

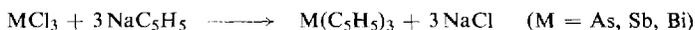
Bernward Deubzer, Mihai Elian, Ernst Otto Fischer und Heinz Peter Fritz

## Über die Metall-tri-cyclopentadienyle des Arsens, Antimons und Wismuts

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 21. Oktober 1969)

Durch Umsetzung der Metalltrichloride  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  mit  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  in Diäthyläther bzw. Pentan unter milden Temperaturbedingungen wurden gemäß



erstmalig gelbes  $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  und gelbes  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  sowie das schon bekannte orangefarbene bzw. schwarze  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  in verbesserter Ausbeute erhalten. IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen beweisen unterschiedliche Strukturen der drei Metallorganyle. Es findet sich ein Gang von  $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  mit reiner Dien-Struktur der Ringe und  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie des Molekülgerüsts zum schwarzen  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  mit  $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringern und  $\text{D}_{3h}$ -Symmetrie. Bei  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  und dem orangefarbenen  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  dürfte ein rascher Wechsel zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -gebundenen Ringern vorliegen.

### On the Metal Tri-cyclopentadienyls of Arsenic, Antimony and Bismuth

By reacting the metal trichlorides  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ , and  $\text{BiCl}_3$  with  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  in diethylether or pentane under mild temperature conditions according to the equation



yellow  $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  and yellow  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  were obtained for the first time as well as the known orange and the black  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  in improved yield. I. r. and  $^1\text{H-n. m. r.}$  studies establish different structures for the three metal organyls. There is a trend from a pure diene structure of the rings and  $\text{C}_{3v}$  symmetry of the molecular skeleton in the case of  $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  to  $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5$  rings, and  $\text{D}_{3h}$  symmetry of the skeleton in the case of black  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ . A rapid interconversion of  $\sigma$ - and  $\pi$ -bonded rings should occur in the cases of  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  and orange  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ .

Die vor einiger Zeit gelungene Isolierung von  $\text{Pt}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4^{1)}$  in heterogener Phase aus  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  bei Raumtemperatur in Hexan gab uns Anlaß, die Synthese von  $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  (bisher unbekannt) zu versuchen und zugleich das Verhalten des bisher nur sehr unvollständig charakterisierten  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  zu überprüfen. Es war früher in Tetrahydrofuran aus  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  als wenig beständiges Zwischenprodukt beobachtet worden<sup>2)</sup>. Reizvoll erschien bei beiden homologen Verbindungen vor allem die Frage nach der Molekülgestalt, weshalb auch  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ <sup>2)</sup> nochmals dargestellt und in die Untersuchungen einbezogen wurde.

<sup>1)</sup> E. O. Fischer und H. Schuster-Woldan, Chem. Ber. 100, 705 (1967).

<sup>2)</sup> E. O. Fischer und S. Schreiner, Chem. Ber. 93, 1417 (1960).

### Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von  $\text{SbCl}_3$  mit großem Überschuß an  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  in Diäthyläther bei Raumtemperatur führte zum Erfolg, während früher in Tetrahydrofuran, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, sofort Verfärbung nach Rotviolett eingetreten war. Aus der gelb bleibenden Ätherlösung wurde das nach



entstandene  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  in vorzüglicher Ausbeute ohne Schwierigkeiten isoliert.

Die in Benzol monomere, im Hochvak. bei  $\sim 60^\circ$  ohne Zersetzung sublimierbare, hellgelbe Verbindung, die sich auch in Hexan, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Tetrahydrofuran vorzüglich löst, ist — in Übereinstimmung mit früheren Befunden — in letzterem nur wenig beständig. Man beobachtet nach einiger Zeit das Ausfallen eines schwarzen Niederschlags, jedoch ohne Bildung von  $\text{Sb}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ , das an der rotviolettten Lösungsfarbe sicher kenntlich gewesen wäre. Dipolmessungen ergaben in Benzol ein Moment von 0.62 Debye bei Vernachlässigung der Atompolarisation. Stellt man letztere zu 10% der Elektronenpolarisation in Rechnung, so muß ein dipolloses Molekül vorliegen.

