

Chemie polyfunktioneller Moleküle, 88¹⁾

(Chlormethyl)tris[(diiodarsino)methyl]methan und seine Verwendung zur Synthese offenkettiger, bi- und tricyclischer Organo-Arsen-Verbindungen

Jochen Ellermann* und Ludwig Brehm

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 14. März 1985

Tetrakis(chlormethyl)methan, $C(CH_2Cl)_4$, reagiert mit $NaAs(C_6H_5)_2$ (Molverhältnis 1:4) in flüssigem Ammoniak lediglich zum tertiären Arsan $ClCH_2C[CH_2As(C_6H_5)_2]_3$ (**1**). Dieses setzt sich mit gasförmigem Iodwasserstoff in Dichlormethan unter selektiver Abspaltung der Phenylgruppen als Benzol zu (Chlormethyl)tris[(diiodarsino)methyl]methan, $ClCH_2C(CH_2AsI_2)_3$ (**2**), um. Dessen Solvolyse mit H_2E ($E = O, S$) ergibt die chlormethylsubstituierten Heteroadamantane $ClCH_2C(CH_2AsE)_3$ ($E = O, S$; **3a, b**). Die Reduktion von **2** mit Natrium in THF führt unter milden Reaktionsbedingungen zum Bicyclus $ClCH_2C(CH_2As)_3I_2$ (**4**), in siedendem THF dagegen zum chlormethylsubstituierten Nortricyclan-Derivat $ClCH_2C(CH_2As)_3$ (**5**). Mit Wasserstoffperoxid reagieren **2** und **3a** unter oxidativer Hydrolyse zur Arsonsäure $ClCH_2C[CH_2AsO(OH)_2]_3$ (**6**). Im Gegensatz zur Reduktion in THF wird **2** in flüssigem Ammoniak durch Natrium auch an der $ClCH_2$ -Gruppe zu $CH_3C(CH_2As)_3$ (**7**) reduziert. Nach Absublimation des Hauptprodukts **7** erhält man nach Hydrolyse des Rückstands ein Gemisch aus **3a** und dem homologen Heteroadamantan $CH_3C(CH_2AsO)_3$ (**10**).

Chemistry of Polyfunctional Molecules, 88¹⁾

(Chloromethyl)tris[(diiodoarsino)methyl]methane and its Application for the Synthesis of Linear, Bicyclic, and Tricyclic Organo Arsenic Compounds

Tetrakis(chloromethyl)methane, $C(CH_2Cl)_4$, reacts with $NaAs(C_6H_5)_2$ (molar ratio 1:4) in liquid ammonia to give only the tertiary arsane $ClCH_2C[CH_2As(C_6H_5)_2]_3$ (**1**). Treatment of **1** with gaseous HI in dry CH_2Cl_2 results in the formation of the iodoarsane $ClCH_2C(CH_2AsI_2)_3$ (**2**) by selective cleavage of the phenyl as benzene. The hetero-adamantanes $ClCH_2C(CH_2AsE)_3$ ($E = O, S$; **3a, b**) are obtained on solvolysis of **2** with H_2E ($E = O, S$). The reduction of **2** by sodium in THF under mild conditions yields the bicyclic compound $ClCH_2C(CH_2As)_3I_2$ (**4**), whereas the reduction in boiling THF forms the chloromethyl substituted nortricyclane derivative $ClCH_2C(CH_2As)_3$ (**5**). The oxidative hydrolysis of **2** as well as of **3a** with H_2O_2 gives the arsonic acid $ClCH_2C[CH_2AsO(OH)_2]_3$ (**6**). In contrast to the reduction of **2** with sodium in THF it is reduced in liquid ammonia also at the $ClCH_2$ group to give $CH_3C(CH_2As)_3$ (**7**), which is sublimed from the reaction mixture; the residue, after hydrolysing, contains **3a** and the homologous $CH_3C(CH_2AsO)_3$ (**10**).

Das unterschiedliche Verhalten polyhalogenerter Alkane gegenüber Alkali-metall-diphenylarsenid wurde intensiv von Tzschach et al.²⁾, Sacconi et al.³⁾, sowie

