

## ZUR OXYDATION VON ORGANOZINNPHOSPHINEN

HERBERT SCHUMANN, PETER JUTZI, ALBRECHT ROTH, PETER SCHWABE UND ELKE SCHAUER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. März 1967)

Organozinnphosphine sind wie, ganz allgemein betrachtet, alle kovalenten IVb-Vb-Verbindungen empfindlich gegenüber Sauerstoff<sup>1</sup>. Das Ausmaß dieser Empfindlichkeit ist wesentlich mitbestimmt von der Abschirmung durch die zur Blockierung unerwünschter Funktionen eingesetzten organischen Reste an den IVb- und Vb-Atomen. Dabei sind Alkylverbindungen prinzipiell unbeständiger als Phenylverbindungen. Zinntetrakis(diphenylphosphin)<sup>2</sup> einerseits und Tris(triphenylzinn)phosphin<sup>3</sup> andererseits reagieren beispielsweise mit Sauerstoff nur langsam, während nahezu alle anderen bekannten Organozinnphosphine nur in sauerstofffreier Atmosphäre gehandhabt werden können.

Diese Oxydation verläuft prinzipiell nach:



entweder schon an Luft oder—immer quantitativ—mit Wasserstoffperoxid in Äthanol unter Bildung der entsprechenden Organozinnphosphinate<sup>1</sup>. Es gelang bisher nie, die Reaktion auf der Stufe zu fixieren, auf der nur ein Sauerstoffatom je Zinn-Phosphor-Bindung aufgenommen wird. Gleichlaufende Untersuchungen anderer Autoren bestätigen diese Feststellung am gleichen Beispiel<sup>4</sup> wie auch an analogen Germanium-<sup>5</sup> und Arsen-<sup>6</sup> Derivaten.

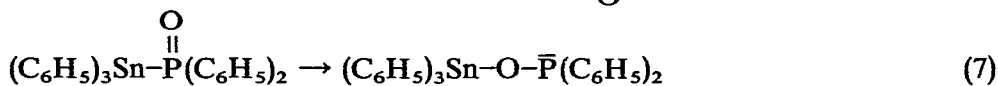
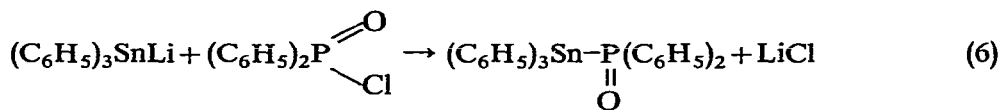
Diese Befunde regten uns dazu an, den Ablauf dieser Reaktion näher zu untersuchen. Dabei sollten die beiden denkbaren Zwischenstufen der Oxydation von (Triphenylzinn)diphenylphosphin (I), nämlich (Triphenylzinn)diphenylphosphin-oxid und Triphenylzinn-diphenylphosphinat einmal durch Oxydation von (I) mit berechneten Mengen Sauerstoff und daneben auf anderen Wegen gezielt synthetisiert werden.

### OXYDATION DURCH SAUERSTOFFHALTIGE VERBINDUNGEN

Nachdem sich gezeigt hatte, daß (I) von den "starken" Oxydationsmitteln Sauerstoff und Wasserstoffperoxid rasch und ausschließlich zu Triphenylzinn-diphenylphosphinat (II) oxydiert wird<sup>1</sup>, schien es aussichtsreich, eine der postulierten Zwischenstufen, die nur ein Sauerstoffatom enthalten, durch Oxydation von (I) mit genau dosierten Mengen einer organischen Verbindung zu erhalten, die leicht und quantitativ Sauerstoff abgibt. Hierzu schien uns C-Phenyl-N-phenylnitron geeignet,



Umsetzung von Lithium-triphenylstannan mit Diphenylphosphoroxchlorid in Tetrahydrofuran bilden. Wir erhielten beim Aufnehmen der Reaktionsprodukte in Benzol eine klare Lösung, die eindeutig wieder nur (III) enthielt. Das wohl primär gebildete Phosphinoxid hat sich demnach sofort in das Phosphenat umgelagert:

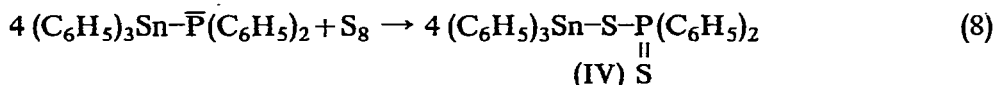


Die gleiche Umlagerung nach Gl. (7) beobachteten auch Issleib und Walther bei der Reaktion von  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  mit Diäthylaminotributylstannan, die kein organozinn-substituiertes Phosphinoxid, sondern nur Tributylzinn-dibutylphosphenat liefert<sup>10</sup>.

