

DERIVATE DES BORABENZOLS

XIV *. BIS(BORINATO)COBALTATIONEN — EINE NEUARTIGE KLASSE STABILER 20-ELEKTRONEN-SANDWICKKOMPLEXE **

G.E. HERBERICH *, W. KOCH und H. LUEKEN

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)

(Eingegangen den 5. Juli 1978)

Summary

Bis(borinato)cobalt complexes $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) can be reduced by sodium amalgam to give $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})_2]$ compounds containing sandwich-type 20-electron anions. The phenyl derivative has an effective magnetic moment $\mu_{\text{eff}} 2.97 \pm 0.1$ BM in THF solution. Metathesis with $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Br}$ affords the stable crystalline salt $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)_2]$ having $\mu_{\text{eff}} 2.85 \pm 0.05$ BM. Reactions with electrophiles are described. Thermal decomposition of the anions in presence of suitable ligands L gives complexes of the type $\text{CoL}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})$ such as $\text{Co}(\text{cod})(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)$ ($\text{cod} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$) and $\text{Co}(\text{nbd})(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)$ ($\text{nbd} = \text{norbornadiene}$).

Zusammenfassung

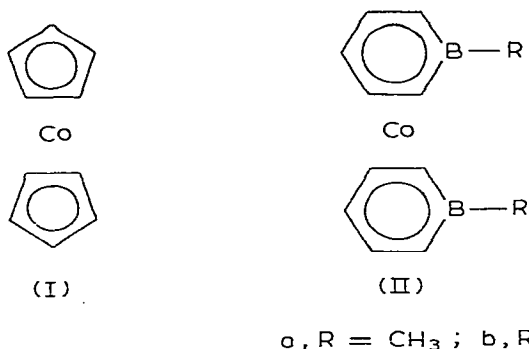
Bis(borinato)cobalt-Komplexe $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) können mit Natriumamalgam zu den Verbindungen $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})_2]$ reduziert werden, welche 20-Elektronen-Anionen vom Sandwichtyp enthalten. Das Phenyl-Derivat hat in THF-Lösung ein effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} 2.97 \pm 0.1$ BM. Metathese mit $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Br}$ liefert das stabile kristalline Salz $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)_2]$ mit $\mu_{\text{eff}} 2.85 \pm 0.05$ BM. Reaktionen mit Elektrophilen werden beschrieben. Thermische Zersetzung der Anionen in Gegenwart geeigneter Liganden L ergibt Komplexe des Typs $\text{CoL}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})$ wie z.B. $\text{Co}(\text{COD})(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)$ ($\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) und $\text{Co}(\text{NBD})(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)$ ($\text{NBD} = \text{Norbornadien}$).

* Für XIII. Mitteilung siehe Lit. [1]. Vorgetragen: u.a. University Chemical Laboratories, Cambridge (England), 2. März 1978; Third European Inorganic Chemistry Symposium, Cortona (Italien), 24.–28. April 1978.

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

Elektronenüberschuss-Komplexe, d.h. Übergangsmetall-Komplexe mit mehr als 18 Valenzelektronen in der Valenzschale des Zentralmetalls, sind selten. E.O. Fischer und R. Jira entdeckten Cobaltocen, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (I), als ersten 19-Elektronen-Komplex [2], während Nickelocen, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, der erste 20-Elektronen-Komplex, fast gleichzeitig von den Arbeitskreisen von E.O. Fischer [3] und G. Wilkinson [4] gefunden wurde. Diese beiden Komplexe sind bis heute die bestbekanntesten Vertreter der Klasse der Elektronenüberschuss-Komplexe geblieben.