Im Massenspektrum tritt bemerkenswerterweise das Molekül-Ion  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3^+$  ( $m/e = 316, 318$ ) nur außerordentlich intensitätsschwach auf, während die Ionen  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$  und  $\text{SbC}_5\text{H}_5^+$  gut zu beobachten sind<sup>3)</sup>.

Das für Antimon angewandte präparative Verfahren konnte ohne Schwierigkeiten auch für eine verbesserte Darstellung von  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  genutzt werden.

Nach



ist das orangefarbene, feste  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  in Äther bei Raumtemperatur damit nunmehr in 80proz. Ausbeute zugänglich. Sein Modifikationswechsel zur schwarzen, bei Raumtemperatur beständigeren Form ließ sich als echt reversibel charakterisieren. Die bei  $\sim 15^\circ$  aus der orangefarbenen rasch entstehende schwarze Modifikation läßt sich in Hexanlösung bei Tiefkühlung auf  $-70^\circ$  wieder direkt in die in feinen Nadeln ausfallende orangefarbene umwandeln, während die schwarzen Kristalle hierzu längere Zeit auf  $-78^\circ$  gehalten werden müssen. Eine Sublimation gelingt bei beiden Modifikationen nicht, so daß massenspektrometrische Untersuchungen ausgeschlossen blieben.

Bei der Isolierung von  $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  traten anfänglich beträchtliche Schwierigkeiten auf. In der modifizierten Umsetzung in Pentan bei tiefer Temperatur nach



wurde jedoch ein Weg gefunden, der die Isolierung des Metallorganyls als gelbes, analysenreines Öl gestattete. Es kristallisiert nur bei lang anhaltender Kühlung und verflüssigt sich sofort wieder bei Raumtemperatur. Die in Hexan, Pentan, Äther und Tetrachlorkohlenstoff sehr gut lösliche Verbindung ist jedoch, verglichen mit  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ , in Lösung wesentlich luftempfindlicher und zeigt auch sonst charakteristische Änderungen gegenüber diesem. So wandelt es sich bereits bei Raumtem-

<sup>3)</sup> J. Müller, Chem. Ber. **102**, 152 (1969).

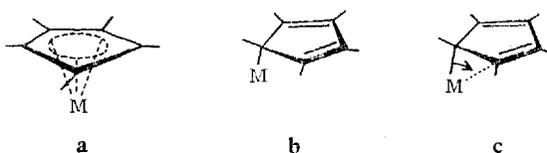
peratur allmählich in ein unlösliches Polymeres um. Die Flüchtigkeit eines frisch dargestellten Produkts war jedoch ausreichend, um im Massenspektrum das Molekül-Ion  $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3^+$  ( $m/e = 270$ ) neben  $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$  und  $\text{AsC}_5\text{H}_5^+$  nachweisen zu können<sup>3)</sup>.

### Spektroskopische Untersuchungen

Die Struktur der Ringliganden in allen drei Tricyclopentadienylen wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren geklärt. Wegen des zunehmenden metallischen Charakters in der Reihe  $\text{As} < \text{Sb} < \text{Bi}$  parallel mit der leichteren Verfügbarkeit von d-Bahnfunktionen war bei den  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ -Modifikationen bevorzugt eine sogenannte nichtklassische Cyclopentadienyl-Struktur mit rotationssymmetrischer, über die  $\pi$ -Elektronen laufender Bi-Ring- $\sigma$ -Bindung, bei  $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  dagegen am ehesten eine klassische Dien-yl-Struktur des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Restes zu erwarten.

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

Zur Entscheidung der Frage, ob eine ferrocenartige Cyclopentadienyl-Struktur (a), eine Dien-Struktur (b) oder eine Dien-Struktur mit rascher Umlagerung der Metall-C-Bindung (c) vorliegt, wurden Protonenresonanz-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.



Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten bei verschiedenen Temperaturen

$\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ (in Toluol)		$\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ (in Äther)		$\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ (schwarz) (in Toluol)		$\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ (orange)** (in Toluol)	
Temp.	$\tau$	Temp.	$\tau^*$	Temp.	$\tau$	Temp.	$\tau$
35°	3.80	35°	4.08	35°	4.49	35°	4.48
0°	3.62; 6.45	0°	4.08	0°	4.49	0°	4.49
-30°	3.63; 6.50 (4 : 1)	-20°	4.13	-40°	4.49	-30°	4.49
-70°	3.63; 6.55 (4 : 1)	-45°	4.14	-70°	4.49	-60°	4.49
		-66°	3.97 (br)				

\* $\tau$ -Werte berechnet unter der Annahme, daß für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Äthers  $\tau = 6.74$ .

