

CHEMIE POLYFUNKTIONELLER LIGANDEN

LXVIII *. CHROM-, MOLYBDÄN- UND WOLFRAMCARBONYL-KOMPLEXE DES 7-METHYL-1,3,5-TRIARSA-2,4,9-TRIOXA-ADAMANTANS

JOCHEN ELLERMANN *, SU PING ANG, MARTIN LIETZ und MATTHIAS MOLL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1,
D-8520 Erlangen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 29. Juni 1981)

Summary

The adamantane-structured compound $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (III) reacts on ultra-violet irradiation with the hexacarbonyls of chromium, molybdenum and tungsten to give the complexes $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (IV), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (V), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$ (VI), $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (VII) and $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{W}(\text{CO})_4$ (VIII). $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ can behave at most as tri-dentate ligand coordinating via arsenic atoms and being non-chelating. [*fac*- $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$] $_n$ (IX) with a probably polymeric structure, can be obtained on treatment of III with $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ ($\text{C}_7\text{H}_8 = 1,3,5$ -Cycloheptatrien). All new compounds have been characterized by mass spectrometry and infrared, Raman, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The vibrational spectra are discussed in detail.

Zusammenfassung

Die Verbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (III) mit Adamantanstruktur bildet unter UV-Betrachtung mit Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl folgende Komplexe: $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (IV), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (V), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$ (VI), $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (VII) und $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{W}(\text{CO})_4$ (VIII). $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ verhält sich wie ein maximal dreizähliger über Arsen koordinierender Ligand, der nicht chelatisierend wirkt. [*fac*- $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$] $_n$ (IX) mit vermutlich polymerer Struktur entsteht bei der Umsetzung von III mit $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ ($\text{C}_7\text{H}_8 = 1,3,5$ -Cycloheptatrien). Alle neuen Verbindungen wurden massen-, IR-, Raman-, ^1H - und ^{13}C -

* LXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Schwingungsspektren werden detailliert diskutiert.

I. Einleitung

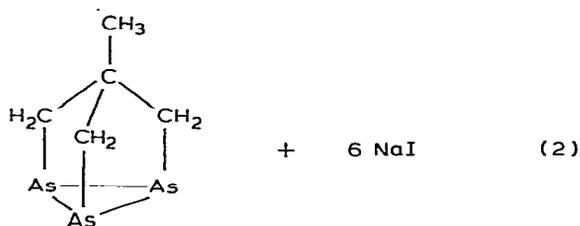
1,1,1-Tris(diiodarsinomethyl)ethan (I), das gemäss Gl. 1 zugänglich ist [2,3], dient sowohl als Ausgangsmaterial für die Synthese der Organoarsen-Käfigverbindung II [3,4] (Gl. 2) als auch für die Synthese des 7-Methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-trioxa-adamantans (III) [5] (Gl. 3).



(I)



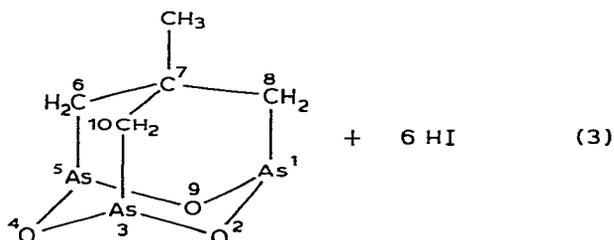
(I)



(II)



(I)



(III)

In dieser Arbeit wird das komplexchemische Verhalten des methylsubstituier-

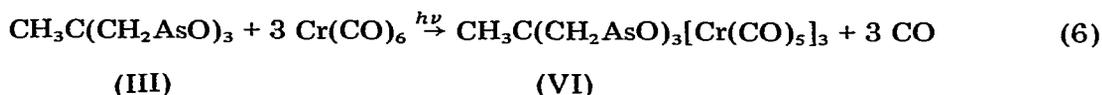
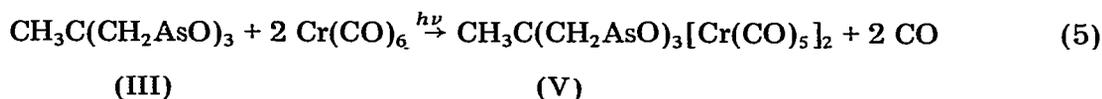
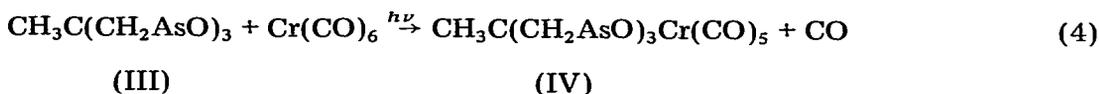
ten Triarsa-trioxa-adamantans (III) gegenüber den Metallhexacarbonylen der Metalle der 6. Nebengruppe beschrieben. Über das Reaktionsverhalten der Adamantan-ähnlichen Käfigverbindungen P_4O_6 und P_4O_7 gegenüber Nickel-, Eisen-, Chrom-, Molybdän- und Wolframcarbonyl wurde vereinzelt schon früher [6], insbesondere aber in den letzten Jahre [7–9] berichtet. Von III ist zu erwarten, dass es gegenüber den Metall-hexacarbonylen mit den weichen As-Donatoren als maximal dreizähniger, nicht chelatisierender Ligand wirkt.

II. Ergebnisse und Diskussion

1. Präparative Ergebnisse

1.1. Metallpentacarbonyl-Komplexe

Bestrahlt man äquimolare Lösungen von III und $Cr(CO)_6$ in THF mit UV-Licht, so erhält man entsprechend den Gln. 4–6 die Chrompentacarbonyl-Derivate IV–VI in guten Ausbeuten. In ihnen wirkt III als ein-, zwei- und dreizähniger Ligand.



Während VI völlig rein erhalten wird, sind IV und V nur dann weitestgehend frei von Verunreinigungen an $[CH_3C(CH_2AsO)_3]_2Cr(CO)_4$ zu synthetisieren, wenn die Reaktionen 4 und 5 in grosser Verdünnung durchgeführt werden. Trotz Umkristallisationen aus Methylenchlorid/Petrolether waren IV und V immer noch mit Spuren $[CH_3C(CH_2AsO)_3]_2Cr(CO)_4$, erkenntlich an der schwachen IR-aktiven $\nu(CO) A_1^2$ bei ca. 2035 cm^{-1} (Tab. 6–8), verunreinigt. Allerdings konnten diese Verunreinigungen nur noch IR-spektroskopisch, nicht aber durch Elementaranalyse nachgewiesen werden. Versuche, diese Verunreinigungen durch chromatographische Verfahren zu entfernen, führten nicht zum Erfolg, da sich IV und V an den Säulenfüllmaterialien zersetzten.

Analoge Umsetzungen wie mit $Cr(CO)_6$ wurden auch von III mit $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ durchgeführt. Überraschenderweise treten die zu erwartenden $M(CO)_5$ -Derivate ($M = Mo, W$) aber nur als Nebenprodukte auf. Als Hauptprodukte isoliert man die Komplexe $[CH_3C(CH_2AsO)_3]_2M(CO)_4$ (VII, $M = Mo$; VIII, $M = W$).

