

Trifluormethylisocyanidkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs, Hexakis(trifluormethylisocyanid)chrom

Dieter Lentz

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstr. 34-36,
 D-1000 Berlin 33*

(Eingegangen den 21. August 1989)

Abstract

Tricarbonyl-tris(trifluoromethyl isocyanide)molybdenum (**3a**) and -tungsten (**3b**) are formed upon reaction of trifluoromethyl isocyanide (**1**) with tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrien)molybdenum (**2a**) and -tungsten (**2b**), respectively. The NMR spectra indicate that these compounds are formed as the meridial isomers. Photolysis of **3a** and **3b** in the presence of **1** yields unseparable mixtures of the compounds $(\text{CO})_x\text{M}(\text{CNCF}_3)_{6-x}$. The homoleptic trifluoromethyl isocyanide complex hexakis(trifluoromethyl isocyanide)chromium (**5**) has been synthesized in low yields by reaction of tris(η^3 -allyl)chromium (**4**) with **1**. The yellow air-stable crystals of **5** possess a high vapour pressure at ambient temperature, and are thermally stable up to 180 °C. The structure of **5** has been determined by an X-ray diffraction study.

Zusammenfassung

Tricarbonyl-tris(trifluormethylisocyanid)molybdän (**3a**) und -wolfram (**3b**) entstehen bei der Reaktion von Trifluormethylisocyanid (**1**) mit Tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrien)molybdän (**2a**) und -wolfram (**2b**). Nach den NMR-Spektren bilden sich hierbei die meridialen Isomeren. Photolyse von **3a** und **3b** in Gegenwart von **1** führt zu Produktgemischen der Formel $(\text{CO})_x\text{M}(\text{CNCF}_3)_{6-x}$ deren Auftrennung nicht gelang. Durch Umsetzung von Tris(η^3 -allyl)chrom (**4**) mit **1** gelingt die Darstellung des homoleptischen Hexakis(trifluormethylisocyanid)chrom (**5**) in geringen Ausbeuten. **5** bildet gelbe luftstabile Kristalle, die bei Raumtemperatur einen hohen Dampfdruck besitzen und bis 180 °C thermisch stabil sind. Die Struktur von **5** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt werden.

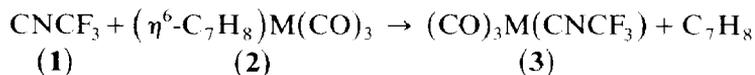
Einleitung

Der Trifluormethylisocyanid-Ligand hat sich als sehr starker π -Akzeptor-Ligand erwiesen [1]. Infolge der thermischen Instabilität von Trifluormethylisocyanid (**1**) in

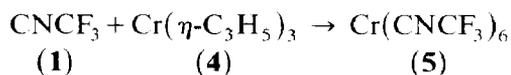
kondensierter Phase [2] erwies sich jedoch die Darstellung von homoleptischen Trifluormethylisocyanid-Komplexen als ausserordentlich schwierig, so dass Tetraakis(trifluormethylisocyanid)nickel [3] lange Zeit der einzige homoleptische Trifluormethylisocyanid-Komplex blieb. Kürzlich gelang uns die Synthese von Pentakis(trifluormethylisocyanid)eisen durch Umsetzung von Bis(η^4 -butadien)carbonyleisen mit Trifluormethylisocyanid [4]. Hexakis(trifluormethylisocyanid)chrom konnte nur in Spuren durch Cokondensation von Chrom und Trifluormethylisocyanid erhalten und massenspektroskopisch nachgewiesen werden [5]. Im folgenden wird über Versuche zur Darstellung von Trifluormethylisocyanid-Komplexen durch Umsetzung von Olefin-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit Trifluormethylisocyanid berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Cotton et al. erhielten Tricarbonyltris(isocyanid)molybdän durch Umsetzung von Tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrien)molybdän mit Isocyaniden [6].