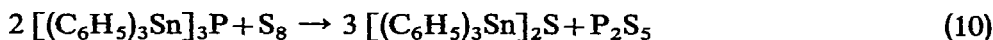
Organozinnphosphinoxide sind demnach nicht beständig. Die Angabe von Schindlbauer und Hammer<sup>11</sup>, daß sich bei der Luftoxydation des nicht isolierten Reaktionsproduktes aus Tributylzinnchlorid und Lithium-diphenylphosphid (Tributylzinn)diphenylphosphinoxid bildet, konnte inzwischen anhand von Infrarot-Spektren und durch Vergleich mit anders hergestelltem, identischem Tributylzinn-diphenylphosphinat widerlegt werden<sup>2</sup>.

#### REAKTION VON ORGANOZINNPHOSPHINEN MIT SCHWEFEL

(I) reagiert beim Kochen unter Rückfluß in Benzol mit Schwefel  $\text{S}_8$  in gleicher Weise wie mit Sauerstoff. Man erhält in quantitativer Ausbeute Triphenylzinn-diphenyldithiophosphinat (IV) in Form stabiler, farbloser Kristalle:



Beim Einsetzen von Bis(triphenylzinn)phenylphosphin oder Tris(triphenylzinn)phosphin in diese Reaktion können jedoch nicht die entsprechenden Thiophosphorsäureester isoliert werden. Sie zerfallen vielmehr sofort unter Bildung von Bis(triphenylzinn)sulfid und polymeren Phenylphosphorsulfiden bzw.  $\text{P}_2\text{S}_5$ .



Die beiden möglichen Zwischenprodukte der Reaktion von (I) mit Schwefel, nämlich (Triphenylzinn)diphenylphosphinsulfid, bzw. Triphenylzinn-diphenylthiophosphinat konnten in keinem Fall gefunden werden.

#### INFRAROT-SPEKTREN

Von (Triphenylzinn)diphenylphosphin (I), Triphenylzinn-diphenylphosphinat (II), Triphenylzinn-diphenylphosphenat (III) und Triphenylzinn-diphenyldithiophosphinat (IV) haben wir die Infrarotspektren im Bereich zwischen 5000 und 270  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen und zugeordnet. Tabelle 1 zeigt die gefundenen Frequenzen.

TABELLE I

ZUORDNUNG DER INFRAROT-FREQUENZEN VON (TRIPHENYLZINN)DIPHENYLPHOSPHIN (I), TRIPHENYLZINN-DIPHENYLPHOSPHINAT (II), TRIPHENYLZINN-DIPHENYLPHOSPHENAT (III) UND TRIPHENYLZINN-DIPHENYL-DITHIOPHOSPHINAT (IV)

Perkin-Elmer 221 (NaCl- und CsBr-Prisma) in Nujol-Suspension kapillar zwischen CsBr-Scheiben; Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter.

Zuordnung	(I)	(II)	(III)	(IV)
ν(C-H)	2993 st	2999 st	2997 st	3001 st
	2983 m	2986 m	2980 m	2988 m
	2954 s	2954 s	2950 s	2960 s
	2860 s	2850 Sch	2864 s	2850 Sch
Komb. Schw.	1950 s	1950 s	1950 s	1955 s
	1870 s	1880 s	1880 s	1880 s
	1810 s	1800 s	1802 s	1805 s
ν(C-C)	1575 m	1575 s	1575 s	1562 s
	1460 m	1480 m	1480 m	1465 m
	1430 st	1430 st	1428 m	1428 st
	1373 m	1375 m	1375 st	1368 st
	1333 m	1330 m	1330 m	1325 m
β(C-H)	1300 m	1300 m		1300 m
	1261 s	1258 s	1257 s	1258 s
	1190 s	1178 s	1178 s	1182 m
	1155 s			1154 s
	1150 s			1140 Sch
ν(P=O)		1125 st		
ω[Ph(P)]	1090 st	1088 st	1090 st	1092 st
ω[Ph(Sn)]	1067 st	1060 m	1061 st	1068 st
β(C-H)		1038 st	1038 m	1030 Sch
	1018 m	1020 st	1021 m	1018 m
Ph Ring-Def.	995 st	995 st	997 m	993 st
γ(C-H)		970 s	984 Sch	975 Sch
	943 s			
	913 s	918 s	917 s	916 s
		905 s	905 s	
		845 s	845 s	846 s
	748 st	749 st	742 st	
	738 st		735 st	740 Sch
	725 st	728 st	729 st	725 st
			710 st	710 st
	693 st	693 st	694 st	690 st
	660 m			673 st
ν(P=S)				648 st
γ(C-H)	621 s	629 s	628 s	618 s
ν(P-S)				570 Sch
ν(P-O)		574 st	555 st	
ν(P-S)				558 Sch
ν(P-O)		546 st	535 st	
ν(P-S)				528 st