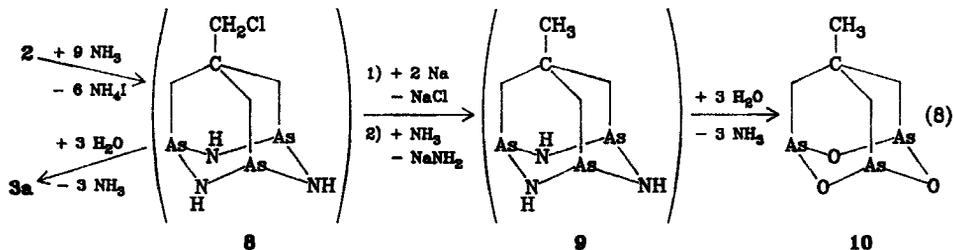
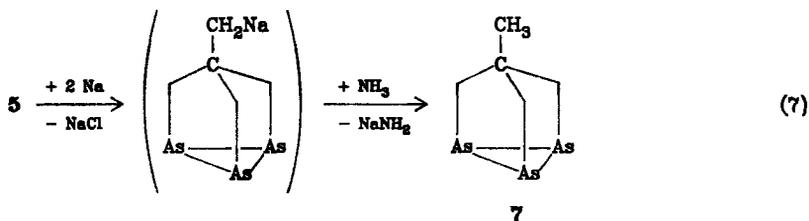
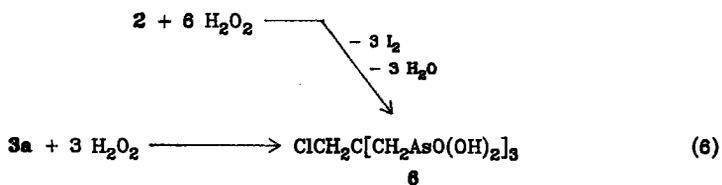
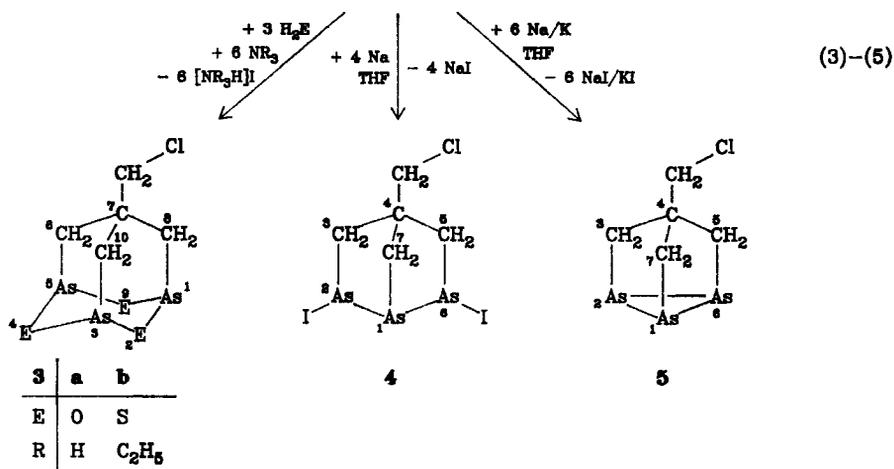
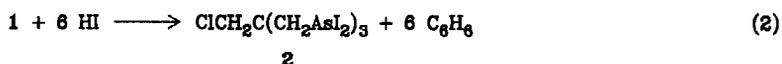
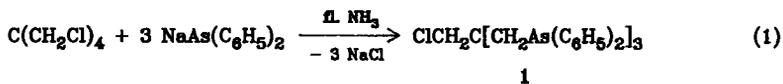
Ellermann et al.⁴⁾ untersucht. Lange Zeit interessierte dabei lediglich die Darstellung neuer, mehrzähliger Organo-Arsen-Liganden⁵⁾. Durch die selektive Spaltung von Arsen-Phenyl-Bindungen mittels wasserfreiem Iodwasserstoff wurden neue, polyfunktionelle Organoiodarsane^{6,7)} leicht zugänglich. Sie erwiesen sich als geeignete Ausgangsmaterialien für die Synthese von Käfigverbindungen mit Arsen-Arsen-^{8,9)} und Arsen-Element-Bindungen⁹⁻¹⁵⁾. Im folgenden wird über die Synthese von (Chlormethyl)tris[(diiodarsino)methyl]methan (**2**) und seine Verwendung zur Darstellung von offenkettigen, bi- und tricyclischen Organo-Arsen-Verbindungen berichtet.

Präparative Ergebnisse

Tetrakis(brommethyl)methan, $C(CH_2Br)_4$, reagiert mit Natrium-diphenylarsenid in flüssigem Ammoniak zu Tetrakis[(diphenylarsino)methyl]methan, $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ ⁴⁾. Die analoge Umsetzung von $C(CH_2Cl)_4$ ¹⁶⁾ mit $NaAs(C_6H_5)_2$ ergibt, auch bei Anwendung eines Molverhältnisses von 1:4, überraschenderweise nur das tertiäre Arsan $ClCH_2C[CH_2As(C_6H_5)_2]_3$ (**1**) [Gl. (1)]. Im Gemisch mit $(ClCH_2)_2C[CH_2As(C_6H_5)_2]_2$ wurde **1** bereits früher⁶⁾ auf anderem Weg erhalten. Setzt man **1** mit trockenem Iodwasserstoff in Dichlormethan um, so erhält man (Chlormethyl)tris[(diiodarsino)methyl]methan (**2**). Dieses bildet mit H_2E ($E = O, S$) in Gegenwart der Hilfsbasen Ammoniak oder Triethylamin die chlormethylsubstituierten Heteroadamantane **3a, b**. Reduziert man **2** mit überschüssigem Natrium bei etwa 40°C in THF, so erhält man die bicyclische Diiodverbindung **4**. In siedendem THF (bei etwa 70°C), oder besser mit einer Na/K-Legierung als Reduktionsmittel erhält man aus **2** das As_3 -Nortricyclan **5**. Durch oxidative Hydrolyse mit 30proz. Wasserstoffperoxid lassen sich **2** und **3a** in die Arsensäure **6** überführen. In allen bisher behandelten Fällen bleibt die Chlormethylgruppe am quartären C-Atom chemisch unverändert.