(a: M = Mo, b: M = W)



Es lag daher nahe Trifluormethylisocyanid **1** mit Tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrien)molybdän (**2a**) umzusetzen. Hierbei entsteht wie erwartet Tricarbonyltris(trifluormethylisocyanid)molybdän (**3a**). Die Umsetzung der analogen Wolframverbindung **2b** mit **1** ergibt **3b**. Nach den NMR-Spektren (Tab. 1), die zwei Signalsätze im Intensitätsverhältnis 2/1 für die Isocyanidliganden aufweisen, besitzen die Verbindungen **3a** und **3b** die meridiale Struktur, obwohl aus der Struktur von **2a** und **b** eher die faciale Anordnung zu erwarten gewesen wäre. Die IR-Spektren der Verbindungen sind vor allem wegen dem Auftreten sehr breiter Banden wenig informativ. Cotton et al. machen keine Angaben über die Struktur ihrer Tricarbonyltris(isocyanid)-Molybdän-Komplexe [6]. Murdoch et al. [7] geben für die von ihnen durch Umsetzung von Tetraethylammoniumchloropentacarbonylmolybdat mit Isocyaniden erhaltenen Tricarbonyltris(isocyanid)molybdän-Verbindungen die faciale Anordnung an. Connor et al. [8] beschreiben ebenfalls die facialen Isomeren, während King et al. [9] sowohl das faciale als auch das meridiale Isomere von $(t\text{-BuNC})_3\text{M}(\text{CO})_3$ (M = Cr, Mo, W) beobachten.

3a und **3b** sind orangefarbene Öle, die bei Raumtemperatur im Vakuum (10^{-2} mbar) destillieren. In den Massenspektren der Verbindungen lassen sich noch Spuren der Verbindungen $(\text{CF}_3\text{NC})_4\text{M}(\text{CO})_2$ und $(\text{CF}_3\text{NC})_5\text{M}(\text{CO})$ nachweisen.

Versuche, weitere Carbonylliganden durch Photolyse von **3a** und **b** in Gegenwart von **1** zu substituieren, wie dies für $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ gelungen ist [1], führten nicht zum Erfolg. Es entstehen hierbei Produktgemische von Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{CF}_3\text{NC})_x\text{M}(\text{CO})_{6-x}$ ($2 < x < 6$) (M = Mo, W). Da sich diese Verbindungen insbesondere in ihrer Flüchtigkeit nur wenig unterscheiden gelang eine Auftrennung durch Destillation nicht. Auch Versuche der chromatographischen Trennung

Tabelle 1

Spektroskopische Daten von $(\text{CO})_3\text{M}(\text{CNCF}_3)_3$ (**3a,b**) und $\text{Cr}(\text{CNCF}_3)_6$ (**5**)

	IR	Ra	^{19}F -NMR	^{13}C -NMR
3a	1980vs		-48.7	111.2 (CF_3)
	1940vbr		-48.9	$J(\text{C-F}) = 260$ Hz 198.6 (CN) 200.2 (CN) 201.3 (CO) 202.1 (CO)
3b	1988vs		-45.0	111.6 (CF_3)
	1912vbr		-45.1	$J(\text{C-F}) = 258$ Hz 111.7 (CF_3) $J(\text{C-F}) = 258$ Hz 190.3 (CN) $J(\text{C-F}) = 4$ Hz 191.7 (CN) $J(\text{C-F}) = 4$ Hz 192.8 (CO)
5	1935m,br	2040sh	-47.3	111.1
	1216vs	1982m,br		$J(\text{C-F}) = 259$ Hz
	1177sh	1950sh		213.6
	853w	1185s		
	662w	861s		
	610w	639m		
		625m		
		425w		
		309m		
		212vs		

mit verschiedenen Sorbentien (Kieselgel, Aluminiumoxid, Cellulose) und Eluentien (Pentan, Dichlormethan, Aceton) führten zu keiner Trennung.

Tris(η^3 -allyl)chrom reagiert bereits bei tiefen Temperaturen mit Kohlenmonoxid [10], wobei als Reaktionsprodukt Hexacarbonylchrom beobachtet wird. Es erschien daher sehr wahrscheinlich, dass Tris(η^3 -allyl)chrom (**4**) auch mit Trifluormethylisocyanid **1** zum homoleptischen Hexakis(trifluormethylisocyanid)chrom **5** reagieren könnte. Diese Reaktion tritt auch ein, doch sind die Ausbeuten nur gering. Dennoch konnte **5** vollständig charakterisiert werden. **5** bildet gelbe Kristalle (Schmp. 59°C), die bis mindestens 180°C thermisch stabil sind. Das Gas-IR-Spektrum und das Raman-Spektrum sind, wie dies für das hochsymmetrische **5** zu erwarten ist, sehr bandenarm. Leider sind die Banden der $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungen sowohl im IR-Spektrum als auch im Raman-Spektrum extrem breit. Im Raman-Spektrum erkennt man auf beiden Seiten der zentralen Bande bei 1982 cm^{-1} je eine schwache Schulter.