1.2. Metalltetracarbonyl-Komplexe

Zur gezielten Synthese der Metalltetracarbonyl-Komplexe VII und VIII wird eine Lösung von III und $Mo(CO)_6$ bzw. $W(CO)_6$ in THF (Molverhältnis 2/1)

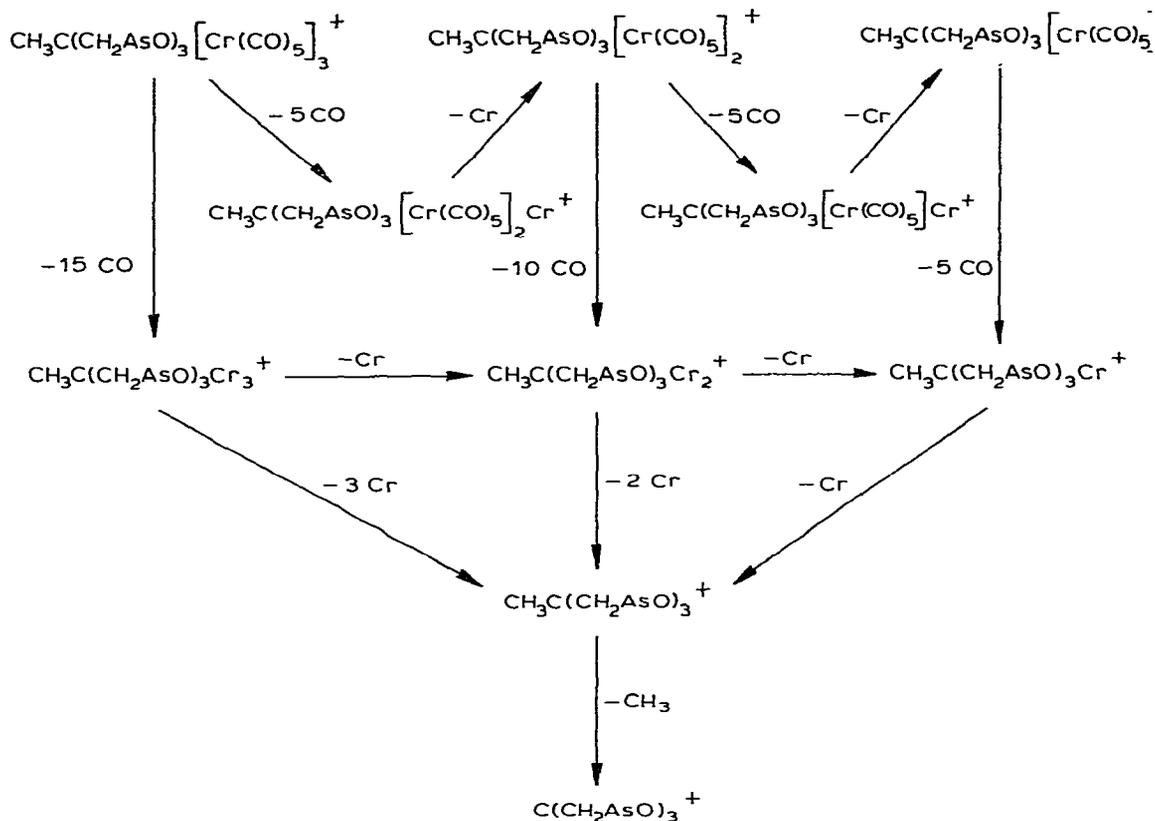


Fig. 1. Fragmentierungsschema der Komplexe IV–VI.

Direkteinlass unzersetzt zwischen 90 und 130°C verdampfen. Sie zeigen (Tab. 1–3) dabei die für Metallcarbonylderivate charakteristische primäre, stufenweise Abspaltung von CO aus dem Molekülion. Eine Konkurrenzreaktion zur CO-Abspaltung wird nicht beobachtet (Fig. 1). Dies spricht für eine vergleichsweise grosse Stabilität der Adamantane. In allen Komplexen besitzt das $\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ -Ion die grösste Intensität. Es fragmentiert ähnlich dem nicht komplexgebundenen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ [5].

3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die wesentlichen Daten der Protonenresonanzspektren von IV–VI sind in Tab. 4 zusammengefasst (innerer Standard TMS). Für die Zuordnungen wurde zum Vergleich das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des freien Liganden III [5] verwendet.

Hier beobachtet man eine teilweise (IV, V) bzw. vollständige Verschiebung der Signale der CH_2 -Gruppe nach tieferem Feld durch die Koordination von III an eine, zwei oder drei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen. Bei unvollständiger Koordination an einen bzw. zwei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste (IV und V) spalten die Resonanzsignale der CH_2 -Gruppen entsprechend in 2 Signale auf. Die Integrationswerte und chemische Verschiebung der CH_2 -Signale erlauben eine Entscheidung über die Koordinationsverhältnisse des Liganden III. Die gleichen Verhältnisse werden auch

(Fortsetzung s.S. 112)

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTE IM MASSENSPEKTRUM VON $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (IV)(Direkteinlass 100°C , Quelltemperatur 200°C)

Ion ^a	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5^+$	534	5.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_4^+$	506	0.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	478	4.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	450	2.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})^+$	422	14.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}^+$	394	17.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3^+$	342	6.5
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3^+$	327	100.0
$\text{As}_3\text{O}_3\text{Cr}^+$	325	1.5
$\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH})_2\text{As}_3\text{O}_2^+$	309	4.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	3.0
$\text{CH}_2(\text{As}_3\text{O}_3)^+$	287	1.1
As_3O_3^+	273	21.5

^a Die Cr-haltigen Ionen beziehen sich auf Peaks mit dem ^{52}Cr -Isotop.

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTE IM MASSENSPEKTRUM VON $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (V)(Direkteinlass 90°C , Quelltemperatur 200°C)

Ion ^a	m/e	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2^+$	726	1.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_4^+$	698	<0.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	670	0.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	642	0.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})^+$	614	1.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}^+$	586	2.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Cr}^+$	558	1.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5^+$	534	13.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cr}^+$	530	1.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_4^+$	506	0.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cr}^+$	502	2.8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	478	11.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})\text{Cr}^+$	474	2.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	450	8.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}_2^+$	446	0.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})^+$	422	44.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}^+$	394	47.2
$\text{As}_3\text{O}_3\text{Cr}_2^+$	377	1:1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3^+$	342	5.6
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3^+$	327	100.0
$\text{As}_3\text{O}_3\text{Cr}^+$	325	2.8
$\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH})_2\text{As}_3\text{O}_2^+$	309	5.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	16.7
$\text{CH}_2(\text{As}_3\text{O}_3)^+$	287	1.5
$\text{As}_2\text{O}_2\text{Cr}_2^+$	286	0.2
As_3O_3^+	273	44.4

^a Die Cr-haltigen Ionen beziehen sich auf Peaks mit dem ^{52}Cr -Isotop.

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE FRAGMENTE IM MASSENSPEKTRUM VON $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$ (VI)
(Direkteinlass 130°C , Quelltemperatur 240°C)

Ion ^a	<i>m/e</i>	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3^+$	918	0.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{Cr}(\text{CO})_4^+$	890	<0.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	862	<0.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	834	<0.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{Cr}(\text{CO})^+$	806	<0.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{Cr}^+$	778	0.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Cr}^+$	750	0.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2^+$	726	10.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cr}^+$	722	0.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_4^+$	698	<0.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cr}^+$	694	0.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	670	0.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})\text{Cr}^+$	666	0.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	642	0.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}_2^+$	638	0.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CO})^+$	614	12.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Cr}_2^+$	610	0.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cr}^+$	586	20.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cr}_2^+$	582	0.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Cr}^+$	558	8.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cr}_2^+$	554	0.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5^+$	534	6.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cr}^+$	530	2.0
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})\text{Cr}_2^+$	526	0.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_4^+$	506	0.9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cr}^+$	502	28.6
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}_3^+$	498	0.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3^+$	478	6.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})\text{Cr}^+$	474	24.5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_2^+$	450	4.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}_2^+$	446	18.4
$\text{As}_3\text{O}_3\text{Cr}_3^+$	429	1.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})^+$	422	32.7
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}^+$	394	57.1
$\text{As}_3\text{O}_3\text{Cr}_2^+$	377	1.2
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3^+$	342	2.1
$\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3^+$	327	100.0
$\text{As}_3\text{O}_3\text{Cr}^+$	325	2.1
$\text{C}(\text{CH}_2)(\text{CH})_2\text{As}_3\text{O}_2^+$	309	6.1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	65.3
$\text{CH}_2(\text{As}_3\text{O}_3)^+$	287	1.2
$\text{As}_2\text{O}_2\text{Cr}_2^+$	286	0.4
As_3O_3^+	273	57.1

^a Die Cr-haltigen Ionen beziehen sich auf Peaks mit dem ⁵²Cr-Isotop.

