

Erste flüchtige Organogalliocobalt-Verbindungen

Roland A. Fischer* und Joachim Behm

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Eingegangen am 17. Juli 1991

Key Words: Organogallium complexes / Cobalt-gallium bonds / MOCVD**Organo Group-13 Metal Complexes of d-Block Elements, III^[1a]. – First Volatile Organogallio Cobalt Compounds**

In non-coordinating solvents, salt elimination between sodium tetracarbonylcobaltate and bulky alkylgallium chlorides yields almost quantitatively the novel volatile cobalt-gallium complexes of formula $(\text{CO})_4\text{CoGaR}_2(\text{L})$ [**3a**: $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$; **3b**: $\text{R} = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{L} = \text{THF}$]. The synthesized compounds were identified by means of ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR, MS, and in-

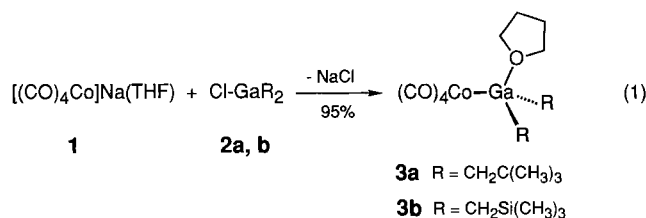
frared $\nu(\text{CO})$ data. Additional, **3a** was characterized by an X-ray single-crystal analysis. The $\sigma(\text{Co}-\text{Ga})$ bond length is 257.8(3) pm. Those bonds are highly reactive and rapidly cleaved due to electrophilic or nucleophilic attack. **3a, b** are used as candidates to generate intermetallic Co/Ga films by the procedure of low-pressure MOCVD.

Das Potential metallorganischer Verbindungen als Quellen für anorganische Materialien beeinflusst in jüngerer Zeit die Fortentwicklung der Chemie dieser Verbindungsklassen in besonderer Weise^[1b]. Intermetallische Phasen wie CoGa , RhGa oder PtGa , die sich gegenüber III/V-Halbleiteroberflächen weitgehend chemisch inert verhalten, sind als neuartige Schottky-Barrieren und Ohmsche Kontakte von Interesse^[2]. Derartige Kontaktmetallisierungen werden durch die aufwendige Ultra-Hochvakuumtechnik MBE (Molecular Beam Epitaxy) erzeugt^[3]. Ein Bedarf an alternativen chemischen Methoden zur Abscheidung solcher intermetallischer Phasen auf III/V-Materialien ist zu verzeichnen^[4]. Organometallverbindungen haben sich als Quellen zur Abscheidung reiner Metallfilme durch MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) bewährt^[5]. Es besteht die wenig untersuchte Frage, inwieweit sich die in entsprechenden heterodinuklearen Komplexen präformierte Metallstöchiometrie während eines Abbauprozesses zur intermetallischen Phase erhalten läßt. Unser Interesse gilt in diesem Zusammenhang Verbindungen, die Organoerdmittel-Fragmente vom Typ R_nE bzw. $\text{R}_n\text{E}(\text{L})$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$, $n = 1, 2$; $\text{E} = \text{Al, Ga, In, Tl}$; $\text{L} = \text{neutraler Donor}$) an d-Metalle fixiert enthalten^[6,7]. Die Anzahl in Substanz isolierter und strukturell charakterisierter Komplexe dieser Art ist sehr gering^[8]. Vor allem die Labilität von $\text{E}-\text{C}$ -Bindungen steht einer gezielten Darstellung oft entgegen^[9]. Nachfolgend wird über Synthese und Eigenschaften erster Organogalliocobalt-Komplexe berichtet.

A. Ergebnisse und Diskussion

Natrium-tetracarbonylcobaltat (**1**) reagiert als Suspension in unpolaren Medien (*n*-Pentan, Benzol) mit den sterisch anspruchsvollen Alkylgalliumchloriden **2a, b** nach Gleichung (1) bereits ab -20°C in Minuten quantitativ zu den Organogalliocobalt-Komplexen **3a, b**. Das Galliumzentrum

wird durch die Koordination eines Moleküls Tetrahydrofuran abgesättigt, das aus dem in der Synthese verwendeten **1** stammt. In Medien wie Tetrahydrofuran oder Acetonitril findet diese Substitutionsreaktion nicht statt. Die IR-Lösungs-Spektren zeigen dann eine in Lage und Intensität unveränderte, intensive $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbande des freien Tetracarbonylcobaltats bei 1888 cm^{-1} .

