

TRICARBONYLBIS(TRI-*t*-BUTYLPHOSPHIN)EISEN(0) UND -RUTHENIUM(0)

HERBERT SCHUMANN* und JOACHIM OPITZ

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000
 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135 (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. August 1978)

Summary

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ treated with tri-*t*-butylphosphine in methanol gives tetracarbonyl-(tri-*t*-butylphosphine)iron(0) whereas in diethyl ether tricarbonylbis(tri-*t*-butylphosphine)iron(0) is formed. The corresponding ruthenium complexes are prepared from $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ and tri-*t*-butylphosphine in butanol or methanol respectively.

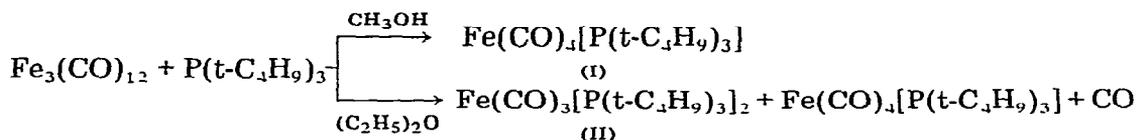
Zusammenfassung

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ reagiert mit Tri-*t*-butylphosphin in Methanol unter Bildung von Tetracarbonyl(tri-*t*-butylphosphin)eisen(0) während in Diethylether Tricarbonylbis(tri-*t*-butylphosphin)eisen(0) entsteht. Die entsprechenden Rutheniumkomplexe werden aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und Tri-*t*-butylphosphin in Butanol bzw. Methanol erhalten.

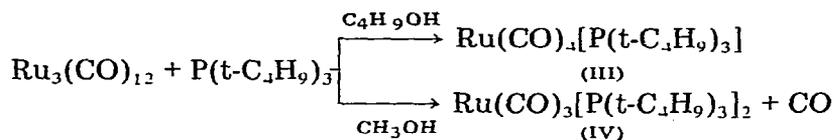
Organoelement(IV)phosphine reagieren mit Übergangsmetallcarbonylen ausschliesslich unter Bildung monosubstituierter Komplexe $\text{M}(\text{CO})_{n-1}\text{L}$ [1]. Die Einführung eines zweiten und dritten derartigen Phosphinliganden gelang bisher nur über Ligandenverdrängungsreaktionen an $\text{M}(\text{CO})_4\text{C}_7\text{H}_8$ [2] bzw. $\text{M}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ [3] ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und nur mit Organogermyl- oder -stannylphosphinen. Übergangsmetallcarbonylkomplexe, in denen mehr als eine Koordinationsstelle am Metall durch den sehr interessanten, weil extrem sperrigen Liganden Tri-*t*-butylphosphin besetzt ist, sind mit Ausnahme des "Vaska-Komplexes" $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ [4] nicht bekannt.

Durch den Einsatz der Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ist es uns nun gelungen, einkernige trigonal bipyramidale Eisen- und Rutheniumcarbonylkomplexe mit zwei am jeweiligen Metallatom koordinierten Tri-*t*-butylphosphin-Gruppen zu synthetisieren. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ reagiert mit $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ in Methanol, Diäthylether oder Methylcyclohexan zwischen 20 und 110°C bei Reaktionszeiten

bis zu 2 Tagen ausschliesslich unter Bildung des Monosubstitutionsproduktes $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ (I) in Ausbeuten um 60%. Verwendet man dagegen Diethylether als Lösungsmittel, so entstehen im Verlauf von 24 h bei Raumtemperatur neben etherlöslichem I 12% eines sandfarbenen Niederschlages von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ (II). Die Verbindung ist nur in festem Zustand unter Schutzgasatmosphäre bei Normaltemperatur über längere Zeit stabil und kann deshalb weder umkristallisiert noch sublimiert werden. Auswaschen des Niederschlages mit Pentan führt jedoch zu analysenreinem Produkt.



In gleicher Weise lösungsmittelabhängig ist die Reaktion zwischen $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$. Während in siedendem Butanol als einziges Reaktionsprodukt $\text{Ru}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ (III) entsteht (gelbe Nadeln, Fp. 115°C), fällt bei Durchführung der Umsetzung in siedendem Methanol $\text{Ru}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ (IV) in 65% Ausbeute in Form beigefarbener Kristalle aus (Zers.-P. 130°C). Beim Sublimieren ($80^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr) zerfällt IV unter Bildung von III.