TABELLE 4

¹H-NMR-SIGNALE DER KOMPLEXE $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (IV), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (V)
UND $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$ (VI) (Lösungsmittel: CD_2Cl_2)

	III	IV	V	VI
$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)	1.06s (3 H)	1.15s (3 H)	1.15s (3 H)	1.30s (3 H)
$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm)	1.94s (6 H)	2.00s (4 H) 2.54s (2 H)	2.00s (2 H) 2.50s (4 H)	— 2.54s (6 H)

TABELLE 5

$^1\text{H-NMR-SIGNALE DER KOMPLEXE } [\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4 \text{ (VII) UND } [\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{W}(\text{CO})_4 \text{ (VIII) (Lösungsmittel: } \text{CD}_2\text{Cl}_2)$

	III	VII	VIII
$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)	1.06s (3 H)	1.20s (6 H)	1.20s (6 H)
$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm)	1.94s (6 H)	2.00s (8 H) 2.55s (4 H)	2.00s (8 H) 2.50s (4 H)

bei den $\text{M}(\text{CO})_4$ -Derivaten ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) (Tab. 5) beobachtet.

Durch die Koordination von III an $\text{M}(\text{CO})_4$ -Reste beobachtet man auch hier eine Verschiebung der Signale der CH_2 -Gruppe nach tieferem Feld. Sie ist von der gleichen Größenordnung wie bei der Koordination von III an $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen.

4. Schwingungsspektren

4.1. Metallpentacarbonyl-Komplexe

Die IR- und Raman-Banden von IV–VI sind mit ihren Zuordnungen in den Tabellen 6 bis 8 zusammengestellt. Zum Vergleich und als Zuordnungshilfe können die IR- und Raman-Spektren von III [5] und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ [10] herangezogen werden.

Die Charakterisierung der Banden des $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüsts (in grober Näherung lokale C_{3v} -Symmetrie) erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Hildbrand und Kaufmann [11], die für ein Ringsystem mit dem gleichen C-Gerüst Zuordnungen an Hand einer Normalkoordinatenanalyse trafen. Weiterhin wurde bei der Zuordnung der $\nu(\text{CO})$ -Banden auf zahlreiche Literaturdaten Bezug genommen [12–15].

Für die Komplexe sind jeweils zwei Strukturen entsprechend einer As- oder O-Koordination des Liganden III an die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste zu diskutieren (Fig. 2).

Bei der Koordination des methyl-substituierten Triarsatrioxa-adamantans (III)

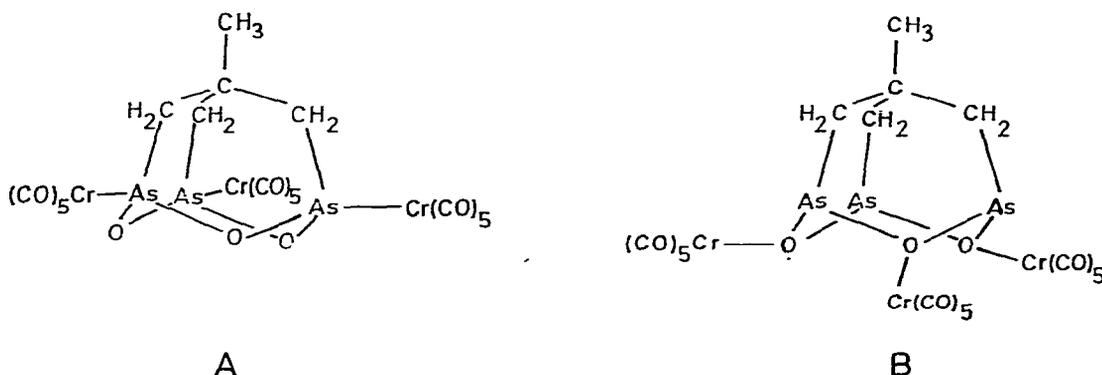


Fig. 2. Koordinationsmöglichkeiten des Liganden III an die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste.

TABELLE 6

SCHWINGUNGSBANDEN VON $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (IV) IN cm^{-1}

Zuordnung	IR fest/KBr	IR CH_2Cl_2	Raman fest
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$ ($2A_1 + 3E$)	2955s-m 2910s 2880s 2860s		2940ss 2880s
$\nu(\text{CO}) A_1^2 \rightarrow A'$	2075st 2035s ^a	2075st 2035s ^a	2075m 2035s ^a
$B_1 \rightarrow A''$	1995Sch	2000Sch	1998st
$E \rightarrow A' + A''$	1965Sch	1955sst	1965ss
$A_1^1 \rightarrow A'$	1935st		1930ss
$\delta(\text{CH}_3) E$	1445s-m		1445s
$\delta(\text{CH}_2) A_1$	1420s		1410s
$\delta(\text{CH}_2) E$	1390s-m	1390s	1390s
$\delta(\text{CH}_3) A_1$	1373ss		
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_2) E$	1260s-m		1275s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_3) E$	1200s		1200ss
$\nu(\text{CC}) E$	1080m	1080s	1080s
$\nu(\text{CC}) A_1$	1030s		1030s
$\nu(\text{CC}) A_1$	945ss		
$2x \nu(\text{CrC}) E$	920ss		
$\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H}) E$	820Sch		
$\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H}) E$	785Sch		787s
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	755st		745s
Käfigpulsation (ν_1)			685m
$\delta(\text{CrCO}) A_1$	665m-st	663st	
$\delta(\text{CrCO}) E$	646st	648st	655ss
$\delta(\text{CrCO}) E$	540Sch		
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring- koord. Anteil	530m		528m
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	520m	520ss	520Sch
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	490m	490ss	490Sch
$\nu(\text{CrC}) E$	465s-m	465ss	460m
$\nu(\text{CrC}) A_1^2$	420s	420ss	
Käfigpulsation (ν_2)	418m		415sst
Käfigpulsation (ν_2) koord- Anteil	390s-m		395m
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	380m		370Sch
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring- koord. Anteil			308m
$\delta(\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2) E$			281m, br
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring			211m
$\nu(\text{CrAs}) A_1$			177 st

^a Verunreinigt mit einer Spur $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Cr}(\text{CO})_4$.

an einen bzw. zwei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste wird die $\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring des freien Liganden bei 750 cm^{-1} nur um ca. 10 cm^{-1} kurzweilig verschoben. Die $\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring des freien Liganden zwischen 520 und 485 cm^{-1} spaltet entsprechend einer teilweisen Koordination in Banden bei 530 , 520 und 490 cm^{-1} auf. Auch hier tritt hinsichtlich der Lage der Bande gegenüber dem freien Liganden keine Veränderung auf. Ausserdem spaltet die Käfigpulsation (ν_2) des freien Liganden bei 415 cm^{-1} bei der teilweisen Koordination an eine bzw. zwei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen in zwei Banden bei ca. 418 und 390 cm^{-1} auf. Lediglich die $\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring

TABELLE 7

SCHWINGUNGSBANDEN VON $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (V) IN cm^{-1}