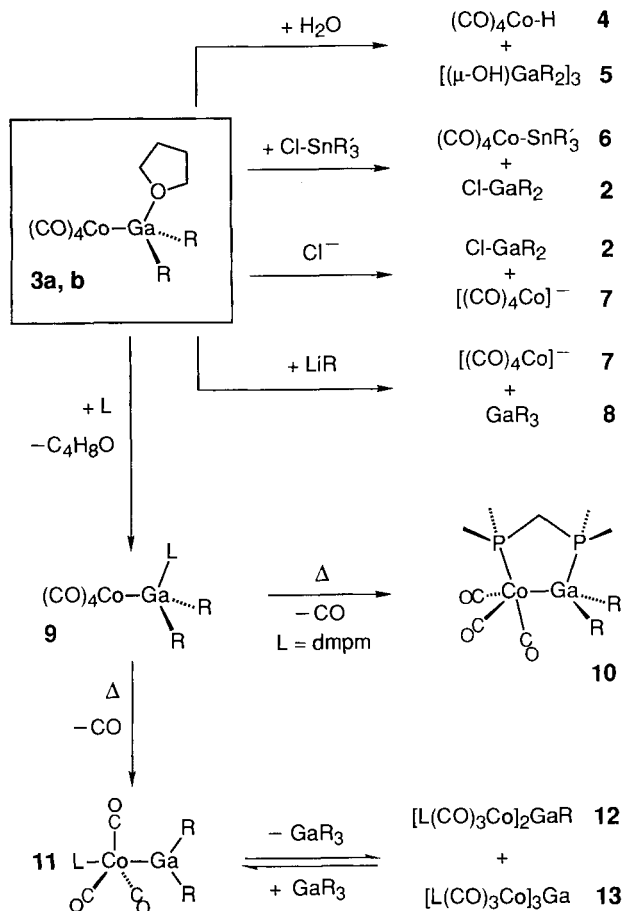


Die farblosen, niedrig schmelzenden, luftempfindlichen Verbindungen **3a, b** sind bei 35°C und 0.01 mbar unzersetzt sublimierbar und besitzen damit für MOCVD-Experimente ausreichende Flüchtigkeit. Entsprechende Umsetzungen von Alkylindiumhalogeniden verlaufen ähnlich^[10]. Mit Di-neopentylaluminiumbromid reagiert **1** dagegen nicht analog.

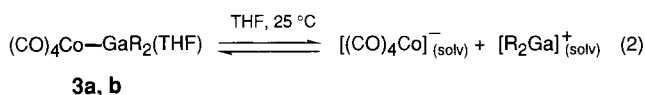
Die chemischen Eigenschaften der Verbindungen **3a, b** sind einerseits geprägt durch den polaren Charakter der $\text{Co}-\text{Ga}$ -Bindung, die durch elektrophile oder nucleophile Reaktionspartner leicht gespalten werden kann und andererseits durch die Konkurrenz der beiden Metallzentren um Lewis-basische Liganden.

Die Reaktion mit stöchiometrischen Mengen Wasser führt nach Schema 1 zur sofortigen Bildung von Tetracarbonylcobaltwasserstoff (**4**) und trimeren Alkylgalliumhydroxiden **5**. Elektrophile Reaktionspartner wie Trimethyl- oder Triphenylstannylchlorid reagieren mit **3a, b** rasch unter Spaltung der Metall-Metall-Bindung. Es bilden sich die ent-

Schema 1



sprechenden Stannylcobalt-Derivate **6** und die Alkylgalliumchloride **2a,b**. Gegenüber Trimethylsilylchlorid sind **3a,b** jedoch inert. Die Labilität der Co–Ga-Bindung zeigt sich auch in ihrer solvensabhängigen Neigung zur heterolytischen Dissoziation (Gleichung 2).



Den IR-Lösungs-Spektren zufolge liegen **3a,b** in Pentan, Cyclohexan oder Benzol undissoziiert vor; man beobachtet nur die für C_s -symmetrische $\text{LCo}(\text{CO})_4$ Komplexe zu erwartenden vier $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen^[11]. In Tetrahydrofuran setzt dagegen teilweise Dissoziation ein, in Acetonitril oder DMSO ist sie vollständig. Rasche und quantitative nucleophile Spaltung der Metall-Metall-Bindung findet statt, wenn in polaren Medien (Dichlormethan, THF, Acetonitril, DMSO) Chlorid-Ionen zugegen sind (Schema 1). Dies erklärt auch, warum Salzeliminierungsreaktionen gemäß Gleichung (1) in diesen Lösungsmitteln nicht ablaufen. Die Spaltung von **3a** durch Neopentyllithium zu **8** und **7** ist entsprechend zu deuten.

Der in **3a,b** an das Galliumzentrum koordinierte Basenligand Tetrahydrofuran wird durch Phosphane ab -20°C verdrängt. Die isolierbaren Addukte vom Typ **9** sind in Lösung instabil. Im Fall einzähniger Phosphane wandeln sie

sich thermisch unter CO-Substitution in ein aus **11**, **12** und **13** bestehendes Produktgemisch um. Hingegen verläuft die Umsetzung von **3a,b** mit Diphosphan-Chelatliganden zu heterocyclischen Systemen wie **10** übersichtlich. Auch in der zu **9** bzw. **11** verwandten Indium-Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}](\text{CO})_3\text{Co}-\text{InCl}_2$ konkurrieren die Metallzentren um den Basenliganden, wobei in diesem Fall die Phosphankoordination am Erdmetallatom bevorzugt ist^[12]. Die Komplexe **3a,b** zeigen selbst nach mehrstündigem Erhitzen auf 100°C (im Hochvakuum abgeschmolzenes NMR-Rohr) keinerlei Tendenz zu Symmetrisierungs- bzw. Redistributionsgleichgewichten^[9]. Die sterische und koordinative Absättigung des Galliumzentrums unterdrückt diese Folgereaktionen offenbar. Die formelanalogen Indiumkomplexe $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{InR}_2(\text{THF})$ dagegen stehen im Gleichgewicht mit $[(\text{CO})_4\text{Co}]_2\text{InR}(\text{THF})$ und $[(\text{CO})_4\text{Co}]_3\text{In}$ ^[10].

B. Molekülstruktur von 3a

Während $\sigma(\text{M}-\text{Ga})$ -Bindungen für $\text{M} = \text{W}$ ^[13], Mn ^[14], Re ^[15], Fe ^[16] und Pt ^[6] durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden sind, gab es bislang keine Daten über Cobalt-Gallium-Bindungslängen^[17]. Die Ergebnisse einer entsprechenden Untersuchung an Verbindung **3a** sind in Tab. 1 und Abb. 1 zusammengefaßt.

