

PERFLUORMETHYL-ELEMENT-LIGANDEN VIII*. KAKODYLDERIVATE DES MANGANCARBONYLS

J. GROBE** UND F. KOBER

Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe (Deutschland)
(Eingegangen den 28. Dezember 1970)

SUMMARY

The reactions of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ with $(\text{CH}_3)_2\text{AsX}$ compounds are determined by the ligand properties of the groups X and the polarity of the As-X bond. For X=I the complex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{I}$ is obtained, for X=Cl or Br redox processes take place, in course of which polymer carbonyl derivatives of unknown structure are formed. In the reaction of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ with $(\text{CH}_3)_2\text{E}'\text{-E}(\text{CF}_3)_2$ (E and E' alternatively P and As) the good ligand properties of E and E' lead to the formation of the complexes $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{E}'(\text{CH}_3)_2$ besides $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$. The $(\text{CH}_3)_2\text{E}$ component is found in a polymer residue. A series of new complexes which are not accessible by direct reaction between $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ and the respective cacodyl compound is obtained on substitution of iodine in $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{I}$ by SCF_3 , SCH_3 , Cl, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, H.

IR, NMR, and mass spectra of the new complexes are reported. The IR spectra confirm the high back-bonding capability of the $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ ligands irrespective of the nature of the bridging atoms E. The mass spectra demonstrate the high stability of the Mn_2XY four membered ring system. In complexes containing a ligand with fluorine migration of fluorine from the ligand to the metal is observed.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzungen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{AsX}$ -Verbindungen werden von der Ligandeneigenschaft der Gruppen X und der Polarität der As-X-Bindung bestimmt. Bei X=I entsteht der Komplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{I}$, bei X=Cl und Br treten Redox-Prozesse ein, in deren Verlauf polymere Carbonylderivate unbekannter Struktur gebildet werden. Bei der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{E}'\text{-E}(\text{CF}_3)_2$ (E und E' wechselweise P und As) führen die guten Ligandeneigenschaften von E und E' zur Bildung der Komplexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{E}'(\text{CH}_3)_2$ neben $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$; die $\text{E}(\text{CH}_3)_2$ -Komponente findet sich in einem polymeren Rückstand. Durch Substitution des Jods im $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{I}$ gegen SCF_3 , SCH_3 , Cl, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, wird eine Reihe neuer Komplexe erhalten, die durch direkte Umsetzung aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und der entsprechenden Kakodylverbindung nicht zugänglich sind.

* Für VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Neue Anschrift: Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt (Deutschland).

IR-, KMR- und Massenspektren der neuen Komplexe werden mitgeteilt. Die IR-Spektren bestätigen das hohe Rückbindungsvermögen der $E(\text{CF}_3)_2$ -Liganden unabhängig von der Natur des Brückenatoms E. Die Massenspektren beweisen die hohe Stabilität des Mn_2XY -Vierringsystems. Bei fluorhaltigen Liganden wird eine Übertragung des Fluoratoms aus dem Liganden an die Metallatome beobachtet.

EINLEITUNG

Während Metallcarbonylderivate mit mono-, di- und tri-tertiären Arsinliganden vor allem durch die Arbeiten von Venanzi² und seiner Schule gut bekannt sind, existieren Derivate mit Arsidobrückenliganden erst seit Anfang der 60er Jahre. Die Darstellung des ersten Zweikernkomplexes mit zwei Diphenylarsido-Brücken gelang Lambert³ 1961 durch Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Triphenylarsin in siedendem Tetrahydronaphthalin oder Xylol. Die abgespaltenen Phenylgruppen finden sich als Benzol im Reaktionsgemisch, ein Befund, der auf eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion schließen lässt. Angeregt durch die Arbeiten von Issleib⁴ und Mitarbeitern, unternahm Hayter⁵ und Chatt⁶ Anfang der 60er Jahre intensive Versuche zur Einführung von PR_2 - und AsR_2 -Brücken in Komplexverbindungen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bezüglich der AsR_2 -Derivate des Mangancarbonyls lassen sich wie folgt zusammenfassen: Es gelingt die Darstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{AsR}_2)_2$ mit $\text{R} = \text{Phenyl}$ und Methyl durch Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit symmetrischen Diarsinen⁷, die Reaktion von $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ mit Diorganochlorarsinen⁵ und Umsetzung von $\text{XMn}(\text{CO})_5$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) mit Diorganoarsinen in Gegenwart einer Base⁵. Zwischenstufen lassen sich im allgemeinen nicht fassen. Allen Reaktionen ist gemeinsam, dass sie zur Ausbildung von Komplexen mit zwei Arsidobrücken führen.

Die vorliegende Untersuchung knüpft an die Umsetzungen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{PX}$ -Verbindungen^{8,9} an, die zu Zweikernkomplexen der Zusammensetzung $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ ($\text{E} = \text{P, As}$) mit zwei verschiedenen Brückenliganden führten. Sie verfolgte zwei wesentliche Ziele:

1. Die Erweiterung der Substanzklasse $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{XY}$, wobei Informationen über den Einfluss der Bindungspartner X und Y auf das Reaktionsverhalten der Liganden gewonnen werden können.