Zuordnung	IR fest/KBr	IR CH_2Cl_2	Raman fest
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$ ($2A_1 + 3E$)	2950s-m 2920s-m 2890s-m 2860s-m		2950ss, br 2890ss, br
$\nu(\text{CO}) A_1^2 \rightarrow A'$	2080st 2035s ^a 2000Sch	2080m 2035s ^a 2000s Sch	2076m 2040s ^a 2000m 1995Sch
$B_1 \rightarrow A''$	1960Sch } br	1955sst } 1930Sch }	1965m } 1925Sch }
$E \rightarrow A'$			
$E \rightarrow A''$			
$A_1^1 \rightarrow A'$	1920st		
$\delta(\text{CH}_3) E$	1450s-m		1440s
$\delta(\text{CH}_2) A_1$	1420s		1420ss
$\delta(\text{CH}_2) E$	1390s-m	1390s	1385s
$\delta(\text{CH}_3) A_1$	1360ss		
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_2) E$	1270m		1265s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_3) E$	1205s		1205s
$\nu(\text{CC}) E$	1080m-st	1080s	1078s
$\nu(\text{CC}) A_1$	1035s		1028s
$\nu(\text{CC}) A_1$	950s		
$2x \nu(\text{CrC}) E$	925ss		
$\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H}) E$	825 Sch		
$\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H}) E$	790Sch } br		785s
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	760sst		755s, br 685s-m
Käfigpulsation (ν_1)			
$\delta(\text{CrCO}) A_1$	665Sch } 640sst }	665s 650s-m	655s
$\delta(\text{CrCO}) E$	540s		
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring- koord. Anteil	530s		530m
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	515s-m		520Sch
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	495s		490s Sch
$\nu(\text{CrC}) E$	460m	465m	452m
$\nu(\text{CrC}) A_1^2$	421Sch		
Käfigpulsation (ν_2)	418m		410Sch
Käfigpulsation (ν_2) koord. Anteil	402Sch		396sst 370Sch
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring			310m
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring- koord. Anteil			280s-m
$\delta(\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2) E$			212s-m
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring			175m-st
$\nu(\text{CrAs}) A_1$			

^a Verunreinigt mit einer Spur $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Cr}(\text{CO})_4$.

des freien Liganden bei ca. 370 cm^{-1} spaltet in zwei deutlich voneinander getrennte Banden bei 370 und 310 cm^{-1} auf.

Bei vollständiger Koordination von III an drei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste beobachtet man im Vergleich mit dem Spektrum von III keine zusätzlichen Aufspaltungen der $\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ringschwingungen, sondern lediglich Verschiebungen zu höheren Wellenzahlen. So werden die $\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring von ca. 750 cm^{-1} (in III) nach 760 cm^{-1} , von ca. 520 cm^{-1} (in III) nach 530 cm^{-1} bzw. von ca. 490 cm^{-1} (in III)

TABELLE 8

SCHWINGUNGSBANDEN VON $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$ (VI) IN cm^{-1}

Zuordnung	IR fest/KBr	IR CH_2Cl_2	Raman fest
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$ ($2A_1 + 3E$)	2945s 2910s 2890ss 2855s 2805ss		2950s 2912s 2860s
$\nu(\text{CO})$ $A_1^2 \rightarrow A'$ $B_1 \rightarrow A''$ $E \rightarrow A'$ $E \rightarrow A''$ $A_1^1 \rightarrow A''$	2080st 2010Sch 2000Sch 1965Sch 1930sst	2080m 200sSch 1960st	2073m 2000m-st 1989m 1960m 1925s
$\delta(\text{CH}_3) E$	1447s-m		1450s
$\delta(\text{CH}_2) A_1$	1420s		1420s
$\delta(\text{CH}_2) E$	1390s-m		1390s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}) A_1$	1290ss		
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2) E$	1270s-m		1270s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3) E$	1205ss		1210ss
$\nu(\text{CC}) E$	1080s-m	1080s	1080ss
$\nu(\text{CC}) A_1$	1030ss		1028s
$\nu(\text{CC}) A_1$	945s		
$2 \times \nu(\text{CrC}) E$	920ss		
$\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H}) E$	825ss		
$\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H}) E$	810 Sch 790Sch 760sst		785ss 760ss 685s-m
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring Käfigpulsation (ν_1)			
$\delta(\text{CrCO}) A_1$	670st	665s	671ss
$\delta(\text{CrCO}) E$	645sst	650s-m	655s
$\delta(\text{CrCO}) E$		545ss	
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	536m	530ss	530m
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	515m	518ss	520Sch
$\nu(\text{CrC}) A_1^1$	460m	465m	464Sch
$\nu(\text{CrC}) E$	455Sch		452m
$\nu(\text{CrC}) A_1^2$	420s-m		
$\nu(\text{CrC}) B_1$			412Sch
Käfigpulsation (ν_2)	400s		395sst
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring			305m
$\delta(\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2) E$			290s 275s 210s
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring			175 m-st
$\nu(\text{CrAs}) A_1$			130st
$\delta(\text{CCrC})$ und $\delta(\text{CCrAs})$			105sst
$\delta(\text{CCrC})$			br

nach 515 cm^{-1} verschoben, und die $\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring des Liganden erfährt eine langwellige Verschiebung von ca. 365 cm^{-1} nach ca. 305 cm^{-1} . Die kurzwelligen Verschiebungen bei den $\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Banden können durch geringe Mesomerie entsprechend Fig. 3 erklärt werden.

Auf Grund der Veränderungen bei den (As_3O_3) -Ringschwingungen kann zwischen einer As- oder/und O-Koordination des Liganden III nicht unterschieden werden.

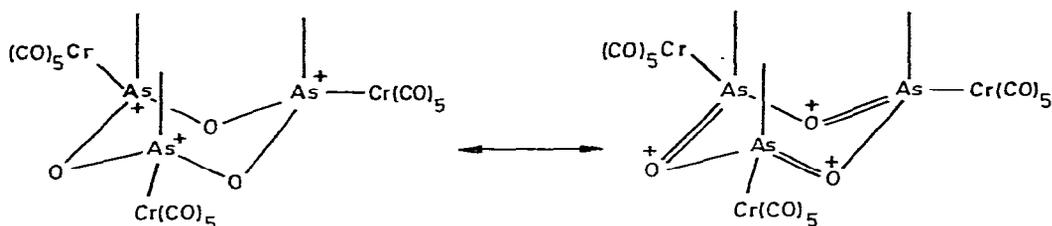


Fig. 3. Wahrscheinliche Mesomerie der Komplexe.

Bei den Komplexen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_n$ ($n = 1$ und 2) ist nicht nur für den Adamantan-Käfig, sondern eigentlich für das gesamte Komplexmolekül höchstens eine C_s -Gesamtsymmetrie zu erwarten. Für $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$ kann maximal mit einer C_{3v} -Molekülsymmetrie gerechnet werden. Die Schwingungsspektren von IV, V und VI zeigen für die $\text{AsCr}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeder diese Symmetrierniedrigung nach C_s kaum, zwar findet man im $\nu(\text{CO})$ -Bereich in den Festkörper-Raman-Spektren 5 Linien ($3A' + 2A''$), jedoch sind diese in den Festkörper-IR-Spektren nicht mehr aufgelöst und erscheinen teilweise nur als Schulter der Hauptbande bei ca. 1930 cm^{-1} . Die Bandenkonturen entsprechen eher den Erwartungen für $\text{AsCr}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeder mit einer lokalen C_{4v} -Symmetrie. Die Festkörper-IR-Spektren werden nur bis etwa 400 cm^{-1} ausgewertet. Die IR-Lösungsspektren sind wegen der mässigen Löslichkeit von IV–VI in CH_2Cl_2 nur im $\nu(\text{CO})$ -Bereich und im langwelligen Gebiet interpretierbar, da viele Banden, insbesondere die Ligandenabsorption, zu intensitätsschwach sind, um noch in den Lösungsspektren beobachtet zu werden. Insgesamt lassen sich somit nur die Schwingungen des $\text{AsCr}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeders voll erfassen. Für diese sind, entsprechend einer lokalen C_{4v} -Symmetrie, folgende Schwingungen zu erwarten:

$$4 \nu(\text{CO}): 2A_1 + B_1 + E$$

$$7 \delta(\text{CrCO}): A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 3E$$

$$4 \nu(\text{CrC}): 2A_1 + B_1 + E$$

$$1 \nu(\text{CrAs}): A_1$$

$$4 \delta(\text{CCrC}): A_1 + B_2 + 2E$$

$$2 \delta(\text{CCrAs}): B_1 + E$$

Die Schwingung der Rassen A_1 und E sind IR- und Raman-aktiv, die der Rassen B_1 und B_2 nur Raman aktiv und die der Rasse A_2 inaktiv. Mit Ausnahme der $\delta(\text{CCrC})$ - und $\delta(\text{CCrAs})$ -Schwingungen, die in den Bereich der Gitterschwingungen (unterhalb von 100 cm^{-1}) fallen, können alle Schwingungen des $\text{AsCr}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeders zweifelsfrei zugeordnet werden (Tab. 6–8). Die $\nu(\text{CO}) B_1$, die bei strenger Gültigkeit der lokalen Symmetrie IR-inaktiv sein sollte, wurde dennoch als sehr schwache Schulter der E -Bande beobachtet. Diese Anomalie, die praktisch in den IR-Spektren aller $\text{LM}(\text{CO})_5$ -Komplexe auftritt, erklären Bigorgne et al. [16] mit geringfügigen Deformationen der

vier äquatorialen CO-Gruppen aus der idealen koplanaren Anordnung heraus.

In den Schwingungsspektren von den Komplexen werden eigentlich 4 IR- und 6 Raman-aktive $\delta(\text{MCO})$ -Banden erwartet, jedoch nicht alle gefunden. Die Zuordnung erfolgte nach einer für $\text{M}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ -Komplexe erstellten Normalkoordinatenanalyse [17]. Für die CrC-Valenzschwingungen findet sich eine gute Bestätigung der lokalen C_{4v} -Symmetrie. Leider werden nicht alle $\nu(\text{CrC})$ -Banden in den Festkörper-Raman-Spektren beobachtet. Hinsichtlich der Lage der $\nu(\text{CrC})$ -Banden wird für IV–VI eine Übereinstimmung mit den anderen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen beobachtet [17,18].

Die $\nu(\text{CrAs})$ -Schwingung A_1 wird der starken Raman-Bande bei ca. 175 cm^{-1} zugeordnet. Diese Zuordnung stimmt in etwa mit dem Ergebnis bei dem Komplex $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ [10] überein. Das Auffinden von jeweils einer starken (CrAs)-Valenzschwingungsbande spricht für eine Koordination von III über die As-Donatoren an die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen (Fig. 2A). Ausserdem wurde bei den später zu besprechenden ^{13}C -NMR-Spektren von IV–VIII festgestellt, dass III jeweils über Arsen an die Metalle koordiniert ist.

4.2. Metalltetracarbonyl-Komplexe

Die Schwingungsspektren der Komplexe $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{M}(\text{CO})_4$ (VII, M = Mo; VIII, M = W) sind im $\nu(\text{CO})$ -Bereich denen von *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexen (Punktgruppe C_{2v}) sehr ähnlich [19,20]. Jedoch wird insbesondere in den IR-Spektren die sehr intensive und zugleich langwelligste vierte Bande vermisst. Insgesamt entsprechen Anzahl der Banden und deren Konturen, eher denen von *trans*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexen [21,22]. Lediglich die Intensitäten der einzelnen Banden (Tab. 9 und 10) sind etwas grösser als man sie für *trans*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe [21,22] erwarten sollte. Dieses aber erscheint nicht ungewöhnlich, denn durch die grossen sperrigen Liganden III ist die lokale Symmetrie der Komplexe VII und VIII sicherlich nicht mehr streng der Punktgruppe D_{4h} zuzuordnen.

Durch ^{13}C -NMR-Spektren konnte weiterhin festgestellt werden, dass die Komplexe VII und VIII in Lösung Strukturen mit *trans*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{As}_2$ -Koordinationspolyeder besitzen. Dementsprechend werden die Strukturen A und B in Fig. 4 vorgeschlagen. Auf Grund der Schwingungsspektren kann zwischen den beiden Molekülsymmetrien C_{2h} und C_{2v} nicht unterschieden werden. Die Anzahl der $\nu(\text{CO})$ -Banden könnte am ehesten mit einer angenäherten C_{2h} -Symmetrie, die Intensitäten der Banden mit einer C_{2v} -Molekülsymmetrie in Einklang gebracht werden. Andererseits wird das für die C_{2h} -Symmetrie zu fordernde Alternativverbot nicht strikt eingehalten. Derartige Abweichungen wurden allerdings für *trans*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe schon verschiedentlich beobachtet [13,21,22]. Schliesslich wird das Bild noch dadurch kompliziert, dass die Ligandenabsorption weitestgehend einer lokalen C_{3v} -Symmetrie des Ligandengerüsts entsprechen. Für die $\nu(\text{CO})$ -Banden werden daher Alternativzuordnungen gemäss einer lokalen D_{4h} -, C_{2h} - und C_{2v} -Symmetrie der *trans*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{As}_2$ -Koordinationspolyeder angegeben. In Übereinstimmung mit den ^{13}C -NMR-Spektren ist anzunehmen, dass die Komplexe VII und VIII nicht nur in Lösung, sondern auch im Festzustand die Liganden III in *trans*-Anordnung enthalten, denn die IR-Lösungs- und Festkörperspektren zeigen keine wesentlichen Unterschiede.

TABELLE 9

SCHWINGUNGSBANDEN VON $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (VII) IN cm^{-1}

Zuordnung	IR fest/BKkr	IR CH_2Cl_2	Raman ^a fest
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$ ($2A_1 + 3E$)	2940s-m 2905s 2880s-m 2850s-m 2830Sch] 2800ss]		2942m 2930s-m 2908s-m 2887m 2854s-m
$\nu(\text{CO})$ A_{1g} bzw. A_g bzw. A_1	2080s ^b 2040s-m	2080ss ^b 2040s	2080s-m ^b 2040m 2004s-m ^b
B_{1g} bzw. B_g bzw. A_1 E_u bzw. A_u bzw. B_1 B_u bzw. B_2	1950Sch] 1920st]	1955m-st] 1935m-st]	1960s-m 1928ss 1892s
$\delta(\text{CH}_3) E$ $\delta(\text{CH}_2) A_1$ $\delta(\text{CH}_2) E$ $\delta(\text{CH}_3) A_1$ $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}) A_1$ $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2) E$	1445s-m 1420s-m 1390s-m 1362ss 1275s-m 1260m 1230sSch]		1442s 1416ss 1390s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_3) E$	1201Sch] 1195s-m]		1272s 1258s 1201ss
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}) A_2 \rightarrow A''$ $\nu(\text{CC}) E$	1095sSch] 1080m-st] 1060sSch]	1195ss 1080s	1087s
$\nu(\text{CC}) A_1$ $\nu(\text{CC}) A_1$ $\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H}) E$ $\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H}) E$ $\nu(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$ Käfigpulsation (ν_1) $\delta(\text{MoCO})$	1030s 950s-m 820sSch] 790m-st] 750sst] 675sSch] 630s-m 603s-m 580s-m] 570Sch]		1032s 790s 743s 677m 625ss 595ss 560ss
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$ $\nu(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$ $\nu(\text{MoC})$	520sst 489sst 455ss 440Sch] 418m] 405Sch]	520s 505s 460ss, br 425Sch] 415s] 405Sch]	520s-m 495s 440sSch] 415sst]
Käfigpulsation (ν_2) $\nu(\text{MoC})$ $\nu(\text{MoC})$ $\delta(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$	388s 378m] 372m]	388s 378ss] 372ss]	390ss 381Sch] 370m]
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$ koord. Anteil $\delta(\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2) E$			301s 281m-st] 275Sch]
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$			230ss 208m]
$\nu(\text{MoAs})?$			160s 110Sch]
$\delta(\text{CMoC})$			95s-m] 90Sch]