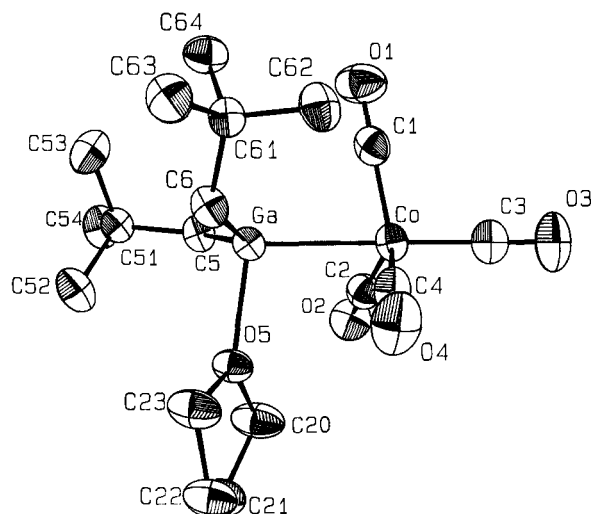


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall (ORTEP-Darstellung ohne Wasserstoffatome, die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: Co–Ga 257.83(4), Ga–O5 213.6(1), Ga–C5 199.7(2), Ga–C6 200.4(2); C5–Ga–C6 128.19(8), Co–Ga–O5 99.20(4), Ga–Co–C4 76.37(7), Ga–Co–C3 173.52(7)

Das Cobaltzentrum in **3a** ist trigonal-bipyramidal koordiniert. Die Abwinkelung der CO-Liganden hin auf den apikalen Gallium-Substituenten folgt einem allgemeinen Trend („umbrella effect“) in $\text{LCo}(\text{CO})_4$ Komplexen^[18]. Die Länge der Cobalt-Gallium-Bindung entspricht mit 257.8(3) pm etwa dem aus den Kovalenzradien^[19] abzuschätzenden Abstand für eine Einfachbindung. Neben **3a** sind uns nur zwei weitere, strukturanalytisch untersuchte Diorganogallium-Komplexe von d-Metallen bekannt. In der Verbindung $(\eta^5-$

Tab. 1. Atomparameter für **3a**. Die Temperaturfaktoren der anisotrop verfeinerten Atome sind in Form der isotropen äquivalenten Temperaturfaktoren $B_{eq} = 4/3 [B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cos \gamma + B_{13}ac \cos \beta + B_{23}bc \cos \alpha]$ angegeben

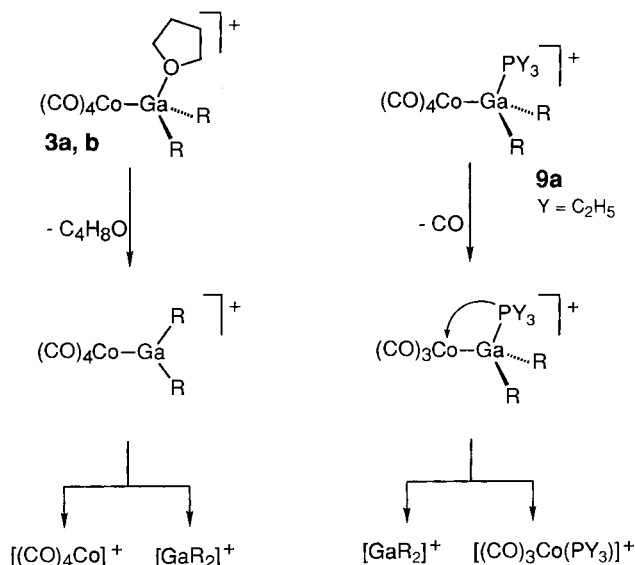
Atom	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
Ga	0.21758 (5)	0.24343 (2)	1.00284 (2)	2.512 (7)
Co	0.10640 (6)	0.13924 (3)	0.90124 (3)	2.93 (1)
O1	-0.0473 (4)	0.2786 (2)	0.8245 (2)	5.67 (8)
O2	-0.1296 (4)	0.0809 (2)	1.0195 (2)	4.58 (7)
O3	0.0207 (4)	0.0212 (2)	0.7795 (2)	6.01 (8)
O4	0.4878 (4)	0.1086 (2)	0.9145 (2)	6.20 (9)
O5	0.3471 (3)	0.1664 (2)	1.0871 (1)	3.14 (6)
C1	0.0179 (5)	0.2250 (3)	0.8558 (2)	3.49 (9)
C2	-0.0334 (5)	0.1050 (2)	0.9750 (2)	3.54 (9)
C3	0.0540 (5)	0.0677 (3)	0.8268 (2)	3.75 (9)
C4	0.3403 (5)	0.1214 (3)	0.9114 (2)	4.0 (1)
C5	0.0096 (5)	0.2759 (2)	1.0635 (2)	2.97 (8)
C6	0.4329 (5)	0.3074 (2)	0.9797 (2)	3.04 (8)
C20	0.2657 (6)	0.0976 (3)	1.1207 (3)	4.8 (1)
C21	0.3874 (6)	0.0709 (3)	1.1880 (2)	4.5 (1)
C22	0.5680 (5)	0.0978 (3)	1.1630 (3)	4.7 (1)
C23	0.5312 (5)	0.1728 (3)	1.1177 (2)	4.4 (1)
C51	0.0278 (4)	0.3433 (2)	1.1242 (2)	2.88 (8)
C52	0.1788 (5)	0.3253 (3)	1.1852 (2)	4.4 (1)
C53	0.0608 (6)	0.4223 (3)	1.0850 (2)	4.3 (1)
C54	-0.1478 (5)	0.3495 (3)	1.1671 (2)	4.0 (1)
C61	0.4425 (4)	0.3602 (2)	0.9063 (2)	2.81 (8)
C62	0.4556 (5)	0.3094 (3)	0.8324 (2)	3.90 (9)
C63	0.6123 (5)	0.4112 (3)	0.9154 (2)	4.2 (1)
C64	0.2836 (5)	0.4153 (3)	0.8963 (2)	3.79 (9)

