

Reaktionen von bifunktionellen Mercaptanen und Selenomercaptanen mit phosphan-komplexierten d⁸-Metall dichloriden

Max Schmidt* und Gerhard G. Hoffmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Ein eingegangen am 22. September 1978

Phosphan-komplexierte d⁸-Metallchloride (7, 8 und 9) reagieren mit bifunktionellen Mercaptanen (1 und 2) und Selenomercaptanen (3 und 4) in Benzol unter Bildung luftstabiler phosphan-komplexierter Sechsringe (10 – 21). IR-, Raman- und ¹H-NMR-Daten sowie physikalische und chemische Eigenschaften der neuen Komplexe werden mitgeteilt. Bis(selenylmethyl)sulfid (4) wird erstmals beschrieben.

Reactions of Bifunctional Mercaptanes and Selenomercaptanes with Phosphine-coordinated d⁸-Metal Dichlorides

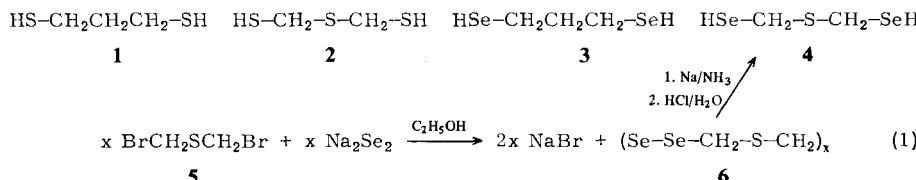
Phosphine-coordinated d⁸-metal dichlorides (7, 8, and 9) react with bifunctional mercaptanes (1 and 2) and selenomercaptanes (3 and 4) in benzene to form airstable phosphine-coordinated six-membered ring molecules (10 – 21). IR, Raman, and ¹H-NMR spectra as well as physical and chemical properties of the new coordination compounds are reported. Bis(selenylmethyl) sulfide (4) is described for the first time.

Vor kurzem haben wir in einer Übersicht die Literatur über Koordinationsverbindungen von Thioethern und einigen analogen Selen- und Tellurverbindungen mit den d⁸-Metallen Nickel, Palladium und Platin zusammengestellt¹⁾ und über eigene Versuche auf diesem Gebiet berichtet^{2,3)}. In dieser Arbeit beschreiben wir die Ergebnisse von Untersuchungen über das Verhalten von Koordinationsverbindungen der Metalle Ni, Pd und Pt gegenüber einigen mehrfunktionellen Mercaptanen und Selenomercaptanen (Kurzmitteilung über einige Beispiele⁴⁾). Im Vordergrund stand dabei die Synthese sechsgliedriger Ringe mit einem Metallatom im Ring, welche uns nicht zuletzt als Ausgangsmaterialien für neue S- und Se-haltige Ringmoleküle interessant und geeignet erscheinen (z. B. durch schonende Spaltung mit S- bzw. Se-Halogeniden).

Eingesetzte Schwefel- und Selenverbindungen

Bis jetzt noch unbekanntes Bis(selenylmethyl)sulfid (4) erhielten wir bei der Umsetzung von Bis(brommethyl)sulfid (5)⁵⁾ mit Natriumdiselenid, anschließende Spaltung des Produktes 6 mit Natrium in flüssigem Ammoniak und Hydrolyse.

4 ist ein rötliches Öl von extrem widerlichem Geruch. Es ist löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Diethylether und den chlorierten Methanen. Versuche zur destillativen