Die Zusammensetzung der neuen Verbindungen II, III und IV wird durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt, der trigonal bipyramidale Aufbau von II und IV mit den beiden sperrigen Phosphinliganden in den axialen Positionen durch spektroskopische Untersuchungsergebnisse sichergestellt.

Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von $\text{Ru}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ ist zusammen mit dem IR- und Raman-Spektrum von $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ [5] in Tabelle 1 aufgeführt und soweit als möglich zugeordnet. Von $\text{Ru}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ konnte kein Raman-Spektrum erhalten werden, da sich die Substanz im Laser-Licht zersetzt.

Zusätzlich wurde $\text{Ru}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ in Pentanlösung vermessen, in der für die $\nu(\text{CO})$ 3 Banden bei 2056st , 1972m und 1933st cm^{-1} erscheinen.

Bei der Substitution von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Tri-*t*-butylphosphin können zwei Stereoisomere des trigonal-bipyramidalen $\text{Ru}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ gebildet werden. Die Lokalsymmetrie am Ruthenium ist bei Koordination in axialer Position C_{3v} und in äquatorialer Position C_{2v} , d.h. man erwartet 3 bzw. 4 IR- und ramanaktive CO-Valenzschwingungen (C_{3v} : $2A_1, E$; C_{2v} : $2A_1, B_1, B_2$). In Pentanlösung zeigt III 3 CO-Valenzschwingungen; der Rutheniumkomplex ist also isostrukturell zu $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$, für das eine in axialer Position substituierte trigonal-bipyramidale Molekülstruktur auch durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [6] bestätigt werden konnte. Die Zuordnung der CO-Valenzschwingungen zu den

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN ^{a,b} VON Ru(CO)₄[P(t-C₄H₉)₃] (III) SOWIE IR-ABSORPTIONEN ^{a,b} UND RAMAN-EMISSIONEN ^{b,c} VON Fe(CO)₄[P(t-C₄H₉)₃] (I)

Zuordnung	III (IR)	I (IR)	I (Raman)
$\nu_{as}, \nu_s(\text{CH}_3)$	3017m	3020m	3030(0)
	2986m	2988m	2995(0)
	2911m	2920m	2922(1)
	2870(Sch)	2875(Sch)	2904(Sch)
$\nu(\text{CO})$	2047st	2020st	2035(1)
$\nu(\text{CO}) (^{13}\text{C})$	1970s		
	1968s	1955s	
$\nu(\text{CO})$	1958m	1945m	1960(1)
	1938m	1929m	1949(1)
	1919st	1910st	1918(2)
			1913(Sch)
$\nu(\text{CO}) (^{13}\text{C})$		1880s	
$\delta_{as}, \delta_s(\text{CH}_3)$	1485m	1488m	1480(0)
	1472s	1472s	1468(0)
$\nu_{as}(\text{CC}_3)$	1455(Sch)	1457s	
$\rho_{as}, \rho_s(\text{CH}_3)$	1448m	1449(Sch)	
	1394m	1394m	1398(0)
	1369m	1370m	1375(0)
	1363(Sch)	1362(Sch)	
	1360(Sch)	1359(Sch)	
		1175(Sch)	1193(0)
			1178(0)
	1164m	1165m	1168(Sch)
	1024s	1023s	1026(0)
	1014(Sch)	1013(Sch)	
	930s	930s	933(0)
	$\nu_s(\text{CC}_3)$	802m	801s
$\delta(\text{MCO})$	591m	637m	639(0)
	573m	628st	633(0)
$\nu_{as}(\text{PC}_3)$		588s	591(0)
$\nu_s(\text{PC}_3)$	561s	566s	568(0)
$\delta(\text{MCO})$	503m	549m	551(0)
	485m	540m	543(Sch)
$\delta(\text{CC}_3)$		507(Sch)	510(2)
		498m	502(2)
	470(Sch)	475(Sch)	473(Sch)
$\rho(\text{CC}_3)$	435s	439s	441(3)
	408s		422(Sch)
$\nu(\text{MC})$	383m		393(0)
	377(Sch)		
	366s		

^a KBr-Pressling. ^b Angaben in cm^{-1} . ^c Nach [5].