Reduziert man dagegen **2** mit Natrium in flüssigem Ammoniak, so ist das nicht mehr der Fall. Neben Natriumchlorid und -iodid erhält man als Hauptprodukt überraschenderweise das zu **5** homologe, methylsubstituierte Nortricyclanderivat **7** in mehr als 50proz. Ausbeute. Es läßt sich aus dem Reaktionsrückstand durch Sublimation leicht abtrennen. Nach anschließendem Herauslösen der Alkalimetallhalogenide mit Wasser bleibt ein Substanzgemisch zurück, das aufgrund von ¹H-NMR-Messungen zu 80% aus dem chlormethylsubstituierten Arsa-oxaadamantan **3a** und zu 20% aus dem methylsubstituierten Homologen **10**^{10,17)} besteht. Die beobachteten Reaktionsprodukte legen folgenden Reaktionsverlauf nahe. In Analogie zu Gl. (5) wird auch in flüssigem Ammoniak **2** durch Natrium primär und vorwiegend zu **5** reduziert.

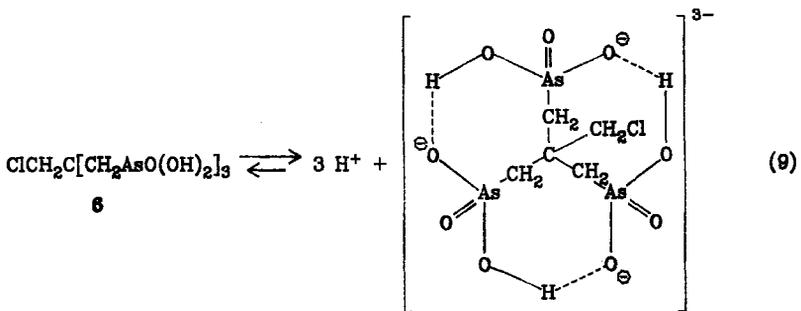
Allerdings dürfte dieser Reduktion gemäß Gl. (7) ein Chlor/Natrium-Austausch mit anschließender Ammonolyse zu **7** folgen. Gleichzeitig setzt sich der restliche Anteil von **2** mit flüssigem Ammoniak zu dem nicht isolierten Arsa-azaadamantan **8** um^{10,14)}, das dann zu etwa 20% ebenfalls einem Chlor/Natrium-Austausch mit anschließender Ammonolyse zu **9** unterliegt, während etwa 80% **8** unverändert zurückbleiben. Von Arsa-azaadamantanen ist nun bekannt, daß sie sehr leicht Hydrolyse erleiden^{10,18)} und hierbei die entsprechenden Arsa-oxaadamantane bil-



den. Dementsprechend erfahren bei der Aufarbeitung des Sublimationsrückstandes mit Wasser die Arsa-aza-adamantane **8** und **9** Hydrolyse zu **3a** und **10**. Letztere können wegen ähnlicher chemischer Eigenschaften nicht getrennt und daher nur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert werden. Das in den Reaktionen (7) und (8) auftretende Natriumamid wird nicht beobachtet, da es durch das ebenfalls nach Gl. (8) entstehende Ammoniumiodid zu Natriumiodid und Ammoniak neutralisiert wird. Außerdem kann sich das restliche Ammoniumiodid mit dem in der Reaktionslösung vorhandenem überschüssigem Natrium zu Natriumiodid, Ammoniak und Wasserstoff umsetzen. Letzterer entzieht sich wegen seiner geringen Menge neben viel flüssigem Ammoniak der Beobachtung.

Leitfähigkeitsmessungen, Massen-, $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Raman-Spektren

Die iodhaltigen Organoarsenverbindungen **2** und **4** zeigen in THF geringe *Leitfähigkeiten*, jedoch entsprechen sie bei weitem nicht denen von 1:1-Elektrolyten. Dagegen erweist sich die Arsonsäure **6** in wäßriger Lösung eindeutig als 1:3-Elektrolyt. In Übereinstimmung damit ergibt die potentiometrische Titration mit 0.1 N NaOH einen mittleren $\text{p}K_a$ -Wert von 3.6, der der Neutralisation von 3 Protonen entspricht. Beide Ergebnisse deuten darauf hin, daß **6** in wäßriger Lösung ein tricyclisches, intramolekular wasserstoffverbrücktes Anion bildet [Gl. (9)].



Die elektronenstoßinduzierten *Massenspektren* von **1**, **3a**, **b**–**5** zeigen jeweils die Molekül-Ionen. Bei **2** beobachtet man im FD-Spektrum als Peak mit der höchsten Masse lediglich das ($\text{M}^+ - \text{I}$)-Ion. Die Arsonsäure **6**, die im Festzustand intermolekular über Wasserstoffbrücken-Bindungen assoziiert ist (vgl. Schwingungsspektren und Abb. 1) liefert daher im EI-Spektrum als massenhöchstes Ion den Molekülpeak von As_4O_6 .