$C_5H_5(CO)_3W-Ga(CH_3)_2$ ^[13] ist der Metall-Metall-Abstand mit 271 pm etwas größer als die Summe der Kovalenzradien. Für den Komplex $[Cy_2P(CH_2CH_2)PCy_2]Pt(GaR_2)(R)$ [$R = CH_2C(CH_3)_3$; $Cy = cyclo-C_6H_{11}$] wurde eine auf 243.8(1) pm leicht verkürzte Distanz gefunden^[6]. Die Koordinationsgeometrie am Galliumzentrum in **3a** ist stark verzerrt tetraedrisch. Der sterische Anspruch der Alkylgruppen äußert sich in dem auf 128.2(1)° geweiteten Winkel C5—Ga—C6. Die Summe der durch die Atome C5, C6, Ga und Co definierten Bindungswinkel weicht mit 354° stark von dem für einen idealen Tetraeder zu erwartenden Wert von 327° ab. Die $\nu(CO)$ -Absorption von **3a** sind gegenüber denen des Dichloranalogons $(CO)_4Co-GaCl_2(OC_4H_9)$ ^[20] deutlich zu tieferen Wellenzahlen verschoben, wohingegen der Austausch von Tetrahydrofuran durch stärkere Donoren wie Phosphane oder Amine in diesen Komplexen keinen Effekt auf die Lage der Carbonylabsorptionen zeigt. Eine Tendenz zur sp^2 -Hybridisierung des Galliumzentrums ist somit erkennbar. Allerdings ist das Galliumatom noch 30 pm von der Ebene durch die Atome Co, C5 und C6 entfernt. Die dative Ga—O5-Bindung liegt mit 213.6(1) pm Länge im Rahmen von Literaturwerten^[21]. Trineopentylgallium bildet demgegenüber kein stabiles Addukt mit Tetrahydrofuran^[22]. Die erhöhte Lewis-Acidität des Galliumzentrums in **3a** ist eine Folge des elektronenziehenden Charakters des Tetra-carbonylcobalt-Rests. Die raumerfüllenden Substituenten am Gallium tragen zur Abschirmung des annähernd sphärischen Systems **3a** bei und beeinflussen so die Flüchtigkeit in gewünschtem Sinne.

C. Fragmentierung und MOCVD-Experimente

Bei Plasma- oder Laser-CVD-Prozessen können Ionenzustände der eingesetzten Quellenmoleküle eine wichtige Rolle spielen^[23,24]. Um eine Vorstellung vom Fragmentierungsverhalten ionisierter Organogalliocobalt-Komplexe zu gewinnen, wurden massenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Nach Schema 2 ist die Abspaltung von Tetrahydrofuran als erster Schritt der Fragmentierung von **3a, b** so stark bevorzugt, daß unabhängig von der Ionisierungsmethode der Molekülpeak nicht zu beobachten ist. Sodann bricht die Co—Ga-Bindung. Die besonders stabilen Dialkylgallium-Ionen $[R_2Ga^+]$ treten als Basispeak auf.

Schema 2



Der Phosphankomplex **9a** dagegen, dessen Molekül-Ion in geringer Intensität (ca. 1%, FI-MS) in den Spektren auftritt, spaltet zuerst einen CO-Liganden ab. Danach erfolgt wahrscheinlich eine Wanderung des Phosphans vom Gallium auf das Cobaltzentrum. So läßt sich das nach Bruch der Co—Ga-Bindung erzeugte Fragment $[(CO)_3Co(PR_3)]^+$ erklären.

Die MOCVD-Versuche wurden in einem von außen beheizten, mit Glas-Substraten beschickten Quarz-Rohr unter Vakuum (Basisdruck ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei Temperaturen zwischen 200 und 300°C durchgeführt. Als Quellen kamen die Verbindungen **3a** und **3b** zum Einsatz, die im Vakuum aus dem auf 20°C thermostatisierten Vorratskolben direkt in die Reaktionszone transportiert wurden. Die flüchtigen Abbauprodukte wurden mittels einer vor die Vakuumpumpe geschalteten Kühlfalle aufgefangen. Die so erhaltenen metallisch glänzenden, uniformen Filme von ca. 2–3 µm Dicke (Wachstumsrate ca. 0.5 µm/h) werden zur Zeit analytisch untersucht. Erste Ergebnisse zeigen eine Abweichung von der in **3a, b** präformierten Co_7Ga_1 -Stöchiometrie. Die Zusammensetzung der Filme wurde vielmehr zu $Co_{2.1}Ga_1$ ermittelt (REM-EDX, XPS sowie Bestimmung des Co/Ga Verhältnisses durch AAS, nach Lösen der Filme in

verd. Salpetersäure). Die Labilität der Metall-Metall-Bindung in den Komplexen **3a,b** sowie die hohe thermische Stabilität Neopentyl- bzw. Tris(trimethylsilyl)-substituierter Organogalliumfragmente^[22] dürften für dieses Ergebnis mit verantwortlich sein. Gegenstand unserer derzeitigen Untersuchungen ist die Frage, in welchem Ausmaß durch Variation der Organylreste am Erdmetall und der Ligandenumgebung am Übergangsmetall die Stabilität und Reaktivität von zu **3a,b** verwandten Komplexen, vor allem im Hinblick auf ihre Eignung zur Abscheidung intermetallischer Phasen, beeinflussbar ist.

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. W. A. Herrmann sei herzlich für die Bereitstellung von Institutsmitteln gedankt.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ ^[25] und $[(\text{CH}_3)_3\text{ECH}_2]_2\text{GaCl}$ (E = C, Si)^[22] wurden nach modifizierten Literaturvorschriften dargestellt. Alle Arbeiten erfolgten in ausgeheizten Glasapparaturen unter rigorosem Ausschluß von Luft- und Feuchtigkeitseinwirkung (Schlenk- und Hochvakuumtechniken). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet, mit Stickstoff gesättigt und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. – IR: Nicolet FT-5DX, Intensitäten: sst sehr stark, st stark, m mittel, s schwach, sh Schulter. – NMR: Jeol JMX-GX-400, δ -Werte (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 80proz. Phosphorsäure als externem Standard bezogen. – MS: 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): unter Argon abgeschmolzene Kapillaren (Büchi SMP-200). – Elementaranalysen: Institutseigenes Laboratorium.