In der Borabenzol-Chemie spielen die aus Cobaltocen zugänglichen Bis(borinato)cobalt-Komplexe (II) [5,6], eine Klasse cobaltocenanaloger 19-Elektronen-Komplexe, eine Schlüsselrolle. Der Vergleich von I mit den Verbindungen des



Typs II zeigt einige bemerkenswerte Unterschiede. So ist der Übergang vom Cyclopentadienyl-Liganden zu Borinato-Liganden mit einer starken Erhöhung der Ionisierungsenergien [6] und einer ausgeprägten Abschwächung der reduzierenden Eigenschaften der Komplexe verbunden [5]. Eine elektrochemische Studie von Koelle ist hier aufschlussreich [7]:

1. Cobaltocen zeigt für den Übergang zum edelgaskonfigurierten Kation ein Redoxpotential von -0.945 V gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode. Für den Übergang zum 20-Elektronen-Anion wurde von Geiger ein polarographisches Halbstufenpotential von -1.88 V in Acetonitril gemessen; das Anion ist bei Raumtemperatur in Acetonitril kurzlebig, jedoch in Dimethoxyethan nach 1 h zu wenigstens 90% unzersetzt [8]. Eine Isolierung von Dicyclopentadienylcobaltaten ist bisher nicht bekannt geworden, wohl aber präparative Umsetzungen zu Derivaten des Cyclopentadienyl(cyclopentadien)cobalts [9].

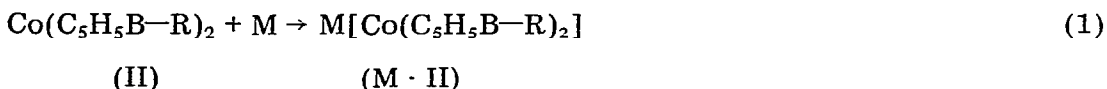
2. Bis(borinato)cobalt-Komplexe zeigen demgegenüber die entsprechenden Redoxprozesse bei anodischeren Potentialen, so bei IIa von -0.018 V und -1.245 V und bei IIb von $+0.045$ V und -1.105 V in Acetonitril [7]. Die Anionen des Typs II^- erscheinen im cyclischen Voltammogramm als stabil auch bei sehr kleinen Spannungsgeschwindigkeiten [7].

Damit zeigt sich erneut, dass Borinato-Liganden stärkere Acceptoren und schwächere Donatoren als der Cyclopentadienyl-Ligand sind. Gleichzeitig ist der destabilisierende Einfluss der Überschusselektronen in den Komplexen des Typs II und des Typs II^- abgeschwächt. Die vorliegende Arbeit zeigt nun, dass dieser Effekt so ausgeprägt ist, dass mit Salzen der Anionen IIa^- und IIb^- bequem bei Raumtemperatur gearbeitet werden kann. Als Folge davon sind für den

reduzierenden Abbau von IIa und IIb schärfere Bedingungen als bei I notwendig.

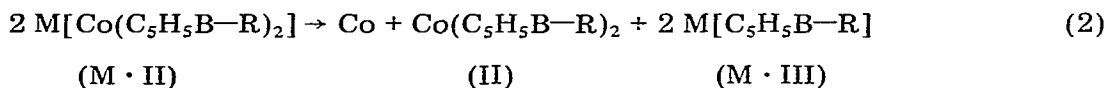
Ergebnisse

Lösungen von Bis(borinato)cobalt-Komplexen II in Tetrahydrofuran (THF) oder Acetonitril werden durch Natriumamalgam bei Raumtemperatur oder weniger glatt durch Alkalimetalle nach Gl. 1 reduziert. Die Reaktion ist an einer Farbvertiefung von Rot nach einem dunklen, in der Durchsicht rötlichen Braun erkennbar. Bei Verwendung eines mässigen Überschusses von 2-proz. Amalgam wird dieses bereits nach 30 sec flüssig.



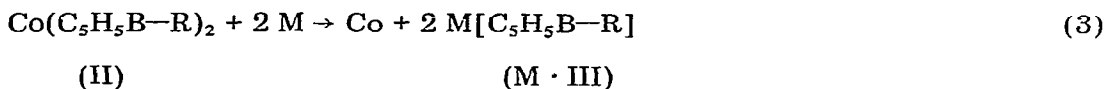
(M = Li, Na, K)

Die so erhaltenen Lösungen von Alkalimetall-bis(borinato)cobaltaten M · II können sich nach Gl. 2 zersetzen. Dabei entstehen elementares Cobalt, welches zunächst als braunschwarze kolloidale Lösung, später als schweres graues Pulver anfällt, ferner rückgebildete Bis(borinato)cobalt-Komplexe II und Alkalimetallborinate M · III. Das Ende der Reaktion ist wegen der braunschwarzen Farbe des kolloidalen Cobalts visuell kaum erkennbar.



