

Journal of Organometallic Chemistry, 429 (1992) 275–286
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22443

Organoerdmetallkomplexe von *d*-Block-Elementen

IV *. "Ein-Topf-Synthese" flüchtiger Organogalliocobalt-Komplexe, Molekülstruktur von $\{\mu\text{-[3-(Diethylamino)propyl]gallio}\}$ - [bis(tetracarbonylcobalt)]

Roland A. Fischer, Joachim Behm und Th. Priermeier

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4,
 W-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. September 1991)

Abstract

Carefully purified starting materials and precisely controlled stoichiometries guarantee high yield "one pot synthesis" of the novel volatile organogalliocobalt complexes 2–7. These compounds are stabilized by intramolecular adduct formation at the gallium center. Synthesized compounds are identified by ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR, infrared $\nu(\text{CO})$ and MS data. A single crystal X-ray analysis of $\{\mu\text{-[3-(diethylamino)propyl]gallio}\}$ [bis(tetracarbonylcobalt)] reveals cobalt–gallium bond distances averaging to 254.3 pm. Thermal decarbonylation of 2–4 in the presence of phosphines, e.g. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, yields quantitatively the *trans*-phosphine substituted complexes 5–7. In polar solvents those latter compounds exhibit a significantly weakened tendency towards heterolytic dissociation of the metal–metal bond. This behavior reflects a strengthened cobalt–gallium interaction, as it is also indicated by mass spectroscopy.

Zusammenfassung

Eine bequeme "Ein-Topf-Synthese" der neuartigen flüchtigen Organogalliocobalt-Komplexe 2–7 wird beschrieben. Diese Verbindungen sind durch intramolekulare Adduktbildung am Galliumzentrum stabilisiert. Die dargestellten Verbindungen wurden anhand ihrer ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR, IR $\nu(\text{CO})$ und MS-Daten identifiziert. Der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\{\mu\text{-[3-(Diethylamino)propyl]gallio}\}$ [bis(tetracarbonylcobalt)] zufolge, betragen die Cobalt–Gallium Bindungsabstände im Mittel 254.3 pm. Die thermische Decarbonylierung von 2–4 in Gegenwart von Phosphinen, z.B. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, führt quantitativ zu den *trans* substituierten Phosphin-Komplexen 5–7. In polaren Lösungsmitteln zeigen letztere Verbindungen eine signifikant geschwächte Tendenz zur heterolytischen Dissoziation der Metal–Metal-Bindung. Dieses Verhalten spiegelt eine verstärkte Cobalt–Gallium Wechselwirkung wider, die auch durch massenspektroskopische Befunde belegt wird.

Correspondence to: Dr. R.A. Fischer, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching, Deutschland.

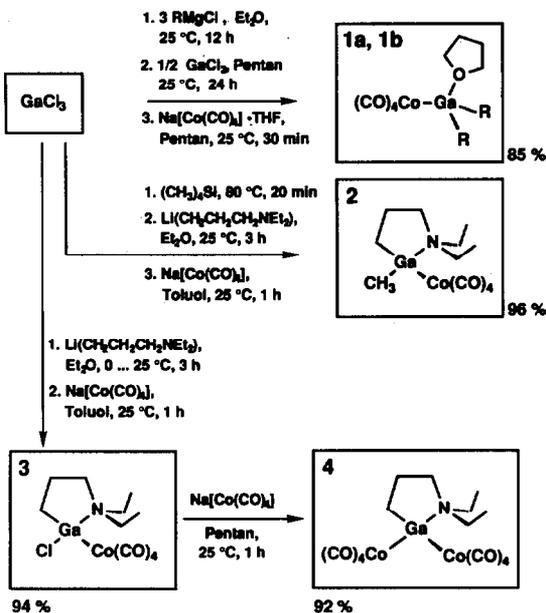
* III. Mitteilung siehe Lit. 1.

Einleitung

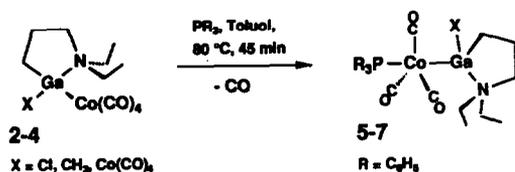
Flüchtige Organometallkomplexe, in denen bestimmte *d*-Block-Elemente mit Metallen der 3. Hauptgruppe kombiniert sind, kommen als potentielle Einkomponenten-Quellen für die Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) spezieller intermetallischer Verbindungen in Betracht [1–3]. Diese sind in der auf III/V-Verbindungshalbleitern basierenden Mikroelektronik als dünne Kontaktmetallisierungen interessant [4,5]. Verbindungen wie $(\text{CO})_4\text{Co-GaCl}_2(\text{THF})$ [2] und $(\text{CO})_4\text{Co-GaR}_2(\text{D})$ (**1a**: $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$; **1b**: $\text{R} = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{D} = \text{THF}$ [1]), sowie $[\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{PCy}_2]\text{Pt}(\text{GaR}_2)(\text{R})$ ($\text{Cy} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ [3]) wurden bisher im Hinblick auf ihre Eignung als molekulare Vorstufen für die intermetallischen Phasen CoGa bzw. PtGa untersucht. Unsere Synthesenziele sind möglichst flüchtige, bei Raumtemperatur flüssige oder zumindest niedrig schmelzende, ausreichend stabile Verbindungen der allgemeinen Formel $(\text{L}_x\text{M})_a[\text{ER}_b(\text{D})]_c$ ($a, b, c = 1, 2, 3$; $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$; $\text{E} = \text{Al, Ga, In, Tl}$; $\text{D} = \text{neutraler Donor-Ligand}$). Die Anzahl der bekannten Komplexe dieser Art ist jedoch gering, und ihre Chemie ist kaum entwickelt [6]. Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften neuer, durch intramolekulare Adduktbildung stabilisierter, flüchtiger Organogalliocobalt-Komplexe.