2. Im Zusammenhang mit früheren Ergebnissen¹⁰ waren Aussagen über den Einfluss von CF_3 - bzw. CH_3 -Substituenten auf die Ligandeneigenschaften der Arsenbrücke von Interesse.

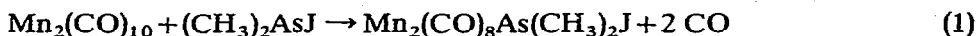
UMSETZUNGEN DES MANGANCARBONYLS MIT $(\text{CH}_3)_2\text{AsX}$ -VERBINDUNGEN [$\text{X} = \text{Cl, Br, J, SCF}_3, \text{P}(\text{CF}_3)_2$] UND MIT $(\text{CF}_3)_2\text{As-P}(\text{CH}_3)_2$

Zur Gewinnung von Derivaten mit zwei verschiedenen Brückenliganden wurde das bei den $(\text{CF}_3)_2\text{As}$ - und $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Analoge bewährte Reaktionsprinzip angewendet: die direkte Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{AsX}$ -Verbindungen ohne Lösungsmittel. Dabei zeigte sich ein deutlicher Einfluss der Elektronegativität des Bindungspartners X auf den Reaktionsverlauf.

Reaktion mit $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$

Bei der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$ —Jod hat in der homologen

Reihe der Halogene mit 2.6 die geringste Elektronegativität und die As-X-Bindung ist am wenigsten polar—entsteht bei 100° als Hauptprodukt ein hellroter, flüchtiger Komplex der Zusammensetzung $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}$. Die gemessene CO-Menge entspricht einer Bruttoreaktion nach (1):



Als Nebenprodukte lassen sich geringe Mengen des symmetrischen Zweikernkomplexes $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ und eine einheitlich erscheinende hellgelbe, paramagnetische Carbonylverbindung isolieren, die $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ und Jod enthält.

Ein völlig anderer Reaktionsverlauf ergibt sich bei der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$ in Cyclohexan. Als einziges flüchtiges Mangancarbonyl-derivat wurde $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ in geringer Menge erhalten.

Reaktionen mit $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{AsBr}$

Die erwarteten Verbindungen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wurden trotz Variation der Reaktionsbedingungen nicht gefunden. Bei Temperaturen unter 60° trat keine Umsetzung ein, bei Temperaturen über 80° entsteht als einziges Reaktionsprodukt eine einheitliche höherkernige, nicht flüchtige Carbonylverbindung. Die IR-Spektren der beiden Derivate mit $\text{X} = \text{Cl}$ und Br und das der analogen Verbindung aus der Reaktion mit $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$ sind nach Lage und Intensität aller Banden sehr ähnlich. Der Bildung dieser Produkte liegt also ein einheitliches Prinzip zugrunde, bei dem die Variation von X nur eine graduelle Abstufung darstellt. Wahrscheinlich handelt es sich um Metallcarbonyl-Kationen, bei denen zumindest ein Teil des Halogens als Anion X^- fungiert. Dieser Schluss wird durch den experimentellen Befund gestützt, dass in Abhängigkeit vom Halogen nur geringe Verschiebungen der CO-Valenzbanden beobachtet werden (Tabelle 1).

TABELLE 1

IR-SPEKTREN DER KAKODYLDERIVATE DES MANGANCARBONYLS IM CO- UND CF-VALENZBEREICH (ANGABEN IN cm^{-1})^a

Komplex	CO-Valenzbereich	CF-Valenzbereich
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}$	2090 w, 2065 s, 2048 ss, 2013 ss, 1986 m	
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{SCF}_3$	2068 s, 2015 m, 2007 ss, 1976 s	1142 m, 1117 m, 1081 s
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$	2057 m, 2025 s, 2015 ss, 2008 ss, 1996 s	
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	2090 m, 2054 s, 2000 ss, 1995 s	
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$	2068 m, 2027 s, 2018 s, 2007 s, 1989 m	1170 ss, 1165 s, 1136 ss
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$	2064 s, 2009 m, 2004 ss, 1984 s	1158 ss, 1105 s
$[\text{Mn}(\text{CO})_x\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_x$	2088, 2044, 2039, 2012, 2005, 1982, 1972, 1930	
Polymere Produkte aus		
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + (\text{CH}_3)_2\text{AsX}$		
$\text{X} = \text{J}$	2087 sw, 2058 s, 2037 ss, 2010 s, 2000 s. 1982 ss, 1915 m	
$\text{X} = \text{Br}$	2085 sw, 2059 s, 2045 s, 2012 s, 2000 ss, 1981 s, 1910 s	
$\text{X} = \text{Cl}$	2087 sw, 2046 s, 2037 m, 2013 s, 2000 ss. 1983 ss, 1919 s	

^a Intensitäten: s = stark, ss = sehr stark, m = mittel, w = schwach.