Die Geschwindigkeit der Zersetzung oder mit anderen Worten die Beständigkeit der Bis(borinato)cobaltate hängt wie bei I⁻ [8] stark vom Lösungsmittel ab. Lösungen in Tetrahydrofuran sind bei der Siedetemperatur von 65°C in 12 h vollständig zerfallen, während sie bei Raumtemperatur mehrere Tage präparativ brauchbar bleiben und bei -30°C völlig beständig sind. Lösungen in Acetonitril zerfallen dagegen bei Raumtemperatur in etwa 2 h vollständig und sind auch bei -30°C nach einigen Tagen zersetzt.

Wenn die Zersetzung in Gegenwart von überschüssigem Amalgam oder Alkalimetallen abläuft, kommt es zu einem vollständigen reduzierenden Abbau, welcher unter Zusammenfassung von Gl. 1 und 2 durch Gl. 3 beschrieben wird.



Die Identifizierung des Bis(1-phenylborinato)cobaltat-Ions (IIb⁻)

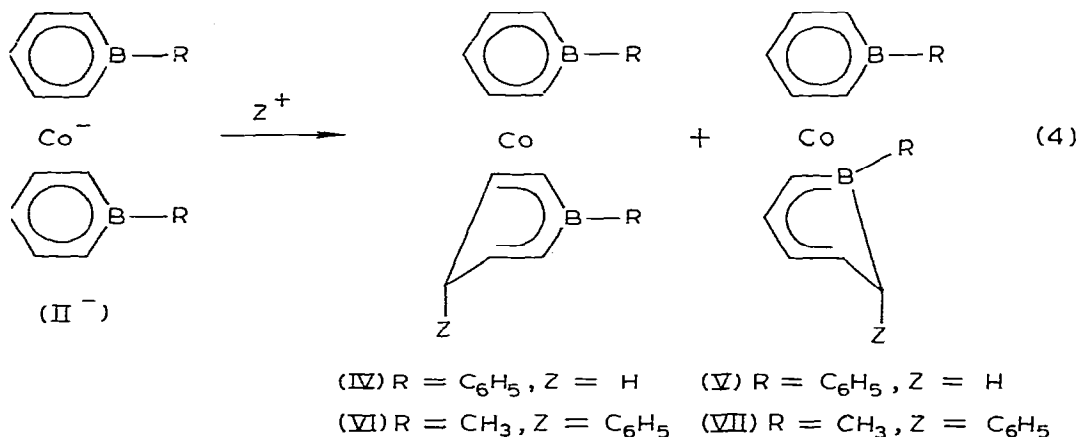
Es ist offenkundig, dass zur näheren Charakterisierung der Bis(borinato)cobaltate nur Lösungen in THF geeignet sind. Frisch bereitete Lösungen von Na · IIb ergaben NMR-spektroskopisch nach der Methode von Evans [10,11] ein effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} 2.97 \pm 0.1$ BM. Zusatz einer stöchiometrischen Menge von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Br}$ in wenig CH_2Cl_2 ergibt zunächst eine weissliche, sich sehr langsam absetzende Fällung von NaBr. Filtrieren und langsames Kühlen

auf -30°C liefert braunviolette Kristalle vom Schmp. $158-159^{\circ}\text{C}$, deren Zusammensetzung laut Elementaranalyse mit der Formel $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)_2]$ konsistent ist. Suszeptibilitätsmessungen nach der Faraday-Methode zwischen 95 und 294 K ergaben ein Curie-Weiss-Verhalten $\chi_{\text{mol}} = C/(T - \theta)$ mit einem effektiven magnetischen Moment $\mu_{\text{eff}} 2.85 \pm 0.05 \text{ BM}$ bei Raumtemperatur und einem θ -Wert von -8 K . Es liegen also sowohl in Lösung wie im festen Zustand zwei ungepaarte Elektronen vor.

