

(Phthalocyaninato)rhodium(II)-Addukte mit Stickstoffbasen

Xaver Münz und Michael Hanack*

Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Eingegangen am 17. Juli 1987

Dilithiophthalocyanin (PcLi_2) und Di- μ -chloro-bis(1,5-cyclooctadien)rhodium, $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, reagieren mit den Stickstoffbasen $\text{L} = n$ -Butylamin (bu), Pyridin (py), 4,4'-Bipyridin (bpy) und Pyrazin (pyz) zu hexakoordinierten $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -Komplexen. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgt durch IR-, FIR-, UV/VIS- und ESR-Spektroskopie sowie durch Thermogravimetrie (TG/DTA). Die Darstellung überbrückter Komplexe $[\text{PcRh}(\text{L})]_n$ ($\text{L} = \text{pyz}, \text{bpy}$) gelang nicht.

(Phthalocyaninato)rhodium(II) Adducts with Nitrogen Bases

Dilithiophthalocyanine (PcLi_2) and di- μ -chloro-bis(1,5-cyclooctadiene)rhodium, $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, react with the nitrogenous bases $\text{L} = n$ -butylamine (bu), pyridine (py), 4,4'-bipyridine (bpy), and pyrazine (pyz) to form the corresponding hexacoordinated complexes $\text{PcRh}(\text{L})_2$, which were characterized by IR, FIR, UV/VIS, and ESR spectroscopy as well as their thermogravimetric (TG/DTA) data. Bridged complexes $[\text{PcRh}(\text{L})]_n$ ($\text{L} = \text{pyz}, \text{bpy}$) could not be synthesized.

Penta- und hexakoordinierte (Phthalocyaninato)cobalt(II)-Addukte mit Stickstoffbasen $\text{PcCo}(\text{L})$ und $\text{PcCo}(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{z. B. Pyrazin, substituierte Pyrazine, 4,4'-Bipyridin, Piperidin}$) sowie mit bidentalen Liganden überbrückte Komplexe $[\text{PcCoL}]_n$ ($\text{L} = \text{Pyrazin (pyz), 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan (dabco)}$) sind eine gut untersuchte Verbindungsklasse^{1,2}.

In den IR-Spektren von Metallphthalocyaninen werden die Banden bei 900, 1060, 1280, 1400, 1450, 1485 und 1590 cm^{-1} kaum durch axiale Liganden, sondern durch die Oxidationsstufe des Zentralmetalls bestimmt⁷. Danach sollte beim Vergleich von (Phthalocyaninato)rhodium(II)- und -rhodium(III)-Komplexen eine Verschiebung dieser Banden zu beobachten sein.

In Tab. 1 sind die Werte der hier dargestellten (Phthalocyaninato)rhodium(II)-Komplexe $\text{PcRh}(\text{L})_2$ mit entsprechenden Rh(III)-Verbindungen $\text{PcRh}(\text{L})\text{CN}$ und $\text{PcRh}(\text{L})\text{Cl}$ verglichen⁸.

Tab. 1. IR-Absorptionen von $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -, $\text{PcRh}(\text{L})\text{CN}$ - und $\text{PcRh}(\text{L})\text{Cl}$ -Komplexen⁸ (Auswahl)

Verbindung	Absorptionen [cm^{-1}]						
$\text{PcRh}(\text{bu})_2$	882	1055	1280	1400	1452	1485	1585
$\text{PcRh}(\text{py})_2$	882	1053	1276	1398	1449	1482	1580
$\text{PcRh}(\text{bpy})_2$	890	1058	1280	1412	1454	1487	1595
$\text{PcRh}(\text{pyz})_2$	889	1059	1276	1407	1450	1483	1585
$\text{PcRh}(\text{bu})\text{CN}$	911	1067	1288	1419	1462	1501	1590
$\text{PcRh}(\text{py})\text{CN}$	910	1070	1284	1412	1455	1495	1582
$\text{PcRh}(\text{bpy})\text{CN}$	916	1071	1290	1420	1463	1502	1592
$\text{PcRh}(\text{pyz})\text{CN}$	913	1068	1288	1419	1463	1500	1588
$\text{PcRh}(\text{py})\text{Cl}$	912	1068	1289	1419	1460	1500	1582
$\text{PcRh}(\text{bpy})\text{Cl}$	911	1071	1287	1419	1460	1502	1593
$\text{PcRh}(\text{dma})\text{Cl}$ ⁶⁾	913	1068	1291	1420	1462	1502	1589

