorhandenen Lösungsmittel verdrängt werden kann. Diese Annahme wird bestätigt durch die Absorptions- und Emissionsspektren von $[LZn(NH_3)_2]$ und von Mischungen aus Zinkchlorid und Na_2L (Abb. 3a, b). Ist das molare Verhältnis von Metallsalz zu Ligand 1:1, entsteht laut UV-VIS-Spektrum ($\lambda_{max} = 353, 254$ nm) vermutlich $[LZn(S)_n]$, und man erhält bei 77 K in Ethanol eine starke Emission bei $\lambda_{max} = 443$ nm, deren Lage und Gestalt mit der ersten Bande von **1** übereinstimmt und deren Anregungsspektrum ($\lambda_{em} = 450$ nm) dem von **1** ($\lambda_{em} = 430$ nm) entspricht. Ändert man das

Verhältnis auf 1 : 3, so wird laut UV-VIS-Spektrum $[L_2Zn]Na_2$ gebildet ($\lambda_{max} = 373, 263 \text{ nm}$), und es taucht noch eine zweite Emission auf, deren Lage und Struktur mit der zweiten Bande ($\lambda_{max} = 723 \text{ nm}$) von **1** übereinstimmt.

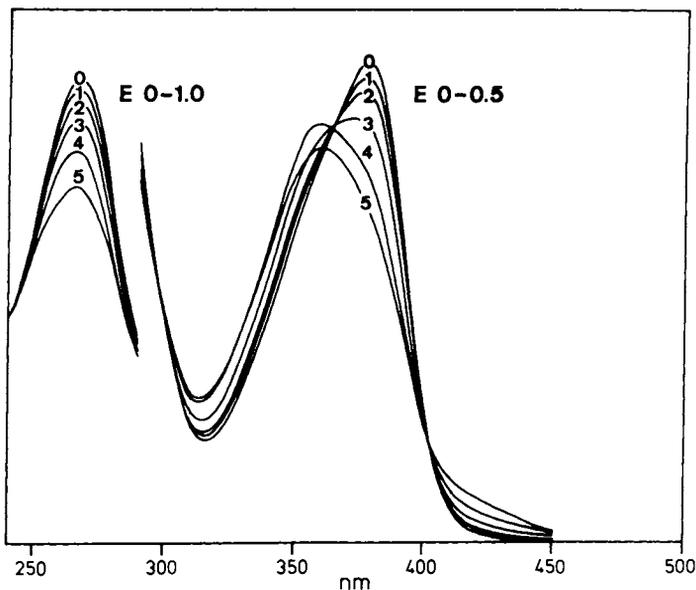


Abb. 2. Spektroskopische Änderungen beim Belichten ($\lambda = 275 \text{ nm}$, 0–5 min) von **1** in Ethanol bei Raumtemperatur

Diese Interpretation wird gestützt durch den in kristallinem Zustand isolierbaren Komplex $[LZn(NH_3)_2]$, dessen Absorptions- und Emissionsspektrum, $\lambda_{max} = 355$ ($\epsilon = 12190$) und 259 nm ($\epsilon = 10480$), $\lambda_{max}^{em} = 444 \text{ nm}$ (Ethanol, 77 K), gut mit den obigen Ergebnissen übereinstimmt. Im Anregungsspektrum besitzt die Bande bei 259 nm eine kleinere Intensität als im Absorptionsspektrum, welches auch eine schwache Bande bei 384 nm enthält. Dies deutet auf das Vorhandensein geringer Mengen des Komplexes $[L_2Zn]Na_2$, der in diesem Bereich einen wesentlich größeren Extinktionskoeffizienten besitzt (Abb. 3a, b).

Die Cadmium- und Quecksilberkomplexe **2** und **3** verhalten sich analog zu **1** (Abb. 1). Im Falle von **2** läßt sich das Photoprodukt durch das Anregungsspektrum, $\lambda_{em} = 430 \text{ nm}$, nicht ohne weiteres identifizieren, da dieses sich nicht in der Bandenlage, sondern nur in der Intensität der Bande bei $\lambda = 266 \text{ nm}$ von **2** unterscheidet. Da die geringere Intensität dieser Bande auch in den Absorptionsspektren von Mischungen auftritt, die Ligand und Cadmiumchlorid im Verhältnis 1 : 2 enthalten, nehmen wir an, daß das Photoprodukt auch hier der Monodithiolat-Komplex ist. Analog zu **1** steigt auch hier die Intensität der Emission bei 470 nm , wenn die Probe von **2** belichtet wird.