Präparative Ergebnisse

In nahezu quantitativer Ausbeute sind die Komplexe **2–4** in "Eintopf-Reaktionen" gemäß Schema 1 im 10 bis 50 g Maßstab gut zugänglich. Die experimentelle Vorgehensweise wird kurz am Beispiel der Verbindung **2** erläutert. Zur



Schema 1.



Schema 2.

Darstellung von **2** führt man ausgehend von Gallium(III)-chlorid zunächst nach Schmidbaur *et al.* [7] selektiv eine Methylgruppe ein. Die sich anschließende Umsetzung mit [3-(Diethylamino)propyl]lithium [8] in Diethylether ergibt die gemischtalkylierte (im Schema 1 nicht gezeigte), durch intramolekulare Adduktbildung stabilisierte, isolierbare Zwischenstufe [3-(Diethylamino)propyl]methylgalliumchlorid. Nach Lösungsmittelaustausch (n-Pentan statt Diethylether) erhält man den Komplex **2** via nucleophile Substitution der am Gallium verbliebenen Chlorid-Funktion durch Tetracarbonylcobaltat. In entsprechender Weise sind die Verbindungen **3** und **4** zugänglich, wobei dann natürlich die Einführung der Methylgruppe entfällt. Über eine analoge, jedoch schrittweise Darstellung der zu **2** verwandten Komplexe **1a** und **1b** wurde von uns an anderer Stelle bereits berichtet [9]. Die Komplexe **2-4** werden durch halbstündiges Erhitzen auf 80°C in Gegenwart äquivalenter Mengen Phosphan nach Schema 2 quantitativ in ihre Monobzw. Disubstitutionsprodukte **5-7** (**5**: R = CH₃; **6**: R = Cl; **7**: R = (C₆H₅)₃PCo(CO)₃) überführt.

Der Verzicht auf die Isolierung und Reinigung von Zwischenstufen steigert die Gesamtausbeute an den heterobimetallicen Produktkomplexen **2-7** bezüglich eingesetztem Galliumhalogenid um ca. 20-30% auf Werte um 95%. Bei Verwendung sorgfältig gereinigter Ausgangsmaterialien, Einhaltung exakter Stöchiometrien und konsequentem Ausschluß von Luft- und Feuchtigkeitseinwirkung werden die Verbindungen **2-7** in der Regel analysenrein erhalten. Eine weitere Reinigung ist gegebenenfalls durch Sublimation bzw. Kurzwegdestillation im Vakuum (ca. 10⁻³ Torr) oder durch Umkristallisation möglich. Die Komplexe **2** und **3** fallen als farblose, mäßig viskose Öle an, die beim langsamen Abkühlen glasartig erstarren. Die Verbindung **4** kristallisiert aus n-Pentan bei -30°C in Form orange-gelber luftempfindlicher Säulen. Die Phosphan-Derivate **5-7** werden aus Toluol/Methylcyclohexan-Mischungen als zitronengelbes Kristallisat erhalten. Alle Verbindungen sind in unpolaren organischen Solventien unzersetzt löslich. Die Flüchtigkeit der Komplexe **2** und **3** ist ausreichend, um durch Sublimation bei 10⁻³ Torr und 35-50°C einen Stofftransport von ca. 1-2 g/h zu gewährleisten. Der dreikernige Komplex **4** sublimiert bei 70°C/10⁻³ Torr. Die Verbindungen **5-7** dagegen haben weitaus niedrigere Dampfdrucke. Der Ersatz von Triphenylphosphan gegen Trimethylphosphan in diesen Komplexen steigert erwartungsgemäß ihre Flüchtigkeit [10].

Spektren

IR-Spektren

Die IR-Spektren (vgl. Tabelle 1) von **2** und **3** zeigen ein für Komplexe des Typs LM(CO)₄ mit annähernder C_{3v} Symmetrie am Metallzentrum zu erwartende

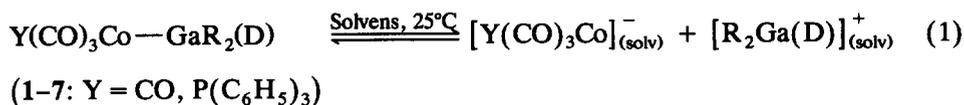
Tabelle 1

 $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der Komplexe 1–7 in cm^{-1}

Komplex	Solvens ^a	$\nu(\text{CO})$
1a	a	2066s, 1997s, 1968vs, 1955vs
	c	2062s, 1990s, 1959vs, 1889vs
	d	1893vs
1b	a	2064s, 1996s, 1965vs, 1951vs
2	a	2066s, 1998s, 1967vs, 1955vs
3	a	2083s, 2018s, 1991vs, 1976vs
	c	2080s, 2013s, 1986vs, 1971vs, 1889s, br, 1888vs
4	a	2083s, 2066s, 2019s, 2009s, 1997vs, 1975vs, 1962s
5	a	1929vs, 1914vs
6	b	2010w, 1946vs, 1925vs
	c	2012w, 1944vs, 1928vs
	d	2010w, 1940sh, 1929vs, 1900sh, 1939m
7	b	1973s, 1945vs, 1926vs, 1911s ^b

^a Solventien: a = *n*-Pentan, b = Toluol, c = THF, d = Acetonitril. ^b Die A_1 -Bande(n) konnte wegen ihrer geringen Intensität nicht beobachtet werden.

Bandenmuster $2A_1 + E$ [11]. Die Chiralität am Galliumzentrum erniedrigt die Symmetrie des Gesamtsystems jedoch zu C_1 . Daher ist die *E*-Bande aufgespalten und die relative Intensität der A_1 -Banden gegenüber verwandten, jedoch achiralen Komplexen deutlich verstärkt [12]. Für den Komplex 3 mit C_s -Symmetrie sind 8 Banden zu erwarten [12], wovon 7 beobachtbar sind. Die Anordnung der Substituenten in den Phosphanderivaten 5–7 ergibt sich schlüssig aus den IR-Spektren, die das für *trans* konfigurierte $\text{LM}(\text{CO})_3\text{L}'$ -Komplexe lokaler C_{3v} -Symmetrie zu erwartende Muster $A_1 + E$ zeigen (vgl. Tabelle 1). Die wesentlich intensiveren *E*-Banden sind entsprechend der Symmetrierniedrigung am Galliumzentrum intensitätsgleich aufgespalten. In polaren, koordinierenden Lösungsmitteln (THF, Acetonitril, DMSO) unterliegen die Cobalt–Gallium-Bindungen einem heterolytischen Dissoziationsgleichgewicht gemäß Gl. 1.