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Zuordnung	(I)	(II)	(III)	(IV)
$\nu[\text{Ph(P)}]$	501 m	508 m	510 m	
$\nu[\text{Ph(P)}]$	478 m	496 m	494 st	483 m
$\nu[\text{Ph(Sn)}]$	454 Sch	459 st	454 Sch	448 st
$\nu[\text{Ph(Sn)}]$	444 st	449 st	444 st	438 Sch
$\tau[\text{Ph(P)}]$	426 s	422 s	422 s	420 s
$\nu(\text{Sn-O})$		394 m	394 m	
$\nu(\text{Sn-P})$	351 m			
$\nu(\text{Sn-S})$		318 m	318 m	340 st 319 m
$\tau[\text{Ph(Sn)}]$	276 st	276 st	276 st	276 st

Betrachtet man die Triphenylzinn- und die Diphenylphosphin-Gruppierung jeweils grob angenähert als eine schwingende Einheit, was aufgrund verschiedener Untersuchungen an derartigen Organometallverbindungen möglich erscheint<sup>1,2</sup>, so darf man (I) als ein einfaches Zweimassenmolekül betrachten. Im Infrarot-Spektrum erscheint deshalb neben den teilweise substituenten-abhängigen<sup>1,3,14</sup> und -unabhängigen Schwingungen der Phenylkerne nur die Valenzschwingung  $\nu(\text{Sn-P})$  bei  $351 \text{ cm}^{-1}$  als mittelstarke Bande.

Die beiden sauerstoffhaltigen Verbindungen (II) und (III) sind bei Zugrundelegung gleicher Überlegungen dagegen stark vereinfacht als Dreimassenmoleküle Sn-O-P der Symmetrie  $C_s$  anzusehen. Bei dieser Molekülform sind für einen angenommenen kopplungsfreien Fall die Schwingungsformen  $\nu(\text{Sn-O})$ ,  $\nu(\text{P-O})$  und  $\delta(\text{Sn-O-P})$  zu erwarten. Durch die Kopplung beteiligen sich aber alle drei inneren Koordinaten mehr oder weniger stark an den drei Schwingungsformen, die daher von denen des kopplungsfreien Falls abweichen. Der Kopplungseinfluß hängt von den Verhältnissen der Massen und der Kraftkonstanten ab<sup>15</sup>. Die niedrigste Schwingung hat vorwiegend Deformationscharakter und liegt wohl unterhalb  $250 \text{ cm}^{-1}$ . Von den beiden Valenzschwingungen gehört die obere Schwingung vorwiegend zur P-O-Bindung, die längerwellige überwiegend zur Sn-O-Bindung.

Wir ordnen deshalb die starke Doppelbande bei  $555$  und  $535 \text{ cm}^{-1}$  (III) und  $574$  und  $546 \text{ cm}^{-1}$  (II) der P-O-Valenzschwingung, die mittelstarke Bande bei  $394 \text{ cm}^{-1}$  der Sn-O-Valenzschwingung zu. Vergleichbare Banden für die Sn-O-Bindung in Hexaorganodistannoxanen wurden zwischen  $370$  und  $411 \text{ cm}^{-1}$  gefunden<sup>16</sup>, während bisher noch keine klaren Zuordnungen für P-O-Schwingungsbanden in Molekülen mit der Gruppierung P-O-X vorliegen. Thomas und Chittenden<sup>17</sup> ordnen zwar in verschiedenen Verbindungen mit der Gruppierung P-O-P Banden um  $900 \text{ cm}^{-1}$  P-O-Valenzschwingungen zu, sie beobachten jedoch ebenfalls Schwingungsbanden um  $500 \text{ cm}^{-1}$ , die sie mit Schwingungsvorgängen des P-O-P-Gerüsts in Beziehung setzen. Unsere Zuordnung steht mit der Feststellung dieser Autoren, daß die P-O-Frequenz in Molekülen mit dreiwertigem Phosphor niedriger liegt, als in solchen mit fünfwertigem, in Einklang. Die  $\nu(\text{P-O})$  in (III) bei  $555$  und  $535 \text{ cm}^{-1}$  erscheint in (II) bei  $574$  und  $546 \text{ cm}^{-1}$ , sie wird also beim Übergang von  $-\text{O}-\text{P} <$  zu