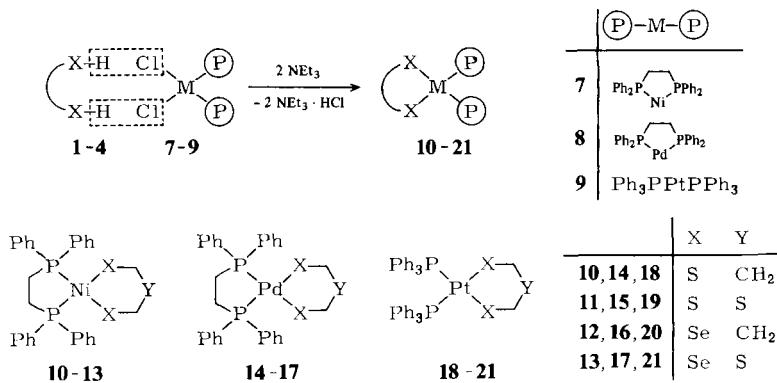


Reinigung des luftempfindlichen **4** scheitern auch im Hochvakuum an seiner thermischen Instabilität. Das ¹H-NMR-Spektrum (in CS₂ gegen Benzol intern) zeigt ein Dublett bei $\delta = 3.76$ für die Methylenprotonen und ein Triplet bei $\delta = -0.14$ für die SeH-Protonen im Intensitätsverhältnis 2:1. Dies beweist, zusammen mit den weiter unten beschriebenen Reaktionsprodukten eindeutig die Zusammensetzung des im Infrarotbereich unterhalb 500 cm⁻¹ transparenten **4**.

Darstellung der Ringverbindungen

Bei der Wahl von d⁸-Metallphosphandichloriden spielt für die Bildung monomerer Reaktionsprodukte der Phosphanligand eine wesentliche Rolle: Im Fall von Nickel und Palladium muß nach den bisherigen Erfahrungen der Ligand dabei zweizähnig sein. Mit Nickel erhält man sonst Polymere^{4,6)}, mit Palladium Dimere⁶⁾. Bei Platin genügen dagegen einzähnige Liganden.

Die Koordinationsverbindungen Dichloro[ethylenbis(diphenylphosphan)]nickel(II) (**7**), Dichloro[ethylenbis(diphenylphosphan)]palladium(II) (**8**) und Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (**9**) reagieren in benzolischer Suspension in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase mit den bifunktionellen Chalkogenverbindungen **1**–**4** zu den Komplexen **10**–**21**.



10, **11**, **18** und **19** wurden von uns bereits früher⁴⁾ ohne spektroskopische Daten kurz beschrieben; sie sind hier für Vergleichszwecke noch einmal mit aufgeführt.

Alle erstmals beschriebenen Verbindungen sind gut in chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich, bis auf **13**, das darin in kurzer Zeit zerfällt. Sie lassen sich aus ihren Lösungen mit unpolaren Lösungsmitteln, wie n-Hexan, wieder ausfällen. Sie sind alle luft- und feuchtigkeitsstabil. Ausbeuten und analytische Daten s. Tab. 5.

Spektroskopische Untersuchungen

a) ¹H-NMR-Spektren: Mit Ausnahme von **20** konnten von allen Komplexen ¹H-NMR-Spektren aufgenommen werden. Die Spektren von **10**, **18** und **19** wurden schon früher⁴⁾ beschrieben. Das Spektrum von **11** kann nun ebenfalls eindeutig interpretiert werden⁴⁾.

Für die zum Schwefel und Selen α -ständigen Methylenprotonen ergibt sich eine Verschiebung zu tieferem Feld in der Reihenfolge Ni < Pd \simeq Pt (mit Ausnahme von **14** und **18**) und $-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ < $-\text{SeCH}_2\text{CH}_2-$ < $-\text{SeCH}_2\text{S}-$ < $-\text{SCH}_2\text{S}-$. Die Spektren sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren der Komplexverbindungen

Verb.	δ	Ursprung	Verb.	δ	Ursprung
11^{a)}	7.94 – 7.00 m 3.59 (,,d ^{a,b)} , $J = 5$ Hz 2.14 (d ^c), $J = 17$ Hz	aromat. H SCH ₂ S PCH ₂	15^{a)}	8.38 – 7.60 m 4.45 (,,d ^{a,b)} , $J = 8$ Hz 2.85 (d ^c), $J = 20$ Hz	aromat. H SCH ₂ S PCH ₂
12^{a)}	8.38 – 7.54 m 3.03 (,,q ^{a,d)} , $J = 6$ Hz 2.68 – 2.34 m ^e 2.56 (d ^c), $J = 17$ Hz	aromat. H SeCH ₂ SeCH ₂ CH ₂ PCH ₂	16^{a)}	8.36 – 7.62 m 3.38 (,,q ^{a,d)} , $J = 6$ Hz 2.78 (d ^c), $J = 20$ Hz 2.76 – 2.46 m ^e	aromat. H SeCH ₂ PCH ₂ SeCH ₂ CH ₂
13^{f)}	8.03 – 7.17 m 3.58 (,,d ^{a,b)} , $J = 4$ Hz 2.08 (d ^c), $J = 18$ Hz	aromat. H SeCH ₂ S PCH ₂	17^{f)}	8.03 – 7.33 m 4.00 (,,d ^{a,b)} , $J = 8$ Hz 2.33 (d ^c), $J = 20$ Hz	aromat. H SeCH ₂ S PCH ₂
14^{a)}	8.40 – 7.62 m 3.25 (,,q ^{a,d)} , $J = 6$ Hz 2.79 (d ^c), $J = 20$ Hz 2.78 – 2.48 m	aromat. H SCH ₂ PCH ₂ SCH ₂ CH ₂	21^{f)}	7.80 – 7.03 m 4.18 (,,td ^{a,b,g)} , $J = 6$ Hz	aromat. H SeCH ₂ S