Um weitere Einzelheiten über die Struktur dieses homoleptischen Trifluormethylisocyanid-Komplexes zu erhalten, wurde von **5** eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Da zu erwarten war, dass die hohen Temperaturfaktoren der Fluoratome der Trifluormethylgruppen sich auf die Qualität der Strukturbestimmung sehr negativ auswirken werden, wurde ein durch Sublimation bei 4°C unter Normaldruck erhaltener Einkristall mit Parafinöl auf einer Glaskapillare befestigt

Tabelle 2

Atomparameter in Cr(CNCF₃)₆ (**5**)

Atom	x	y	z	B _{eq}
Cr1	0.1349(2)	0.2500(0)	0.0308(3)	0.80
C1	0.2130(6)	0.3412(7)	-0.0479(12)	0.66
C2	0.0599(6)	0.3402(7)	0.1045(11)	1.18
C3	0.1954(9)	0.2500(0)	0.2201(17)	0.98
C4	0.0711(10)	0.2500(0)	-0.1542(18)	1.41
C11	0.3162(8)	0.4556(8)	-0.1705(13)	1.84
C21	0.9349(8)	0.4368(8)	0.1962(14)	2.04
C31	0.2647(12)	0.2500(0)	0.4844(23)	2.81
C41	0.0032(12)	0.2500(0)	-0.4205(19)	1.97
N1	0.2606(5)	0.3974(6)	-0.0968(10)	1.40
N2	0.0157(6)	0.4011(6)	0.1549(9)	1.86
N3	0.2365(8)	0.2500(0)	0.3361(15)	1.80
N4	0.0254(8)	0.2500(0)	-0.2628(15)	2.05
F11	0.3805(4)	0.4114(4)	-0.2412(7)	3.16
F12	0.2744(4)	0.5025(4)	-0.2764(7)	3.07
F13	0.3528(5)	0.5126(4)	-0.0749(6)	4.30
F21	0.8918(4)	0.3798(4)	0.2857(7)	2.85
F22	0.9422(4)	0.5128(4)	0.2673(9)	4.60
F23	0.8839(4)	0.4490(4)	0.0747(6)	3.63
F31	0.2341(4)	0.1787(5)	0.5593(9)	5.74
F32	0.3510(5)	0.2500(0)	0.4994(10)	2.58
F41	-0.0799(5)	0.2500(0)	-0.4464(10)	2.22
F42	0.0393(4)	0.1772(4)	-0.4880(8)	4.09