Die Einführung eines Donorliganden am Cobaltzentrum in *trans*-Position zum Galliumsubstituenten setzt nun die Tendenz zur heterolytischen Bindungsdissoziation drastisch herab. In Tetrahydrofuran-Lösung sind die für das freie Anion $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCo}(\text{CO})_3]^-$ charakteristischen Banden bei 1900 und 1839 cm^{-1} nicht zu beobachten, und auch in Acetonitril sind diese nur mehr sehr schwach vertreten.

NMR-Spektren

Die Chiralität am Galliumatom manifestiert sich in den Verbindungen 2–3 und 5–6 durch die Diastereotopie aller Ring-H-Atome des Metallacyclus sowie der Methylenprotonen und der Methylgruppen der Ethylsubstituenten am Stickstoffatom. Durch homonukleare Entkopplungsexperimente und zweidimensionale Routinetechniken (^1H -COSY und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ COSY) wurde die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen gesichert. Die achirale Verbindung 4 zeigt erwartungsgemäß

nur für die Methyleinheiten der Ethylreste am Stickstoff einen verdoppelten Signalsatz (vgl. die spektroskopischen Daten im Experimentellen Teil). Die ^{13}C -NMR-Signale der magnetisch äquivalenten Carbonyl-C-Atome liegen mit ca. 203 ppm im üblichen Bereich [13]. Die ^{31}P -Spektren der Komplexe 5–7 zeigen bei Raumtemperatur leicht verbreiterte Singulets für die Phosphorsubstituenten. Die $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung zu den equatorial angeordneten CO-Gruppen beträgt ca. 14 Hz.

Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindungen des Typs $(\text{CO})_4\text{CoGaR}_2(\text{THF})$ (**1a** und **1b**) belegen unabhängig von der Ionisationsmethode eine Bevorzugung des Bruchs der intermetallischen Bindung gegenüber dem sukzessiven CO-Verlust am Cobaltzentrum ohne Fragmentierung der Co–Ga-Einheit [1]. Die durch intramolekulare Adduktbildung stabilisierten Komplexe 2–4 zeigen eine davon abweichende Tendenz zum längeren Erhalt der Co–Ga-Bindung während der Molekülfragmentierung. Im Fall der Phosphanderivate 5–7 beobachtet man schließlich sukzessiven CO-Verlust und bevorzugte Fragmentierung des N-Donorliganden am Gallium, was auf eine gegenüber **1a** und **1b** verstärkte Co–Ga-Bindung in diesen Komplexen hindeutet.

Molekülstruktur von $\{\mu\text{-}[3\text{-}(\text{Diethylamino})\text{propyl}]\text{gallio}\}\text{bis}(\text{tetracarboxylcobalt})$ (**3**)

Der Komplex **4** kristallisiert aus n-Pentan in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Atomkoordinaten und ausgewählte Bindungsabstände bzw.-winkel sind in den

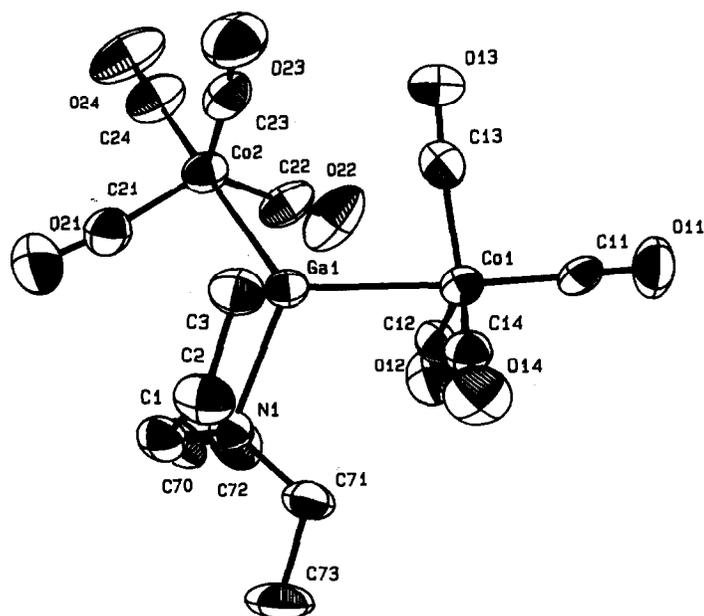


Fig. 1. Molekülstruktur von **4A** im Kristall (ORTEP-Darstellung, ohne Wasserstoffatome, die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungswinkel und -längen, vgl. Tabelle 1.

Tabelle 2

Atomkoordinaten für Verbindung 4A und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren B_{eq} ($B_{\text{eq}} = 4/3(B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cos \gamma + B_{13}ac \cos \beta + B_{23}bc \cos \alpha)$)