^{a)} CDCl₃, TMS ext.; ^{b)} P-entkoppelt; Singulett; ^{c)} P-entkoppelt; Singulett; ^{d)} P-entkoppelt; Triplet; ^{e)} überlagert vom PCH₂-Signal; ^{f)} CDCl₃, TMS int.; ^{g)} Platin-Satelliten $\oint J(\text{PtH}) = 43.5$ Hz.

b) Raman-Spektren: Von den Komplexen **10** – **13** und **21** wurden keine Spektren aufgenommen, da sie sich bei unserer Versuchsanordnung im Laserstrahl zu schnell zersetzen. Bei den übrigen Verbindungen ordnen wir folgende Banden zu: Pd – S-Streckschwingung im Bereich von 320 – 310

Tab. 2. Raman-Spektren

14	15	16	17	18	19	20
116 s	112 s	104 115 s	103 s	117 s		107 s
145 s	144 s			146 s		
167 s	164 m			178 s	163 m	
		190 m	192 m		184 s	
				198 w		187 m
				215 m	212 m	
		223 m	224 m	231 m	224 m	220 m (MSe)
241 m	238 m					
		252 m	252 m	264 s	263 s	
				311 s	286 s	267 w (MSe)
320 s	314 s			328 s	341 s	(MS)
					397 s	(MS)

cm⁻¹, Pt—S-Streckschwingungen in den Bereichen von 315—285 und 345—325 cm⁻¹, Pd—Se-Streckschwingungen bei 225 und 265 cm⁻¹, Pt—Se-Streckschwingungen bei 220 und 267 cm⁻¹ (Tab. 2).

Tab. 3. IR-Spektren der Mercaptan-Komplexe

10	14	18	11	15	19
998 s	996 s	998 s	998 s	998 s	998 s
986 s	982 s	982 s			
976 m	972 m	965 w	976 w	972 m	972 m
924 m		948 w	924 m		
920 sh	920 m	917 m	920 sh	920 m	920 w
910 w	910 sh		910 w	910 sh	
873 s	872 s		876 s	878 s	
861 s	859 s	856 s	853 w	849 w	
850 w	845 w	844 s	849 w	845 w	850 m
835 m	832 m	839 s	832 m	832 m	
815 s	815 s		816 s	816 s	
			787 s	787 s	791 w
762 m			763 m		761 s
756 s	755 s	756 s	754 sh	753 s	
750 s	749 sh	749 s	747 s	746 s	743 s (CS)
740 s	741 s	745 s	741 s	739 s	
730 sh	738 sh	741 s	730 s	730 sh	
		733 s			
		720 m			720 w
713 vs	710 vs	705 sh	712 vs	710 vs	705 vs (CS)
702 vs	700 vs	700 vs	702 vs	700 vs	700 vs
695 vs			695 vs		
692 vs	690 sh	689 vs		691 vs	693 vs
687 vs	685 b	685 sh	687 vs	687 vs	
679 s	678 s		679 s	679 s	680 s
652 s	650 s		653 s	650 s	
			644 m	635 m	
617 m	614 m	618 m	616 m	616 m	617 m
532 vs	535 vs	541 vs	532 vs	535 vs	542 vs
522 vs	525 vs	526 vs	522 vs	528 vs	524 vs
		515 vs	510 s		517 vs
		499 vs		490 s	499 vs
480 s	482 s		480 s	482 s	
472 s	472 s		472 s	472 s	
		459 s		456 m	459 s
450 w	452 w	448 s		442 m	446 s
	444 s	441 s			
444 m	428 s	425 s	442 m	429 m	425 s (MS)
429 m		418 s	431 m		
			408 w		
390 m	385 s		391 m	385 m	393 s
380 m	370 s	340 s		362 m	
356 s	338 s	323 s	367 m	330 m	330 s (MS)
342 s			347 s		
330 sh			332 m		
310 m	312 s		325 sh	315 s	
290 m	300 s	305 s		302 s	
275 w	285 s	272 w	280 m	280 b	275 w
268 w	265 sh				
259 m	252 m		259 w	252 w	252 w
244 m	248 w	241 m	242 w	242 w	242 w
220 w	220 w		221 w	220 w	220 w