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1**, **3a**, **b**–**6** zeigen für die CH_2 -Gruppen nur Singulets. Daraus folgt, daß in diesen Verbindungen die ClCH_2 -Gruppen in Lösung eine schnelle Rotation ausführen. Bei **2** ist diese Rotation wegen der sperrigen Iodatome offensichtlich behindert. Es zeigt zwar auch Singulets, aber wegen der C_3 -Symmetrie beobachtet man drei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2:1 (s. exp. Teil).

Bei den IR- und Raman-Spektren von **1** sind die meisten Phenylschwingungen^{19,20} substituentenunabhängig und daher lagekonstant; sie wurden weggelassen. Die

Tab. 1. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) von $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{AsE})_3$ (3a, b)^{a)}

Zuordnung	3a (E = O)		3b (E = S)	
	IR	Raman	IR	Raman
$\nu(\text{CH}_2)$	2930 s-m	2979 s-m 2932 m 2898 s-m	2930 ss 2880 ss 2860 ss	2997 ss 2941 s 2916 ss
	2880 s-m	2886 s-m 2860 s 2830 s 2770 ss		2882 s 2875 ss
$\delta(\text{CH}_2)$	1428 m 1417 s-m 1388 m 1375 Sch]	1428 Sch] 1422 s 1396 s-m	1418 s-m 1403 s 1380 s 1373 s-m	1437 ss 1382 ss
	$\gamma(\text{CH}_2)$	1296 s 1285 s-m 1254 s-m] 1243 Sch]	1305 s 1298 s-m 1262 s-m 1246 ss	1311 ss 1266 ss
$\tau(\text{CH}_2)$	1199 m 1195 m 1185 s-m 1148 s-m	1197 s 1188 s 1152 s	1210 s-m 1195 s 1160 s 1128 s	1212 ss 1180 ss
	$\nu(\text{CC})$	1105 s-m, Sch] 1090 m 1045 m-st 993 m-st	1095 ss 1050 s 996 s-m 890 s	1058 m 1005 ss 980 s 988 ss
$\rho(\text{CH}_2)$	821 m 810 m-st 794 st 778 sst	815 ss 810 ss 796 s 778 ss	810 s-m 805 m-st 800 m-st 748 st	806 s 746 s
	$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$	750 Sch] 738 sst, br] 682 m	742 st 730 m 685 sst	
$\nu(\text{CCl})$ und $\nu(\text{AsC})$	unter $\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ 622 s-m 603 m-st] 590 Sch] 575 Sch]	unter $\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$ 625 ss 606 s	665 s 600 s-m	671 s 606 s
$\nu(\text{As}_3\text{O}_3)$	520 st 487 st 462 m-st	521 st 493 s-m 465 st		
$\delta(\text{CC}_4)$	395 s	445 s 398 m	448 s-m	454 s 400 s-m
$\nu(\text{As}_3\text{S}_3)$			390 st 382 sst 375 st, Sch]	386 s-m 346 sst
$\delta(\text{CC}_4)$	379 m 369 m	369 m-st	340 s 330 s-m	336 s 316 ss

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit. — ^{a)} IR: Substanz in KBr; Raman: reine Festsubstanz.

Tab. 2. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) von $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{I}_2$ (**4**) und $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (**5**)^{a)}

Zuordnung	4		5	
	IR	Raman	IR	Raman
$\nu(\text{CH}_2)$		2983 ss	2970 s	2977 ss
		2962 ss		2944 s
		2939 ss	2930 s-m	2934 s
		2917 ss		
		2906 ss	2900 s-m	2907 s-m
			2860 ss	2864 ss
$\delta(\text{CH}_2)$	1433 s-m	1432 ss	1432 s-m]	1437 Sch]
	1415 s	1415 ss	1420 Sch]	1428 s]
	1395 s-m	1396 ss	1392 m	1402 s
	1390 s-m			
$\gamma(\text{CH}_2)$	1287 m	1285 ss	1286 st	1282 s
			1262 s-m	1237 Sch]
	1236 ss	1240 ss	1225 s-m	1224 s
	1220 ss	1213 ss	1210 ss	1212 s-m
$\tau(\text{CH}_2)$			1160 s-m	1157 ss
	1145 s	1150 ss	1140 m-st	1139 ss
			1130 m-st	1127 ss
$\nu(\text{CC})$	1030 s	1034 ss	1045 m	1046 s
	1015 s-m	1018 ss	1020 s-m	1020 ss
			989 s	993 s
				875 ss
$\rho(\text{CH}_2)$	820 s-m		832 m	825 ss
			822 s-m	
und $\nu(\text{CCl})$ und $\nu(\text{AsC})$	798 s-m	803 ss	782 s-m	783 s
	763 s-m	765 ss	755 s-m	
	740 m-st	739 s	728 st	725 s-m
	680 s	678 s	675 s-m	676 s-m
	605 s	608 s	622 s-m	620 ss
			604 s-m	602 ss]
$\delta(\text{CC}_4)$	465 ss	462 s	595 s-m	595 Sch]
				482 m
		414 s		448 ss
		390 ss		416 Sch]
$\nu(\text{As}_3) A'$ $\delta(\text{CCAs})$ und $\nu(\text{AsAs})?$		262 s-m		406 s-m]
		259 s-m		307 sst
		234 s		274 s-m
				265 s
$\nu(\text{As}_3) A' + A'$				254 s
				240 m
$\nu(\text{AsI})$		206 sst		215 st
		184 m		