Wie Tab. 1 zeigt, sind die Banden für die Rh(III)-Komplexe $\text{PcRh}(\text{L})\text{CN}$ und $\text{PcRh}(\text{L})\text{Cl}$ im Vergleich zu den Rh(II)-Komplexen $\text{PcRh}(\text{L})_2$ nach höherer Energie verschoben. Besonders die mittellintensive Absorption um 910 cm^{-1} hängt stark von der Oxidationsstufe des Metall-Ions ab⁹. Man findet beim Übergang von $\text{PcRh}(\text{III})$ - zu $\text{PcRh}(\text{II})$ -Komplexen eine Verschiebung der Frequenz um ungefähr 20 cm^{-1} nach niedriger Energie.

Wir berichten hier über die Synthese von weiteren $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -Komplexen und vergleichen das Koordinationsverhalten von PcRh mit dem von PcCo .

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der bisaxial substituierten Komplexe $\text{PcRh}(\text{L})_2$ [$\text{L} = n$ -Butylamin (bu), Pyridin (py), 4,4'-Bipyridin (bpy) und Pyrazin (pyz)] erfolgt durch Umsetzung von PcLi_2 mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in einem großen Überschuß des reinen Liganden L unter verschiedenen Bedingungen (s. Exp. Teil). Die dargestellten Komplexe $\text{PcRh}(\text{bu})_2$, $\text{PcRh}(\text{py})_2$, $\text{PcRh}(\text{bpy})_2$ und $\text{PcRh}(\text{pyz})_2$ wurden durch IR-, FIR-, UV/VIS- und ESR-Spektroskopie sowie durch TG/DTA-Messungen und Elementaranalysen charakterisiert.

IR- und FIR-Spektren

IR-Daten von $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -Addukten (mit $\text{L} = \text{N-Donorliganden}$) sind bisher nur von $\text{PcRh}(\text{dma})_2 \cdot 1.33 \text{ DMF}$ bekannt⁶⁾.

Im IR-Spektrum von $\text{PcRh}(\text{bu})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ können keine Banden eindeutig dem axial angelagerten *n*-Butylamin zugeordnet werden. Deutlich sind dagegen Ligandenabsorptionen im Spektrum von $\text{PcRh}(\text{py})_2 \cdot 0.5 \text{ py}$ zu erkennen. Die Pyridinabsorptionen sind aufgespalten (693, 702; 1205, 1209; 1435, 1440 cm^{-1}), wobei die kurzwelligen Absorptionen dem koordinierten, die langwelligen dem unkoordinierten Pyridinmolekül zugeordnet werden.

Im Bipyridinaddukt $\text{PcRh}(\text{bpy})_2$ wird eine scharfe, intensive Bande bei 810 cm^{-1} dem koordinativ einzähnig gebundenen Bipyridin zugeordnet, ebenso wie Banden bei 1220 und 1405 cm^{-1} . In Tab. 1 wird nur eine Auswahl der PcRh -Gerüstschwingungen aufgelistet. Sie enthält keine Liganden- bzw. Metall-Ligand-Schwingungen.

Wie bereits bei $\text{PcCo}(\text{pyz})_2$ beobachtet¹⁾, tritt die zentrosymmetrische Gerüstschwingung des Pyrazins auch bei $\text{PcRh}(\text{pyz})_2$ nur mit geringer Intensität auf. Weitere charakteristische Pyrazinabsorptionen bei 800 (C–H-Out-of-plane-Schwingung) und 1220 cm^{-1} (In-plane-bending C–H) sowie bei 1150 und 1020 cm^{-1} sind deutlich zu erkennen.

Die FIR-Spektren der $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -Komplexe (Tab. 2) zeigen keine Absorption bei 330 cm^{-1} , die in allen $\text{PcRh}(\text{L})\text{Cl}$ -Verbindungen der Rh–Cl-Valenzschwingung zugeordnet wird⁸⁾. Auch die Elementaranalyse bestätigt die Abwesenheit von Chlor in den $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -Verbindungen. Alle hier dargestellten $\text{PcRh}(\text{II})$ -Komplexe zeigen intensive Banden um 200 und 280–290 cm^{-1} und unterscheiden sich in diesem Bereich stark von den FIR-Spektren der $\text{PcRh}(\text{III})$ -Komplexe⁸⁾.