c) *Infrarot-Spektren*: Die Infrarotdaten sämtlicher Verbindungen sind in Tab. 3 und 4 zusammengefaßt.

Die antisymmetrischen C – S-Schwingungen liegen bei 750 und 710 cm^{-1} , die antisymmetrischen C – Se-Schwingungen bei 740 und 690 cm^{-1} . Die Ni – S-Streckschwingungen sind bei 440 und 360 cm^{-1} zu finden. Die Pd – S-Streckschwingungen ordnen wir den Banden bei 430 cm^{-1} und 330 cm^{-1} zu, während die Pt – S-Streckschwingungen bei 425 cm^{-1} und 325 cm^{-1} liegen. Die Ni – Se-Streckschwingungen liegen bei 250 und 215 cm^{-1} , die Pd – Se-Streckschwingungen bei 240 und 210 cm^{-1} und die Pt – Se-Streckschwingungen bei 230 und 205 cm^{-1} .

Tab. 4. IR-Spektren der Selenomercaptan-Komplexe

12	16	20	13	17	21	
996 s	998 s	998 s	997 s	996 s	998 s	
	971 w	962 w	975 m	970 m	975 m	
952 m	952 m	945 w				
920 m	919 s	915 w	918 m	918 m		
871 s	871 s		874 s	874 s		
845 m	841 m	850 w	850 s	848 s	847 b	
837 m	837 m	840 w	832 w	832 w		
808 s	812 s	825 w	810 s	810 s	806 m	
746 s	749 s	752 vs	799 sh		792 s	
			745 b	746 s	751 s	(CS)
			740 sh		741 s	
737 s	738 s	738 vs	735 s	737 s	735 s	(CSe)
716 s	720 s	735 sh		729 s		
707 s	709 s	710 s				
			706 s	707 s	702 s	(CS)
695 s	700 s	700 vs	699 sh	700 s	699 sh	
690 s	690 s	687 vs	691 s	690 s	688 s	(CSe)
685 s	685 s		685 sh	685 sh		
674 s	675 s		674 s	674 s		
645 s	647 s	658 s	647 s	646 s		
612 m	614 m	615 m	614 m	614 m	616 m	
			573 m	573 m		
535 vs	535 vs	544 vs	533 s	534 s	546 s	
525 vs	525 vs	525 vs	524 s	526 s	528 s	
			517 vs		514 s	
			509 vs		500 s	
481 vs	481 s	494 vs	481 s	481 s		
475 vs	472 s	463 s	475 s	472 s	462 m	
			462 s	462 sh		
450 w	451 w	454 sh	450 w			
442 s	442 s	440 sh	441 sh	441 m	439 s	
432 s	438 s	436 s	431 s	428 s	422 m	
		420 sh				
		416 s				
388 s	381 s	395 w	387 s	384 s		
372 s	365 s	364 s	373 s	362 s		
328 w	328 w		330 w	325 w		
298 m		272 w	292 m			
		252 m	252 m			
252 m	240 m	230 m	248 m	237 m	230 m	(MSe)
220 s	210 s	205 s	212 m	208 m	204 m	(MSe)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Falls nicht anders angegeben, Nujolverreibungen, Gerät Perkin-Elmer 283. – Raman-Spektren: Als Feststoff, Gerät Cary 82. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian XL 100 und Varian T 60. – Schmelzpunkte: Gerät DuPont Thermal Analyser. – C,H-Analysen: Gerät Perkin-Elmer 240. Schwefel wurde nach Schöninger, Selen nach McCullough⁷⁻⁹⁾ bestimmt. Ni, Pd, Pt und P wurden in den Analytischen Laboratorien, Elbach, bestimmt.