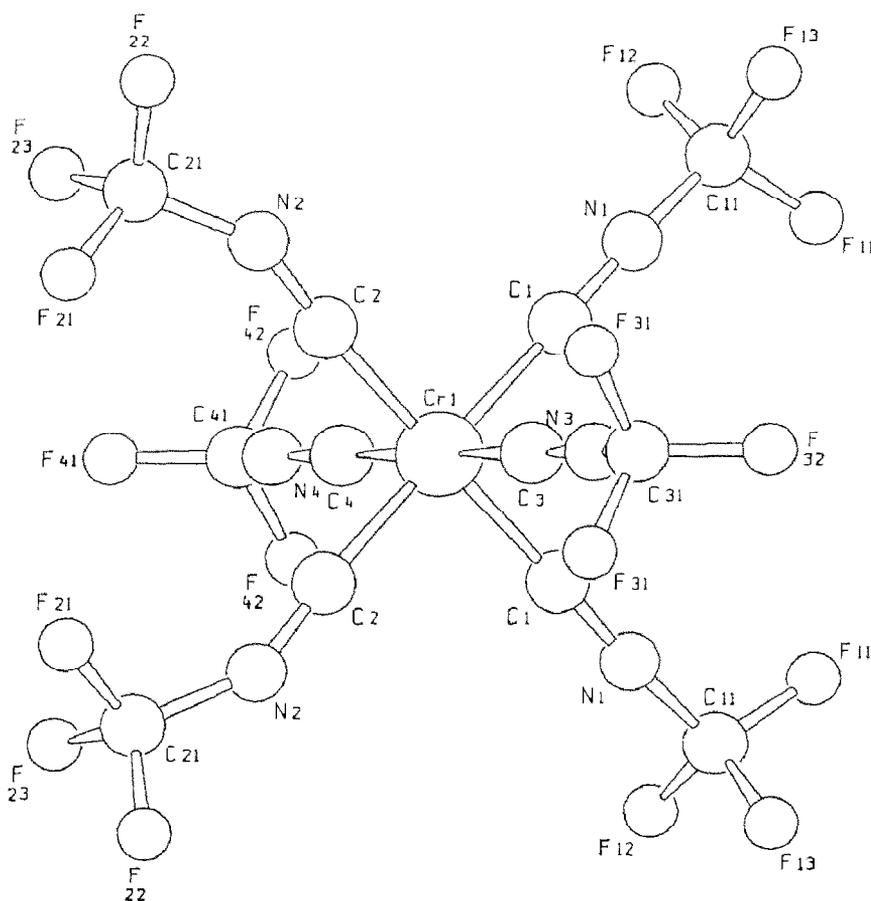
und rasch auf 120 K gekühlt. Die Breite der Reflexe zeigte bereits, dass der Kristall durch die sehr rasche Kühlung gelitten hatte. Nach den Gitterkonstanten, den Auslöschungsgesetzen und den Reflexintensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe kristallisiert **5** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* oder *Pn2₁a*. Die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2 zusammengefasst. Wichtige Bindungsabstände und -winkel finden sich in Tab. 3. Wie aus Fig. 1 und Tab. 3 ersichtlich ist das Chromatom in **5** leicht verzerrt oktaedrisch von den Trifluormethylisocyanidliganden umgeben. Die grösste Abweichung von 90° ist nur wenig grösser als 3σ. Es finden sich vier nahezu identische kurze [187(1), 188(2), 188(1)] und zwei lange [192(1) pm] Chrom–Kohlenstoffabstände. Es fällt auf, dass der Trifluormethylisocyanid-Ligand, der den grössten C–N–C-Winkel aufweist, den langen Chrom–Kohlenstoff-Abstand besitzt. Dieser Trifluormethylisocyanid-Ligand (C1) steht *trans* zu dem am Isocyanid-Stickstoffatom am stärksten abgewinkelten Trifluormethylisocyanid-Liganden (C2). Den gleichen Effekt beobachtet man, wenn auch weniger ausgeprägt, bei den verbleibenden beiden *trans*-ständigen Trifluormethylisocyanid-Liganden. Die CN-Bindungslängen hingegen sind innerhalb der Standardabweichungen gleich, doch besitzt auch hier die am stärksten gewinkelte Isocyanidgruppe die längste CN-Bindung. Es scheint als ob jeweils ein Trifluormethylisocyanid-Ligand seinen Elektronenbedarf auf Kosten des *trans*-ständigen Trifluormethylisocyanid-Liganden befriedigt. Der Vergleich mit Hexakis(phenylisocyanid)chrom [11] (Cr–C 193.8(3), C–N 117.6(4) pm, Cr–C–N 173.7(2) und C–N–C 172.9(3)°) zeigt für **5** deutlich kürzere Cr–C-Bindungslängen für die stärker gewinkelten Trifluormethylisocyanid-Liganden. Hexacarbonylchrom besitzt nach einer

Tabelle 3

Wichtige Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) in **5**

Cr1–C1	192(1)	C3–N3	118(2)
Cr1–C2	187(1)	C4–N4	117(2)
Cr1–C3	188(2)	C11–N1	136(1)
Cr1–C4	188(2)	C21–N2	139(1)
C1–N1	118(1)	C31–N3	136(2)
C2–N2	120(1)	C41–N4	141(2)
C1–Cr1–C2	90.3(4)	Cr1–C2–N2	176.2(8)
C1–Cr1–C3	90.3(4)	Cr1–C3–N3	178(1)
C1–Cr1–C4	91.1(4)	Cr1–C4–N4	175(1)
C2–Cr1–C3	90.1(4)	C1–N1–C11	173(1)
C2–Cr1–C4	88.6(4)	C2–N2–C21	151(1)
C3–Cr1–C4	178.1(6)	C3–N3–C31	167(2)
Cr1–C1–N1	179.6(7)	C4–N4–C41	157(2)

Röntgenstrukturanalyse [12] (mittlerer Cr–C-Abstand 190.9(3) pm) und einer Neutronenbeugungsanalyse [13] (mittlerer Cr–C 191.8(2) pm) etwas längere Cr–C-Abstände im Vergleich zu den gewinkelten Trifluormethylisocyanid-Liganden. Ein

Fig. 1. Struktur von $\text{Cr}(\text{CNCF}_3)_6$ (**5**) im Kristall.