Durch Vergleich von penta- und hexakoordinierten PcCo -Komplexen konnte eine Beziehung zwischen Koordinationszahl und Anzahl der $\sigma(\text{N}_{\text{Pc}}-\text{M}-\text{N}_{\text{Pc}})$ -Schwingungen abgeleitet werden^{1,10)}. Alle PcCo -Verbindungen mit pentakoordiniertem Metallatom weisen zwei Banden gleicher Intensität zwischen 170 und 190 cm^{-1} auf. Hexakoordinierte Komplexe zeigen dagegen nur eine Bande bei 200 cm^{-1} . Die hier untersuchten $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -Komplexe zeigen ebenfalls nur eine Bande um 200 cm^{-1} (Tab. 2), wodurch die Hexakoordination dieser PcRh -Komplexe angezeigt wird.

Tab. 2. FIR-Daten (PE) der $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -Komplexe

Verbindung	[cm^{-1}]						
$\text{PcRh}(\text{bu})_2$	-	572	480	436	284	201	-
$\text{PcRh}(\text{py})_2$	606	574	481	440	285	203	166
$\text{PcRh}(\text{bpy})_2$	607	574	482	438	286	198	160
$\text{PcRh}(\text{pyz})_2$	-	588	483	438	280	205	161

Thermische Eigenschaften der $\text{PcRh}(\text{II})$ -Komplexe

Die Ergebnisse der simultanen TG/DTG/DTA-Untersuchungen der $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -Komplexe ($\text{L} = \text{bu}, \text{py}, \text{bpy}, \text{pyz}$) sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Alle DTA-Signale sind endotherm (–). Die $\text{PcRh}(\text{II})$ -Verbindungen sind bis etwa 100°C stabil und zeigen ein ähnliches Zersetzungsverhalten. Die Abspaltung der axialen Li-

ganden erfolgt in zwei ineinander übergehende Stufen und entspricht für das Pyrazin- und Bipyridinaddukt dem berechneten Wert. Bei $\text{PcRh}(\text{bu})_2$ findet man einen höheren Massenverlust als für die Abspaltung von zwei axialen Liganden berechnet wird. Die Differenz entspricht dem Massenverlust von einem Molekül Wasser, das auch im IR-Spektrum von $\text{PcRh}(\text{bu})_2$ nachgewiesen wurde. Der in $\text{PcRh}(\text{py})_2 \cdot 0.5 \text{ py}$ gefundene höhere Massenverlust entspricht der Anlagerung eines halben Mols Pyridin pro $\text{PcRh}(\text{py})_2$ -Einheit.

Tab. 3. Thermoanalytische Ergebnisse der $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -Monoaddukte

Verbindung	Abspaltung der Liganden		DTA-Signal T_{max} [°C]
	Temperaturbereich [°C]	Massenverlust ber./gef. [%]	
$\text{PcRh}(\text{bu})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	110–250	21.1/21.7	170– 245–
$\text{PcRh}(\text{py})_2 \cdot 0.5 \text{ py}$	100–250	24.3/25.9	210– 230– 245–
$\text{PcRh}(\text{bpy})_2$	130–300	33.7/35.1	220– 230–
$\text{PcRh}(\text{pyz})_2$	120–270	20.7/20.0	200– 250–

Bei der thermischen Abspaltung der axialen Liganden L aus $\text{PcCo}(\text{L})_2$ -Komplexen wird durchweg reines PcCo erhalten¹⁾. Als TG-Rückstand der $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -Verbindungen wurde jedoch weder PcRh noch $[\text{PcRh}]_2$ isoliert. Die IR-Spektren der Zersetzungsprodukte deuten auf die Bildung uneinheitlicher Produkte hin. Auch andere Abspaltungsversuche (z.B. in Lösung) ergaben kein unkoordiniertes (Phthalocyaninato)rhodium(II) (PcRh).