Diese Ergebnisse zeigen, dass hier — unseres Wissens erstmals — ein anionischer Sandwich-Komplex vom Metallocen-Typ als Salz in Substanz isoliert worden ist. Das Anion ist dabei eine nickelocenanalogue 20-Elektronen-Spezies mit zwei η^6 -Borinato-Liganden. Die strukturelle Alternative einer 16-Elektronen-Spezies mit $(\eta^1\text{-Borinato})(\eta^6\text{-borinato})\text{cobaltat}$ -Struktur ist in Anbetracht der thermischen Beständigkeit und der Reaktivität der Anionen (keine Adduktbildung mit dem Solvens; ferner vgl. unten Reaktion mit H_2O) ganz unwahrscheinlich. Eine letzte Sicherung der Sandwich-Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse wird angestrebt.

Reaktionen der Bis(borinato)cobaltat-Ionen mit Elektrophilen

Anionen II^- liefern gemäss Gl. 4 mit Elektrophilen Produkte mit 1-Bora-2,5-cyclohexadien- und 1-Bora-2,4-cyclohexadien-Liganden. Komplexe dieser Liganden wie IV und V können auch durch nucleophile Addition von Hydrid an das Kation Ib^+ dargestellt werden [1] und sollten im Prinzip auch durch Komplexierung der Liganden zugänglich sein [12].



Das Natrium-Salz $\text{Na} \cdot \text{Iib}$, aus frisch bereiteten Lösungen in THF oder Acetonitril mit Diethylether ausfällbar, und ebenso $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \cdot \text{Iib}$ reagieren im Zweiphasensystem $\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ augenblicklich zu (1-Phenylborinato)(1-phenyl-1-bora-2,4-cyclohexadien)cobalt (V), welches $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit einer authentischen Probe [1] identifiziert wurde. Der dazu isomere Komplex IV [1] wurde nicht gefunden.

Mit Iodbenzol liefert $\text{Na} \cdot \text{IIa}$ in THF ein chromatographisch trennbares Gemisch zweier Phenylierungsprodukte VI und VII im Verhältnis 55/45 neben IIa und nicht identifizierten Nebenprodukten. Ein grösserer Überschuss von Iodbenzol vermindert die Ausbeute an VI und VII, während der Anteil der

von 20–30 ml/h liefert drei Hauptzonen. (a) Zone 1, schnell wandernd, auf der Säule ockergelb, Eluat rot, liefert beim Einengen 120 mg (20%) unumgesetztes $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)$. (b) Zone 2, langsam wandernd, von Zone 3 nicht völlig getrennt, rotorange, liefert nach Einengen auf 20 ml und Kühlen auf -80°C gelbbraune Kristalle von VI. Erneute Chromatographie der Mutterlauge ergibt eine zweite Fraktion von Zone 2 und Zone 3. (c) Zone 3, langsam wandernd, rotbraun. Vereinigung mit der zweiten Fraktion unter b, Einengen auf 5 ml und Kühlen auf -80°C liefert braunrote Kristalle von VII. (d) Am Säulenkopf verbleiben weitere Produkte in jeweils geringen Mengen, die mit CH_2Cl_2 und Diethylether eluiert werden können.

Aus Zone 2 gewinnt man insgesamt 230 mg (36%, bezogen auf verbrauchtes IIa) (1-Methylborinato)(1-methyl-4-*exo*-phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadien)cobalt (VI). (Gef.: C, 68.27; H, 6.75. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{B}_2\text{Co}$ ber.: C, 68.00; H, 6.66%.) Schmp. $97-98^\circ\text{C}$. Thermisch sehr beständig, in festem Zustand kurzzeitig an Luft handhabbar, in Lösung luftempfindlich, jedoch im Gegensatz zu IV [1] gegen wässrige FeCl_3 -Lösung beständig.