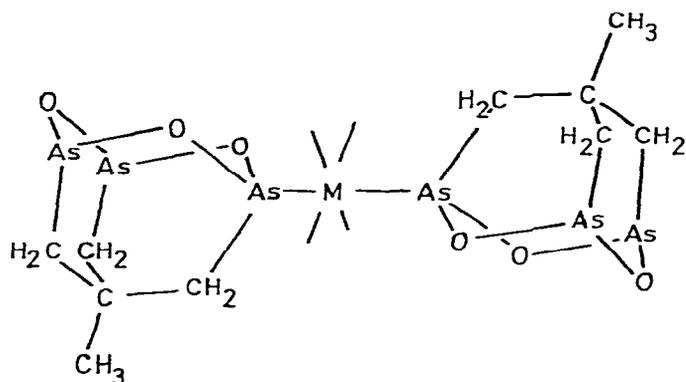
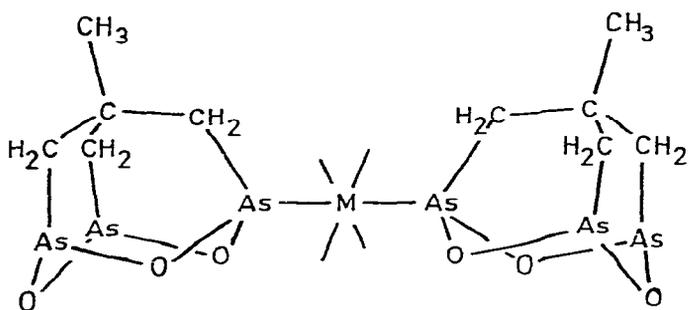
^a Raman-Spektrum, oberhalb 1800 cm^{-1} : mit Ar-Laser aufgenommen, unterhalb 1800 cm^{-1} : mit Kr-Laser aufgenommen. ^b Verunreinigt mit Spuren von $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Derivaten.

TABELLE 10

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{W}(\text{CO})_4$ (VIII) IN cm^{-1}

Zuordnung	IR fest/KBr	IR CH_2Cl_2	Raman fest
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$ ($2A_1 + 3E$)	2940s-m 2910s 2880s-m 2860s-m		2910ss 2890ss 2860ss
$\nu(\text{CO})$ A_{1g} bzw. A_g bzw. A_1	2080s-m ^a 2040st	2080ss ^a 2040m	2075ss ^a 2040s-m 1995ss 1975ss
B_{1g} bzw. B_g bzw. A_1 E_u bzw. A_u bzw. B_1 B_u bzw. B_2	1950Sch 1920sst	1950m-st 1925st	1950s 1920s 1895Sch
$\delta(\text{CH}_3) E$	1448s-m		1450ss
$\delta(\text{CH}_2) A_1$	1420s		
$\delta(\text{CH}_2) E$	1390s-m 1375sSch 1362ssSch	1390s	1390s
$\delta(\text{CH}_3) A_1$	1270m		
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}) A_1$	1265m		1264s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_2) E$	1200s		
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_3) E$	1105sSch		
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}) A_2 \rightarrow A''$	1080m	1080s	
$\nu(\text{CC}) E$	1060sSch		
$\nu(\text{CC}) A_1$	1030s		
$\nu(\text{CC}) A_1$	950s		971s
$\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H}) E$	790 Sch		
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	750sst		740ss
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring- koord. Anteil	735stSch 690Sch		688s
Käfigpulsation (ν_1)	655s 645ss	665s	
$\delta(\text{WCO})$	605s 588m-st 572st	590s-m 580m	
$\nu(\text{AsC}) E$	560m	565s-m	
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring- koord. Anteil	540Sch 530m	540sSch 530s-m	538s-m 528m
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	515m 508s-m	520s-m 510s-m	
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	495s-m 475Sch	500s-m	
$\nu(\text{WC})$	460ss 445Sch	460s	450m
Käfigpulsation (ν_2)	420m	425s	
$\nu(\text{WC})$	415s-m 390s-m	420Sch 395s-m	422m-st 384Sch
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring	380s-m	382s	378s-m
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring- koord. Anteil		308s-m	302m
$\delta(\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2) E$		290m 275Sch	279m
$\delta(\text{As}_3\text{O}_3)$ -Ring			212s-m
$\nu(\text{WAs})$			136m
$\delta(\text{CWC})$			97sst

^a Verunreinigt mit Spuren von $\text{W}(\text{CO})_5$ -Derivaten.

A (C_{2h})B (C_{2v})Fig. 4. Mögliche Strukturen von $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

4.3. Der Tricarbonylkomplex $[\text{fac-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$

Die vollständige Verdrängung des olefinischen Liganden aus $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ [23] durch den Liganden III beweist das IR-Festkörper-Spektrum von IX (Tab. 11), das keine $\nu(\text{CH})$ - bzw. $\nu(\text{CC})$ -Banden des Olefinliganden mehr zeigt. Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich erscheinen 2 Absorptionsbanden sehr starker Intensität wie sie für *fac*- $\text{As}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Koordinationspolyeder mit einer C_{3v} -Symmetrie typisch sind. Auf Grund der analytischen Zusammensetzung ist anzunehmen, dass IX eine Struktur besitzt, bei der jede *fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Gruppe von drei verschiedenen Trioxa-triarsa-adamantan-Molekülen III koordiniert wird und umgekehrt jedes III mit den As-Donatoren an drei verschiedene *fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Gruppen koordiniert. Die Unlöslichkeit der Verbindung IX kann mit einer solchen polymeren Struktur ebenfalls in Einklang gebracht werden.

5. ^{13}C -NMR-Spektren

Für die Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe IV–VIII, die alle den cyclischen Triarsa-trioxa-Ligand III enthalten, ist zunächst das ^{13}C -NMR-Spektrum des Liganden III selbst von Bedeutung. So beobachtet man

TABELLE 11

IR-BANDEN VON $[\text{fac-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$ (IX) IN cm^{-1}

Zuordnung	fest/KBr
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$ ($2A_1 + 3E$)	2950s-m 2910s-m 2880s-m 2860s-m
$\nu(\text{CO})$	2040s ^a
A_1	1985sst
E	1905sst,br
$\delta(\text{CH}_3) E$	1447s-m
$\delta(\text{CH}_2) A_1$	1420s
$\delta(\text{CH}_2) E$	1390s-m
$\delta(\text{CH}_3) A_1$	1370Sch]
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}) A_1$	1270m
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_3) E$	1200s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}) A_2 \rightarrow A''$	1100Sch]
$\nu(\text{CC})E$	1080m]
$\nu(\text{CC}) A_1$	1030ss
$\nu(\text{CC}) A_1$	950ss
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)\text{-Ring}$	755st] 730st] br
Käfigpulsation (ν_1)	650ss

^a Geringe Menge $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$.

im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von III (Tab. 12) drei scharfe Singulets, die mit Hilfe des ^1H -gekoppelten Spektrums eindeutig zugeordnet werden können. Während nämlich die Kohlenstoffatome der Methyl- bzw. Methylengruppen im nicht entkoppelten Spektrum jeweils als Quartett ($J(\text{CH})$ 131 Hz) bzw. als Triplett ($J(\text{CH})$ 134 Hz) auftreten, bleibt das Signal für das quartäre C-Atom unverändert. Liegen die Werte der chemischen Verschiebung für die zum Arsen α -ständigen Methylenkohlenstoffatome im erwarteten Bereich, so ist die Verschiebung für das quartäre C-Atom direkt mit derjenigen im Adamantan zu vergleichen [24,25], dagegen zeigt sich für das Methyl-C-Atom eine überraschend hohe Tieffeldverschiebung.