noch kürzerer Cr–C-Abstand zum ebenfalls stark gewinkelten Trifluormethylisocyanid-Liganden (C–N–C 141.2(7)°) wurde in *trans*-(CO)₄Cr(CNCF₃)(CNCH₃) (Cr–C 181.4(6) pm) gefunden [14]. Alle diese strukturellen Befunde unterstreichen den schon in früheren spektroskopischen Untersuchungen [1] gefundenen ausgeprägten π -Akzeptorcharakter des Trifluormethylisocyanidliganden und den grossen Einfluss der Fluorsubstitution auf die Ligandeneigenschaften von Isocyaniden.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Argon-Atmosphäre durchgeführt. ¹H-, ¹⁹F- und ¹³C-NMR Spektren: FX 90 Q der Firma JEOL (¹⁹F: 84.25 MHz, ¹H: 89.55 MHz, ¹³C: 22.49 MHz) bzw. EM 360L der Firma Varian (¹⁹F: 56.84 MHz). IR-Spektren: Beckman IR12, Beckman Acculab 10, Perkin Elmer 883. Raman Spektren: Spex Ramalog, Spectra Physics Laser, 647 nm). Massenspektren: MAT 711 (80 eV) der Firma Varian. Elementar-Analysen wurden von der Fa. Beller, Göttingen durchgeführt.

Die Handhabung gasförmiger und leicht flüchtiger Verbindungen erfolgte an einer konventionellen Glasvakuumapparatur. Die Menge des eingesetzten Trifluormethylisocyanids wurde über PVT-Techniken bestimmt. Trifluormethylisocyanid [2] und (η^6 -C₇H₈)Mo(CO)₃ [15] und (η^6 -C₇H₈)W(CO)₃ [16] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Tris(allyl)chrom [10] wurde von Herrn Prof. Dr. G. Wilke und Priv.-Doz. Dr. K. Pörschke MPI für Kohlenforschung Mülheim a. d. Ruhr zur Verfügung gestellt.

Tricarbonyltris(trifluormethylisocyanid)molybdän und -wolfram (3a,b)

Zu 320 mg (1.2 mmol) (η^6 -C₇H₈)Mo(CO)₃ (**2a**) bzw. 400 mg (1.1 mmol) (η^6 -C₇H₈)W(CO)₃ (**2b**) in 30 ml Petrolether (40–60°C) in einem 100 ml Kolben mit Hahn werden 6 mmol Trifluormethylisocyanid kondensiert. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit ca. 5 g Kieselgel versetzt und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Woelm 63–200 μ m, *l* = 30 cm, *d* = 2 cm, Petrolether 40–60°C) ergibt **3** in der ersten gelben Fraktion. Nach fraktionierter Kondensation im Vakuum (10⁻² mbar) erhält man 440 mg (80%) **3a** bzw. 330 mg (54%) **3b** als orangefarbene Flüssigkeiten.

3a: MS: *m/z* = 601 [Mo(CO)(CNCF₃)₅⁺, Verunreinigung], 534 [Mo(CO)₂(CNCF₃)₄⁺, Verunreinigung], 467 [Mo(CO)₃(CNCF₃)₃⁺], 400 [Mo(CO)₄(CNCF₃)₂⁺, Verunreinigung], 383 [Mo(CNCF₃)₃⁺], 288 [Mo(CNCF₃)₂⁺] und weitere kleinere Fragmentationen.

Gef.: C, 23.63; F, 34.8; Mo, 21.3; N, 9.69. C₉F₉MoN₃O₃ (464.94) ber.: C, 23.23; F, 36.78; Mo, 20.63; N, 9.03%.

3b: MS: *m/z* = 620 [W(CO)₂(CNCF₃)₄⁺, Verunreinigung], 553 [M⁺], 525 [W(CO)₂(CNCF₃)₃⁺], [W(CNCF₃)₃⁺], [W(CO)(CNCF₃)₂⁺], 374 [W(CNCF₃)₂⁺] und weitere kleinere Fragmentationen.

Gef.: C, 19.61; F, 29.0; N, 8.11; W, 27.21. C₉F₉N₃O₃W (552.82) ber.: C, 19.54; F, 30.93; N, 8.11; W, 33.25%.