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Ga1	0.34822(7)	0.22625(2)	0.82419(4)	2.69(1)
Ga2	0.16648(6)	0.53843(2)	0.21158(4)	2.45(1)
Co1	0.21394(8)	0.28443(2)	0.91098(5)	3.10(2)
Co2	0.56574(8)	0.18969(3)	0.91466(4)	3.44(2)
Co3	0.27292(9)	0.47932(3)	0.11555(5)	3.31(2)
Co4	-0.01058(8)	0.51203(3)	0.32928(5)	3.01(2)
O11	0.0799(5)	0.3484(1)	1.0283(3)	5.6(1)
O12	0.0533(4)	0.2167(1)	0.9995(3)	5.4(1)
O13	0.5198(4)	0.3131(1)	0.9597(3)	6.0(1)
O14	0.1058(4)	0.3152(1)	0.7297(3)	5.5(1)
O21	0.5694(5)	0.1266(2)	0.7689(3)	7.7(1)
O22	0.3705(5)	0.1941(2)	1.0657(3)	7.2(1)
O23	0.7389(5)	0.2627(1)	0.8514(3)	6.3(1)
O24	0.8028(4)	0.1467(2)	1.0293(3)	7.5(1)
O31	0.3722(5)	0.4112(1)	-0.0055(3)	6.7(1)
O32	-0.0194(4)	0.4366(1)	0.1239(3)	5.3(1)
O33	0.3105(4)	0.5513(1)	-0.0088(3)	5.5(1)
O34	0.5033(4)	0.4624(1)	0.2612(3)	5.4(1)
O41	-0.2158(4)	0.5155(1)	0.1650(3)	5.1(1)
O42	-0.2246(5)	0.4699(2)	0.4428(3)	7.1(1)
O43	0.2286(5)	0.4503(1)	0.3782(3)	5.9(1)
O44	-0.0104(5)	0.5973(1)	0.4134(3)	6.6(1)
N1	0.1860(4)	0.1799(1)	0.7559(3)	3.1(1)
N2	0.3418(4)	0.5838(1)	0.2685(3)	2.6(1)
C1	0.2480(6)	0.1784(2)	0.6629(4)	4.0(2)
C2	0.2924(6)	0.2232(2)	0.6312(4)	4.2(2)
C3	0.4062(6)	0.2440(2)	0.7004(4)	3.7(1)
C4	0.2627(6)	0.6258(2)	0.2487(4)	3.5(1)
C5	0.1860(6)	0.6258(2)	0.1524(4)	3.5(1)
C6	0.0737(6)	0.5886(2)	0.1446(4)	3.2(1)
C11	0.1304(6)	0.3241(2)	0.9801(4)	3.5(1)
C12	0.1233(6)	0.2414(2)	0.9611(4)	3.7(2)
C13	0.4033(6)	0.3000(2)	0.9399(4)	4.1(2)
C14	0.1481(6)	0.3016(2)	0.7994(4)	3.6(1)
C21	0.5587(6)	0.1519(2)	0.8265(5)	5.1(2)
C22	0.4414(6)	0.1931(2)	1.0031(4)	4.7(2)
C23	0.6650(6)	0.2355(2)	0.8775(4)	4.1(2)
C24	0.7122(6)	0.1632(2)	0.9846(4)	5.0(2)
C31	0.3356(6)	0.4381(2)	0.0418(4)	4.4(2)
C32	0.0923(6)	0.4553(2)	0.1235(4)	3.8(1)
C33	0.2931(6)	0.5234(2)	0.0426(4)	4.1(2)
C34	0.4100(6)	0.4703(2)	0.2068(4)	4.0(2)
C41	-0.1317(6)	0.5132(2)	0.2265(4)	3.7(1)
C42	-0.1397(6)	0.4869(2)	0.3991(4)	4.4(2)
C43	0.1383(6)	0.4757(2)	0.3556(4)	3.8(2)
C44	-0.0047(6)	0.5640(2)	0.3791(4)	4.0(2)
C70	0.1840(7)	0.1349(2)	0.7915(4)	4.6(2)
C71	0.0306(6)	0.1996(2)	0.7497(4)	4.2(2)
C72	0.1203(7)	0.1302(2)	0.8847(4)	5.7(2)
C73	-0.0929(7)	0.1731(2)	0.6971(4)	6.3(2)
C80	0.3801(6)	0.5834(2)	0.3704(4)	3.5(1)
C81	0.4802(6)	0.5797(2)	0.2159(4)	3.0(1)
C82	0.4782(6)	0.5457(2)	0.4034(4)	4.1(2)
C83	0.6044(6)	0.6129(2)	0.2387(4)	4.0(2)

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 4A

Ga1–Co1	254.60(9)	Co1–Ga1–Co2	114.80(3)
Ga1–Co2	254.02(9)	Co1–Ga1–N1	111.7(2)
Ga1–N1	222.5(4)	Co2–Ga1–N1	113.5(2)
Ga1–C3	119.6(5)	Co2–Ga1–C3	111.4(1)
Co1–C11	178.5(5)	Ga1–Co1–C11	175.1(2)
Co1–C12	174.2(6)	Ga1–Co1–C12	85.2(2)
Co1–C13	177.7(5)	Ga1–Co1–C13	81.0(2)
Co1–C14	178.3(5)	Ga1–Co1–C14	83.6(2)
Co2–C21	174.2(6)	Ga1–Co2–C21	85.5(2)
Co2–C22	176.2(6)	Ga1–Co2–C22	82.3(2)
Co2–C23	177.5(7)	Ga1–Co2–C23	82.0(2)
Co2–C24	180.2(5)	Ga1–Co2–C24	176.4(2)
N1–C1	150.4(5)	Ga1–N1–C1	99.4(3)
N1–C70	148.8(6)	Ga1–C3–C2	106.9(3)
N1–C71	150.7(6)	N1–Ga1–C3	88.0(2)
C1–C2	152.4(7)	N1–C1–C2	111.4(4)
C2–C3	152.7(6)	C1–C2–C3	110.7(5)

Tabellen 1 und 2 angegeben. In der Elementarzelle der Dicobalt–Gallium-Verbindung **4** finden sich zwei kristallographisch unabhängige Molekülsorten **4A** und **4B**, die sich strukturell nur durch die unterschiedlich starke Verzerrung der (CO)₄Co-Einheiten und deren relative Orientierung zueinander unterscheiden. Die Diskussion kann sich hier auf die in Fig. 1 dargestellte Molekülstruktur **4A** beschränken [14]