TABELLE 12

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (III), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_n$ ($n = 1$ (IV), 2 (V), 3 (VI)) $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (VII) UND $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{W}(\text{CO})_4$ (VIII)

	III ^a	IV ^b	V ^b	VI ^a	VII ^a	VIII ^a
$\delta(\text{C}\equiv)$ (ppm)	22.9	27.5	(27.4)	—	27.1	27.8
	—	(31.9)	31.7	35.9	—	(31.8)
$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)	42.0	41.2	41.3	39.4	41.3	41.2
$\delta(\text{CH}_2\text{As})$ (ppm)	43.9	43.5	43.0	—	43.9	43.4
$\delta(\text{CH}_2\text{AsM})$ (ppm)		49.0	48.9	48.0	50.8	50.6
$\delta(\text{CO})_{\text{äq}}$ (ppm)		214.5	213.3	214.1	—	202.4
		(214.0)	(213.9)			
$\delta(\text{CO})_{\text{ax}}$ (ppm)		220.9	219.7	218.9	—	(197.9)
		(220.5)	(220.2)			

^a Lösungsmittel THF-d₈. ^b Lösungsmittel CD₂Cl₂.

In den ^{13}C -NMR-Spektren des mit $\text{Cr}(\text{CO})_5^-$, $\text{Mo}(\text{CO})_4^-$, und $\text{W}(\text{CO})_4^-$ -Fragmenten komplexierten Triarsa-adamantan-Liganden beobachtet man, dass speziell die ^{13}C -Signale der Methylen-C-Atome und des quartären C-Atoms signifikant ihre chemische Verschiebung ändern, während in allen Fällen das Methylsignal in unveränderter Lage auftritt (Tab. 12). Bei den Chromcarbonylkomplexen IV und V findet man vier Singulets, VI dagegen zeigt nur drei Singulets für den Liganden. Dabei ist in der Reihe L, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$, $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{L}$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3\text{L}$ eine zunehmende Tieffeldverschiebung für das quartäre C-Atom zu beobachten, wobei die stufenweise Zunahme der chemischen Verschiebung um ca. 4 ppm deshalb überrascht, da dieses in γ -Stellung zu den Cr-Atomen steht. Dies zeigt, dass der Ligand speziell an diesem C-Atom eine erhebliche elektronische Beeinflussung erfährt. In den Spektren von IV und V tritt bei 31.9 bzw. 27.4 ppm ein zusätzliches Singulett auf. Dies bedeutet, dass in Lösung neben IV noch wenig V vorhanden ist und dass V in Lösung auch etwas IV enthält. Zwei zusätzliche Signale im ^{13}CO -Bereich bestätigen diese Annahme.

Die chemischen Verschiebungen für die äquatorial bzw. axial stehenden CO-Gruppen stimmen mit denjenigen in anderen Phosphan bzw. Arsan-Komplexen gut überein [26]. Die ^{13}C -NMR-Spektren der Tetracarbonyl-Komplexe in denen 2 Triarsa-adamantan-Liganden III an das Metall gebunden sind, zeigen, dass die Ligandenmoleküle III über das Arsen und nicht über den Sauerstoff an das Übergangsmetall koordiniert sind. So findet man nämlich bei VII und VIII im ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -Spektrum 2 Singulets bei ca. 43 und 50 ppm, wobei ein Singulett den beiden Methylen-C-Atomen deren α -ständige Arsen-Atome unkoordiniert sind, während das andere Signal dem α -ständigen C-Atom, dessen Arsen-Atom an das Metall koordiniert ist, zugeordnet werden kann. Die relativen Intensitäten der beiden Signale verhalten sich dabei wie 2/1 womit eindeutig die Arsen-Koordination bewiesen ist, da bei einer Sauerstoff-Koordination das Intensitätsverhältnis umgekehrt sein müsste. Da in den Komplexen VII und VIII jeweils nur ein Übergangsmetall vorhanden ist, erscheint es plausibel, dass das quartäre C-Atom gegenüber dem im freien Liganden III nur noch um ca. 5 ppm nach tieferem Feld verschoben wird. Im Spektrum des Wolfram-Komplexes VIII ist darüberhinaus noch ein Signal bei 31.8 ppm zu beobachten, dass auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist. Vermutlich liegt in Lösung neben dem $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplex ein weiteres Substitutionsderivat vor, bei dem der Triarsa-adamantan-Ligand zwei $\text{W}(\text{CO})_5$ -Reste miteinander verknüpft, da in einem solchen Fall das Signal für das quartäre C-Atom in diesem Bereich auftreten sollte, wenn man sich die Verschiebungen dieses C-Atoms in der Reihe L, $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$, $[\text{M}(\text{CO})_5]_2\text{L}$ und $[\text{M}(\text{CO})_5]_3\text{L}$ (L = III) betrachtet. Diese Annahme wird dadurch erhärtet, dass einerseits die übrigen Ligandensignale sehr breit sind und jeweils eine kleine Schulter aufweisen und andererseits im Bereich der CO-Resonanzsignale 2 Singulets bei 202.4 und 197.9 ppm auftreten. Dabei kann das Signal bei tieferem Feld dem Tetracarbonylderivat und das bei höherem Feld einem Pentacarbonylfragment zugeordnet werden, da im allgemeinen die Werte der chemischen Verschiebung für die CO-Resonanzen bei Phosphan- bzw. Arsan-substituierten Wolfram-tetracarbonyl-Komplexen bei ca. 204–202 ppm liegen, während die 4 äquatorial stehenden CO-Gruppen bei entsprechenden Pentacarbonyl-Komplexen des Wolframs stets ein Signal unter 200 ppm ergeben [26]. Die beiden CO-Signale

im ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2$ zeigen darüberhinaus, dass für die beiden Triarsa-adamantan-Moleküle eine *trans*-Anordnung angenommen werden muss, da das Signal bei 202.4 ppm keine Dublettstruktur zeigt, die im Falle einer *cis*-Anordnung auftreten sollte. Beim entsprechenden Molybdäntetracarbonyl-Komplex VII kann im Bereich von 210–190 ppm kein Signal für die CO-Gruppen beobachtet werden, da der Molybdän-Komplex eine zu geringe Löslichkeit in THF- d_8 besitzt.

III. Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit N_2 gesättigt. Die Ausgangsverbindung $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ (III) wurde gemäss [5] dargestellt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Infrarot-Spektralphotometer IMR 16 der Fa. Zeiss, bzw. mit einem Beckman-IR-12-Doppelstrahl-spektrometer. Die Raman-Spektren wurden mit einem Cary 82 Laser-Raman-Spektrometer (Varian) aufgenommen. Verwendet wurde ein Krypton-Laser (Erregerlinie 647.1 nm) oder ein Argon-Laser (Erregerlinie 514.5 nm) der Fa. Spectra Physics. Zur Registrierung der ^1H -NMR-Spektren diente ein Gerät der Fa. Jeol: Modell JNM-C-60 HL, während für die ^{13}C -NMR-Spektren das Modell JNMPS-100 mit Nicolet-Rechner Typ 1080 verwendet wurde. Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer der Fa. Varian MAT, Modell CH-5 (IXE-5 Quelle) (70 eV) aufgenommen. Die Bestimmung der Molmasse erfolgte mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer.