\*\* $\text{Orangefarbene Modifikation unterhalb des Umwandelungspunktes, bei 0° gelöst.$

Aus den Daten der Tab. 1 folgt, daß im untersuchten Temperaturbereich bis ca.  $-70^\circ$  bei beiden  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ -Modifikationen in Toluollösung magnetisch äquivalente Protonen nach a oder bei hoher Umklapptrate nach c vorliegen, bei  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  wegen der Linienverbreiterung bei  $-66^\circ$  möglicherweise ein „Einfrieren“ eines Gleichgewichts nach c beginnt und bei  $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  (bereits bei  $0^\circ$  erkennbar) aus dem einen Signal bei  $\tau = 3.8$  bei  $-30^\circ$  zwei neue Protonensignale im Intensitätsverhältnis 4 : 1 entstehen, wie man nach b erwarten darf.

Während bei  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  und beiden  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ -Modifikationen die  $\tau$ -Werte des einen Protonensignals in dem für Metall-cyclopentadienyle üblichen Bereich (an der unteren Grenze) auftreten, entsprechen die zwei für  $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  beobachteten Signale

bei  $\tau = 3.62$  (4) (Signalschwerpunkt) und 6.50 (1) gut den erstmals für  $C_5H_5Si(CH_3)_3$  gefundenen Werten von  $\tau = 3.52$  (4) und 6.76 (1)<sup>4</sup>. Aus der recht tief liegenden Koaleszenztemperatur von  $\sim 35^\circ$  läßt sich auf eine rasch und mit kleiner Energiebarriere erfolgende magnetische Ausmittelung der Protonen schließen.

## 2. Infrarotspektren

Eine weitergehende strukturelle Aussage lieferten die IR-Spektren der drei Metallorganyle, da mit ihrer Hilfe viel „kurzlebiger“ Isomere oder Konformationen erkennbar sind. Schon früher wurden Frequenzbereiche angegeben, in denen charakteristische Banden für pentagonal-symmetrische Cyclopentadienyl-Ringe („ $\pi$ “) bzw. klassische Cyclopentadien-yl-Liganden („ $\sigma$ “) auftreten<sup>5</sup>. Grundsätzlich wird man

Tab. 2. IR-Spektren in Nujol bzw. Reinsubstanz

As(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (fl) Raumtemp.	Sb(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (Nujol) Raumtemp.	Bi(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (orange) (Nujol) (-10°)	Bi(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (schwarz) (Nujol) Raumtemp.
3123			
3095	3095 m	3082 w-m	
3075			
2963			
2925	2920 w		
	1635 m	1635 w	1618 w
	1558 w		1492 w
	1475 s	1455 m	1427 m
		1432 w-m	1403 m
			1412 m
	1375 s	1381 w-m	
	1343 w		1338 m
	1290 m	1293 w	
		1245 w	1260 w
		1230 w	1235 w
	1218 m	1223 w	
		1180 sw	
	1113 m	1116 sw	1105 w
	1090 ms	1092 m	1088 m
		1089 m	1072 m
	1045 sh	1030 w-m	1045 w-m
		1022 sh	1038 w
	1020 sh	1020 m	1030 m
	1007 s		
	995 sh	994 w-m	999 w-m
		965 ms	975 ms
	936 ss	924 s	966 m
	910 s	915 s	914 w
		904 ms	905 w
	760 ss	760 sh	
		752 ss	750 sh
		745 sh	744 sh
		729 m	734 s
	715 w-m	725 m	726 s
	680 m		663 ms
			785 ss
			738 ss

<sup>4</sup>) H. P. Fritz und C. G. Kreiter, J. organomet. Chem. 4, 313 (1965).