Das Galliumatom verbrückt zwei Tetracarbonylcobalt-Einheiten. Die Abstände Co1–Ga1 und Co2–Ga1 sind bei einem mittleren Wert von 254.3 pm gegenüber dem Co–Ga-Abstand von 257.8(3) pm im Komplex **1a** [1] kaum verschieden. Erwartungsgemäß besetzt der Galliumsubstituent eine apikale Position am jeweiligen trigonal bipyramidal koordinierten Cobaltzentrum. Die Geometrie der (CO)₄Co-Einheiten ist stark verzerrt, so schwankt der Winkel C_{eq}–Co–C_{eq} z.B. zwischen 107.6(3) und 126.4(3)°. Durch intramolekulare Adduktbildung wird ein metallacyclischer Fünfring ausgebildet und so die Koordinationszahl am Galliumatom auf vier ergänzt. Die Bindungslänge Ga1–N1 ist mit einem Wert von 222.6(4) pm typisch für eine Donor–Akzeptor-Bindung, wie sie z.B. im Addukt (CH₃)₃GaN(CH₃)₃ vorliegt (220(3) pm) [15]. Zum weiteren Vergleich: für das intramolekulare Addukt 1-Galla-5-azabicyclo[3.3.3]undecan, in dem auch 3-Propylamino-Strukturfragmente enthalten sind, wurde von Schumann *et al.* ein auf 209.5(2) pm verkürzter Ga–N-Abstand gefunden [16]. Der heterocyclische Fünfring von **4A** liegt in twist Konformation vor. Die Abweichung von der Tetraedergeometrie am Galliumzentrum ist verglichen mit **1a** weniger deutlich. Auffällig sind die strikt antiperiplanaren Anordnungen jeweils einer Carbonylgruppe (C13 bzw. C22) zu den Bindungen Ca1–N1 bzw. Ga1–C3.

Diskussion

Die Einführung *N*-donorsubstituierter Alkylreste am Gallium, die zur intramolekularen Adduktbildung befähigt sind, erweist sich als geeignete Strategie,

um Organogalliocobalt-Komplexe mit variablem Substitutionsmuster an den beiden Metallzentren in hohen Ausbeuten zu erhalten. Diese Verbindungen sind flüchtig, niedrigschmelzend bzw. bei Raumtemperatur flüssig und erfüllen somit einige wichtige Voraussetzungen für die Eignung als MOCVD-Quellen. Durch die Phosphansubstitution in *trans*-Position zum Organogalliumrest wird ganz eindeutig die intermetallische Bindung gestärkt. Dies äußert sich in der stark verringerten, bzw. ganz verschwundenen Neigung zur lösungsmittelabhängigen Bindungsheterolyse und dem veränderten massenspektroskopischen Fragmentierungsmuster. Neben einem durch die Phosphansubstitution erhöhten σ -Ladungsübertrag auf das Galliumzentrum ist möglicherweise auch eine $\text{Co}(d_{\pi}) \rightarrow \text{Ga}(p_{\pi})$ Wechselwirkung zu diskutieren, um diesen Effekt zu erklären. Die sich hier andeutende Möglichkeit die Metall–Metall-Bindungsstärke in hinreichend flüchtigen Organogalliocobalt-Komplexen variabel steuern zu können, eröffnet interessante Perspektiven für eine systematische Untersuchung des Abbauverhaltens dieser Verbindungen zu Co/Ga-Phasen in MOCVD-Experimenten, mit denen wir uns zur Zeit befassen.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ [17] und [3-(Diethylamino)propyl]lithium [8] wurden nach zum Teil modifizierten Literaturvorschriften dargestellt. Das verwendete Gallium(III)-chlorid (Fa. Alfa) wurde vor Gebrauch jeweils frisch sublimiert. Alle Arbeiten wurden in im Hochvakuum ausgeheizten Glasapparaturen unter rigorosem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt (Schlenk- und Vakuum-Line-Techniken). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet, mit Stickstoff gesättigt und unmittelbar vor Gebrauch frisch destilliert. IR-Spektren: Nicolet FT-5DX, Intensitäten: sst sehr stark, st stark, m mittel, s schwach, sh Schulter. NMR-Spektren: JEOL JMX-GX-400, δ -Werte (ppm) (Multiplizität, rel. Intensität, Kopplungskonstanten in Hz). Die ^1H und ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind auf das jeweilige Lösungsmittel als internem Standard bezogen und gegenüber TMS korrigiert. Die ^{31}P -NMR Verschiebungen sind auf 80-%ige Phosphorsäure als externem Standard bezogen. Massenspektren: Finnigan MAT 90 und Varian MAT 311 A (alle Angaben m/z verstehen sich bezüglich ^{59}Co und ^{69}Ga). Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (unkorrigiert) wurden in unter Ar abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt (Büchi SMP-200). Elementaranalysen wurden im institutseigenen Laboratorium durchgeführt.

Tetracarbonyl{[3-(diethylamino)propyl]methyl}galliocobalt (2)

10.0 g (56.8 mmol) frisch sublimiertes Gallium(III)-chlorid wird in einem 250 ml Schlenkrohr unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Sodann wird das Reaktionsgefäß mit einer präparativen Hochvakuum-Anlage verbunden und evakuiert. Man kondensiert 7 g (79.4 mmol; 40% Überschuß) trockenes Tetramethylsilan auf. Nach Versiegeln des Kolbens im Hochvakuum erwärmt man langsam auf Raumtemperatur. Die weiße Suspension wird intensiv gerührt und vorsichtig mittels eines Ölbad auf 70–80°C erhitzt. Binnen 10 min bildet sich eine klare farblose Lösung. Nach weiteren 10 min läßt man abkühlen und entfernt bei Raumtemperatur im schwachen Vakuum (1 Torr) alle leicht flüchtigen Bestandteile. Den weißen, kristallinen Rückstand löst man in 100 ml Diethylether

und kühlt auf 0°C. Innerhalb 1 h tropft man unter Rühren eine Lösung von [3-(Diethylamino)propyl]lithium in 50 ml Diethylether zu. Danach erwärmt man auf Raumtemperatur. Man rührt noch weitere 3 h. Dann entfernt man das Solvens im Vakuum und nimmt den zähen Rückstand in 100 ml *n*-Pentan auf. Die weiße Suspension wird intensiv gerührt und bei Raumtemperatur portionsweise mit 15.5 g (56.8 mmol) fein gepulvertem, festem $[(\text{CO})_4\text{Co}[\text{Na}] \cdot 1.1\text{THF}]$ versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung noch 1 h gerührt. Man läßt absitzen und filtriert die überstehende klare, nahezu farblose Lösung. Der Produktkomplex 2 fällt nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum analysenrein, als farbloses bis schwach rosa gefärbtes Öl an. Ausbeute 20.2 g (96%).