1. 7-Methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-trioxaadamantan-As-pentacarbonylchrom (IV)

301 mg (0.88 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ und 193.6 mg (0.88 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in ca. 40 ml THF aufgelöst und in einem Quarz-Schlenkrohr unter Röhren 5 h mit UV-Licht (Hg-Tauchlampe, Typ TQ 150 Z, Fa. Original Hanau Quarzlampen GmbH Hanau) bestrahlt. Anschliessend wird das THF abgezogen und der Rückstand zweimal aus CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert. Man filtriert das gelbliche Produkt IV ab (P3), und wäscht es noch zweimal mit ca. 25 ml Petrolether. Anschliessend wird IV im Hochvakuum getrocknet. IV löst sich in Aceton, THF, CH_2Cl_2 . Ausbeute 249 mg (53%). Schmp. 105°C. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (Gef.: C, 22.46; H, 2.00; $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{As}_3\text{CrO}_8$ ber.: C, 22.49; H, 1.70%; Mol.-Gew., 533.9).

2. 7-Methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-trioxaadamantan-As,As'-bis(pentacarbonylchrom) (V)

258.7 mg (0.76 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ und 333 mg (1.52 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in ca. 50 ml THF gelöst und in einem Quarz-Schlenkrohr mit UV-Licht bestrahlt. Nach 6 h stellt man keine CO-Entwicklung mehr fest. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. V wird noch zweimal aus CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert, abgesaugt (P3), mit wenig Petrolether mehrmals gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das hellgelbe V ist in Aceton, THF und CH_2Cl_2 gut löslich. Ausbeute 309 mg (66%). Schmp. 110°C. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (Gef.: C, 24.39; H, 1.66. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{As}_3\text{Cr}_2\text{O}_{13}$ ber.: C, 24.82; H, 1.25%; Mol.-Gew., 726.0).

3. *7-Methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-trioxaadamantan-As,As',As''-tris(pentacarbonylchrom) (VI)*

179 mg (0.52 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ und 346 mg (1.57 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in ca. 60 ml THF^l gelöst und in einem Quarz-Schlenkrohr mit UV-Licht bestrahlt, bis keine CO-Entwicklung mehr festzustellen ist. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert, abgesaugt, mit wenig Petrolether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das weiss-gelbliche VI ist analysenrein und gut löslich in Aceton, THF und CH_2Cl_2 . Ausbeute 350 mg (73%). Schmp. 165°C. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{[Cr}(\text{CO})_5\text{]}_3$ (Gef.: C, 25.79; H, 1.19; As, 25.60; Cr, 16.00. $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{As}_3\text{Cr}_3\text{O}_{18}$ ber.: C, 26.17; H, 0.99; As, 24.48; Cr, 16.99%; Mol.-Gew., 918.0).

4. *Bis(7-methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-trioxa-adamantan-As)(tetracarbonylmolybdän) (VII)*

220 mg (0.64 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ und 85 mg (0.32 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden in ca. 50 ml THF gelöst und in einem Quarz-Schlenkrohr 10 h mit UV-Licht bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der gelbliche Rückstand aus CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert und abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Das gelbliche VII ist mässig löslich in Aceton, THF und CH_2Cl_2 . Ausbeute 100 mg (35%), Schmp. 195°C unter Zersetzung. $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (Gef.: C, 19.14; H, 2.56; Molmasse, 764 (osmometr. in THF). $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{As}_6\text{MoO}_{10}$ ber.: C, 18.86; H, 2.04%; Mol.-Gew., 891.8)

5. *Bis(7-methyl-1,3,5-triarsa-2,4,9-trioxa-adamantan-As)(tetracarbonylwolfram) (VIII)*

128.6 mg (0.36 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden in 50 ml THF gelöst und in einem Quarz-Schlenkrohr 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Man gibt 250 mg (0.73 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ in die gelbliche Lösung und lässt diese noch unter Rühren weitere 6 h bestrahlen. Das Lösungsmittel wird langsam unter Erwärmung im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus CH_2Cl_2 /Petrolether zweimal umkristallisiert. Man filtriert das bräunlich-gelbe Produkt VIII ab, trocknet es im Hochvakuum. Die Verbindung ist mässig löslich in Aceton, THF, CH_2Cl_2 . Ausbeute 176 mg (50%), Schmp. 210°C unter Zersetzung. $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3]_2\text{W}(\text{CO})_4$ (Gef.: C, 17.65; H, 2.00; Molmasse, 971 (osmometr. in THF). $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{As}_6\text{WO}_{10}$ ber.: C, 17.16; H, 1.85%; Mol.-Gew., 979.7).

6. *Darstellung von [fac-CH₃C(CH₂AsO)₃Mo(CO)₃]_n (IX)*

Zu einer roten Lösung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ in 40 ml Petrolether und 2 ml CH_2Cl_2 gibt man bei ca. 40°C $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3$ portionsweise solange zu, bis die Lösung entfärbt ist. Man filtriert das farblose Produkt IX ab, wäscht dreimal mit Petrolether und trocknet es im Hochvakuum. $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsO})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$ (Gef.: C, 19.99; H, 2.29. $(\text{C}_8\text{H}_9\text{As}_3\text{MoO}_6)_n$ ber.: C, 18.41; H, 1.74%; Mol.-Gew., (521.9)_n).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG, Frankfurt/Main, danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen.

Literatur

- 1 LXVII. Mitteil.: J. Ellermann und M. Lietz, *Z. Naturforsch. B.* 36 (1981) im Druck.
- 2 J. Ellermann, H. Schössner und H.A. Lindner, *Z. Naturforsch. B.* 33 (1978) 603.
- 3 J. Ellermann und H. Schössner, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 601.
- 4 G. Thiele, G. Zoubek, H.A. Lindner und J. Ellermann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 135.
- 5 J. Ellermann, M. Lietz, P. Merbach, G. Thiele und G. Zoubek, *Z. Naturforsch. B.* 34 (1979) 975.
- 6 J.G. Riess und J.R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2166.
- 7 M.L. Walker und J.L. Mills, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2438.
- 8 M.L. Walker und J.L. Mills, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) 355.
- 9 M.L. Walker und J.L. Mills, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3033.
- 10 J. Ellermann, H.A. Lindner, H. Schössner, G. Thiele und G. Zoubek, *Z. Naturforsch. B.* 33 (1978) 1386.
- 11 J. Hildbrand und G. Kaufmann, *Spectrochim. Acta A*, 26 (1970) 1407.
- 12 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1970) 702.
- 13 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, S. 98, Edward Arnold Publishers, London, 1967.
- 14 R.A. Brown und G.R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 65.
- 15 R. Poilblanc und M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1301.
- 16 M. Bigorgne, R. Poilblanc und M. Pankowski, *Spectrochim. Acta A*, 26 (1970) 1217.
- 17 C. Jeanna, R. Pince und R. Poilblanc, *Spectrochim. Acta A*, 31 (1975) 819.
- 18 F.R. Young III, R.A. Levenson, M.N. Memering und G.R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta*, 8 (1974) 61.
- 19 *Loc. cit.* 13, S. 108.
- 20 M.Y. Darensbourg und D.J. Darensbourg, *J. Chem. Educ.*, 51 (1974) 787.
- 21 *Loc. cit.* 13, S. 99.
- 22 J. Ellermann und H. Gäbelein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 449 (1979) 61.
- 23 E.W. Abel, M.A. Bennett, R. Burton und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 4558.
- 24 E. Breitmaier, G. Haas und W. Voelter, *Atlas of Carbon-13 NMR Data*, Heyden, 1979.
- 25 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, S. 61 Academic Press, New York & London, 1972.
- 26 B.E. Mann in F.G.A. Stone und R. West (Eds.) *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 12, S. 135, Academic Press, New York-London, 1974.