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) 318 (87%; M^+), 300 (41; $-\text{H}_2$, $-\text{CH}_4$), 286 (100; -2CH_4), 275 (55; (?)). $^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, CDCl_3 , 270 MHz): C_6H_5 -Gruppe, 2.90 m (3H), 3.16 d (2H); $\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{B}$ -Gruppe, 4.46 d (2- + 6-H), 3.81 dd (3- + 5-H), 5.48 t (4-H), J_{23} 8.8, J_{34} 5.9 Hz; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{B}$ -Gruppe, 6.17 d (2- + 6-H), 5.96 dd (3- + 5-H), 6.08 t (4-H), J_{23} 8.8, J_{34} 6.6 Hz; CH_3B -Gruppen, 9.28 s (3H), 9.70 s (3H). $^{11}\text{B-NMR}$ (δ -Wert, C_2Cl_4 , 19 MHz, gegen externes $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): +23.5 ppm, nur ein Signal.

Aus Zone 3 erhält man insgesamt 188 mg (30%, bezogen auf verbrauchtes IIa) (1-Methylborinato)(1-methyl-6-*exo*-phenyl-1-bora-2,4-cyclohexadien)cobalt (VII). (Gef.: C, 68.25; H, 6.48. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{B}_2\text{Co}$ ber.: C, 68.00; H, 6.66%.) Schmp. $71-72^\circ\text{C}$. Thermisch sehr beständig, in festem Zustand kurzzeitig an Luft handhabbar, in Lösung ziemlich luftempfindlich, beständig gegen wässrige FeCl_3 -Lösung.

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) 318 (29%; M^+), 300 (33; $-\text{H}_2$, $-\text{CH}_4$), 286 (52; -2CH_4), 91 (100; C_7H_7^+). $^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, C_2Cl_4 , 60 MHz): C_6H_5 -Gruppe, 3.0 m (3H), 3.4 m (2H); $\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{B}$ -Gruppe, 4.5 d (2-H), 5.1 d (6-H), 4.2 dd (3-H), 4.0 dd (5-H), 5.3 t (4-H), $J_{23} = J_{56}$ 9, $J_{34} = J_{45}$ 6 Hz; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{B}$ -Gruppe, 3.8 dd (3-H), 5.2 dd (4-H), 6.4 t (5-H), 6.9 d (2-H), 7.5 d (6-H), J_{23} 7, J_{34} 5, J_{45} 6, J_{56} 7 Hz; Zuordnung in Anlehnung an die Spektrenzuordnung von V [1]. $^{11}\text{B-NMR}$ (δ -Wert, C_6D_6 , 32 MHz, gegen externes $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): +25.7 ppm, nur ein Signal.

3. (1-Phenylborinato)(1,5-cyclooctadien)cobalt (VIIIb). 500 mg (1.37 mmol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ [5], 12 mg (1.73 mmol) Lithiumgriess und 0.30 ml (265 mg, 2.5 mmol) 1,5-Cyclooctadien werden unter Argon in 50 ml THF 12 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abziehen des Solvens wird in 80 ml Diethylether aufgenommen und durch eine 3 cm-Schicht von Al_2O_3 (mit 4% H_2O desaktiviert) filtriert. Man engt auf etwa 20 ml ein und kristallisiert durch Kühlen bis -80°C . Abhebern der Mutterlauge, Waschen mit gekühltem Pentan und Trocknen im Vakuum (10^{-6} bar) bei Raumtemperatur liefert 410 mg (93%) gelbbraune nadelige Kristalle. (Gef.: C, 71.42; H, 6.88. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BCo}$ ber.: C, 71.29; H, 6.93%.) Schmp. $168-169^\circ\text{C}$, Zers. $>200^\circ\text{C}$. Sublimierbar bei 80°C und 10^{-6} bar, in Lösung luftempfindlich.

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) 320 (100%; M^+), 212 (43; $-\text{C}_8\text{H}_{12}$), 153 (23; $\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5^+$). $^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, CDCl_3 , 270 MHz): C_6H_5 -Gruppe, 2.18 d (2H_o), 2.68 m ($2\text{H}_m + \text{H}_p$); $\text{C}_5\text{H}_5\text{B}$ -Gruppe, 3.98 d (2- + 6-H), 3.60 dd (3- + 5-H), 5.81 t (4-H), J_{23} 8.8, J_{34} 5.9, J_{24} 1.8 Hz; C_8H_{12} -Gruppe, 6.39 "s" (4H), 7.68 m (4H), 8.43 m (4H).