1) *Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Organogalliocobalt-Komplexe 3a und 3b*: Die Reaktion erfolgt in einer Schenkelfritte^[26] im 10-mmol-Maßstab. Eine Lösung des betreffenden Alkylgalliumhalogenids in 50 ml *n*-Pentan wird bei Raumtemp. portionsweise mit einer äquimolaren Menge festem, feinpulvrigen $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4] \cdot 1.1 \text{ THF}$ versetzt. Es wird 30 min intensiv gerührt, dann die Suspension filtriert. Den Rückstand auf der Fritte wäscht man gründlich durch wiederholtes Rückkondensieren des Lösungsmittels. Der Extrakt wird nun weitgehend eingeeengt. Dann kühlt man langsam auf Trockeneis-Temperatur. Über Nacht scheiden sich die Organogalliocobalt-Verbindungen als farblose, analysenreine Kristalle ab, Ausbeuten zwischen 80 und 95%. Eine Hochreinigung ist durch Vakuumsublimation bei 35 °C (ca. 0.01 Torr dyn. Vakuum) möglich.

3a: Farblose Kristalle, Schmp. 65 °C. – ^1H -NMR (399.78 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 1.11 (t, 4H, OCH_2CH_2), 1.20 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.35 (s, 4H, CH_2Ga), 3.45 (t, 4H, OCH_2CH_2). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 25.0 (t, OCH_2CH_2), 32.6 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 34.4 [q, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 43.5 (t, CH_2Ga); 70.1 (t, OCH_2CH_2), 204.3 [s, $\text{Co}(\text{CO})_4$]. – IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO})$ = 2066 (st), 1997 (st), 1968 (sst), 1955 (sst). – MS (Feldionisation): m/z (%) = 454 (nicht beob.) $[\text{M}^+]$, 382 (22.7) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}]$, 211 (100) $[\text{Ga}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\}_2^+]$, 171 (51) $[\text{Co}(\text{CO})_4^+]$. – EI-MS (70 eV, 30 °C): m/z (%) = 454 (nicht beob.) $[\text{M}^+]$, 311 (8.7) $[(\text{CO})_4\text{CoGa}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)^+]$, 211 (100) $[\text{Ga}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\}_2^+]$, 171 (12) $[\text{Co}(\text{CO})_4^+]$, 72 (11) $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+]$. –

MS (CI mit Isobutan): m/z (%) = 441 (93) $[(\text{M} + \text{C}_4\text{H}_{11}) - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}]^+$, 211 (100) $[\text{Ga}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\}_2^+]$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{CoGaO}_5$ (455.1)

Ber. C 47.51 H 6.64 Co 12.95 Ga 15.32 O 17.58

Gef. C 47.61 H 6.60 Co 12.50 Ga 14.90 O 17.44

3b: Farblose Kristalle, Schmp. 53 °C. – ^1H -NMR (399.78 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.22 [s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 0.29 (s, 4H, CH_2Ga), 1.12 (t, 4H, OCH_2CH_2), 3.45 (t, 4H, OCH_2CH_2). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 25.0 (t, OCH_2CH_2), 2.18 [q, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 12.0 (t, CH_2Ga); 70.0 (t, OCH_2CH_2), 203.8 [s, $\text{Co}(\text{CO})_4$]. – IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO})$ = 2064 (st), 1996 (st), 1965 (sst), 1951 (sst). – MS (Feldionisation): m/z (%) = 486 (nicht beob.) $[\text{M}^+]$, 414 (43.7) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}]$, 243 (100) $[\text{M}^+ - \text{Co}(\text{CO})_4]$, 171 (64.9) $[\text{M}^+ - \text{Ga}\{\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2]$. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 486 (nicht beob.) $[\text{M}^+]$, 243 (44) $[\text{Ga}\{\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2^+]$, 171 (8.4) $[\text{Co}(\text{CO})_4^+]$, 87 (8.5) $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2^+]$, 72 (53) $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+]$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{CoGaO}_5\text{Si}_2$ (487.2)

Ber. C 39.44 H 6.21 Co 12.09 Ga 14.13

Gef. C 39.02 H 6.06 Co 12.00 Ga 14.30

2) *Darstellung der Phosphan-Addukte $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{GaR}_2(\text{L})$* [**9a-d**; **9a**: R = $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, L = PET_3 ; **9b**: R = $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, L = PET_3 ; **9c**: R = $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, L = $\text{P}(\text{CH}_3)_3$; **9d**: R = $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, L = dmpm ($\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$)] Analog der für **9a** exemplarisch angegebenen Arbeitsvorschrift wurden auch die Phosphan-Addukte **9b-d** dargestellt. 250 mg **3a** (0.55 mmol) werden bei –30 °C in 25 ml *n*-Pentan gelöst und sodann mit 70 mg (0.60 mmol) Triethylphosphan versetzt. Unter Rühren erwärmt man auf 0 °C. Nach 30 min entfernt man alle flüchtigen Komponenten i. Vak. Den Rückstand löst man bei –10 °C in der minimalen Menge *n*-Pentan und kristallisiert bei Trockeneis-Temperatur. Das Phosphan-Addukt **9a** scheidet sich im Verlauf einiger Stunden in nahezu farblosen Mikrokristallen ab (Ausb. 210 mg, 76%).