^{a)} Abkürzungen und Anmerkungen s. Tab. 1.

sonstigen charakteristischen IR- und Raman-Banden von **1**, sowie der offenkettigen Verbindungen **2** und **6** werden im exp. Teil mitgeteilt. Bei **2**, und auch **4**, ist

die optische Verdünnung durch die schweren Massen der AsI_2 - bzw. AsI -Gruppen so groß, daß die IR- und Raman-Banden der aliphatischen Gerüste nur mit sehr geringer Intensität beobachtet werden oder völlig fehlen. Die AsI -Valenzschwingungsbanden werden dagegen in den Raman-Spektren mit großer Intensität gefunden. Das Auftreten von 6 bzw. 2 $\nu(\text{AsI})$ -Linien bestätigt für beide Verbindungen die zu erwartende C_s -Symmetrie. Diese Molekülsymmetrie kann für die tricyclischen Käfigverbindungen **3a, b** (Tab. 1) und **5** (Tab. 2) ebenfalls gut, allerdings aus den aliphatischen Gerüstschwingungen, abgeleitet werden. In Übereinstimmung mit den Erwartungen beobachtet man jeweils in den IR- und Raman-Spektren nahezu alle 8 $\nu(\text{CH}_2)$ -, 4 $\delta(\text{CH}_2)$ -, 4 $\gamma(\text{CH}_2)$ -, 4 $\tau(\text{CH}_2)$ -, 4 $\nu(\text{CC})$ -, 4 $\rho(\text{CH}_2)$ - und 3 $\nu(\text{AsC})$ -Schwingungsbanden.

Schwierigkeiten bereiten bei allen Verbindungen jedoch die Zuordnungen der CCl -Valenzschwingungsbanden. Sie sind, wie ein Vergleich zwischen $\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_4$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_4$ zeigt, zwischen 750 und 650 cm^{-1} zu erwarten, sind aber weder in den IR- noch in den Raman-Spektren besonders intensiv. Daher können sie von den angrenzenden $\rho(\text{CH}_2)$ - und $\nu(\text{AsC})$ -Absorptionen nicht unterschieden werden. Für diese Schwingungen erfolgt somit in den Überlappungsbereichen nur eine versuchsweise Zuordnung. Für **3a** wird die C_s -Symmetrie zusätzlich durch das Auftreten der 6 intensiven (As_3O_3) -Valenzschwingungsbanden gestützt. Bei **3b** konnten die entsprechenden $\nu(\text{As}_3\text{S}_3)$ -Banden nicht alle gefunden werden. Während **5**, in Übereinstimmung mit der C_s -Symmetrie, im Raman-Spektrum drei sehr intensive As_3 -Ringschwingungen zeigt, finden sich im Raman-Spektrum von **4** keine Banden, die zweifelsfrei AsAs -Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Ein derartiger Sachverhalt wurde Raman-spektroskopisch auch für den zu **4** homologen Bicyclus $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{I}_2$ ²¹⁾ festgestellt. Eine Röntgenstrukturanalyse²²⁾ bestätigte jedoch zweifelsfrei dessen bicyclische Struktur und das Vorliegen von zwei AsAs -Bindungen. Demgemäß ist auch für **4** die bicyclische Struktur als gesichert anzusehen. Vermutlich ist das Fehlen der AsAs -Valenzschwingungsbanden in intensiven Kopplungen mit den gleichrassigen ($A' + A''$) und im gleichen Wellenzahlenbereich auftretenden AsI -Banden zu suchen. Für den Festzustand von **6** kann aus dem Auftreten von zwei intensiven und breiten IR-Banden bei 2330 und 2850 cm^{-1} gefolgert werden, daß jeder $\text{As}=\text{O}$ -Sauerstoff Akzeptor für zwei sehr starke, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ist, während die AsOH -Gruppen jeweils nur eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden²³⁾ (Abb. 1). Die weniger breite und auch nicht mehr so intensive Bande bei 3280 cm^{-1} wird mitt-