Da die drei Substanzen paramagnetisch sind, kann es sich nicht um den bei der Reaktion von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit CF_2SSCH_3 beschriebenen, höherkernigen Komplextyp handeln. Das bromhaltige Derivat ist bisher am besten untersucht. Es ergibt sich die Bruttozusammensetzung $\text{Mn}_4(\text{CO})_{10}[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Br}_4$. Wegen der geringen Löslichkeit der Produkte konnte die Molekülgrösse nicht bestimmt werden. Auf eine Verbindung ähnlichen Typs, die Abel und Hutson¹¹ beschreiben, sei an dieser Stelle hingewiesen. Sie erhielten bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-Mn}(\text{CO})_5$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{-AsJ}$ einen Komplex der Zusammensetzung $\text{Mn}_4(\text{CO})_{12}\text{J}_2[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$, für den sie eine Cluster-Struktur formulieren. Bei der analogen Reaktion mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$ ¹² werden dagegen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{J}$, $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnJ}$ als wichtigste Produkte isoliert. Der unterschiedliche Ablauf dieser Reaktionen bestätigt erneut die Tendenz der Mangancarbonylderivate, mit steigender Basizität der Liganden zu polymerisieren.

Reaktion mit $(\text{CH}_3)_2\text{As-SCF}_3$

Wegen der hohen Elektronegativität des Schwefels und der CF_3 -Gruppe dürfte die Gruppenelektronegativität des SCF_3 -Substituenten mit der des Chlors vergleichbar sein. Bezüglich der Polarität der As-S-Bindung liegen hier also ähnliche Verhältnisse vor wie im Kakodylchlorid. Eine analoge Reaktion unter Ausbildung eines Carbonylkations mit X^- als Anion ist jedoch nicht zu erwarten, weil ein stabiles SCF_3^- -Anion nicht bekannt ist. Tatsächlich führte die Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{As-SCF}_3$ bei Temperaturen über 80° nur zur Zersetzung unter Ausscheidung von MnS und sehr wenig $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$. Die Hauptmenge der Ausgangsverbindungen wird unverändert zurückerhalten.

Reaktionen mit $(\text{CH}_3)_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{AsP}(\text{CH}_3)_2$

Die Umsetzungen der beiden zueinander "inversen" Verbindungen mit Mangancarbonyl führen bei 110° zu den erwarteten Zweikernkomplexen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{-As}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$. Die gemessene CO-Menge spricht für Bruttoreaktionen nach:



Es handelt sich um gelbe, leicht flüchtige, in organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen mit Zweikernstruktur. Als Nebenprodukte treten die symmetrischen Verbindungen $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Brücken ($\text{E}=\text{P}, \text{As}$) und nicht sublimierbare Rückstände auf, die die zugehörigen $(\text{CH}_3)_2\text{E}$ -Komponenten enthalten. Auch hier bestätigt sich die Erfahrung, dass mit zunehmender Basizität der Liganden die Bildung höherkerniger Strukturen bevorzugt wird. Das Auftreten der Nebenprodukte ist möglicherweise durch eine teilweise Symmetrisierung der Ausgangsverbindungen bedingt.

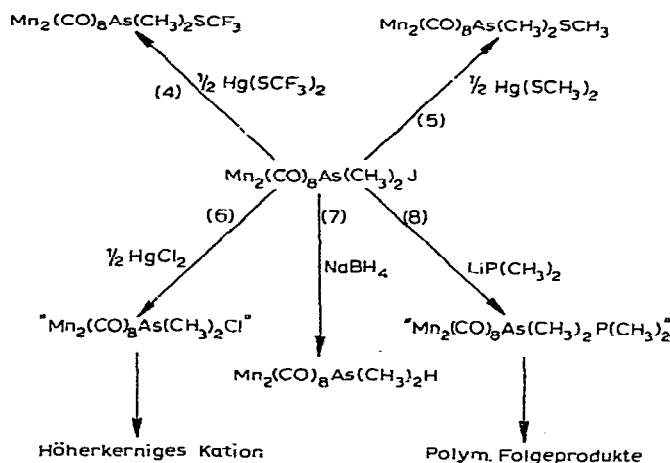
Nach den vorliegenden Ergebnissen kann das reaktive Verhalten der $(\text{CH}_3)_2\text{-AsX}$ -Verbindungen gegenüber Mangancarbonyl folgendermassen gedeutet werden:

Die Bildung der gewünschten Zweikernkomplexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{X}$ setzt eine homolytische Spaltung der As-X-Bindung voraus. Mit zunehmender Polarität der Bindung wird diese homolytische Spaltung unmöglich. An ihre Stelle tritt eine mit Redox-Reaktionen gekoppelte heterolytische Aufspaltung, die zur

Bildung von Carbonylkationen und X^- -Anionen führt. Das $(CH_3)_2AsJ$ steht bezüglich der Polarität an der Grenze. Als Hauptprodukt wird der gewünschte Zweikernkomplex erhalten, als Nebenprodukt eine paramagnetische höherkernige Substanz, die bei $(CH_3)_2AsCl$ und $(CH_3)_2AsBr$ als alleiniges Reaktionsprodukt anfällt. Die Umsetzungen von $Mn_2(CO)_{10}$ mit $(CH_3)_2AsSCF_3$, $(CH_3)_2AsP(CF_3)_2$ und $(CF_3)_2AsP(CH_3)_2$ zeigen allerdings, dass die Elektronegativität der Reste X nicht allein reaktionsbestimmend ist, sondern dass die Stabilität der As-X-Bindung und die Eignung des Restes X als Brückenligand das Reaktionsverhalten wesentlich beeinflussen.