ESR-Spektren

Erste ESR-Untersuchungen an makrocyclischen $\text{Rh}(\text{II})$ -Komplexen ergaben für $(\text{TPP})\text{Rh}$ drei g -Faktoren, deren Mittelwert sich zu $\langle g \rangle = 2.03$ errechnete¹¹⁾. Porphyrin-Rhodium(II)-Verbindungen neigen zur Anlagerung von Sauerstoff unter Bildung von $(\text{Porph})\text{Rh}(\text{O}_2)$ -Komplexen, deren mittlerer g -Faktor zu $\langle g \rangle = 2.033$ bestimmt wurde^{4b,4c)}. In den Dioxo-Komplexen besitzt das Rhodiumatom die Oxidationsstufe +III, das ESR-Signal wird durch das ungepaarte Elektron am Sauerstoff erzeugt.

Durch Photolyse von Chloro(tetraphenylporphinato)rhodium bzw. dimerem $[(\text{TPP})\text{Rh}]_2$ gelang der UV- und ESR-spektroskopische Nachweis von monomerem $(\text{TPP})\text{Rh}$ ⁵⁾. Das bei 77 K beobachtete ESR-Signal bei 2650 G ($g = 2.46$) von $(\text{TPP})\text{Rh}$ wird durch das $\text{Rh}(\text{II})$ -Atom erzeugt, ein Signal für organische Radikale müßte bei höherem Feld erscheinen. Bei Raumtemperatur erfolgt wiederum Dimerisierung zu $[(\text{TPP})\text{Rh}]_2$, nach erneutem Abkühlen der 2-Methyltetrahydrofuran-Lösung auf 77 K wird infolge der Ausbildung einer Metall-Metall-Bindung kein Signal mehr registriert. ESR-Untersuchungen an (Phthalocyaninato)rhodium(II)-Verbindungen wurden erstmals an $\text{PcRh}(\text{dma})_2 \cdot 1.33 \text{ DMF}$ durchgeführt⁶⁾, das ein ESR-Signal bei $g = 2.09$ zeigt.

In Tab. 4 sind die ESR-Daten von $\text{PcRh}(\text{bu})_2$, $\text{PcRh}(\text{py})_2$, $\text{PcRh}(\text{bpy})_2$ und $\text{PcRh}(\text{pyz})_2$ mit Literaturangaben verglichen. Die Spektren wurden bei 77 K an polykristallinen Proben gemessen, lediglich das Spektrum von $\text{PcRh}(\text{py})_2$ wurde in einer Pyridinlösung bei 77 K aufgenommen. Die Mittelwerte der g -Faktoren $\langle g \rangle$ der beschriebenen $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -Derivate liegen erwartungsgemäß höher als die $\langle g \rangle$ -Werte der Dioxo-Komplexe¹²⁾.

Tab. 4. ESR-Daten polykristalliner $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -Monoaddukte

Verbindung	g_1	g_2	g_3	$\langle g \rangle$
$\text{TPPRh}(\text{O}_2)$	2.084	2.025	1.993	2.031
$\text{OEPRh}(\text{O}_2)$	2.100	2.010	1.988	2.033
TPPRh	2.46	-	-	-
$\text{PcRh}(\text{dma})_2$	-	-	-	2.09
$\text{PcRh}(\text{bu})_2$	2.46	-	1.90	2.18
$\text{PcRh}(\text{py})_2$	2.46	1.94	1.88	2.10
$\text{PcRh}(\text{bpy})_2$	2.45	-	1.97	2.21
$\text{PcRh}(\text{pyz})_2$	2.27	-	2.00	2.13

Bei PcCo -Komplexen (Co^{2+}) wird durch axiale Koordination der g_{\perp} -Zweig des ESR-Spektrums deutlich nach höherem Feld verschoben, wobei die Ligandenstärke des koordinierenden Moleküls ein Maß für die Verschiebung darstellt. Pentakoordinierte PcCo^{2+} -Komplexe zeigen daher größere g -Werte als hexakoordinierte PcCo^{2+} -Komplexe¹⁾. Der g_{\perp} -Zweig von PcCo -Komplexen kann jedoch nicht direkt mit dem g_{\perp} -Wert von $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -Komplexen verglichen werden, da beide Signale eine unterschiedliche Form zeigen. Die g_{\perp} -Werte von $(\text{TPP})\text{Rh}$ unterscheiden sich nur wenig von denen der $\text{PcRh}(\text{L})_2$ -Komplexe ($\text{L} = \text{pyz}, \text{bpy}, \text{bu}$)¹³⁾.