Hexakis(trifluormethylisocyanid)chrom (5)

Zu 220 mg (1.3 mmol) $\text{Cr}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ (**4**) werden an einer Vakuumapparatur 15 ml Diethylether und 15 mmol CNCF_3 kondensiert. Nach Erwärmen auf -78°C wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Dünnschichtchromatogramm der Lösung (Kieselgel 60, Pentan) zeigt eine gelbe Fraktion mit einem hohen R_f -Wert. Die Lösung wird mit ca. 5 g Kieselgel versetzt und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Säulenchromatographie (Kieselgel, Woelm 63-200 μm , $l=30$ cm, $d=2$ cm, Pentan) ergibt **5** in der ersten gelben Fraktion. Nach fraktionierter Kondensation im Vakuum (10^{-2} mbar) erhält man 11 mg (1%) **5** in der auf -30°C gekühlten Falle. MS: $m/z = 622$ [M^+], 508 [$\text{Cr}(\text{CNCF}_3)_4(\text{CNCF}_2)^+$], 432 [$\text{Cr}(\text{CNCF}_3)_4^+$], 363 [$\text{Cr}(\text{CNCF}_3)_3(\text{CN})^+$], 337 [$\text{Cr}(\text{CNCF}_3)_3^+$] und weitere kleinere Fragmentationen. Die gemessene und berechnete Isotopenverteilung des Moleküliions stimmen überein.

Kristallstrukturuntersuchung von 5

Für eine Strukturuntersuchung geeignete Kristalle wurden durch langsame Sublimation von **5** bei 4°C unter Normaldruck erhalten. Ein Kristall (ca. $0.3 \cdot 0.2 \cdot 0.4$ mm^3) wurde mit einem Tropfen Parafinöl an einer Glaskapillare auf einem Goniometer befestigt und sofort in den Kaltgasstrom eines Enraf Nonius CAD4-Diffraktometers gebracht. Die Bestimmung der Zellkonstanten ergab $a = 15.254(8)$, $b = 14.707(8)$, $c = 8.668(4)$ pm, orthorhombisch, $Pnma$, No. 62, $Z = 4$. 2065 ($4^\circ < 2\theta < 40^\circ$) gemessene Reflexe wurden nach Entfernung der systematisch ausgelöschten Reflexe zu 953 kristallographisch unabhängigen Reflexen gemittelt. Die Startkoordinaten des Chromatoms und fast aller Leichtatome wurden mit Pattersonmethoden (SHELXS-86) ermittelt. Verfeinerung der Struktur (SHELX-76) mit isotropen Temperaturfaktoren ergab einen R -Wert von 12.0%. Nach empirischer Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [17] von Stuart und Walker betrug $R_{\text{isotrop}} = 10.6\%$. Verfeinerung der Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren für Cr und F, C und N isotrop ergab $R = 8.2\%$, $R_w = 4.9\%$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$) für 722 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$, 129 verfeinerte Parameter, max. shift/error 0.001. Wegen des schlechten Reflex/Parameterverhältnisses wurde auf eine anisotrope Verfeinerung der C- und N-Atome verzichtet. Die azentrische Raumgruppe $Pn2_1a$ wurde aus den in [12] diskutierten Gründen verworfen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD54168, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Ein Teil dieser Arbeit wurde während eines Gastaufenthalts am Max-Planck Institut für Kohlenforschung bei Herrn Prof. Dr. G. Wilke und Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Pörschke durchgeführt, denen ich an dieser Stelle danken möchte.

Literatur

- 1 D. Lentz, J. Kroll und Ch. Langner, Chem. Ber., 120 (1987) 303; D. Lentz und R. Marschall, Chem. Ber., 122 (1989) 1223.

- 2 D. Lentz, D. Lentz, *J. Fluor. Chem.*, 24 (1984) 523.
- 3 D. Lentz, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 560.
- 4 D. Lentz, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 305.
- 5 D. Lentz, M.L. Ziegler und E. Pathey, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6 F.A. Cotton und F. Zingales, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 351.
- 7 H.D. Murdoch und R. Henzi, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 166.
- 8 J.A. Connor, E.M. Jones, G.K. McEwen, M.K. Lloyd und J.A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1246.
- 9 R.B. King und M.S. Saran, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 74.
- 10 G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter und H. Zimmermann, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 157 und zit. Lit.
- 11 E. Ljungström, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 32 (1978) 47.
- 12 A. Whitaker und J.W. Jeffery, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 977; *ibid.*, 23 (1967) 984.
- 13 A. Jost, B. Rees und W.B. Yelon, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 31 (1975) 2649.
- 14 D. Lentz, B. Pötter, R. Marschall, I. Brüdgam und J. Fuchs, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 15 *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* in G. Brauer (Hrsg.), 3. Aufl., Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 16 R.B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.
- 17 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 39 (1983) 158.