REAKTIONEN ZUR SUBSTITUTION DER JODBRÜCKE IM $Mn_2(CO)_8As(CH_3)_2J$

Die im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, dass die direkte Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit Verbindungen des Typs $(CH_3)_2AsX$ nicht generell zur Darstellung der gewünschten Zweikernkomplexe mit verschiedenen Brückenliganden geeignet ist. Aus diesem Grund wurde versucht, durch Substitution der Jodbrücke im $Mn_2(CO)_8As(CH_3)_2J$ Zugang zu diesen Verbindungen zu erhalten. Das Reaktionsschema 1 fasst die Ergebnisse zusammen.



Reaktion (4) zeigt den Austausch des Jodatoms gegen die SCF_3 -Gruppe mit $Hg(SCF_3)_2$. Die Substitution erfolgt in Petroläther bei 0° innerhalb weniger Stunden mit fast 100-%iger Ausbeute. Das Fortschreiten der Reaktion kann an der Menge des ausfallenden HgJ_2 verfolgt werden. Der neue Komplex $Mn_2(CO)_8As(CH_3)_2SCF_3$ war bei der direkten Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit $(CH_3)_2AsCF_3$ nicht erhalten worden. Die Ursache dafür liegt also nicht in der Instabilität der Verbindung, sondern, wie oben diskutiert, im Reaktionsmechanismus begründet.

Substitution (5) liefert den Merkaptankomplex $Mn_2(CO)_8As(CH_3)_2SCH_3$. Die Austauschreaktion mit $Hg(SCH_3)_2$ in Petroläther erfordert eine Temperatur von 60° und Reaktionszeiten von mehreren Tagen bei relativ geringer Ausbeute (ca. 60%).

Bei Reaktion (6) sollte die geringe Löslichkeit des HgJ_2 in Petroläther ausgenutzt werden, um den Austausch der Jodbrücke gegen das Chlor des $HgCl_2$ zu

erzwingen. Die bei 60° unter HgJ_2 -Abscheidung eintretende Reaktion führt nicht zu dem erwarteten Zweikernkomplex mit $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ - und Cl-Brücke, sondern liefert die bei der Umsetzung zwischen $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ erhaltene höherkernige Substanz. Dieser Befund lässt sich nur so deuten, dass die gewünschte Zweikernstruktur als Zwischenstufe durchlaufen wird, unter den Bildungsbedingungen jedoch nicht stabil ist.

In Reaktion (8) sollte anstelle des Jodatoms die $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Brücke durch Umsetzung mit $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ in Äther eingeführt werden. Auch hier lässt sich der erwartete Zweikernkomplex nicht fassen, sondern geht in eine höherkernige Verbindung noch nicht bekannter Konstitution über. Diese Reaktion bestätigt erneut die allgemeine Tendenz der Komplexe mit steigender Basizität der Liganden mehrkernige Strukturen zu bilden. Der aus Vergleichsgründen interessante Versuch einer direkten Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{AsP}(\text{CH}_3)_2$ scheiterte an der Synthese des Liganden: seine Darstellung aus $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$ und $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ blieb erfolglos.

Durch Reaktion (7) gelingt in geringer Ausbeute der Ersatz des Jodliganden durch ein Wasserstoffatom. Als Reduktionsmittel wurde Natriumboratan in absolutem Äther eingesetzt. Der Hydridkomplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ unterscheidet sich von allen anderen Verbindungen des Typs $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{X}$ dadurch, dass der Ligand H kein einsames Elektronenpaar für eine koordinative Bindung zum zweiten Manganatom besitzt. Zur Erklärung des Diamagnetismus der Verbindung, belegt durch das scharfe und unverschobene Methylprotonensignal, ist eine Mn-Mn-Wechselwirkung unter Spinpaarung anzunehmen. Komplexe mit gleichem Bindungstyp sind $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}^{5,13-15}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{H}^8$.

KONSTITUTION DER μ -ARSIDO-DERIVATE

Die Konstitution der neuen Zweikernkomplexe ist in Fig. 1 in allgemeiner Formulierung wiedergegeben. Der Komplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ist analog gebaut: er enthält anstelle der $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ - die $\text{As}(\text{CF}_3)_2$ -Brücke. Bei den Verbindungen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{SR}$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{CF}_3$) liegen fluktuierende Systeme vor. Die Fluktuation kann durch Temperaturerniedrigung eingefroren werden, wie bei anderen Vierringen dieser Art gezeigt werden konnte^{8,9}.

Die Strukturmöglichkeiten für den Hydridkomplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}$

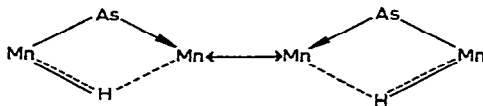
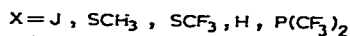
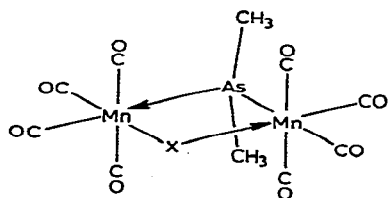


Fig. 1. Konstitution der Zweikernkomplexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{X}$.