2: Farbloses Öl, Subl. 36°C (10^{-2} bis 10^{-3} Torr, dyn. Vakuum). $^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 2.82$ (ABX, 1H, CH_3CH_2), 2.45 (ABX, 1H, CH_3CH_2), 2.31 (ABX, 1H, CH_3CH_2), 2.18 (ABX, 1H, CH_3CH_2), 1.91 (ABCD, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.65 (ABCD, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.32 (ABCD, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 0.82 (ABCD, 2H, CH_2Ga), 0.59 (ABX, 6H, CH_3CH_2), 0.27 (s, 3H, CH_3Ga). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 2.66$ (q, CH_3Ga), 7.94, 8.56 (q, CH_3CH_2), 19.85 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 22.7 (t, CH_2Ga), 45.4, 46.5 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 57.6 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 204.1 (s, $\text{Co}(\text{CO})_4$). MS (CI mit Isobuten): m/z (%) = 370 (5, korrektes Isotopenmuster) [MH^+], 198 (100) [$\text{MH}^+ - \text{HCo}(\text{CO})_4$].

Gef.: C, 39.23; H, 5.15; Co, 15.56; Ga, 18.68; N, 3.62. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{CoGaNO}_4$ (369.93) ber.: C, 38.96; H, 5.18; Co, 15.93; Ga, 18.85; N, 3.77%.

Tetracarbonyl{[3-(diethylamino)propyl]chloro}galliocobalt (3) und $\{\mu\text{-[3-(Diethylamino)propyl]gallio}\}$ [bis(tetracarbonylcobalt)] (4)

10 g (56.8 mmol) frisch sublimiertes Gallium(III)-chlorid werden in einem 250 ml Schlenkrohr unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt und in 100 ml Diethylether gelöst. Man kühlt auf -78°C und setzt dann gemäß vorstehender Arbeitsvorschrift mit [3-(Diethylamino)propyl]lithium um. Nach beendeter Reaktion und erfolgtem Austausch des Lösungsmittels Diethylether durch Toluol fährt man analog zur Arbeitsvorschrift (2) fort und versetzt mit 15.1 g (56.8 mmol) bzw. mit 30.2 g (113.6 mmol) festem Natriumtetracarbonylcobaltat, je nachdem ob Komplex 3 bzw. 4 dargestellt werden soll. Der Produktkomplex 3 fällt nach Filtration und Abzug des Solvens als zähes farbloses Öl an (21.4 g, 97% Ausbeute). Die Verbindung 4 erhält man analysenrein durch Kristallisation aus konzentrierten *n*-Pentan-Lösungen in Form oranger Kristalle (20.4 g Ausbeute 92%).

3: Farbloses Öl, Subl. 64°C (10^{-3} Torr, dyn. Vakuum). $^1\text{H-NMR}$ (399.78 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 2.95$ (ABX, 1H, CH_3CH_2), 2.77 (ABX, 1H, CH_3CH_2), 2.31 (ABX, 2H, CH_3CH_2), 2.05 (ABCD, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.48 (ABCD, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.01 (ABCD, 1H, CH_2Ga), 0.85 (ABCD, 1H, CH_2Ga), 0.82 (ABX, 3H, CH_3CH_2), 0.61 (ABX, 3H, CH_3CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 7.2$ (q, CH_3CH_2), 9.6 (q, CH_3CH_2), 17.6 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 21.6 (t, CH_2Ga), 45.7, 46.9 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 57.5 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 201.2 (s, $\text{Co}(\text{CO})_4$). IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2064\text{st}$, 1996st, 1965sst, 1951sst. MS (CI mit Isobuten): m/z (%) = 389 (0.6, korrektes Isotopenmuster) [M^+], 354 (100) [$\text{M}^+ - ^{35}\text{Cl}$], 218 (28.7) [$\text{M}^+ - \text{Co}(\text{CO})_4$]. MS (70 eV): m/z (%) = 389 (n. beob.) [M^+], 361 (1.4) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 333 (2.5) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 305 (7) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 218 (46, korrektes Isotopenmuster) [$\text{ClGaCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$], 86 (100) [$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NCH}_2^+$].

Gef.: C, 34.23; H, 4.31; Cl, 9.21; Co, 14.50; Ga, 17.63; N, 3.51. $C_{11}H_{16}ClCoGaNO_4$ (390.36) ber.: C, 33.85; H, 4.13; Cl, 9.08; Co, 15.10; Ga, 17.86; N, 3.59%.

4: orange Kristalle (*n*-Pentan), Schmp. 68°C; Subl. 70°C (10^{-3} Torr) 1H -NMR (399.78 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 2.77$ (ABX, 1H, CH_3CH_2), 2.50 (ABX, 2H, CH_3CH_2), 2.17 (t, 2H, CH_2CH_2N), 1.58 (quint, 2H, CH_2CH_2N), 1.42 (t, 2H, CH_2Ga), 0.85 (t, 3H, CH_3CH_2). ^{13}C -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 9.0$ (q, CH_3-CH_2), 23.1 (t, CH_2CH_2N), 30.2 (t, CH_2Ga), 47.2 (t, CH_3CH_2), 54.0 (t, CH_2CH_2N), 201.3 (s, $Co(CO)_4$). IR (*n*-Hexan): $\nu(CO) = 2083_{st}, 2066_{st}, 2019_{st}, 2009_{st}, 1997_{sst}, 1975_{sst}, 1962_{st}$. MS (Feldionisation): m/z (%) = 354 (100) [$M^+ - Co(CO)_4$]. MS (CI mit Iosbuten): m/z (%) = 526 (3.4) [MH^+], 354 (100) [$M^+ - HCo(CO)_4$]. MS (70 eV): m/z (%) = 525 (n. beob.) [M^+], 354 (89.3) [$M^+ - Co(CO)_4$], 326 (29.4) [$M^+ - Co(CO)_4 - CO$], 298 (30.7) [$M^+ - Co(CO)_4 - 2CO$], 270 (87.4) [$M^+ - Co(CO)_4 - 3CO$], 242 (100) [$CoGa(CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2^+$), 86 (73) [$(C_2H_5)NCH_2^+$].