Schwingungsklassen kann in Analogie zu der für $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ getroffen Zuordnung [5] vorgenommen werden. Dann ist $\nu(A_1(\bar{a}q)) > \nu(A_1(ax)) > \nu(E)$. Das Auftreten von 4 CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum von festem $\text{Ru}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ widerspricht nicht der angenommenen Molekülstruktur, da der gleiche Effekt bei $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ beobachtet wird. Wahrscheinlich führen verschiedene Orientierungen der Moleküle im Kristallverband zu 2 Schwingungen der Klasse $A_1(ax)$ (Faktorgruppenaufspaltung).

Für ein Molekül $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}$ mit der Lokalsymmetrie C_{3v} erwartet man 5 MCO-Deformationsschwingungen, von denen 4 IR- und ramanaktiv sind [7]. Die Zu-

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER KOMPLEXE I, III UND IV

Verbindung	$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)	Δ^a (ppm)	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$^3J(\text{HCCP})$ (Hz)	N^b (Hz)
$\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ (I) in C_6D_6 [5]	123.2 s	60.7	1.24 d	12.4	
$\text{Ru}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ (III) in C_6D_6	105.1 s	42.6	1.23 d	12.6	
$\text{Ru}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ (III) in CD_2Cl_2	107.6 s	45.1	1.50 d	12.8	
$\text{Ru}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ (IV) in C_6H_6			1.57 "tr"		12.5
$\text{Ru}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ (IV) in CH_2Cl_2	107.2 s	44.7	1.61 "tr"		12.6

$^a \Delta = [\delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Ligand})]$; $\delta(^{31}\text{P})$ Ligand = 62.5 ppm. $^b N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}|$; $J_{\text{AX}} = ^3J(\text{HCCP})$; $J_{\text{AX}'} = ^5J(\text{HCCPRuP})$.

ordnung wurde in Ubereinstimmung mit der für $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ [5] vorgenommen.

Die Ru-C-Valenzschwingungen liegen stets bei kleineren Wellenzahlen als $\delta(\text{MCO})$ (mit Ausnahme tetraedrischer Species) [8]. Da aber die Intensität dieser Banden im allgemeinen gering ist und auch Ligandenschwingungen in diesem Bereich auftreten, wurde auf eine Zuordnung verzichtet.

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von $\text{M}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ mit $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskon-

TABELLE 3

IR-ABSORPTIONEN a,b VON $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ (II) UND VON $\text{Ru}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ (IV) IM BEREICH VON 4000 BIS 300 cm^{-1}

Zuordnung	II	IV
$\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	3024m	3017m
	2998m	2991m
	2918st	2919m
$\nu(\text{CO})$	1846st	1855st
$\nu(\text{CO})$ (^{13}C)	1817s	1825s
$\delta_{\text{as}}, \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1487st	1487st
	1454m	1455m
	1403(Sch)	1400(Sch)
	1392st	1391st
	1368(Sch)	1367(Sch)
	1364m	1363m
$\nu_{\text{as}}(\text{CC}_3)$		1359(Sch)
		1188(Sch)
	1168st	1169st
$\rho_{\text{as}}, \rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1018m	1018m
	928m	927m
	803m	802m
$\delta(\text{MCO})$	637st	598st
	596st	508st
ν_{MC}	538m	454m
$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_3)$		584(Sch)
$\nu_{\text{s}}(\text{PC}_3)$	571(Sch)	559s
$\delta_{\text{as}}(\text{CC}_3)$	488s	488st
$\delta_{\text{s}}(\text{CC}_3)$		425s
$\rho(\text{CC}_3)$		389s

a CsJ-Pressling. b Angaben in cm^{-1} .

stanten des Rutheniumkomplexes III entsprechen den Erwartungen.

Das IR-Spektrum von $\text{Ru}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ ist in Tabelle 3 zusammen mit dem von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ aufgeführt.