Fig. 2. Grenzformeln für das Zweikernhydrid $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}$.

wurden am Beispiel des analogen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{H}$ schon früher diskutiert⁸. Inzwischen liegt eine Röntgenstrukturuntersuchung des Diphenylphosphido-Derivatives $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}^{15}$ vor, bei der auf Grund der Elektronendichteverteilung auf eine symmetrische Anordnung des H-Atoms zwischen den beiden Manganatomen geschlossen werden kann. Eine solche Anordnung lässt sich sinnvoll durch zwei mesomere Grenzformeln (Fig. 2) beschreiben, bei denen das H-Atom in eine "gebogene" Mn-Mn-Bindung eingelagert ist. Zur endgültigen Klärung dieses Konstitutionsproblems ist eine Neutronenbeugungsuntersuchung erforderlich.

Spektroskopische Untersuchungen

Wesentlichen Anteil an der Charakterisierung der dargestellten Komplexe haben spektroskopische Untersuchungen (IR-, KMR- und Massenspektren). Die Ergebnisse dieser Messungen und ihre Informationen bezüglich der Konstitution und der Stabilität der Verbindungen sowie der Ligandeneigenschaften der Brücken (CH_3)₂As und X seien an dieser Stelle zusammengefasst.

(1). Infrarot-Spektren

Die Absorptionsbanden der Komplexe im CO- und CF-Valenzbereich sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Spektren analoger Verbindungen stimmen in Zahl, Lage und Intensität der Banden weitgehend überein. In Fig. 3 sind die CO-Valenz-

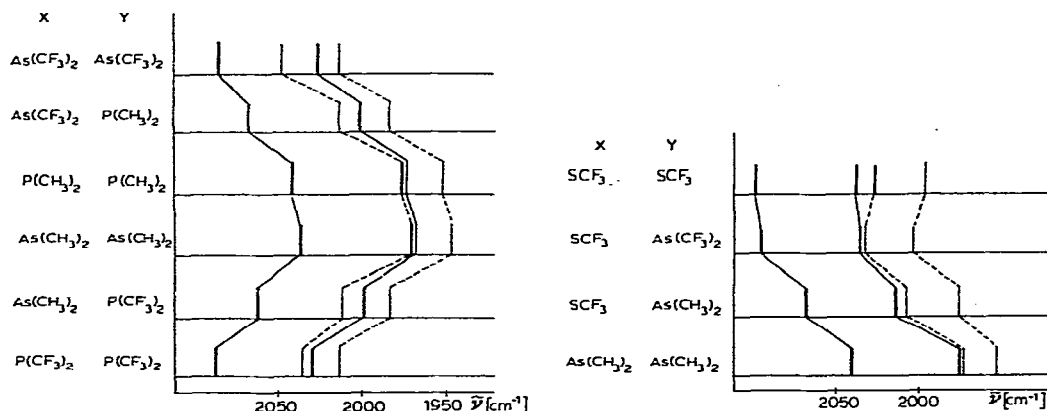


Fig. 3. Lage der CO-Valenzbanden der Komplexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{XY}$ in Abhängigkeit von den Brückenliganden X und Y.

banden eines Teils der Komplexe denen analoger Verbindungen mit anderen Brückenliganden gegenübergestellt. Zahl und Intensitäten der gefundenen Banden stützen die Formulierung als Zweikernstrukturen¹⁰ (Fig. 1). Vergleicht man in der ersten Serie die oberste und unterste Zeile [$\text{X}=\text{Y}=\text{As}(\text{CF}_3)_2$ bzw. $\text{P}(\text{CF}_3)_2$], so fällt auf, dass die beiden Spektren sehr ähnliche $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werte besitzen. Dies gilt auch für $\text{X}=\text{Y}=\text{As}(\text{CH}_3)_2$ bzw. $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ in der 3. und 4. Zeile. Nun kann, wie früher beschrieben¹⁰, die Lage der CO-Valenzbanden als qualitatives Mass für die π -Akzeptoreigenschaften der Nicht-CO-Liganden interpretiert werden. Daraus folgt, dass die π -Affinität der Liganden $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ bzw. $\text{As}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ von

der Natur der eigentlichen Brückenatome P bzw. As nur wenig beeinflusst wird. Die hohen $\bar{\nu}(\text{CO})$ -Werte für die Komplexe mit zwei $(\text{CF}_3)_2\text{As}$ - bzw. zwei $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Brücken weisen diese Gruppen als Liganden hoher π -Affinität aus, die beträchtlich kleineren Werte der analogen Verbindungen mit methylierten Brückenatomen zeigen, dass die Fähigkeit zur Ausbildung von π -Rückbindungen mit dem Methylierungsgrad absinkt.