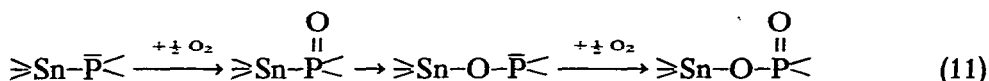
$\text{-O-P} \begin{array}{l} \diagdown \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} <$  um ca.  $20 \text{ cm}^{-1}$  ins kurzwellige verschoben. Die  $\nu(\text{P=O})$  in (II) liegt wie

erwartet im gleichen Bereich wie im Triphenylphosphinoxid.

Für die Zuordnung des Infrarot-Spektrums von (IV) gilt sinngemäß das gleiche wie für das analog gebaute (II). Die  $\nu(\text{P-S})$  ist in (IV) um  $18 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber Triphenylphosphinsulfid erhöht, während für  $\nu(\text{P-S})$  eine breite Bande im erwarteten Bereich<sup>18,19,20</sup> bei  $528 \text{ cm}^{-1}$  erscheint.

#### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Anhand der gefundenen Ergebnisse formulieren wir für die Oxydation von Organozinnphosphinen folgenden Ablauf: Primär bildet sich bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Organozinnphosphine (wohl über nicht faßbare Peroxverbindungen) durch formale Addition eines Sauerstoffatoms an das freie Elektronenpaar des Phosphors ein Organozinnphosphinoxid. Das vordem freie Elektronenpaar ist nun nicht mehr in der Lage, über  $(p \rightarrow d)_\pi$ -Mehrfachbindungsanteile die Bindung zwischen Zinn und Phosphor zu verstärken. Als Folge davon bricht die Zinn-Phosphor-Bindung auf, und in einer umgekehrten Arbusow-Umlagerung entsteht aus dem Phosphinoxid ein Phosphenat. Sekundär addiert dann das wieder zur Verfügung stehende Elektronenpaar am Phosphor ein weiteres Sauerstoffatom unter Bildung entsprechender Organozinnphosphenate.



Dabei ist die zweite Sauerstoffaddition vor der ersten begünstigt, so daß man bei der Oxydation der Organozinnphosphine immer nur die entsprechenden Phosphenate erhalten kann.

Diese Überlegungen sind auf die Oxydation anderer IVb-Vb-Verbindungen, wie Organogermanium- und Organoblei-phosphine, sowie Organometall-arsine und -stibine ebenso übertragbar<sup>11</sup>, wie auf Reaktionen derartiger Verbindungen mit Schwefel. Sie werden gestützt durch die Untersuchung der Einwirkung von Phenylazid auf Organozinnphosphine, die eindeutig zeigt, daß je Molekül Zinnphosphin zwei durch Zerfall des Azids gebildete Phenyliminreste aufgenommen werden, unter Bildung von Verbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{Sn-NR-P}(\text{NR})\text{R}_2$ <sup>21</sup>.

#### EXPERIMENTELLES

##### 1. Umsetzung von (I) mit C-Phenyl-N-phenylnitron

(I) (5.3 g, 10 mMol) wird mit 2.0 g (10 mMol) C-Phenyl-N-phenylnitron 20 Stunden in 60 ml wasserfreiem Benzol unter Stickstoffatmosphäre am Rückfluß erhitzt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich gelb und ein weißer Niederschlag fällt aus. Nach Absaugen in der Umkehrfritte bleiben 2.8 g (5 mMol) (II) zurück (Schmp.  $360^\circ$ ). (Gef.: C, 62.96; H, 4.23; P, 5.18.  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{PSn}$  ber.: C, 63.52; H, 4.44; P, 5.46%). Die benzolische Lösung wird bis auf  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens eingeeengt. Nach Zugabe von 40 ml Pentan erhält man 2.6 g (5 mMol) (I) zurück, das über eine Umkehrfritte abgesaugt wird. Beim Eindampfen des Filtrats kristallisiert Benzalanilin in fast quantitativer Ausbeute (Schmp.  $56^\circ$ ).