Für die $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppierung (D_{3h}) erwartet man 2 CO-Valenzschwingungen [A'_1 (Ra), E' (IR, Ra)], von denen die IR-aktive E' -Bande bei 1855 cm^{-1} (Ru) bzw. 1846 cm^{-1} (Fe) liegt. Die isostrukturellen Komplexe $\text{M}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ absorbieren bei 1876 cm^{-1} (Ru [9]) bzw. 1856 cm^{-1} (Fe [10]). Die Lage der Raman-aktiven A'_1 -Bande konnte nicht bestimmt werden, da sich die Substanzen im Laser-Licht zersetzen. Die Frequenzverschiebung der E' -Banden beim Übergang von n-Butyl zu t-Butyl spricht bei erster Betrachtung für eine geringere π -Acceptorstärke des Tri-t-butylphosphin-Liganden. Die ausschlaggebende Rolle wird jedoch der grosse Raumbedarf dieses Liganden und die damit verbundene Verlängerung der P—M-Bindung spielen; eine Interpretation, die durch die Röntgenstrukturanalyse von I bereits bestätigt wird [6]. Im Einklang mit der Struktur zeigt das protonenkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum des in CH_2Cl_2 gelösten IV ein Singulett bei 107.2 ppm (rel. H_3PO_4) und das ^1H -NMR-Spektrum das typische, für den XX' -Teil eines $X_nAA'X'_n$ -Spinsystems mit $L \ll J(AA')$ erwartete Pseudotriplett bei 1.61 ppm (rel. TMS) mit $N = |^3J(\text{PH}) + ^5J(\text{PH})| = 12.6\text{ Hz}$ (Tabelle 2). Daraus lässt sich nach Finer und Harris [11] die Kopplungskonstante $^2J(\text{PRuP})$ angenähert zu 162 Hz bestimmen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von O_2 und H_2O befreitem Argon durchgeführt. Die IR-Spektren wurden in Pentanlösung oder in Form von KBr- bzw. CsJ-Presslingen an einem Perkin—Elmer-Spektrophotometer 325 aufgenommen, die Raman-Spektren an einem Cary 82 mit Krypton-Laser (rote Linie bei 674.1 nm) und die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren an einem Varian DP 60 (60 MHz) bzw. XL 100-15 (40.5 MHz).

Tetracarbonyl(tri-t-butylphosphin)eisen(0) (I). In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Hahn und Rückflusskühler wird $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ im Ölpumpenvakuum von zur Stabilisierung zugesetztem Ethanol befreit. Nach Zugabe von ca. 50 ml des entsprechenden Lösungsmittels erhält man eine grünschwarze Lösung, die mit Tri-t-butylphosphin versetzt wird. Unter magnetischem Rühren bei Raumtemperatur bzw. in der Siedehitze färbt sich die Lösung rot. Ein an die Reaktionsapparatur angeschlossenes Gasometer zeigt keine CO-Abspaltung. Das aus der Lösung ausfallende bzw. durch Einengen und Kühlen der Mutterlauge isolierte Reaktionsprodukt wird mehrmals aus Pentan umkristallisiert. Man erhält gelbe Kristallnadeln von I. Zers.-P. 140°C . Sämtliche Reaktionen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tricarbonylbis(tri-t-butylphosphin)eisen(0) (II): In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler wird 1.00 g (2.0 mMol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ im Ölpumpenvakuum von zur Stabilisierung zugesetztem Ethanol befreit und in 30 ml Diethylether gelöst. Die grünschwarze Lösung wird mit 2.92 g (14.5 mMol) $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ versetzt und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Dabei färbt sich die Lösung rot und es bildet sich ein heller Niederschlag, der isoliert und mehrmals mit wenig Pentan gewaschen wird. Nach Trocknung im Vakuum erhält man 0.40 g (12% d.Th.) sandfarbenes II. Fp. 124°C (Zers. im abgeschmolzenen Rohr unter

TABELLE 4
 BILDUNG VON I

Ansatz Fe ₃ (CO) ₁₂ P(t-C ₄ H ₉) ₃	Lösungsmittel Reaktionstempt. Reaktionszeit	Ausbeute an Fe(CO) ₄ [P(t-C ₄ H ₉) ₃] (I) ^a
1.00 g (2.0 mMol) 3.12 g (15.5 mMol)	Pentan 20°C, 24 h	keine Reaktion
1.00 g (2.0 mMol) 3.12 g (15.5 mMol)	Methylcyclohexan 70°C, 4.5 h	1.31 g (59% d.Th.)
1.00 g (2.0 mMol) 3.12 g (15.5 mMol)	Methanol 20°C, 2 Tage	1.15 g (52% d.Th.)
0.50 g (1.0 mMol) 1.47 g (7.3 mMol)	Methanol 80°C, 24 h	0.59 g (53% d.Th.)
1.00 g (2.0 mMol) 1.50 g (7.4 mMol)	Di-n-butylether 110°C, 2 Tage	1.27 g (57% d.Th.)