Die zweite Serie zeigt, dass sogar ein Austausch von $\text{As}(\text{CF}_3)_2$ gegen SCF_3 das Spektrum im CO-Bereich nicht wesentlich verändert. Es bestätigt sich somit der Befund, dass die Lage der CO-Valenzbanden bei diesen Komplexen in erster Linie von der effektiven Elektronegativität der Liganden X und Y und weniger von der Art des an der Brückenbindung unmittelbar beteiligten Atoms beeinflusst wird. Mit dem sukzessiven Austausch von $\text{As}(\text{CF}_3)_2$ und SCF_3 gegen $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ fallen die Banden wie erwartet zu kleineren Wellenzahlen ab.

(2). KMR-Spektren

Die Kernresonanzspektren (^1H und ^{19}F) der neuen Komplexe zeigen keine Besonderheiten. Die Resonanzen liegen an den erwarteten Stellen, die Aufspaltungen der Signale entsprechen dem Kopplungstyp und gleichen denen in analogen Verbindungen^{8,9}. Die Messwerte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

TABELLE 2

KERNRESONANZDATEN (^1H UND ^{19}F) DER KAKODYLDERIVATE DES MANGANCARBONYLS

	$\tau(\text{H})$ (ppm)	$J(\text{P-H})$ (Hz)	$\phi(\text{F})^a$ (ppm)	$J(\text{P-F})$ (Hz)
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}$	8.30			
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	7.98 ^b			
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$	8.30 ^c			
	8.15 ^c			
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{SCF}_3$	8.26		34.4	
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$	8.31	1.5	50.4	44.0
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$	8.25	8.4	52.4	

^a $\phi(\text{F})$ -Werte beziehen sich auf CCl_3F als inneren Standard. ^b $\tau(\text{H})$ -Wert für die Methylprotonen; das Signal des Brückenwasserstoffatoms wurde wegen zu geringer Substanzmenge nicht aufgefunden. ^c 8.30 für die $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ -Protonen, 8.15 für die CH_3S -Protonen.

(3). Massenspektren

Zusammensetzung und Molekülgrösse aller beschriebenen Verbindungen wurden massenspektrometrisch gesichert (Massenspektrometer SM 1 der Fa. Varian MAT GmbH). In Tabelle 3 sind die wichtigsten Ionen und ihre Zusammensetzung angegeben. Bei der systematischen Auswertung der Spektren ergeben sich zwei allgemeine Gesetzmässigkeiten:

1. Der zentrale Vierring aus zwei Manganatomen und zwei Liganden tritt in praktisch allen Bruchstückionen unverändert auf und ist auch nach Abspaltung sämtlicher CO-Liganden noch mit hoher Intensität vorhanden, das Bruchstück $\text{Mn}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}^+$ mit einer Intensität von 100%, $\text{Mn}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$ mit einer Intensität von 68%. Ähnlich hohe Werte ergeben sich auch für die übrigen Verbindungen. Der Vierring-Heterocyclus Mn_2XY weist also eine überraschend hohe Stabilität

TABELLE 3

ERGEBNISSE DER MASSENSPEKTROMETRISCHEN UNTERSUCHUNG

Verbindung	Massenzahlen		Bruchstückion	Rel. Häufigk. (%)
	Gef.	Ber.		
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}$	565.7078	565.7083	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}^+$	2.7
	341.7495	341.7490	$\text{Mn}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}^+$	100.0
	326.7261	326.7255	$\text{Mn}_2\text{As}(\text{CH}_3)\text{J}^+$	55.0
	311.7017	311.7020	Mn_2AsJ^+	36.5
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{SCF}_3$	539.7673	539.7712	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{SCF}_3^+$	22.0
	455.7868	455.7865	$\text{Mn}_2(\text{CO})_5\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{SCF}_3^+$	38.0
	345.8223	345.8227	$\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$	100.0
	233.8428	233.8430	$\text{Mn}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$	64.5
	218.8197	218.8196	$\text{Mn}_2\text{As}(\text{CH}_3)\text{F}^+$	28.5
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	439.8103	439.8118	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$	43.0
	215.8525	215.8525	$\text{Mn}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$	68.0
	199.8224	199.8212	$\text{Mn}_2\text{As}(\text{CH}_3)^+$	66.0
	184.7962	184.7977	Mn_2As^+	34.0
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$	485.7959	485.7995	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3^+$	11.0
	373.8188	373.8046	$\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3^+$	100.0
	317.8302	317.8300	$\text{Mn}_2(\text{CO})_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3^+$	52.0
			$\text{Mn}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3^+$	
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$	607.7665	607.7681	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CF}_3)_2^+$	12.0
	345.8221	345.8227	$\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$	60.5
		317.8278	317.8278	$\text{Mn}_2(\text{CO})_3\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$
		261.8380	$\text{Mn}_2(\text{CO})\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$	60.5
$\text{Mn}_2(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$	607.7694	607.7682	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2^+$	48.0
	495.7868	495.7885	$\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2^+$	12.5
	301.8756	301.8749	$\text{Mn}_2(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$	100.0
	217.8898	217.8901	$\text{Mn}_2(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{F}^+$	15.5

auf. Im Falle des Hydridkomplexes $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ kann dieser Befund als Stütze für die Konstitutionsformulierung in Fig. 2 gewertet werden.