$^{11}\text{B-NMR}$ (δ -Wert, C_6D_6 , gegen externes $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): +20.9 ppm.

4. (1-Phenylborinato)(norbordien)cobalt (IXb). Man setzt wie unter 3 500 mg (1.37 mmol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ [5] mit 0.20 ml (180 mg, 2.0 mmol) Norbornadien um und erhält 395 mg (95%) rotbraune würfelige Kristalle. (Gef.: C, 71.30; H, 5.77. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BCo}$ ber.: C, 71.10; H, 5.97%) Schmp. 189–190°C, Zers. >300°C. Sublimierbar bei 80°C und 10^{-6} bar, in Lösung luftempfindlich.

MS (70 eV): m/e (I_{rel}) 304 (81%; M^+), 226 (100; $-\text{C}_6\text{H}_6$, = $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B})(\text{C}_7\text{H}_7)^+$), 153 (33; $\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5^+$), 91 (51; C_7H_7^+). $^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, C_2Cl_4 , 60 MHz): C_6H_5 -Gruppe, 2.4 m (2H), 2.8 m (3H); $\text{C}_5\text{H}_5\text{B}$ -Gruppe, 4.22 d (2- + 6-H), 3.83 dd (3- + 5-H), 5.62 t (4-H), J_{23} 9.0, J_{34} 6.0 Hz; C_7H_8 -Gruppe, 7.02 "s" (6H), 9.37 "s" (2H). $^{11}\text{B-NMR}$ (δ -Wert, C_6D_6 , gegen externes $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): +21.2 ppm.

5. Suszeptibilitätsmessungen nach der Faraday-Methode. Von den in Ampullen aus reinstem Quarz unter Argon eingeschmolzenen Proben (Einwaagen 6–7 mg) wurden die magnetischen Suszeptibilitäten zwischen 95 und 294 K bei 13 Temperaturen nach der Faraday-Methode bestimmt. Über die spezielle Probenanordnung in der Messapparatur ist bereits berichtet worden [15]. Um den Einfluss ferromagnetischer Verunreinigungen zu eliminieren, wurden die Messungen an jedem Temperaturpunkt bei 5 verschiedenen Feldstärken (4×10^5 – 11×10^5 A m^{-1}) durchgeführt und die Suszeptibilitäten für $1/H \rightarrow 0$ bestimmt. Als diamagnetische Korrektur diente der nach der Inkrementenmethode [16] berechnete Wert $\chi_{\text{mol}}^{\text{dia}} = -434 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (in cgs-Einheiten: der entsprechende Wert in SI-Einheiten wird daraus durch Multiplikation mit $4\pi \times 10^{-6}$ erhalten).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 G.E. Herberich, C. Engelke und W. Pahlmann, Chem. Ber., im Druck.
- 2 E.O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. B, 8 (1953) 327.
- 3 E.O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. B, 8 (1953) 217.
- 4 G. Wilkinson, P.L. Pauson, J.M. Birmingham und F.A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 1011.
- 5 G.E. Herberich und G. Greiss, Chem. Ber., 105 (1972) 3413.
- 6 G.E. Herberich, G. Greiss, H.F. Heil und J. Müller, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1971) 1328.
- 7 U. Koelle, J. Organometal. Chem., 152 (1978) 225.
- 8 W.E. Geiger, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 2632.
- 9 N. El Murr und E. Laviron, Can. J. Chem., 54 (1976) 3350.
- 10 D.F. Evans, J. Chem. Soc., (1959) 2003.
- 11 H.P. Fritz und K.E. Schwarzhan, J. Organometal. Chem., 1 (1964) 208.
- 12 G.E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Koelle, G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber., 110 (1977) 760.
- 13 G.E. Herberich, H.J. Becker, K. Carsten, C. Engelke und W. Koch, Chem. Ber., 109 (1976) 2382.
- 14 K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J.C. Sekutowski und Y.H. Tsay, Angew. Chem., 88 (1976) 808; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 767.
- 15 H. Lueken und W. Rohne, Z. Anorg. Allg. Chem., 418 (1975) 103.
- 16 A. Weiss und H. Witte, Magnetochemie — Grundlagen und Anwendungen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1973.