^a Analyse: Gef.: C, 51.86; H, 7.48; Mol-Masse (kryosk. in Benzol). 362. C₁₆H₂₇FeO₄P ber.: C, 51.91; H, 7.35%; Mol-Masse. 370.2.

Ar). Analyse: Gef.: C, 59.70; H, 9.40, C₂₇H₅₄FeO₃P₂ ber.: C, 59.56; H, 10.00%. Aus der Mutterlauge und den Waschlösungen kann man nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Pentan 1.01 g (45% d.Th.) I isolieren.

Tetracarbonyl(tri-t-butylphosphin)ruthenium(0) (III). In einem 100 ml Zweihalskolben mit Hahn und Rückflusskühler werden 0.21 g (0.33 mMol) Ru₃(CO)₁₂ in 45 ml n-Butanol gelöst und mit 0.55 g (2.72 mMol) P(t-C₄H₉)₃ versetzt. Die Lösung wird 4 Tage unter magnetischem Rühren auf 85°C erwärmt und anschliessend im Vakuum auf etwa 10 ml eingengt. Bei -20°C bildet sich ein heller Niederschlag, der aus Pentan umkristallisiert wird. Man erhält 0.11 g (27% d.Th.) gelbe Kristallnadeln von III. Fp. 115°C (Zersetzung im abgeschmolzenen Rohr unter Ar). Analysen: Gef.: C, 46.31; H, 6.60; Mol-Masse (kryoskopisch in Benzol), 407 C₁₆H₂₇O₄PRu ber.: C, 46.26; H, 6.55%; Mol-Masse, 415.5.

Tricarbonylbis(tri-t-butylphosphin)ruthenium(0) (IV). In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 0.50 g (0.78 mMol) Ru₃(CO)₁₂ in 50 ml Methanol gelöst und mit 1.19 g (5.87 mMol) P(t-C₄H₉)₃ versetzt. Die Lösung wird unter magnetischem Rühren am Rückfluss erhitzt. Wenn die Lösung zu sieden beginnt, wird ein an den Rückflusskühler angeschlossenes Gasometer zugeschaltet. Nach 6.5 h ist die CO-Abspaltung beendet (55 ml CO entspricht 1 CO/Ru). Der entstandene Niederschlag wird abgefrittet, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.90 g (65% d. Th.) beigefarbenes IV. Die Substanz kann aus CH₂Cl₂/Methanol umkristallisiert werden; die Arbeitsoperationen müssen aber sehr schnell durchgeführt werden, um die Bildung von Zersetzungsprodukten zu vermeiden. Fp. 130°C (Zersetzung im abgeschmolzenen Rohr unter Ar). Analysen: Gef.: C, 54.00; H, 9.00. C₂₇H₅₄O₃Ru ber.: C, 54.99; H, 9.23%;

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Schumann, J. Held, W.W. du Mont, G. Rodewald und B. Wöbke, *Advn. Chem. Ser. No. 157* (1976) 57.
- 2 H. Schumann und J. Opitz, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 357.
- 3 H. Schumann und W.W. du Mont, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C25.
- 4 H. Schumann, M. Heisler und J. Pickardt, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1020.
- 5 H. Schumann, L. Rösch, H.J. Kroth, H. Neumann und B. Neudert, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2487.
- 6 J. Pickardt, L. Rösch und H. Schumann, *J. Organometal. Chem.* 107 (1976) 241.
- 7 M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 211.
- 8 D.M. Adam, *Metal—Ligand and Related Vibrations*, Ed. Arnold, London 1967, S. 118.
- 9 F. Piacenti, M. Bianchi, E. Benedetti und G. Sbrana, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 1389.
- 10 D.J. Darensbourg, H.H. Nelson und C.L. Hyde, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2135.
- 11 E.G. Finer und R.K. Harris, *Mol. Phys.*, 12 (1967) 457.