2. Bei den Komplexen, die Perfluormethyl-Element-Liganden enthalten, kommt es nach Abspaltung weniger CO-Moleküle zur Übertragung eines Fluoratoms aus dem Liganden an das Mangan, wahrscheinlich unter Ausbildung einer Fluorbrücke. Die Fluorübertragung ist gekoppelt mit der Eliminierung entsprechender Molekülbruchstücke [CSF_2 bei Vorliegen einer SCF_3 -Brücke; CF_3PCF_2 bei Vorliegen einer $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Brücke]. Das System $\text{Mn}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{F}$ besitzt eine ähnlich hohe Stabilität wie die anderen Vierringe dieses Typs.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1). Allgemeine Untersuchungsmethoden

Die IR-Spektren der Mangankomplexe wurden mit dem Grubb-Parsons Gitterspektrographen Modell "Spectromaster", die KMR-Spektren mit einem Varian Associates A 56/60 KMR-Spektrometer registriert. Zur Aufnahme der Massenspektren

TABELLE 4
 UMSATZUNGEN $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + \text{XY}$: ÜBERSICHT ÜBER EINGESETZTE MENGEN, REAKTIONSBEDINGUNGEN UND PRODUKTE

XY	Eingesetzte Mengen (mmol) ^a	Reaktions- temp. (°C)	Reaktions- zeit ^b	CO-Menge [mmol/mmol $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$]	Produkte	Nachweis ^c
$(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$	10	60-95	7 h, 3 d	3.0	Polym. Kation	IR, AgCl
$(\text{CH}_3)_2\text{AsBr}$	10	60-110	9 h, 3 d	3.0	Polym. Kation	IR, AgBr
$(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$	10	60-90	10 h	1.8	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ Polym. Anion	IR, KMR MS
$(\text{CH}_3)_2\text{AsSCF}_3$	10	110	15 h	6	Wenig $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$	IR, MS
$(\text{CH}_3)_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$	8	110	15 h	1.6	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$ $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$	IR, KMR MS
$(\text{CF}_3)_2\text{AsP}(\text{CH}_3)_2$	5	110	15 h	1.8	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$	IR, KMR MS

^a Die Komponenten wurden im molaren Verhältnis 1/1 eingesetzt. ^b h = Stunde, d = Tag. ^c IR = Infrarotspektrum, KMR = Kernresonanzspektrum, MS = Massenspektrum.

diente das Massenspektrometer SM 1 der Fa. Varian MAT GmbH (Ionenbeschleunigungsspannung 8 KV, Elektronenbeschleunigungsspannung 70 V, Elektronenstrom 300 μ A).

(2). Ausgangsverbindungen

Die Kakodylverbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{AsX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) wurden nach einer Vorschrift von Tzschach und Lange¹⁶ durch Umsetzung von AsCl_3 mit Diäthylamin, Methylierung des $\text{Cl}_2\text{AsN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Spaltung des $(\text{CH}_3)_2\text{AsN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit dem jeweiligen Halogenwasserstoff gewonnen. Zur Darstellung der übrigen Kakodylderivate wurde $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$ verwendet. Es wurde mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ ¹⁷ in $(\text{CH}_3)_2\text{AsSCF}_3$ ¹⁸, durch Reduktion mit LiAlH_4 in $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ überführt. Durch Spaltung des symmetrischen Diphosphins $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ ¹⁹ mit $\text{HAs}(\text{CH}_3)_2$ wurde $(\text{CH}_3)_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$ ²⁰, in analoger Reaktion aus $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ ¹⁹ mit $\text{HP}(\text{CH}_3)_2$ ²¹ das "inverse" $(\text{CF}_3)_2\text{AsP}(\text{CH}_3)_2$ ²⁰ erhalten. $\text{Hg}(\text{SCH}_3)_2$ entsteht in glatter Reaktion aus $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und Methylmerkaptan in wässrig-alkoholischer Lösung, $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ ²¹ aus Butyllithium und Dimethylphosphin.

(3). Umsetzungen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{AsX}$ [$X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{SCF}_3, \text{P}(\text{CF}_3)_2$] und $(\text{CF}_3)_2\text{AsP}(\text{CH}_3)_2$

Die Reaktionen des Mangancarbonyls mit den Verbindungen vom Typ $(\text{CH}_3)_2\text{AsX}$ wurden in geschlossenen, dickwandigen Glasampullen zwischen 80 und 125° und bei Reaktionszeiten zwischen 6 und 32 Stdn. ohne Lösungsmittel im Molverhältnis 1/1 durchgeführt. Dazu wurde das $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in die mit trockenem Stickstoff gefüllte Ampulle eingewogen, der Stickstoff an einer Vakuumapparatur abgepumpt, unter Kühlung auf -196° (fl. N_2) die $(\text{CH}_3)_2\text{AsX}$ -Komponente [bzw. $(\text{CF}_3)_2\text{AsP}(\text{CH}_3)_2$] einkondensiert und die Ampulle abgeschmolzen. Die Ampullen wurden in einem Stahlmantel auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Reaktionsverlauf lässt sich qualitativ an der Farbänderung der Reaktionsgemische und durch Feststellung des Anteils der flüssigen Phase kontrollieren.