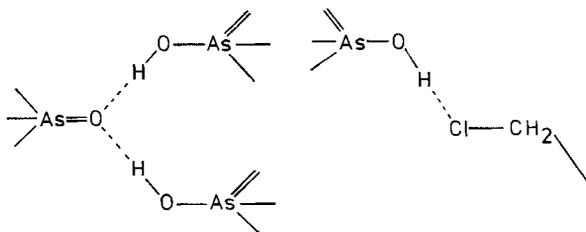


Abb. 1. In **6** enthaltene Wasserstoffbrückensysteme

leren (AsOH ... Cl)-Brücken²⁴⁾ zugeordnet. Schließlich zeigt die schmale Bandenkante der IR-Absorption bei 3570 cm⁻¹ an, daß ein Teil der AsOH-Gruppen keine oder nur äußerst schwache Wasserstoffbrückenbindungen eingeht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, und der Hoechst AG, Frankfurt/Main, sei für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchungen gedankt.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden, soweit erforderlich, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter N₂ durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N₂-gesättigt. Die Ausgangsverbindungen C(CH₂Cl)₄, As(C₆H₅)₃ und die Na/K-Legierung wurden nach der Literatur^{16,25,26)} dargestellt. — Schmelzpunkte: abgeschmolzene Kapillaren, unkorrigiert. — IR-Spektren: IMR 16 und IMR 25 (Zeiss), Perkin Elmer 577. — Raman-Spektren: Cary 82 Laser-Raman-Spektrometer (Varian) mit Kr⁺- (647.1 nm) bzw. Ar⁺-Laser (514.5 nm) der Fa. Spectra Physics. — ¹H-NMR-Spektren: JNM-PX 60, JNM-GX 270 FT NMR Spectrometer (Jeol). — Massenspektren: CH-5 (IXE-5 Quelle, 70 eV) und MAT 212 (Varian). — Leitfähigkeit: LF 39 (WTW Weilheim). — pK_a-Wert (potentiometrische Titration): Beckman 3500 Digital-pH-Meter.

(Chlormethyl)tris[(diphenylarsino)methyl]methan (1): Zu einer Lösung von 0.327 mol Natrium-diphenylarsenid in 1.5 l flüssigem Ammoniak [hergestellt aus 100.0 g (0.327 mol) As(C₆H₅)₃ und 15.1 g (0.657 mol) Natrium²⁷⁾] tropft man, nach Neutralisation des gebildeten Natriumamids mit 17.5 g (0.327 mol) Ammoniumchlorid, eine Lösung von 17.2 g (0.082 mol) C(CH₂Cl)₄ in 300 ml Diethylether. Die orangefarbene Reaktionslösung entfärbt sich dabei nur wenig. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird mit 700 ml Diethylether versetzt und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das gebildete Natriumchlorid wird abfiltriert, das blaßgelbe Filtrat unter vermindertem Druck bis aus etwa 200 ml eingeeengt und mit 900 ml Ethanol versetzt. Ein unter Umständen entstehender Konzentrationsniederschlag wird durch Erhitzen wieder in Lösung gebracht. Diese läßt man langsam abkühlen und filtriert von ausfallendem 1 ab. Nach Umkristallisieren aus 1.5 l Ethanol und Trocknen i. Vak. 62.2 g (96%), Schmp. 110–112°C. 1 ist gut löslich in THF, Dichlormethan, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, mäßig löslich in Diethylether und Ethanol und nahezu unlöslich in Alkanen. — MS (70 eV, Direkteinlaß 200°C, Quelltemp. 150°C, bez. auf ³⁵Cl): m/z = 790 (5%, M⁺); 713 (100, M - C₆H₅); 229 [75, As(C₆H₅)₂]; 227 [48, As(C₆H₄)₂]. — ¹H-NMR (CDCl₃, int. TMS): δ = 2.44 (s, 6H, CH₂As); 3.54 (s, 2H, ClCH₂); 7.2 (m, 30H, C₆H₅). — IR (KBr): 3060 s, 3040 s-m, 3005 s [ν(CH), C₆H₅]; 2980 ss, 2960 ss, 2940 ss, 2920 ss, 2870 s [ν(CH₂)]; 1410 m, 1405 Sch [δ(CH₂)]; 1292 s-m, 1260 s-m, 1232 s-m [γ(CH₂)]; 1145 s, 1135 s, 1110 s [τ(CH₂)]; 1065 m [As-Ph sens. q¹⁹⁾]; 1035 s [ν(CC) aliph.]; 802 m, 795 m, 785 m, 775 m [α(CH₂)]; 662 m [As-Ph sens. r¹⁹⁾]; 648 cm⁻¹ s-m [ν(CCl)]. — Raman (reine Festsubstanz): 3162 s, 3142 s, 3050 m-st, 3030 m, 3010 ss [ν(CH), C₆H₅]; 2975 s, 2950 s, 2938 s-m, 2913 s-m, 2905 s-m, 2900 s-m, 2880 s, 2870 s [ν(CH₂)]; 1411 s [δ(CH₂)]; 1269 s-m [γ(CH₂)]; 1170 s [τ(CH₂)]; 1080 s-m [As-Ph sens. q]; 668 cm⁻¹ m [As-Ph sens. r].