9a: Weißes Pulver, Zers. > 72 °C. – ^1H -NMR (399.78 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 1.38 (s, 4H, GaCH_2), 1.33 (ABX, 6H, PCH_2CH_3), 1.29 [s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 0.68 (ABX, 9H, PCH_2CH_3). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 203.5 [s, $\text{Co}(\text{CO})_4$], 49.1, 42.4, 34.5, 21.2 [$^1\text{J}(\text{P,C})$ = 24.4 Hz], 7.7 [$^2\text{J}(\text{P,C})$ = 4.5 Hz]. – IR (*n*-Hexan) $\nu(\text{CO})$ = 2062 (st), 1994 (st), 1966 (sst), 1952 (sst). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 311 (3) $[(\text{CO})_4\text{CoGaCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3^+]$, 211 (51) $[\text{Ga}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2^+]$, 118 (39) $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+]$. – MS (Feldionisation): m/z (%) = 500 (1) $[\text{M}^+]$, 472 (31) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 262 (100) $[\text{HCo}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}^+]$, 211 (30) $[\text{Ga}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2^+]$, 171 (19) $[(\text{CO})_4\text{Co}^+]$, 118 (16) $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+]$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{CoGaO}_4\text{P}$ (501.1)

Ber. C 47.94 H 7.44 Co 11.76 Ga 13.91 P 6.18

Gef. C 47.73 H 7.44 Co 11.80 Ga 13.70 P 5.97

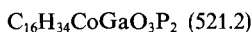
9b: Weißes Pulver, Zers. > 75 °C. – ^1H -NMR (399.78 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.16 (s, 4H, GaCH_2), 1.36 (ABX, 6H, PCH_2CH_3), 0.26 [s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 0.74 (ABX, 9H, PCH_2CH_3). – ^{13}C -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 205.1 [s, $\text{Co}(\text{CO})_4$], 13.5 [td, $^1\text{J}(\text{P,C})$ = 13 Hz, PCH_2CH_3], 8.9 (t, GaCH_2), 7.4 [qd, $^2\text{J}(\text{P,C})$ = 4 Hz, PCH_2CH_3], 2.8 [q, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$]. – ^{31}P -NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = –18.1. – IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO})$ = 2064 (st), 1996 (st), 1965 (sst), 1951 (sst).

9c: Weißes Pulver, Zers. > 45 °C. – ^1H -NMR (399.78 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.16 (s, 4H, GaCH_2), 0.22 (s, 18H, SiCH_3), 0.75 [d, 9H, $^2\text{J}(\text{P,H})$ = 8 Hz, PCH_3]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 203.5 [s, $\text{Co}(\text{CO})_4$], 10.8 [qd, $^1\text{J}(\text{P,C})$ = 24.4 Hz], 7.1 (t, GaCH_2), 2.5 [q, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$]. – ^{31}P -NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = –40.8. – IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO})$ = 2064 (st), 1996 (st), 1965 (sst), 1950 (sst).

9d: Farbloses Öl, Zers. > 40 °C. – ^1H -NMR (399.78 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.11 (s, 4H, GaCH_2), 0.22 (s, 18H, SiCH_3), 0.91 [s, br,

$^2J(\text{P},\text{H})$ = nicht aufgelöst, 12 Hz], 1.47 [s, br, $^2J(\text{P},\text{H})$ = nicht aufgelöst, 2 Hz]. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ = 205.7 [s, $\text{Co}(\text{CO})_4$], 26.3, 12.7, 7.2, 2.8. — IR (n-Hexan): $\nu(\text{CO})$ = 2063 (st), 1995 (st), 1969 (sst), 1951 (sst).

3) μ -[Bis(dimethylphosphino)methan]-bis(trimethylsilylmethyl)-galliumtricarboxyl-cobalt (**10**): Der voranstehenden Arbeitsvorschrift 2) folgend stellt man aus 250 mg (0.55 mmol) **3b** und 75 mg (0.55 mmol) Bis(dimethylphosphino)methan das Phosphan-Addukt **9d** dar. Das so erhaltene, nahezu farblose Öl (290 mg) wird in 2.5 ml Toluol gelöst. 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 1 h auf 80°C. Die Reaktionsmischung färbt sich währenddessen orangebraun. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden alle flüchtigen Komponenten i. Vak. entfernt. Man erhält 275 mg eines rotbraunen zähen, sehr luftempfindlichen Öls. Zers. >85°C. — ^1H -NMR (399.78 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ = 0.15 (s, 4H, GaCH_2), 0.25 (s, 18H, SiCH_3), 0.94 [d, $^2J(\text{P},\text{H})$ = 6.5 Hz, 6H, PCH_3], 1.10 [d, $^2J(\text{P},\text{H})$ = 6.5 Hz, 6H, PCH_3], 1.17 [t, $^2J(\text{P},\text{H})$ = 9.0 Hz, 2H, PCH_2P]. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ = 203.0 [s, br, bei -85°C ist $^2J(\text{P},\text{C})$ = 14 Hz aufgelöst, $(\text{OC})_3\text{CoP}$], 30.0 [dd, $^1J(\text{P},\text{C})$ = 23, $^2J(\text{P},\text{C})$ = 16 Hz, PCH_2P], 22.8 [dd, $^1J(\text{P},\text{C})$ = 23, $^2J(\text{P},\text{C})$ = 5.0 Hz, PCH_3], 10.7 [t, $^1J(\text{P},\text{C})$ = 10 Hz, PCH_3], 6.6 [d, br, $^2J(\text{P},\text{C})$ = 16 Hz, PGaCH_2], 2.9 (s, SiCH_3). — ^{31}P -NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ = -27.7 [d, $^2J(\text{P},\text{P})$ = 173 Hz, GaP], 19.6 [d, $^2J(\text{P},\text{P})$ = 173 Hz, CoP]. — IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ = 2012 (st), 1948 (st), 1926 (sst).