Zur Aufbereitung wurde das Reaktionsrohr nach Kühlung auf -196° gegen ein bekanntes, evakuiertes Volumen der Vakuumapparatur geöffnet und dann bei -78° gehalten, um möglichst CO als einzige Komponente in der Gasphase zu haben. Nach $n = P \cdot V / R \cdot T$ wurde die bei der Umsetzung entstandene CO-Menge bestimmt. Nach Abpumpen des CO unter erneuter Kühlung auf -196° wurden die bei Zimmertemperatur flüchtigen Anteile abkondensiert und das trockene Rohprodukt zur Sublimation eingesetzt. In Tabelle 4 finden sich Angaben über eingesetzte Mengen, Reaktionsbedingungen und die Produkte der einzelnen Umsetzungen.

(4). Umsetzungen zur Substitution der Jodbrücke im $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}$

$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ und die anderen festen Reaktionspartner wurden bei HgX_2 -Verbindungen im Molverhältnis 2/1, bei $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ im Verhältnis 1/1 in das mit trockenem Stickstoff gefüllte, schon früher beschriebene Reaktionsgefäß⁸ eingebracht. NaBH_4 wurde im Überschuss eingesetzt. Nach Evakuieren wurde als Lösungsmittel Petroläther bzw. Äther einkondensiert und das Gefäß abgeschmolzen. Dann wurde die zur Umsetzung erforderliche Temperatur eingestellt. Wenn sich über längere Zeit keine Veränderungen am Reaktionsgemisch zeigten, wurden die lös-

lichen Produkte durch Filtration in den Seitenarm von den nichtlöslichen abgetrennt. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt einer fraktionierten Sublimation unterworfen. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen.

TABELLE 5

UMSETZUNGEN VON $Mn_2(CO)_8As(CH_3)_2J$: ÜBERSICHT ÜBER EINGESETZTE MENGEN, REAKTIONSBEDINGUNGEN UND PRODUKTE

Reaktionspartner	eingesetzte Menge Mn-Verb. (mMol) ^a	Reaktions-temp. (°C)	Reaktionszeit ^b	Produkte	Nachweis ^c
Hg(SCF ₃) ₂	1	0	3 h	$Mn_2(CO)_8As(CH_3)_2SCF_3$ $Mn_2(CO)_8(SCF_3)_2$	IR, KMR, MS
Hg(SCH ₃) ₂	1	60	6 d	$Mn_2(CO)_8As(CH_3)_2SCH_3$ $Mn_2(CO)_8[As(CH_3)_2]_2$	IR, KMR, MS
NaBH ₄	0.8	30	5 d	$Mn_2(CO)_8As(CH_3)_2H$	IR, KMR, MS
HgCl ₂	0.8	60	6 d	Polym. Kation	IR, KMR
LiP(CH ₃) ₂	0.6	40	3 d	Polym. Produkt	IR

^a Die Komponenten wurden im molaren Verhältnis 1/1 eingesetzt. ^b h = Stunde, d = Tag. ^c IR = Infrarotspektrum, KMR = Kernresonanzspektrum, MS = Massenspektrum.

DANK

Wir danken Herrn Professor Dr. G. Fritz für die Unterstützung der Untersuchungen, Herrn Dr. H. Scheer für die Aufnahme der Massenspektren, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung des Programms und der Stiftung Volkswagenwerk für ein Doktoranden-Stipendium.

LITERATUR

- 1 J. GROBE UND F. KOBER, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 191.
- 2 L. M. VENANZI, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 621.
- 3 R. F. LAMBERT, *Chem. Ind. (London)*, (1961) 820.
- 4 K. ISSLEIB, *Z. Chem.*, 2 (1962) 163, weitere Zitate dort!
- 5 R. G. HAYTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 823.
- 6 J. CHATT UND D. T. THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2713.
- 7 J. CHATT UND J. M. DAVIDSON, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2433.
- 8 J. GROBE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 331 (1964) 63.
- 9 J. GROBE, J. E. HELGERUD UND H. STIERAND, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 371 (1969) 123.
- 10 J. GROBE UND N. SHEPPARD, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 901.
- 11 E. W. ABEL UND G. V. HUTSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 2339.
- 12 R. DEMUTH, J. GROBE UND W. MOHR, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 13 R. G. HAYTER, *Z. Naturforsch. B*, 18 (1963) 581.
- 14 M. L. H. GREEN UND J. T. MOELWYN-HUGHES, *Z. Naturforsch. B*, 17 (1962) 783.
- 15 R. J. DOEDENS, W. T. ROBINSON UND I. A. IBERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4323.
- 16 A. TZSCHACH UND W. LANGE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 326 (1964) 280.
- 17 E. H. MAN, D. D. COFFMAN UND E. L. MUETTERTIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3575.
- 18 W. R. CULLEN, R. S. DHALIVAL UND W. B. FOX, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1332.
- 19 E. G. WALASCHEWSKI, *Chem. Ber.*, 86 (1953) 272.
- 20 R. G. CAVELL UND R. C. DOBBIE, *J. Chem. Soc.*, (1968) 1409.
- 21 M. I. KABATSCNIK UND J. S. SCHEPELEWA, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss.*, (1949) 56.