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. – Bis(mercaptopropyl)sulfid (2)¹⁰⁾ wurde nach Lit.¹¹⁾, 1,3-Propandiselenol (3) nach Lit.¹²⁾ dargestellt.

Polymere Verbindung 6: Zu einer Lösung von 20.4 g (100.0 mmol) Natriumdiselenid (dargestellt aus Natrium und Selen in flüssigem Ammoniak) in 300 ml Ethanol wurden langsam unter Rühren 22.0 g (100.0 mmol) 5⁵⁾ getropft. Dabei entstand eine zähe, hellgelbe Festsubstanz; die überstehende Lösung wurde dekantiert und das Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen. Vor der weiteren Verwendung wurde die plastische Masse unter flüssiger Luft in einem Mörser pulverisiert. Ausb. 19.6 g (90%).

Bis(selenylmethyl)sulfid (4): Zu einer Suspension von 19.6 g (90.0 mmol) 6 in 300 ml flüssigem Ammoniak wurden unter heftigem Rühren langsam 7.60 (0.33 mol) Natrium in kleinen Stückchen gegeben. Das Natrium löste sich mit tiefblauer Farbe. Durch die Reaktion trat immer wieder Entfärbung ein. Am Ende der Reaktion blieb die Lösung über längere Zeit blau gefärbt. (Es muß hierbei vermieden werden, daß zuviel Natrium zugegeben wird, da sonst – nach Abdampfen des Ammoniaks – beim Ansäuern das überschüssige Natrium heftig mit der Säure reagiert!) Nach Abdampfen des Ammoniaks wurden unter Stickstoff und kräftigem Rühren langsam 250 ml halbkonz. Salzsäure (vorgekühlt) zugetropft. Das so erhaltene Gemisch wurde auf eine Mischung aus ca. 1 Liter konz. Salzsäure und Eis gegossen. Dabei entstand eine übelriechende rotbraune Emulsion, die mit mehreren Portionen CS₂ extrahiert wurde. Die vereinigten CS₂-Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der rotbraune, ölige Rückstand konnte jedoch auch i. Hochvak. nicht unersetzt destilliert werden. Ausb. 8.30 g (42%). – IR (Film, CsJ-Platten): 2984 s, 2918 s, 2281 b (SeH), 1432 sh, 1429 m, 1375 s, 1188 sh, 1169 b, 1100 sh, 958 m, 872 s, 838 s, 775 m, 734 s (CS), 692 s (CSe), 675 w, 560 sh, 552 cm⁻¹ s.

[Ethylendiphenylphosphoran] (1,3-propandiselenato)nickel(II) (12): Zu einer Suspension von 0.53 g (1.00 mmol) 7 in 20 ml Benzol wurden gleichzeitig die Lösungen von 0.26 g (1.30 mmol) 3 in 10 ml Benzol und 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin in 10 ml Benzol getropft. Die orangefarbene Suspension färbte sich dabei dunkelrot. Nach Filtrieren, Waschen mit Ethanol und Wasser und Trocknen verbleiben dunkelrote schuppige Kristalle (Tab. 5).

[Ethylendiphenylphosphoran] (2-thia-1,3-propandiselenato)nickel(II) (13): Durchführung und Aufarbeitung wie bei 12. Ansatz: 0.53 g (1.00 mmol) 7, 0.29 g (1.30 mmol) 4, 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin. Produkt violett.

[Ethylendiphenylphosphoran] (1,3-propandithiolato)palladium(II) (14): Wie bei 12 aus 0.58 g (1.00 mmol) 8, 0.14 g (1.30 mmol) 1 und 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin. Produkt gelb.

[Ethylendiphenylphosphoran] (2-thia-1,3-propandithiolato)palladium(II) (15): Wie bei 12 aus 0.58 g (1.00 mmol) 8, 0.16 g (1.30 mmol) 2 und 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin. Gelbes Produkt.

[Ethylendiphenylphosphoran] (1,3-propandiselenato)palladium(II) (16): Wie bei 12 aus 0.58 g (1.00 mmol) 8, 0.26 g (1.30 mmol) 3 und 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin. Orangefarbene schuppige Kristalle.

[Ethylendiphenylphosphoran] (2-thia-1,3-propandiselenato)palladium(II) (17): Wie bei 12 aus 0.58 g (1.00 mmol) 8, 0.29 g (1.30 mmol) 4 und 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin. Produkt orangefarben.