Gef.: C, 34.24; H, 3.09; Co, 22.50; Ga, 13.00; N, 2.56. $C_{15}H_{16}Co_2GaNO_8$ (525.88) ber.: C, 34.36; H, 3.07; Co, 22.41; Ga, 13.26; N, 2.66%.

trans-Tricarbonyl}{[3-(diethylamino)propyl]methylgallio}(triphenylphosphino)cobalt
(5)

Man löst 400 mg (92 mmol) 2 und 260 mg Triphenylphosphan in 5 mL Toluol. Das Reaktionsgefäß (z.B. ein Schlenkrohr der Dimension 15 × 2.5 cm) wird verschlossen und nach Einfrieren des Inhalts (flüssiger Stickstoff) evakuiert. Sodann erwärmt man im Ölbad 30 min lang auf 80°C. Die Reaktionsmischung färbt sich währenddessen orangerot. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Man erhält 610 mg eines gelb-orangen zähen, sehr luftempfindlichen Öls. Dieses wäscht man bei 0°C zweimal mit je 2.5 ml *n*-Pentan. Die Waschlösungen werden verworfen. Den Rückstand löst man in 5 mL Toluol und versetzt bis zur beginnenden Trübung mit *n*-Pentan. Das Filtrat überläßt man bei -30°C mehrere Tage der Kristallisation. Man erhält 472 mg (85%) 5 in Form hellgelber, unregelmäßiger analysenreiner Kristalle. In analoger Weise sind die Phosphanderivative 6 und 7 darstellbar.

5: hellgelbe Kristalle, Zers. > 95°C. 1H -NMR (399.78 MHz, C_6D_6 , -85°C): $\delta = 6.95-7.70$ (br, m, 15H, $P(C_6H_5)_3$), 3.12 (ABX, 1H, CH_3CH_2), 2.68 (ABX, 1H, CH_3CH_2), 2.46 (ABX, 1H, CH_3CH_2), 2.31 (ABX, 1H, CH_3CH_2), 1.89 (ABCD, 2H, CH_2CH_2N), 1.82 (ABCD, 1H, CH_2CH_2N), 1.51 (ABCD, 1H, CH_2CH_2N), 1.22 (ABCD, 1H, CH_2Ga), 1.05 (ABCD, 1H, CH_2Ga), 0.75 (t, 3H, CH_2Ga), 0.52 (s, 3H, CH_3Ga). ^{13}C -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 2.66$ (q, CH_3Ga), 7.94, 8.56 (q, CH_3CH_2), 19.85 (t, CH_2CH_2N), 22.7 (t, CH_2Ga), 45.4, 46.5 (t, CH_2CH_2N), 57.6 (t, CH_2CH_2N), 129.5-136.1 ($P(C_6H_5)_3$), 201.1 (s, br, $Co(CO)_4$; bei -85°C ist $^2J(P-C) = 14$ Hz aufgelöst, $CCoP$). ^{31}P -NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 62.18$ (s, CoP).

Gef.: C, 57.96; H, 5.72; Co, 9.50; Ga, 11.3; N, 2.15; P, 4.95. $C_{29}H_{34}CoGaNO_3P$ (604.22) ber.: C, 57.65; H, 5.67; Co, 10.25; Ga, 11.54; N, 2.32; P, 5.13%.

6: hellgelbe Kristalle, Zers. > 110°C. 1H -NMR (399.78 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 6.92-7.52$ (m, 15H, $P(C_6H_5)_3$), 3.17 (ABX, 1H, CH_3CH_2), 3.04 (ABX, 1H, CH_3CH_2), 2.49 (ABX, 2H, CH_3CH_2), 2.20 (ABCD, 1H, CH_2CH_2N), 2.08 (ABCD, 1H, CH_2CH_2N), 1.66 (ABCD, 1H, CH_2CH_2N), 1.56 (ABCD, 1H, CH_2Ga), 1.10

(ABCD, 1H, CH₂Ga), 1.19 (ABCD, 1H, CH₂Ga), 0.89 (ABX, 3H, CH₃CH₂), 0.68 (ABX, 3H, CH₃CH₂). ¹³C-NMR (100.5 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 7.8, 9.8 (q, CH₃CH₂), 18.09 (t, CH₂CH₂N), 22.2 (t, CH₂Ga), 45.3, 46.8 (t, CH₂CH₂N), 57.5 (t, CH₂CH₂N), 129.1–136.5 (P(C₆H₅)₃), 202.9 (s, br, Co(CO)₄); bei –85°C ist ²J(P–C) = 14 Hz aufgelöst, CCoP). ³¹P-NMR (161.9 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 61.62 (s, CoP). MS (70 eV): *m/z* (%) = 623(0.1) [*M*⁺], 595 (0.7) [*M*⁺ – CO], 333 (2.7) [*M*⁺ – 2CO], 539 (3.3) [*M*⁺ – 3CO], 218 (9, korrektes Isotopenmuster) [ClGaCH₂CH₂CH₂N(C₂H₅)₂]⁺, 86 (100) [(C₂H₅)NCH₂]⁺.

Gef.: C, 54.31; H, 5.08; Co, 9.26; N, 2.19; P, 4.73. C₂₈H₃₁ClCoGaNO₃P (624.64) ber.: C, 53.84; H, 5.00; Co, 9.44; N, 2.24; P, 4.96%.