### 2. Darstellung von Lithium-triphenylstannolat

In einem Kolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden unter Stickstoffatmosphäre zu 7.2 g (10 mMol) Hexaphenyldistannoxan in 50 ml Äther 10 mMol Butyllithiumlösung langsam zugetropft. Nach fünfständigem Rühren wird das ausgefallene Lithium-triphenylstannolat über eine Umkehrfritte abgesaugt, mehrmals mit Pentan und Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. In der Lösung verbleibt Triphenylbutylstannan. Ausbeute an Lithium-triphenylstannolat: 3.4 g (91% d. Th); Zers. P. 200° (Gef.: C, 57.03; H, 3.91.  $C_{18}H_{15}LiOSn$  ber.: C, 57.97; H, 4.05%.)

### 3. Darstellung von Triphenylzinn-diphenylphosphenat

(a). Zu einer Aufschlammung von 1.86 g (5 mMol) Lithium-triphenylstannolat in 50 ml Benzol tropft man langsam unter Rühren in Stickstoffatmosphäre 1,1 g (5 mMol) Diphenylchlorphosphin in 10 ml Benzol. Nach fünfständigem Rühren wird in einer Umkehrfritte von ausgeschiedenem Lithiumchlorid abgesaugt. Nach Eindampfen der klaren benzolischen Lösung und Anreiben mit Pentan erhält man 2.2 g (80%) (III). Schmp. 120° unter langsamer Zersetzung. (Gef.: C, 65.52; H, 4.28; P, 5.60; Sn, 21.82; Mol.-Gew., 587.  $C_{30}H_{25}OPSn$  ber.: C, 65.38; H, 4.57; P, 5.62; Sn, 21.54%; Mol.-Gew., 555.21.)

(b). Zu einer Lösung von 2.4 g (10 mMol) Diphenylphosphoroxychlorid in 50 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren mit einem Magnetrührer in Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 10 mMol Lithium-triphenylstannan in Tetrahydrofuran. Die grüne Farbe der zugetropften Lösung verschwindet sofort nach dem Eintropfen. Nach zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird das Tetrahydrofuran abdestilliert und durch trockenes Benzol ersetzt. Von ausgeschiedenem Lithiumchlorid wird durch eine Umkehrfritte abgesaugt. Aus der klaren Lösung kristallisieren beim Abziehen des Lösungsmittels 5.4 g (98%) (III), das mit dem nach (3a) erhaltenen Produkt identisch ist.

### 4. Oxydation von Triphenylzinn-diphenylphosphenat

(III) 1 g wird in 10 ml absolutem Benzol gelöst und über Nacht in einem Becherglas an der Luft stehen gelassen. Beim Abdampfen des nicht verdunsteten Benzols verbleibt 1 g (II) als benzolunlösliches Pulver zurück (Schmp. 360°).

### 5. Triphenylzinn-diphenyldithiophosphinat

(I) (5.4 g, 10 mMol) wird in 100 ml absolutem Benzol gelöst. Zu der unter Stickstoff gut gerührten Lösung werden portionenweise 0.6 g (20 mMol) Schwefel zugegeben. Nach achtständigem Rühren ist eine klare, gelbe Lösung entstanden. Das Benzol wird abdestilliert und der anfangs ölige Rückstand durch Anreiben mit Pentan zur Kristallisation gebracht. Nach mehrmaligem Waschen mit Pentan ist die Verbindung analysenrein. Ausbeute 1.63 g (27.2%); Schmp. 128–130°. (Gef.: C, 60.40; H, 4.50; S, 11.30; Mol.-Gew., 613.  $C_{30}H_{25}PS_2Sn$  ber.: C, 60.12; H, 4.21; S, 10.70%; Mol.-Gew., 599.35.)