Versuche zur Darstellung überbrückter $\text{Rh}(\text{II})$ -Komplexe

Wie wir gezeigt haben¹⁾, wurden überbrückte PcCo -Komplexe der Zusammensetzung $[\text{PcCo}(\text{L})]_n$ ($\text{L} = \text{pyz}, \text{dabco}$) durch direkte Umsetzung von PcCo mit überschüssigem Liganden L erhalten. Analoge Reaktionswege waren für die entsprechenden Rhodiumverbindungen nicht gangbar, da die Darstellung von reinem PcRh bisher nicht gelungen ist. $\text{PcRh}(\text{pyz})_2$ und $\text{PcRh}(\text{bpy})_2$ wären potentielle Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Pyrazin- bzw. Bipyridin-überbrückten Verbindungen $[\text{PcRh}(\text{L})]_n$ ($\text{L} = \text{pyz}, \text{bpy}$). Formal erfolgt die Bildung der überbrückten Verbindungen durch Abspaltung eines Liganden aus $\text{PcRh}(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{pyz}, \text{bpy}$), wobei die freiwerdende Koordinationsstelle am Metall durch das zweite Stickstoffatom eines bereits koordinierten, zweizähligen Liganden besetzt wird. Für die Darstellungsversuche wurden bereits beschriebene Methoden, z.B. Erhitzen von $\text{PcRh}(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{pyz}, \text{bpy}$) in einem hochsiedenden Lösungsmittel oder direkte thermische Abspaltung unter TG-Kontrolle, angewandt^{1,14,15)}. $\text{PcRh}(\text{pyz})_2$ und $\text{PcRh}(\text{bpy})_2$ werden jedoch bereits bei Raumtemperatur in Chlorbenzol zersetzt, wobei keine überbrückten Verbindungen gebildet

werden. Die thermische Abspaltung eines Liganden führte gleichfalls nicht zum Erfolg, da beide Liganden in einem zu engen Temperaturbereich abgespalten werden.

Experimenteller Teil

Alle Synthesen und Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Pyrazin wird vor der Umsetzung gasförmig über Molekularsieb getrocknet.

Bis(butylamin)(phthalocyaninato)rhodium(II), $\text{PcRh}(\text{bu})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und *(Phthalocyaninato)bis(pyridin)rhodium(II)*, $\text{PcRh}(\text{py})_2 \cdot 0.5 \text{ py}$: 512 mg (1.0 mmol) PcLi_2 und 248 mg (0.50 mmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ¹⁶⁾ werden in einem großen Überschuß frisch destilliertem Liganden (10 ml *n*-Butylamin, 10 ml Pyridin) unter N_2 in einem Schlenkrohr bei 100°C 24 h (Butylamin) bzw. 48 h (Pyridin) gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt mit Butylamin durch Ether ausgefällt, abzentrifugiert und mehrmals mit Ether gewaschen. Die Lösung der Umsetzung mit Pyridin wird bis zur Trockne eingengt und der Rückstand nacheinander mit wenig Methanol und Ether gewaschen. Beide Produkte werden bei 50°C i. Vak. getrocknet.

$\text{PcRh}(\text{bu})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 340 mg (45%), dunkelblaues Pulver. — IR: s. Tab. 1. — UV/VIS (DMF): λ_{max} [nm] = 661, 633, 598, 371, 327.

$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{ORh}$ (779.7) Ber. C 61.61 H 5.17 N 17.98
Gef. C 58.53 H 4.98 N 14.25

$\text{PcRh}(\text{py})_2 \cdot 0.5 \text{ py}$: 510 mg (71%), hellblaues Pulver. — IR: s. Tab. 1. — UV/VIS (DMF): λ_{max} [nm] = 661, 632, 598, 372, 326.