Kristallstrukturanalyse von 4 [14]

Verbindung 4 kristallisiert aus *n*-Pentan in orangen unregelmäßigen Rhomben. Die Auslöschungen (*h*0*l*: *h* + *l* = 2*n* + 1; 0*k*0: *k* = 2*n* + 1) sind konsistent mit der monoklinen Raumgruppen *P*2₁/*n* (Int. Tab. Nr. 14). Die Gitterkonstanten sind auf der Basis von 25 Reflexlagen (16.2° < 2Θ < 38.16°; ±*h*, ±*k*, ±*l*) verfeinert zu *a* 889.3(3), *b* 3093.7(3), *c* 1466.9(4) pm, β 93.68(1)°; *V* 4028 × 10⁶ pm³; C₁₅H₁₆Co₂GaNO₈; *Z* = 8, ρ_{ber.} 1.734 g cm⁻³. Die Sammlung der Intensitäten erfolgte bei Raumtemperatur auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf–Nonius; λ 71.073 pm; Graphitmonochromator) im Meßbereich 1.0° ≤ Θ ≤ 25.0° im ω-Scan bei variabler Scan-Breite und maximaler Meßzeit *t*_{max} 60 s. Von 7714 gemessenen Intensitäten wurden 1488 mit *I* < 0 als unbeobachtet ausgesondert. Nach LP-Korrektur und empirischer Absorptionskorrektur (μ 29.9 cm⁻¹, Transmissionskoeffizient min./max. 0.899/0.997) und Mittelung ergaben sich 5708 unabhängige Reflexe von denen 4816 (*NO*) mit *I* > 1.0σ(*I*) verwendet und 226 (*NV*) Parameter "full matrix least squares" verfeinert wurden. Der innerhalb von 106.4 h Meßzeit eingetretene Intensitätsabfall von 2.8% wurde nicht korrigiert.

$$R = S(|F_o| - |F_c|) / S|F_o| = 0.056$$

$$R_w = \left[S_w(|F_o| - |F_c|)^2 / S_w F_o^2 \right]^{1/2} = 0.027$$

$$GOF = \left[S_w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV) \right]^{1/2} = 1.560$$

Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden [18] und Differenz-Fourier-Technik [19]. Alle Schweratomlagen sind mit anisotropen Temperaturfaktoren "full-matrix-least-squares" verfeinert mit Atomformfaktoren für Neutralatome [20] und unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion [21]. Die Wasserstofflagen wurden berechnet, in die Strukturfaktorberechnung mit einbezogen aber nicht verfeinert. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus (shift/err < 0.001) betrug die maximale/minimale Restelektronendichte +0.67/–0.56 e₀/Å³. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-III [22] auf einem Rechner des Typs Microvax-3100.

Dank

Der Hanns-Seidel-Stiftung (Stipendium J.B.) und dem Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium R.A.F.) danken wir für

die großzügige Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. W.A. Herrmann sei für die Bereitstellung von Institutsmitteln herzlich gedankt.

Literatur

- 1 R.A. Fischer und J. Behm, Chem. Ber., Manuskript zur Publikation eingereicht.
- 2 Y.-J. Chen, H.D. Kaesz, Y.K. Kim, H.-J. Müller, R.S. Williams und Z. Xue, Appl. Phys. Lett., 55 (1989) 2760.
- 3 (a) R.A. Fischer, H.D. Kaesz, S.I. Kahn und H.-J. Müller, Inorg. Chem., 29 (1990) 1601; (b) R.A. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse 1990/91.
- 4 A. Piotrowska und E. Kaminska, Thin Solid Films, 193/194 (1990) 511.
- 5 (a) J.R. Lince und R.S. Williams, J. Vac. Sci. Technol., Teil B, 3 (1985) 1217; (b) J.R. Lince und R.S. Williams, Thin Solid Films, 137 (1986) 251; (c) A. Guivarc'h, R. Guérin und M. Secoué, Electron. Lett., 23 (1987) 1004; (d) A. Guivarc'h, M. Secoué und B. Guenais, Appl. Phys. Lett., 52 (1988) 948; (e) T. Sands, Appl. Phys. Lett., 52 (1988) 197; (f) Y.K. Kim, D.A. Bough, D.K. Shuh, R.S. Williams, L.P. Sadwick und K.L. Wang, J. Mater. Res., 5 (1990) 2139.
- 6 (a) S.K. Boocock, S.G. Shore in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Band 6, Pergamon, Oxford, 1982, S. 947 ff; (b) N.A. Compton, R.J. Errington und N.C. Norman, Adv. Organomet. Chem., 31 (1990) 91.
- 7 H. Schmidbaur und W. Findeiss, Chem. Ber., 99 (1966) 2187.
- 8 K.H. Thiele, E. Langguth und G.E. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem., 462 (1980) 152.
- 9 R.A. Fischer und J. Behm, J. Organomet. Chem., 413 (1991) C10.
- 10 R.A. Fischer und T. Priermeier, unveröffentlichte Ergebnisse 1991.
- 11 (a) L.M. Bower und M.H.B. Stiddard, J. Chem. Soc. A, (1968) 706; (b) D.J. Patmore und W.A. Graham, Inorg. Chem., 6 (1967) 981.
- 12 D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Chem., 5 (1966) 1586.
- 13 (a) B.E. Mann und B.E. Taylor, ¹³C-NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, New York, 1981.
- 14 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55903, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 15 L.M. Golubinskaya, A.V. Golubinskii, V.S. Mastryukov, L.V. Vilkov und V.I. Bregadze, J. Organomet. Chem., 117 (1976) C4.
- 16 H. Schumann, U. Hartmann, A. Dietrich und J. Pickardt, Angew. Chem., 100 (1988) 1119; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1077.
H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, O. Just, A. Dietrich, L. Pohl, M. Hostalek und M. Lokai, Chem. Ber., 124 (1991) 1113.
- 17 W.F. Egdell und J. Lyford, Inorg. Chem., 9 (1970) 1932.
- 18 G. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1984.
- 19 B.A. Frenz, The Enraf-Nonius CAD4 SDP System, Computing in Crystallography, Delft University Press, Delft, Netherlands, 1978, S. 64–71.
- 20 D.T. Cromer und J.T. Waber, International Tables of Crystallography, Vol. IV, Tab. 2.2.B, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 21 D.T. Cromer, International Tables of Crystallography, Vol. IV, Tab. 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 22 P. Kiprof, E. Herdtweck, R.E. Schmidt, M. Birkhahn und W. Massa, STRUX III, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980), Technische Universität München (1989/1985).