<sup>5</sup>) H. P. Fritz, Advances organomet. Chem. 1, 240 (1964).

zweckmäßigerweise diese Betrachtung der Ligandenspektren (im normalen IR-Bereich) von der Diskussion der Gerüstschwingungen des  $M(\text{Ring})_3$ -Systems im FIR trennen. Nimmt man vereinfachend die Liganden als Massenpunkte an, so kann entweder planare  $D_{3h}$ - oder trigonal-pyramidale  $C_{3v}$ -Symmetrie des Gerüsts vorliegen, für die dann 4 bzw. 8 Normalschwingungen im FIR aktiv sind.

Tab. 2 zeigt die Frequenzen der IR-Absorptionen der Substanzen in Reinsubstanz bzw. Nujol-Aufschlammungen im Bereich der Liganden-Schwingungen. Völlig klar unterscheidet sich das bandenarme IR-Spektrum des schwarzen  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  von den übrigen. Für diese Substanz liegen zweifelsfrei nur „ $\pi$ “- $C_{5v}$ - $C_5H_5$ -Liganden vor, während beim orangefarbenen  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  und bei  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  und  $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  charakteristische Banden von  $\pi$ - und  $\sigma$ - $C_5H_5$ -Liganden nebeneinander auftreten. Demnach ist für diese 3 Komplexe das gleichzeitige Vorhandensein von pentagonal-symmetrischen ( $\pi$ ) wie auch von Dien-Liganden ( $\sigma$ ) bei Raumtemperatur bzw.  $-10^\circ$  anzunehmen.

In den FIR-Spektren der Tab. 3 erkennt man für  $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  bei  $-147^\circ$  sicher mehr als 4 Normalschwingungen, d. h. es liegt die trigonal-pyramidale  $C_{3v}$ -Symmetrie des  $M(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ -Gerüsts vor. Beim schwarzen  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  mit nur 2 erkennbaren Normalschwingungen dürfte  $D_{3h}$ -Symmetrie vorliegen, während für das orangefarbene  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  und  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  ähnlich dem  $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  bei Raumtemperatur ein „Zwischenstadium“ naheliegt, d. h., daß wohl ein rascher Übergang zwischen  $\pi$ - und  $\sigma$ -gebundenen  $C_5H_5$ -Liganden mit damit verbundenem Wechsel von  $C_{3v}$  über  $D_{3h}$  nach wiederum  $C_{3v}$  stattfindet.

Tab. 3. FIR-Spektren in Nujol-Aufschlammungen \*)

$\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ 0°	$\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ -147°	$\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ Raumtemp.	$\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ (orange) -10°	$\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ (schwarz) Raumtemp.	ungefähre Zuordnung
	580 m				Ring-Kipp
	494 s				
	470 s				
	430 w				
359 ss	359 ss				ω
341 sh	338 s				
		330 s			
		307 s			ω
		302 sh			
			300 sh		
			286 } ss		ω
			277 }		
258 w, br	260 w, br			238 ss, br	
208 m	214 m, br	212 w-m	188 m	182 m, br	
		154 w-m			

\*) Oberhalb ca. 550/cm waren Bandenzuordnungen wegen der Eigenabsorption der Polyäthylenfenster z. T. unsicher.

Der *Alexander von Humboldt-Stiftung* danken wir für die Gewährung eines Stipendiums für M. E., der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Bereitstellung des Beckman-Gitterspektrophotometers und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen und Aufarbeitungen wurden unter  $N_2$  ausgeführt.  $NaC_5H_5$  wurde aus Na und  $C_5H_6$  in flüssigem  $NH_3$  dargestellt.

1. *Antimon-tri-cyclopentadienyl*: Man läßt in einem 250-ccm-Zweihalskolben, ausgerüstet mit magnetischem Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Hg-Überdruckventil, in eine frisch bereitete Suspension von 5.8 g (65.9 mMol)  $NaC_5H_5$  in 100 ccm Äther innerhalb von 30 Min. unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 3.8 g (16.6 mMol) frisch gereinigtem  $SbCl_3$  in 20 ccm Äther langsam eintropfen. Das Reaktionsgemisch wird schnell gelb. Ist alles  $SbCl_3$  zugegeben, rührt man noch 2 Stdn. unter Eiskühlung weiter. Die Lösung zeigt zu diesem Zeitpunkt nach Beilstein-Probe keinen Cl-Gehalt mehr. Anschließend filtriert man das Reaktionsgemisch durch eine G3-Fritte und zieht das Lösungsmittel zuerst mit der Wasserstrahlpumpe, dann i. Hochvak. bei  $0^\circ$  ab. Das verbleibende kristalline  $Sb(C_5H_5)_3$  läßt sich bei  $80-90^\circ$  i. Hochvak. gut sublimieren oder auch aus Äther umkristallisieren. Schmp.  $56^\circ$  (unter  $N_2$ ). Ausb. 4.7 g (89%, bez. auf  $SbCl_3$ ).