Die Komplexe mit cyclischen Dithiolatliganden, **4**, **5** (Abb. 4), zeigen eine geringere Lichtempfindlichkeit, und die Probenvorbereitung kann unter Tageslicht erfolgen.

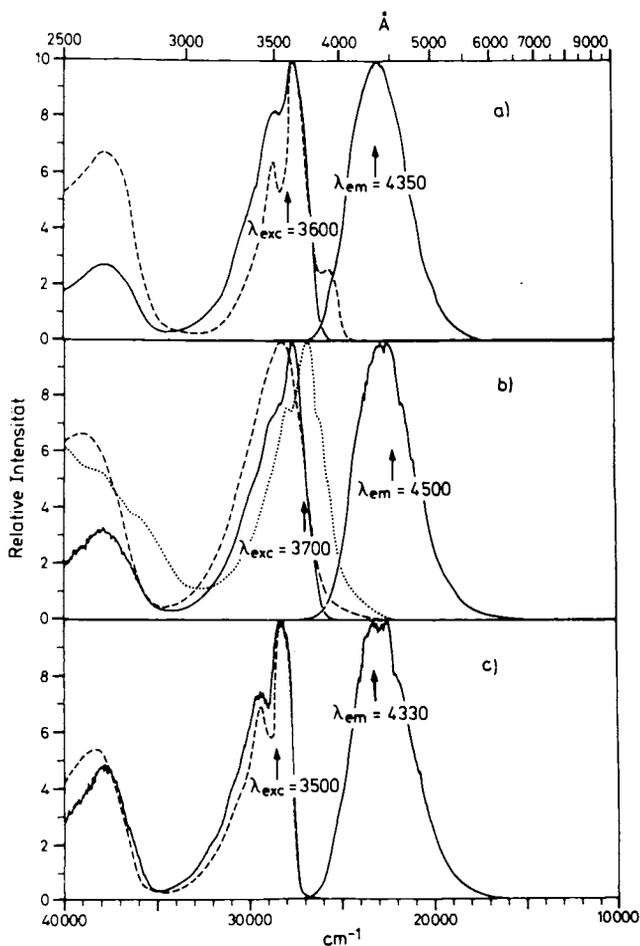


Abb. 3. (a) und (c): Absorptions- (-----), Emissions- (——) und Anregungsspektrum (— · —) von (a) $[LZn(NH_3)_2]$ und (c) 2,3-Dicyan-5,6-dihydro-1,4-dithiin in Ethanol bei 77 K. (b) Absorptionsspektrum (-----) bei Raumtemperatur, Emissions- (——) und Anregungsspektrum (— · —) von $Na_2L/ZnCl_2 = 1:1$ in Ethanol bei 77 K. (·····) Absorptionsspektrum von Na_2L in Ethanol bei 77 K

Dementsprechend sind die Quantenausbeuten für die Zersetzung von **4** und **5** ($4: \Phi_{320} = 0.005$, $5: \Phi_{405} = 0.003$) deutlich kleiner als für **1–3** ($\Phi_{370} = 0.01–0.02$) (Tab. 1). Eine Ausnahme bildet der Toluoldithiolat-Komplex **6**, der zwar gegen Tageslicht stabil ist, beim Belichten mit UV-Licht ($\lambda = 320$ nm) aber eine effektive Zersetzung ($\Phi = 0.08$) erleidet. Energie des absorbierten Lichts und Lösungsmittel haben auf die Quantenausbeuten nur einen geringen Effekt.