### 6. Reaktion von Bis(triphenylzinn)phenylphosphin und Tris(triphenylzinn)phosphin mit Schwefel

Bis(triphenylzinn)phenylphosphin (4 g, 5 mMol) bzw. 5 g (5 mMol) Tris(tri-

phenylzinn)phosphin werden in 40 ml absolutem Benzol gelöst. Zu der klaren Lösung werden in Stickstoffatmosphäre 0.45 g (15 mMol) bzw. 0.75 g (25 mMol) S<sub>8</sub> in 60 ml Benzol zugegeben. Die vor Lichteinwirkung geschützte Lösung wird 12 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Umsetzung ist ein gelber Niederschlag ausgefallen, der über eine Umkehrfritte abgesaugt wird. Er besteht im ersten Fall aus öligen Phenylphosphorsulfiden ( $\nu(\text{P}=\text{S})$  im IR-Spektrum bei  $623\text{ cm}^{-1}$ ), im zweiten Fall aus P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Aus der klaren Lösung kristallisieren beim Einengen 2.6 g (71% d.Th.) bzw. 2.6 g (50% d.Th.) Bis(triphenylzinn)sulfid. Schmp. 140–141°. (Gef.: C, 59.30; H, 3.95; S, 4.25. C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>SSn<sub>2</sub> ber.: C, 59.01; H, 4.10; S, 4.38%.)

## DANK

Unsere besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. MAX SCHMIDT für die Förderung dieser Arbeit. Der Farbwerke Hoechst AG., Werk Gendorf, danken wir für die kostenlose Überlassung von Triphenylzinnchlorid, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gelegenheit zur Benützung eines Infrarot-Spektrophotometers.

## ZUSAMMENFASSUNG

(Triphenylzinn)diphenylphosphin wird von Sauerstoff, Wasserstoffperoxid oder C-Phenyl-N-phenylnitron zu Triphenylzinn-diphenylphosphinat oxydiert. Das als Zwischenstufe postulierte Triphenylzinn-diphenylphosphinat entsteht bei der Umsetzung von Lithium-triphenylstannolat mit Diphenylchlorphosphin bzw. bei der Reaktion von Lithium-triphenylstannan mit Diphenylphosphorochlorid. (Triphenylzinn)diphenylphosphin bildet mit Schwefel Triphenylzinn-diphenyldithiophosphinat. Die Infrarot-Spektren der Verbindungen werden diskutiert.

## SUMMARY

(Triphenyltin)diphenylphosphine is oxidised by oxygen, hydrogen peroxide or C-phenyl-N-phenylnitron to yield (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnOP(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnOP(O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, which was postulated as an intermediate, is formed by the reaction of (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnOLi with (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCl and (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnLi with (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(O)Cl. (Triphenyltin)diphenylphosphine and sulfur form (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnSP(S)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. The IR spectra of these compounds are discussed.

## LITERATUR

- 1 H. SCHUMANN UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1049.
- 2 H. SCHUMANN, H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 159.
- 3 H. SCHUMANN, H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2395.
- 4 J. G. M. CAMPBELL, G. W. A. FOWLES UND L. A. NIXON, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1389.
- 5 E. H. BROOKS, F. GLOCKLING UND K. A. HOOTON, *J. Chem. Soc.*, (1965) 4283.
- 6 J. G. M. CAMPBELL, G. W. A. FOWLES UND L. A. NIXON, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3026.
- 7 A. ROTH, Dipl.-Arbeit, Universität Würzburg, 1966.
- 8 H. SCHMIDBAUR UND H. HUSSEK, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 525.
- 9 H. SCHMIDBAUR, H. S. ARNOLD UND E. BEINHOFFER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 449.
- 10 K. ISSLEIB UND B. WALTHER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 59.



- 11 H. SCHINDLBAUER UND D. HAMMER, *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 644.
- 12 H. SCHUMANN, Habilitationsschrift, Universität Würzburg, 1967.
- 13 D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
- 14 D. H. BROWN, A. MOHAMMED UND D. W. A. SHARP, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 659.
- 15 G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand, Princeton, N.J., 1945.
- 16 H. KRIEGSMANN, H. HOFFMAN UND H. GEISSLER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 341 (1965) 24.
- 17 L. C. THOMAS UND R. A. CHITTENDEN, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 489.
- 18 L. C. THOMAS UND R. A. CHITTENDEN, *Chem. Ind. (London)*, (1961) 1913.
- 19 L. C. THOMAS, *J. Appl. Chem.*, 7 (1957) 198.
- 20 R. A. McIVOR, G. A. GRANT UND C. E. HUBLEY, *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 1611.
- 21 H. SCHUMANN UND A. ROTH. im Druck.

*J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 71-79