(1,3-Propandiselenato)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**20**): Wie bei **12** aus 0.83 g (1.00 mmol) **9**, 0.26 g (1.30 mmol) **3**, 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin. Zitronengelbe Nadeln.

(2-Thia-1,3-propandiselenato)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**21**): Wie bei **12** aus 0.83 g (1.00 mmol) **9**, 0.29 g (1.30 mmol) **4** und 0.30 g (3.00 mmol) Triethylamin. Produkt gelb.

Tab. 5. Eigenschaften der Komplexverbindungen

Verbindung	Zers.-P. [°C]	Ausb. [%]	S	Analyse		
				Se	C	H
C ₂₉ H ₃₀ NiP ₂ S ₂ (10)	198	83.5	Ber. Gef.	11.4 9.94	— —	61.8 61.8
C ₂₈ H ₂₈ NiP ₂ S ₃ (11)	178	68.5	Ber. Gef.	16.5 14.6	— —	57.8 56.5
C ₂₉ H ₃₀ NiP ₂ Se ₂ (12)	214	72.9	Ber. Gef.	— —	24.0 25.3	53.0 52.0
C ₂₈ H ₂₈ NiP ₂ SSe ₂ (13)	143	74.1	Ber ^{a)} Gef.	4.75 4.95	23.4 23.5	49.8 49.0
C ₂₉ H ₃₀ P ₂ PdS ₂ (14)	212	88.2	Ber. Gef.	10.5 10.4	— —	57.0 56.1
C ₂₈ H ₂₈ P ₂ PdS ₃ (15)	183	85.5	Ber. Gef.	15.3 15.0	— —	53.5 53.0
C ₂₉ H ₃₀ P ₂ PdSe ₂ (16)	218	75.3	Ber. Gef.	— —	22.4 22.7	49.9 48.9
C ₂₈ H ₂₈ P ₂ PdSSe ₂ (17)	182	69.2	Ber. ^{b)} Gef.	4.44 5.25	21.8 21.9	46.5 45.9
C ₃₉ H ₃₆ P ₂ PtS ₂ (18)	220	83.5	Ber. Gef.	7.76 7.23	— —	56.7 55.8
C ₃₈ H ₃₄ P ₂ PtS ₃ (19)	180	70.8	Ber. Gef.	11.4 11.2	— —	54.1 54.2
C ₃₉ H ₃₆ P ₂ PtSe ₂ (20)	199	80.3	Ber. Gef.	— —	17.2 17.1	50.9 50.0
C ₃₈ H ₃₄ P ₂ PtSSe ₂ (21)	149	51.2	Ber. ^{c)} Gef.	3.42 3.53	16.8 18.0	48.7 48.2
						3.42 3.72

^{a)} Ber. Ni 8.70 P 9.17 Gef. Ni 7.96 P 8.45. ^{b)} Ber. Pd 14.7 P 8.57 Gef. Pd 13.7 P 7.82

^{c)} Ber. Pt 20.8 P 6.61 Gef. Pt 21.1 P 5.53.

Literatur

- ¹⁾ M. Schmidt und G. G. Hoffmann, Phosphorus Sulfur **4**, 239 (1978).
- ²⁾ M. Schmidt und G. G. Hoffmann, Phosphorus Sulfur **4**, 249 (1978).
- ³⁾ M. Schmidt und G. G. Hoffmann, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- ⁴⁾ M. Schmidt und G. G. Hoffmann, J. Organomet. Chem. **124**, C5 (1977).
- ⁵⁾ E. Weißflog und M. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. **437**, 146 (1977).
- ⁶⁾ T. B. Rauchfuss und D. M. Roundhill, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3386 (1975); T. B. Rauchfuss, J. Shing Shu und D. M. Roundhill, Inorg. Chem. **15**, 2069 (1976).
- ⁷⁾ E. S. Gould, Anal. Chem. **23**, 1502 (1951).
- ⁸⁾ J. D. McCullough, T. W. Campbell und N. J. Krilanovich, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 638 (1946).
- ⁹⁾ B. Block, Dissertation, Univ. Würzburg 1968.
- ¹⁰⁾ M. Schmidt und L. Endres, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 632 (1975).
- ¹¹⁾ E. Weißflog und M. Schmidt, Phosphorus Sulfur, im Druck.
- ¹²⁾ W. Levason, C. A. McAuliffe und S. G. Murray, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 269.