$C_{15}H_{15}Sb$  (316.7) Ber. C 56.82 H 4.78 Sb 38.40 Gef. C 56.43 H 4.86 Sb 38.85

Mol.-Gew. 328 (kryoskop. in Benzol), 316–318 (massenspektrometr.)

2. *Arsen-tri-cyclopentadienyl*: In einer Apparatur wie unter 1. werden zu einer Suspension von 4.9 g (55.6 mMol)  $NaC_5H_5$  in 75 ccm Pentan 1.05 ccm (2.26 g; 12.4 mMol) frisch unter  $N_2$  dest.  $AsCl_3$ , gelöst in 15 ccm Pentan, unter Eiskühlung und Rühren in 15 Min. langsam zutropft. Die bei  $0^\circ$  weiter gerührte Lösung färbt sich gelb und ist nach 2 Stdn. wieder Cl-frei. Nach Filtrieren über eine G3-Fritte zieht man das Solvens ab und trockenet das verbleibende hellgelbe Öl 6 Stdn. i. Hochvak. bei  $0^\circ$ . Durch langdauerndes Kühthalten auf Temp.  $\approx 0^\circ$  erhält man daraus hellgelbe, weiche Kristalle von  $As(C_5H_5)_3$ , welche bei Raumtemp. bereits wieder flüssig werden. Umkristallisation gelingt in geringer Ausb. aus Äther. Ausb. 2.4 g (71%, bez. auf  $AsCl_3$ ).

$C_{15}H_{15}As$  (270.2) Ber. C 66.68 H 5.60 As 27.72 Gef. C 66.37 H 5.76 As 28.20

Mol.-Gew. 270 (massenspektrometr.)

3. *Wismut-tri-cyclopentadienyl*: In einer Apparatur und nach dem Verfahren wie unter 1. lassen sich aus vorgelegten 4.35 g (49.4 mMol)  $NaC_5H_5$  in 50 ccm Äther und zugegebenen 3.8 g (12.0 mMol) frisch sublimiertem  $BiCl_3$  in 50 ccm Äther auch 3.8 g (9.5 mMol)  $Bi(C_5H_5)_3$  (80%, bez. auf  $BiCl_3$ ) gewinnen. Zers.-Temp.  $\sim 50^\circ$  (i. Hochvak.).

Die bei Sublimationsversuchen sich ausnahmslos unter Abscheidung eines Bi-Spiegels zersetzende Verbindung läßt sich gut aus Hexan oder Äther umkristallisieren. Die bei Raumtemp. dann zunächst nadelig anfallende orangefarbene Modifikation wandelt sich rasch in die feste schwarze um. Aus rasch bereiteten Hexanlösungen der letzteren können bei schneller Kühlung auf  $-70^\circ$  wieder feine Nadeln der orangefarbenen Modifikation erhalten werden. In festem Zustand erfolgt die Umwandlung der schwarzen in die orangefarbene Modifikation viel langsamer als umgekehrt. Sie gelingt bei etwa 30stdg. Kühlung auf  $-78^\circ$ .

$C_{15}H_{15}Bi$  (404.3) Ber. C 44.56 H 3.74 Gef. C 43.82 H 3.72

4. *Aufnahme der Spektren*: Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 mit Tieftemperatureinrichtung in den angegebenen Lösungsmitteln unter peinlichstem Luftausschluß aufgenommen.

Die IR- und FIR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer Mod. 21 (mit NaCl-Prisma) und vor allem mit dem Beckman IR-11/12 gemessen. Bei letzterem stand eine kommerzielle Tieftemperaturküvette zur Verfügung. Die Geräte wurden auf übliche Weise geeicht, die Substanzen wiederum unter Luftausschluß gehandhabt. [402/69]