C₄₁H₃₈As₃Cl (790.9) Ber. C 62.26 H 4.84 Gef. C 62.34 H 4.88

(Chlormethyl)tris[(diiodarsino)methyl]methan (2): Aus 150 g (0.59 mol) Iod, 7.5 g (0.24 mol) rotem Phosphor und 17 ml Wasser wird gasförmiger Iodwasserstoff entwickelt⁶⁾, der nach Trocknen (Molekularsieb 400 pm) in eine Lösung von 14.1 g (17.8 mmol) 1 in 100 ml Dichlormethan geleitet wird. Nach Beginn der Reaktion, erkennbar am Warmwerden

der Lösung, läßt man diese noch etwa 30 h unter Iodwasserstoffatmosphäre stehen. **2** kristallisiert dabei in ziegelroten Prismen aus. Es wird abfiltriert, zweimal mit je 20 ml Dichlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 18.5 g (95%), Schmp. 112–114°C. **2** ist gut löslich in THF und Schwefelkohlenstoff, mäßig löslich in Dichlormethan und Chloroform und unlöslich in Alkoholen und Alkanen. — MS (FD, 2 kV, Fadenheizung 20 mA, bez. auf ^{35}Cl): $m/z = 963$ ($\text{M}^+ - \text{I}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CS_2 , int. TMS): $\delta = 3.778$ (s, 2H, ClCH_2); 3.765 (s, 4H, CH_2As); 3.756 (s, 2H, CH_2As). — IR (KBr): 1425 s, 1410 s, 1385 m, 1380 s-m [$\delta(\text{CH}_2)$]; 1290 s-m, 1245 s [$\gamma(\text{CH}_2)$]; 1180 s, 1155 s [$\tau(\text{CH}_2)$]; 1035 s, 1005 ss, 980 s, 955 ss [$\nu(\text{CC})$]; 800 s, 777 s-m, 745 s-m, 730 Sch, 670 s [$\rho(\text{CH}_2)$ und $\nu(\text{CCl})$]; 450 cm^{-1} s [$\delta(\text{CC}_4)$]. — Raman (reine Festsubstanz): 2985 ss, 2962 ss, 2937 ss, 2917 ss, 2900 ss [$\nu(\text{CH}_2)$]; 1429 ss, 1413 ss, 1388 ss, 1379 Sch [$\delta(\text{CH}_2)$]; 1294 ss, 1238 ss [$\gamma(\text{CH}_2)$]; 1190 ss, 1158 ss, 1115 ss [$\tau(\text{CH}_2)$]; 1042 ss, 1004 ss, 983 ss [$\nu(\text{CC})$]; 800 ss, 777 ss, 749 s, 732 Sch, 675 s [$\rho(\text{CH}_2)$ und $\nu(\text{CCl})$]; 634 ss, 604 ss, 540 ss, 500 ss [$\nu(\text{AsC})$]; 455 s, 386 ss [$\delta(\text{CC}_4)$]; 268 s, 232 st, 228 sst, 214 m, 194 s, 176 s [$\nu(\text{AsI})$]; 119 s, 99 s, 87 s, 65 cm^{-1} s [$\delta(\text{CAsI})$ und $\delta(\text{AsI}_2)$]. — Leitfähigkeit (THF, 23°C); $\Lambda_m = 13.8 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($3.87 \cdot 10^{-4}$ M).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}_3\text{ClI}_6$ (1089.7) Ber. C 5.51 H 0.74 I 69.87 Gef. C 5.54 H 0.68 I 67.9

7-(Chlormethyl)-2,4,9-trioxa-1,3,5-triarsatricyclo[3.3.1. $1^3.7$]decan (**3a**): Zu 3.00 g (2.75 mmol) **2** in 50 ml siedendem THF werden unter Rühren etwa 3 ml konz. Ammoniak getropft. Die orangerote Lösung entfärbt sich dabei vollständig. Nach Eindampfen unter vermindertem Druck wird der Rückstand zweimal mit je 10 ml Wasser ammoniumsalzfrei gewaschen und in 10 ml heißem THF aufgenommen. Die Lösung wird mit 30 ml Wasser versetzt. **3a** kristallisiert daraufhin innerhalb von 12 h in farblosen, opaleszierenden Blättchen aus. Es wird abfiltriert, mit 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 947 mg (91.5%), Schmp. 234–236°C. **3a** ist gut löslich in THF, Methanol, Aceton und Schwefelkohlenstoff, kaum löslich in Diethylether und Kohlenwasserstoffen. — MS (70 eV, Direktcinlaß 100°C, Quellentemp. 150°C, bez. auf ^{35}Cl): $m/z = 376$ (<1%, M^+); 327 (100, $\text{M} - \text{ClCH}_2$); 273 (10, As_3O_3); 257 (3, As_3O_2); 129 [10, $\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{As}$]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , int. TMS): $\delta = 1.92$ (s, 6H, CH_2As); 3.10 (s, 2H, ClCH_2).