Belichtet man eine Probe von **5** in Ethanol, so wird das Intensitätsverhältnis von erster zu zweiter Emissionsbande größer, und das Anregungsspektrum deutet auf die Bildung eines Photoprodukts analog zu den Komplexen **1–3**. Im Falle von **4** kann nur die

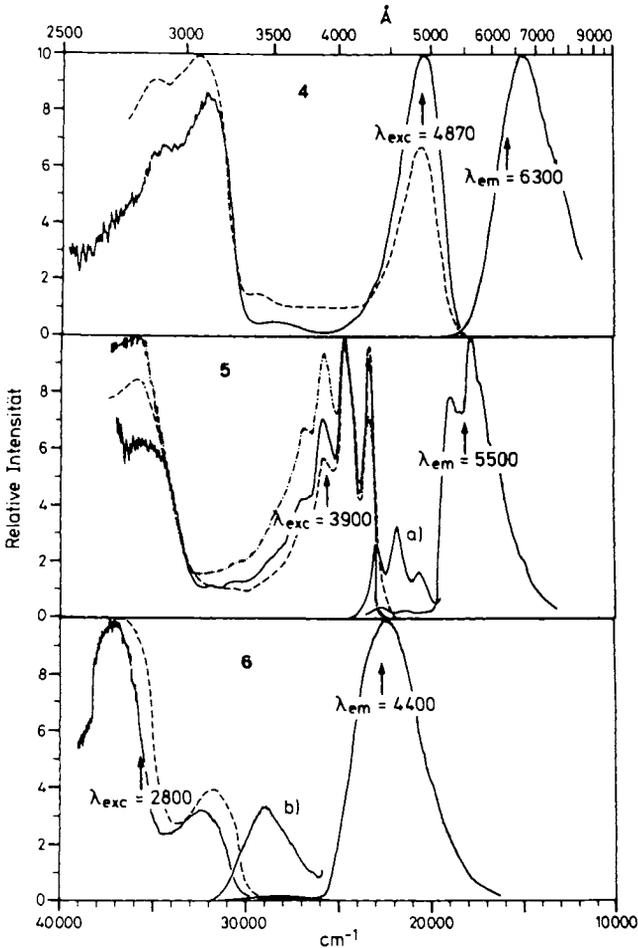


Abb. 4. Absorptions- (-----), Emissions- (——) und Anregungsspektrum (— · —) von 4–6 in Ethanol bei 77 K; (a) $I_{rel.} \times 20$, (b) $I_{rel.} \times 10$. (— · —) Anregungsspektrum einer belichteten ($\lambda = 405$ nm) Lösung von 5 in Ethanol bei 77 K

Tab. 1. Quantenausbeuten der Zersetzung von 1–6

Komplex	Ethanol		Tetrahydrofuran	
	Φ_{275}	Φ_{370}	Φ_{275}	Φ_{370}
1	0.02	0.015	0.025	0.02
2	0.02	0.020	0.025	0.03
3	0.015	0.015 ^{a)}	0.025	0.015 ^{a)}
4	0.005 ^{b)}		0.007 ^{b)}	
5	0.004	0.003 ^{a)}	0.006	0.003 ^{a)}
6	0.08 ^{b)}			

a) Φ_{405} - b) Φ_{320} .

erste Emissionsbande beobachtet werden, eine Änderung im Anregungsspektrum findet beim Belichten nicht statt. Der Komplex **6** zersetzt sich beim Belichten, ohne daß ein emittierendes Photoprodukt nachgewiesen werden kann.

Die energetische Lage der ersten Emissionsbande der Komplexe **1–6** und die Lebensdauer dieser Emission (**1**: $\tau_{433} = 10$ ns, Ethanol, 77 K) klassifizieren diese als eine Fluoreszenz. Mit Hilfe von Emissionsmessungen in einem mit einem Phosphoroskop versehenen Lumineszenzspektrometer läßt sich die zweite Emissionsbande als Phosphoreszenz klassifizieren. Dementsprechend ist **1** fähig, die Phosphoreszenz von Biacetyl zu löschen. Die Emissionsdaten sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Dabei ist zu beachten, daß die wahren Fluoreszenzquantenausbeuten der Komplexe mit acyclischen Liganden (**1–3**) wegen der überwiegenden Emission von $[LM(S)_n]$ kleiner sind als die angegebenen. Die Komplexe mit aromatischen Liganden (**5, 6**) zeigen eine wesentlich intensivere Phosphoreszenz, und die Fluoreszenz kann auch noch bei Raumtemperatur beobachtet werden. Das Fehlen der Phosphoreszenz im Spektrum von **4** dürfte auf die Unempfindlichkeit des Emissionsdetektors im Bereich von $\lambda > 850$ nm zurückzuführen sein.