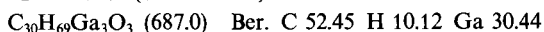


Ber. C 34.87 H 6.58 Co 11.31 Ga 13.37 P 11.89

Gef. C 34.45 H 6.22 Co 10.50 Ga 12.80 P 12.15

4) Thermolyse von **9c**: Man überführt 100 mg (0.22 mmol) nach Arbeitsvorschrift 2) frisch dargestelltes **9c** in ein NMR-Rohr (Durchmesser 5 mm) und kondensiert i. Vak. 1.5 ml $[\text{D}_8]$ Toluol auf. Nach Abschmelzen des NMR-Rohrs im Hochvak. thermolysiert man bei 80°C 1 h. Die Reaktionslösung verfärbt sich von farblos nach dunkelorange. Eine Trennung des Reaktionsgemischs gelang nicht. Die Auswertung der ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren und des IR-Lösungs-Spektrums der Mischung macht als Gemischkomponenten **11**, **12** und **13** plausibel. Die Bildung von freiem CO und Tris(trimethylsilyl)gallium^[22] wurde durch Vergleich der zugehörigen Signale im Gemischspektrum mit denen authentischer Proben gesichert.

5) Hydrolyse von **3a** mit einer stöchiometrischen Menge Wasser: 250 mg (0.55 mmol) **1a** werden in 2.5 ml Toluol gelöst und mit 9 μl Wasser (0.5 mmol) versetzt. Man rührt 10 min und kondensiert das Lösungsmittel i. Vak. über eine Brücke in einen Vorratskolben. Durch IR-Spektroskopie identifiziert man im Kondensat Tetracarboxylcobaltwasserstoff (**4**)^[27] als flüchtiges Reaktionsprodukt. Der nicht flüchtige weiße Rückstand der Hydrolyse wird durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektroskopie als trimeres Dineopentylgalliumhydroxid (**5**) identifiziert. Weißes Pulver, Schmp. 210°C. — ^1H -NMR (399.78 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ = 0.83 (s, 2H, GaCH_2), 1.14 [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$]. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ = 35.8, 34.6, 31.4. — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 684 (1; korrektes Isotopenmuster) [M^+], 613 (10) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$], 595 (12) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2 - \text{H}_2\text{O}$], 385 (75) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2 - \{(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\}_2\text{Ga}(\text{OH})$], 367 (50) [$\{(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\}_3\text{Ga}_2\text{O}^+$], 211 (50) [$\{(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\}_2\text{Ga}^+$], 71 (50) [$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2^+$].



Gef. C 52.41 H 9.94 Ga 29.85

6) Umsetzung von **3b** mit Trimethylstannylchlorid: 25 mg (50 μmol) **3b** und 10.0 mg (50 μmol) Trimethylstannylchlorid werden

bei Raumtemp. in 2 ml $[\text{D}_6]$ Benzol gelöst. Augenblicklich bilden sich quantitativ die Produkte Tetracarboxyl(trimethylstannyl)cobalt^[28] und Bis(trimethylsilylmethyl)galliumchlorid (**2b**)^[22], die durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren der Reaktionslösung mit den Spektren authentischer Proben identifiziert werden.

7) Umsetzung von **3b** mit $[\text{PPN}][\text{Cl}]$: 25 mg (50 μmol) werden in 5 ml THF gelöst und mit 30 mg (50 μmol) $[\text{PPN}][\text{Cl}]$ versetzt. Binnen 5 min schlägt die Farbe der Lösung von schwach rosa nach zart gelb um. Der Vergleich des IR-Spektrums der Reaktionslösung mit dem einer authentischen Probe belegt die ausschließliche Bildung von $[(\text{CO})_4\text{Co}]^-$. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. extrahiert man den Rückstand mit 1 ml $[\text{D}_6]$ Benzol. Der Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren mit denen einer authentischen Probe belegt die ausschließliche Bildung von **2b**.

8) Umsetzung von **3a** mit Neopentyllithium: 100 mg (0.2 mmol) **3a** werden in 5 ml THF gelöst. Bei Raumtemp. gibt man 150 μl (0.2 mmol) Neopentyllithium (in Diethylether, c = 1.4 mol/ml) zu und rührt 15 min. Dann ist die Reaktion beendet, und man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Die Identifikation der Produkte Trineopentylgallium und Lithium-tetracarboxylcobaltat erfolgt analog zu 7).

9) Kristallstrukturanalyse von **3a**^[29]: Die Verbindung kristallisiert aus n-Pentan in farblosen unregelmäßigen Rhomben, deren Abmessungen nicht bestimmt wurden. Die Auslöschungen ($h0l$: $h + l = 2n + 1$; $0k0$: $k = 2n + 1$) sind konsistent mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (IT.-Nr = 14). Die Gitterkonstanten sind auf der Basis von 23 Reflexlagen ($43.5^\circ < 2\Theta < 47.6^\circ$; $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$) verfeinert zu a = 753.3(1), b = 1686.8(7), c = 1705.9(2) pm, β = $92.89(1)^\circ$; V = $2165 \cdot 10^6$ pm³; $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{CoGaO}_5$; M = 455.09 amu; F_{000} = 944; Z = 4; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.396 gcm⁻³. Die Sammlung der Intensitäten erfolgte bei 223 K auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius, λ = 71.073 pm, Graphitmonochromator) im Meßbereich $1.0^\circ \leq \Theta \leq 25.0^\circ$; $h(0/8)$ $k(-20/0)$ $l(-20/20)$ im ω -Scan bei variabler Scan-Breite und maximaler Meßzeit t_{max} = 60 s. Von 4059 gemessenen Intensitäten wurden 317 mit $I < 0$ als unbeobachtet ausgesondert. Nach LP-Korrektur, empirischer Absorptionskorrektur (μ = 20.3 cm⁻¹, Transmissionsfaktor min./max. 0.835/0.999) und Mittelung ergaben sich 3400 unabhängige Reflexe, von denen 3384 (NO) verwendet wurden. 226 (NV) Parameter wurden „full-matrix-least-squares“ verfeinert (16 Reflexe wurden wegen unzureichender Absorptionskorrektur aus dem Datensatz entfernt). $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$ = 0.048, $R_w = [\Sigma_w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma_w F_o^2]^{1/2}$ = 0.037, GOF = $[\Sigma_w(|F_o| - |F_c|)^2/(\text{NO} - \text{NV})]^{1/2}$ = 3.772. — Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson-Methoden^[30] und Differenz-Fourier-Technik^[31]. Alle Schweratomlagen sind mit anisotropen Temperaturfaktoren „full-matrix-least-squares“ verfeinert mit Atomformfaktoren für Neutralatome^[32] und unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion^[33]. Die Wasserstofflagen wurden berechnet. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus (shift/error < 0.001) betrug die maximale/minimale Restelektronendichte +1.06/−0.79 e₀/Å³. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-III^[34] auf einem Rechner des Typs Microvax-3100.