$\text{C}_{44.5}\text{H}_{28.5}\text{N}_{10.5}\text{Rh}$ (813.15)
Ber. C 65.72 H 3.53 Cl 0.00 N 18.08
Gef. C 65.02 H 4.27 Cl 0.53 N 16.36

Bis(4,4'-bipyridin)(phthalocyaninato)rhodium(II), $\text{PcRh}(\text{bpy})_2$, und *(Phthalocyaninato)bis(pyrazin)rhodium(II)*, $\text{PcRh}(\text{pyz})_2$: 512 mg (1.0 mmol) PcLi_2 und 248 mg (0.50 mmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ werden mit dem 40fachen Überschuß Ligand (3.2 g pyz ; 6.2 g bpy) in der Schmelze unter N_2 in einer Ampulle 21 h (Pyrazin) bzw. 72 h (4,4'-Bipyridin) umgesetzt. Der erhaltene Schmelzkuchen wird zerkleinert und mit Methanol und Ether gewaschen, bis das Waschwasser nahezu farblos abläuft. Danach wird bei 60°C i. Vak. getrocknet.

$\text{PcRh}(\text{bpy})_2$: 880 mg (94%), blaugrünes Pulver. — IR: s. Tab. 1. — UV/VIS (DMF): λ_{max} [nm] = 661, 630, 598, 370, 325.

$\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{N}_{12}\text{Rh}$ (927.8) Ber. C 67.31 H 3.48 Cl 0.00 N 18.12
Gef. C 67.96 H 4.30 Cl 0.45 N 16.09

$\text{PcRh}(\text{pyz})_2$: 610 mg (78%), blaues Pulver. — IR: s. Tab. 1. — UV/VIS (DMF): λ_{max} [nm] = 661, 632, 598, 371, 324.

$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_{12}\text{Rh}$ (775.5) Ber. C 62.00 H 3.12 Cl 0.00 N 21.67
Gef. C 65.17 H 3.56 Cl 0.00 N 18.64

CAS-Registry-Nummern

$\text{PcRh}(\text{bu})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 110528-41-1 / $\text{PcRh}(\text{py})_2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$: 110528-43-3 / $\text{PcRh}(\text{bpy})_2$: 110528-44-4 / $\text{PcRh}(\text{pyz})_2$: 110528-45-5 / $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$: 12092-47-6

¹⁾ ^{1a)} J. Metz, M. Hanack, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1307. — ^{1b)} J. Metz, *Dissertation*, Universität Tübingen 1983.

²⁾ F. Gariati, D. Galizzioli, F. Morazzoni, C. Busetto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 556.

- ³⁾ S. Yamamoto, M. Hoshino, K. Yasufuku, M. Imamura, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 195.
- ⁴⁾ ^{4a)} H. Ogoshi, J. Setsune, Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3869. — ^{4b)} B. B. Wayland, A. R. Newman, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3093. — ^{4c)} B. B. Wayland, B. A. Woods, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 700. — ^{4d)} B. B. Wayland, B. A. Woods, R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 302. — ^{4e)} S. L. Van Voorhees, B. B. Wayland, *Organometallics* **4** (1985) 1887. — ^{4f)} M. Hoshino, K. Yasufuku, H. Seki, H. Yamazaki, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 3080. — ^{4g)} B. B. Wayland, B. A. Woods, V. L. Coffin, *Organometallics* **5** (1986) 1059.
- ⁵⁾ M. Hoshino, K. Yasufuku, S. Konishi, M. Imamura, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1982.
- ⁶⁾ Th. H. Berg, *Diss. Abstr. Int. B*, **43** (1982) 1092.
- ⁷⁾ A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **7** (1968) 27.
- ⁸⁾ X. Münz, M. Hanack, *Chem. Ber.* **121** (1988) 239, nachstehend.
- ⁹⁾ T. Kobayashi, F. Kurokawa, N. Uyeda, E. Suito, *Spectrochim. Acta, Part A*, **26** (1970) 1305.
- ¹⁰⁾ J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, *Spectrochim. Acta, Part A*, **38** (1982) 1265.
- ¹¹⁾ B. R. James, D. V. Stynes, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6225.
- ¹²⁾ ^{12a)} R. P. A. Muniz, N. V. Vugman, J. Danon, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 1284. — ^{12b)} E. Billig, S. I. Shupack, J. H. Waters, R. Williams, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 926. — ^{12c)} J. R. Shock, M. T. Rogers, *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 2640.
- ¹³⁾ X. Münz, *Dissertation*, Universität Tübingen 1987.
- ¹⁴⁾ O. Schneider, M. Hanack, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2088.
- ¹⁵⁾ W. Kobel, M. Hanack, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 103.
- ¹⁶⁾ J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735.

[205/87]