Tab. 2. Absorptions- und Emissionsdaten der Komplexe **1–6** und des freien Liganden Na_2L in Ethanol

	Absorption ^{a)}		Emission ^{b)}		
	λ_{max} ($\epsilon, l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	λ_{max} (nm)	Φ	λ_{max} (nm)	Φ
1	269 (22650), 294 (1070), 380 (19440)	443	≤ 0.010	723	0.01
2	266 (25970), 296 (7960), 375 (21360)	470	≤ 0.013	720	≈ 0.0004
3	268 (17410), 330 (9040), 395 (10300)	490	≤ 0.0012	730	0.002
4	309 (23000), 487 (18750)	670	0.02	–	–
5	279 (34240), 400 (34360)	455	0.002	564	0.03
6	270 (15620), 324 (5000)	345	0.01	445	0.4
5^{c)}		440	0.0005	–	–
6^{c)}		350	0.005	–	–
Na_2L ^{d)}	265 (7720), 277 sh, 370 (15115)	–	–	–	–

^{a)} Raumtemperatur. – ^{b)} 77 K. – ^{c)} 300 K. – ^{d)} Dinatrium-*cis*-1,2-dicyan-1,2-ethylendithiolat.

Das zu **1** analoge (1,2-Ethylendithiolato)nickel und Tris(*cis*-1,2-diphenyl-1,2-ethylendithiolato)wolfram zeigen unter gleichen Bedingungen keine Emission. Dies beruht vermutlich ebenfalls auf dem Detektionsproblem und einer effizienten strahlungslosen Desaktivierung, da diese Komplexe energetisch sehr tief liegende Zustände ($\lambda = 855$ nm, 33 kcal/mol) besitzen.

Über die Natur der angeregten Zustände der Komplexe **1–3** kann durch Vergleich mit dem freien Liganden Na_2L in vereinfachender Weise diskutiert werden. Das Absorptionsspektrum von Na_2L , im Habitus übereinstimmend mit Komplex **1** (Tab. 2), hat zwei Hauptbanden bei 370 und 265 nm⁴⁾, welche in Analogie zu dem gut untersuchten Ethylentri-thiocarbonat⁵⁾ π, π^* -Übergängen zugeordnet werden, und eine Schulter geringer Intensität bei 277 nm (n, π^* oder π, π^*). Da in den Komplexen **1–3** der Habitus des Spektrums erhalten bleibt, kann den beiden Banden von 270 und 380 nm überwiegender Intraligandcharakter (IL) zugeordnet werden. Damit im Einklang stehen die

zweistufig über eine vorhergehende Spaltung der M-S-Bindung ($*A^{2-} \rightarrow B \xrightarrow{h\nu} C$) verlaufen. Letzteres ist unwahrscheinlich, da aus der Unabhängigkeit der Quantenausbeuten, $\Phi_{370}(L_{trans}^{2-} \text{ aus } 1) = 0.015$, von der Lichtintensität auf das Vorliegen von nur einem photochemischen Schritt geschlossen werden kann. Der entstandene *trans*-Ligand ist vermutlich zunächst noch an das Zentralmetall gebunden, postulierte Spezies **C**, wird aber durch das Solvens unter Bildung von $[LM(S)_n]$ (**D**) verdrängt. Ein alternatives Entstehen von **D** über die Photodissoziation eines *cis*-Liganden ist viel weniger effizient, wie durch die wesentlich größere Lichtstabilität der Komplexe mit cyclischen Liganden (**4**, **5**) angedeutet wird. Zu einem geringen Bruchteil kann das Entstehen von **D** auch über Dissoziation von A^{2-} im Grundzustand ablaufen, da im Falle von **1** die Fluoreszenzintensität von **D** $[LZn(S)_n]$ durch Zusatz von Na_2L erniedrigt wird. Für das Gleichgewicht $D + L_{cis}^{2-} \rightleftharpoons A^{2-}$ wurde ein Wert von $\log K_2 = 8.21$ bestimmt¹⁰.