CAS-Registry-Nummern

2b: 72708-38-4 / **3a**: 136828-69-8 / **3b**: 136847-65-9 / **4**: 64519-62-6 / **5**: 136847-71-7 / **6** ($R' = \text{CH}_3$): 13964-90-4 / **9a**: 136847-66-0 / **9b**: 136847-67-1 / **9c**: 136847-68-2 / **9d**: 136847-69-3 / **10**: 136847-70-6 / **11**: 136847-72-8 / **12**: 136847-73-9 / **13**: 136847-74-0 / dmpm: 64065-08-3 / PEt_3 : 554-70-1 / $\text{P}(\text{CH}_3)_3$: 594-09-2 / $\text{LiCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 7412-67-1 / $\text{Ga}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3$: 106136-97-4 / ClSnMe_3 : 1066-45-1 / $[(\text{CO})_4\text{Co}]\text{Na}$: 14878-28-5 / $[(\text{CO})_4\text{Co}]\text{Li}$: 15616-75-8

- [1] ^[1a] H. Mitteilung: Lit. ^[7]; I. Mitteilung: Lit. ^[6]. — ^[1b] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1235–1243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1208–1216; D. C. Bradley, *New Scientist* **1988**, *14*, 38–41.
- [2] A. Piotrowska, E. Kaminska, *Thin Solid Films* **1990**, *193/194*, 511–527, und dort zitierte Literatur.
- [3] Y. K. Kim, D. A. Bough, D. K. Shuh, R. S. Williams, L. P. Sadwick, K. L. Wang, *J. Mater. Res.* **1990**, *5*, 2139–2151; A. Guivarc'h, M. Secoué B. Guenais, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *52*, 948–950; T. Sands, *ibid.* **1988**, *52*, 197–199.
- [4] Y.-J. Chen, H. D. Kaesz, Y. K. Kim, H.-J. Müller, R. S. Williams, Z. Xue, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 2760–2762; E. Yablonovitch, *Science* **1989**, *246*, 347–351.
- [5] N. H. Dryden, R. Kumar, E. Ou, M. Rashidi, S. Roy, P. N. Norton, R. J. Puddephatt, J. D. Scott, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 677–685, und dort zitierte Literatur; G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor Phase Epitaxy*, Academic Press, New York, **1989**.
- [6] R. A. Fischer, H. D. Kaesz, S. I. Kahn, H.-J. Müller, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1601–1602.
- [7] R. A. Fischer, J. Behm, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, C10–C14.
- [8] S. K. Boocock, S. G. Shore in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, Bd. 6, 947–981; N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 91–182.
- [9] D. L. Thorn, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 161–171; D. L. Thorn, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2575–2580; Lit. ^[6,7] und dort zitierte Literatur.
- [10] R. A. Fischer, J. Behm, unveröffentlichte Ergebnisse 1991, Manuskript in Vorbereitung.
- [11] D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold, London, **1967**.
- [12] L. M. Clarkson, K. McCrudden, N. C. Norman, L. Farrugia, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2533–2547.
- [13] J. N. St. Denis, W. Butler, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 1–16.
- [14] H.-J. Haupt, F. Neumann, B. Schwab, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *485*, 234–240.
- [15] H.-J. Haupt, U. Flörke, H. Preut, *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **1986**, *42*, 665–667.
- [16] R. M. Campbell, L. M. Clarkson, W. Clegg, D. C. R. Hockless, N. L. Pickett, N. C. Norman, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 55–59.
- [17] *Cambridge Structural Database*, University of Cambridge, **1991**; siehe auch Lit. ^[8].
- [18] W. R. Robinson, D. P. Schussler, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 848–854.
- [19] L. E. Sutton (Hrsg.), *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Specialist Publication No. 18, The Chemical Society, London, **1965**; J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3199–3204.
- [20] D. J. Patmore, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **1965**, *5*, 1586–1590.
- [21] J. C. Vanderhooft, R. D. Ernst, F. W. Cagle Jr., R. J. Neustadt, T. H. Cymbaluk, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1876–1880.
- [22] O. T. Beachley Jr., J. C. Pazik, *Organometallics* **1988**, *7*, 1516–1519; O. T. Beachley Jr., R. G. Simmons, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1021–1025.
- [23] Y. Zhang, *Dissertation*, Georg-August-Universität Göttingen, **1990**, und dort zitierte Literatur.
- [24] G. Lucovsky, D. E. Ibbotson in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (Hrsg.: D. W. Hess) (Characterization of Plasma-Enhanced CVD Processes), **1990**, *165*; András Szabó, *Dissertation*, Universität Tübingen, **1975**, und dort zitierte Literatur.
- [25] W. F. Egdell, J. Lyford, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1932–1933.
- [26] W. Strohmeier, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1218–1223.
- [27] D. J. Patmore, W. A. Graham, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 981–988.
- [28] H. W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2717–2721.
- [29] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55902, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [30] G. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1984**.
- [31] B. A. Frenz, *The Enraf Nonius CAD4 SDP System, Computing in Crystallography*, University Press, Delft/Holland, **1978**, 64–71.
- [32] D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, **1974**, Vol. IV, Tab. 2.2.B.
- [33] D. T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, **1974**, Vol. IV, Tab. 2.3.1.
- [34] P. Kiprof, E. Herdtweck, R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, *STRUX III, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Technische Universität München / Universität Marburg, **1989/1985**.

[278/91]