Es kann weitgehend ausgeschlossen werden, daß es sich beim fluoreszierenden Photoprodukt nicht um **D**, sondern um **C** handelt. Dafür spricht der Vergleich mit $[LZn(NH_3)_2]$ und der Befund, daß Mischungen aus $L_{cis}^{2-} + L_{trans}^{2-}$ mit $ZnCl_2$, in welchen **C** entstehen könnte, keine größere Fluoreszenzintensität haben als **D**, erzeugt aus L_{cis}^{2-} und $ZnCl_2$.

Für wertvolle Hilfe bei den Emissionsmessungen danken wir Dr. A. R. Holzwarth und Dr. K. Hildenbrand. A. F. dankt der A. Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums.

Experimenteller Teil

Die Komplexe **1**, **2**, **4**, **5**, **6** wurden nach Lit.¹¹⁻¹⁵, Komplex **3**, der in der Literatur nur kurz erwähnt wird^{16a}, nach Lit.^{16b}, das Nickelanalogue von **1** nach Lit.¹¹, $Tris(1,2\text{-diphenyl-1,2-ethylendithiolato})\text{wolfram}$ nach Lit.¹⁷, $[LZn(NH_3)_2]$ nach Lit.¹⁸ und 2,3-Dicyan-5,6-dihydro-1,4-dithiin nach Lit.⁴ synthetisiert. Die Konzentration der Zinkchloridlösung wurde komplexometrisch bestimmt.

Absorptions- und Emissionsmessungen: Ethanol und 2-Methyltetrahydrofuran wurden mehrmals destilliert, bis die Emissionen vernachlässigbar waren ($\lambda_{exc} = 300, 370 \text{ nm}$). Korrigierte Emissions- und Anregungsspektren wurden mit einem PDP 11/34 computergesteuerten Spektrofluorolog-Spektrometer¹⁹ gemessen. 9,10-Diphenylanthracen²⁰ (EGA-Chemie, > 99%) und Rhodamin 101²¹ (Lambda-Physik) (im Falle von **4**) wurden als Standard ($\Phi = 1$ bei 77 K in Ethanol) für die Emissions-Quantenausbeute-Bestimmungen verwendet. Die Phosphoreszenz wurde auf dem mit einem Phosphoroskop versehenen Lumineszenzspektrometer Hitachi MPF-2A analysiert, Fluoreszenzlebensdauer auf einem „single-photon-timing-instrument“ (mit Stickstoff gefüllte Blitzlampe)²². Probenvorbereitung erfolgte unter Rotlicht. Absorptionsspektren wurden auf einem Perkin-Elmer 320- oder 554- oder Cary 17-Gerät gemessen.

Quantenausbeuten für die Zersetzung der Komplexe: Das Belichtungssystem bestand aus einer Hg-Höchstdrucklampe HBO 1000 W, einem Monochromator (GM 252 Kratos-Schoeffel) und einem elektronischen Aktinometer²³. Die Abnahme der Komplexkonzentration wurde mittels UV-Spektroskopie bestimmt (**1**: $\epsilon(269 \text{ nm}) = 22650$, **2**: $\epsilon(266) = 25970$, **3**: $\epsilon(268) = 17410$, **4**: $\epsilon(487) = 18750$, **5**: $\epsilon(420) = 27550$, **6**: $\epsilon(324) = 5000$ in Ethanol). Die so erhaltenen Quantenausbeuten sind wegen teilweiser Produktabsorption von der Belichtungszeit abhängig und wurden auf $t = 0$ extrapoliert. Die Quantenausbeute der Bildung des *trans*-Liganden aus **1** wurde durch Verfolgung der Extinktionszunahme bei $\lambda = 412 \text{ nm}$ bestimmt ($\epsilon = 10100$)⁴.

- 1) *R. Henning, W. Schlamann und H. Kisch*, *Angew. Chem.* **92**, 664 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 645 (1980); *J. Bücheler, N. Zeug und H. Kisch*, *Angew. Chem.* **94**, 792 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 777 (1982); *R. Battaglia, R. Henning und H. Kisch*, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 396 (1981); *R. Battaglia, R. Henning, B. Dinh-Ngoc, W. Schlamann und H. Kisch*, *J. Mol. Catal.* **21**, 239 (1983).
- 2) ^{2a)} *A. Zweig und W. A. Henderson jr.*, *J. Polym. Sci.* **13**, 717 (1975). – ^{2b)} *N. Uri*, *Isr. J. Chem.* **8**, 125 (1970).
- 3) ^{3a)} *A. Vogler und H. Kunkely*, *Inorg. Chem.* **21**, 1172 (1982); *D. M. Dooley und B. M. Patterson*, ebenda **21**, 4330 (1982). – ^{3b)} *A. Vogler und H. Kunkely*, *Angew. Chem.* **93**, 339 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 386 (1981). – ^{3c)} *A. Vogler und H. Kunkely*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1559 (1981). – ^{3d)} *C. E. Johnson, R. Eisenberg, T. R. Evans und M. S. Burberry*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1795 (1983).
- 4) *H. E. Simmons, D. C. Blomstrom und R. D. Vest*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4756 (1962).
- 5) ^{5a)} *J. Fabian und E. Fanghänel*, *J. Prakt. Chem.* **36**, 287 (1967). – ^{5b)} *J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, M. Kobayashi, E. M. Engler, P. Shu und D. O. Cowan*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2855 (1977).
- 6) *T. Ohno, S. Kato, A. Takeuchi und S. Yamada*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 6 (1977).
- 7) *T. Ohno und S. Kato*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 1901 (1974).
- 8) *D. P. Schwendiman und J. I. Zink*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4439 (1976); *P. Eckstein, J. Stach, R. Kirmse und E. Hoyer*, *Z. Chem.* **18**, 458 (1978).
- 9) *A. Fernandez, H. Görner und H. Kisch*, in Vorbereitung.
- 10) *S. Inoue, T. Yotsuyanagi, M. Sasaki und K. Aomura*, *Nippon Kagaku Kaishi* **1976**, 93 [*Chem. Abstr.* **85**, 28194 v (1976)].
- 11) *E. Billig, R. Williams, I. Bernal, J. H. Waters und H. B. Gray*, *Inorg. Chem.* **3**, 663 (1964).
- 12) *R. A. Haberkorn, L. Que, W. O. Gillum, R. H. Holm, C. S. Liu und R. C. Lord*, *Inorg. Chem.* **15**, 2408 (1976).
- 13) *G. Steimecke, H. J. Sieler, R. Kirmse und E. Hoyer*, *Phosphorus Sulfur* **7**, 49 (1979).
- 14) *L. J. Theriot, K. K. Ganguli, S. Kavarnos und I. Bernal*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 3133 (1969).
- 15) *W. H. Mills und R. E. D. Clark*, *J. Chem. Soc.* **1936**, 175.
- 16) ^{16a)} *G. C. Stocco*, *Inorg. Chim. Acta* **24**, L 65 (1977). – ^{16b)} *N. Zeug und H. Kisch*, Privatmitteilung.
- 17) *J. A. McCleverty*, *Prog. Inorg. Chem.* **10**, 49 (1968).
- 18) *E. Merck A.-G.*, *Franz. Pat.* 1337440, (13. Sept. 1963) [*Chem. Abstr.* **60**, 2791 f (1964)].
- 19) *A. R. Holzwarth, H. Lehner, S. E. Braslavsky und K. Schaffner*, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 2002.
- 20) *G. Heinrich, S. Schoof und H. Güsten*, *J. Photochem.* **3**, 315 (1974/75).
- 21) *T. Karstens und K. Kobs*, *J. Phys. Chem.* **84**, 1871 (1980).
- 22) *K. Hildenbrand und C. Nicolau*, *Biochim. Biophys. Acta* **553**, 365 (1979).
- 23) *W. Amrein, J. Gloor und K. Schaffner*, *Chimia* **28**, 185 (1974).

[369/83]