$\text{C}_3\text{H}_8\text{As}_3\text{ClO}_3$ (376.3) Ber. C 15.96 H 2.14 As 59.72 Gef. C 16.11 H 2.29 As 58.6

7-(Chlormethyl)-2,4,9-trithia-1,3,5-triarsatricyclo[3.3.1. $1^3.7$]decan (**3b**): 2425 mg (2.225 mmol) **2**, in 100 ml THF gelöst, werden mit 5.0 ml (35.8 mmol) Triethylamin versetzt. Durch die rote Lösung leitet man 10 min Schwefelwasserstoff, wobei sie sich vollständig entfärbt. Man läßt 1 h verschlossen stehen und engt dann unter vermindertem Druck auf etwa 20 ml ein. **3b** kristallisiert nach 8–10 h in hellgelben Nadeln aus. Es wird abfiltriert, dreimal mit je 20 ml Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 495 mg (52%), Schmp. 227–229°C. **3b** ist mäßig löslich in heißem THF und Schwefelkohlenstoff und nahezu unlöslich in anderen Solventien. — MS (70 eV, Direktcinlaß 180°C, Quellentemp. 150°C, bez. auf ^{32}S und ^{35}Cl): $m/z = 424$ (46%, M^+); 392 (4, $\text{M} - \text{S}$); 375 (100, $\text{M} - \text{ClCH}_2$); 360 (17, $\text{M} - 2\text{S}$); 343 [11, $\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{S}_2$]; 289 (10, (As_3S_2)); 107 (44, AsS). — $^1\text{H-NMR}$ (CS_2 , int. TMS): $\delta = 2.52$ (s, 6H, CH_2As); 3.43 (s, 2H, ClCH_2).

$\text{C}_3\text{H}_8\text{As}_3\text{ClI}_3$ (424.5) Ber. C 14.15 H 1.90 Gef. C 14.21 H 2.03

4-(Chlormethyl)-2,6-diiod-1,2,6-triarsabicyclo[2.2.1]heptan (**4**): Eine Lösung von 3.22 g (2.95 mmol) **2** in 50 ml THF wird mit etwa 2 g (etwa 87 mmol) Natriumsand versetzt. Die Suspension wird unter Rühren leicht erwärmt (30–50°C), dabei schlägt die Farbe der gerührten Lösung von rot nach grün um. Nach 20 min wird von unumgesetztem Natrium abfiltriert, der Rückstand zweimal mit 10 ml THF gewaschen und die Lösung i. Vak. zur Trockne eingedampft. Zur Abtrennung von Natriumiodid wird **4** aus dem Rückstand mit

20 ml siedendem Schwefelkohlenstoff extrahiert. Der Extrakt wird unter vermindertem Druck auf etwa 3 ml eingengt und mit 15 ml Dichlormethan versetzt. **4** kristallisiert bei -20°C innerhalb von 2 d in tiefroten Prismen aus, Ausb. 1042 mg (61%), Schmp. $122-124^{\circ}\text{C}$, gut löslich in Schwefelkohlenstoff und THF, mäßig löslich in Dichlormethan und Chloroform und nahezu unlöslich in Kohlenwasserstoffen. — MS (70 eV, Direkteinlaß 160°C , Quellentemp. 150°C , bez. auf ^{35}Cl): $m/z = 582$ (1%, M^+); 455 (21, $\text{M} - \text{I}$); 328 (69, $\text{M} - \text{I}_2$); 279 [100, $\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$]; 254 (7, I_2), 225 (34, As_3). — $^1\text{H-NMR}$ (CS_2 , int. TMS): $\delta = 2.75$ (s, 4H, CH_2AsI); 2.97 [s, 2H, $\text{CH}_2\text{As}(\text{As})_2$]; 3.84 (s, 2H, ClCH_2). — Leitfähigkeit (THF, 23°C): $\Lambda_m = 4.2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($1.67 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}_3\text{ClI}_2$ (582.1) Ber. C 10.32 H 1.39 Gef. C 10.40 H 1.33

4-(Chlormethyl)-1,2,6-triarsatriacyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (**5**)

a) Aus **2** und Natrium in siedendem THF: In Analogie zur Darstellung von **4** wird die Lösung von 3.20 g (2.93 mmol) **2** in 50 ml THF mit etwa 2 g (etwa 87 mmol) Natriumsand versetzt und in der Siedehitze heftig gerührt, bis die olivgrüne Farbe der Lösung nach gelb umschlägt. Nach Zugabe von etwa 1 g (etwa 43 mmol) frischem Natriumsand wird noch 15 min weiter erhitzt. Die Farbe der Lösung ist dann blaßgelb, und Natriumiodid fällt aus. Man filtriert ab, wäscht zweimal mit je 10 ml THF nach und dampft das Filtrat unter vermindertem Druck vollständig ein. Aus dem Rückstand wird **5** mit 20 ml siedendem Schwefelkohlenstoff extrahiert. Der blaßgelbe Extrakt wird unter vermindertem Druck eingedampft. Man nimmt in der gerade nötigen Menge heißem THF auf (etwa 2 ml) und läßt die Lösung 12 h bei Raumtemp. stehen (**5** kristallisiert dabei teilweise aus), überschichtet dann mit 5 ml Diethylether und kühlt auf -30°C (12 h). Das ausgefallene, teilweise feinkristalline, blaßgelbe **5** wird abfiltriert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 202 mg (21%), Schmp. $127-129^{\circ}\text{C}$.

b) Aus **2** und Na/K-Legierung in THF: Zu 2.625 g (2.41 mmol) **2** in 50 ml THF tropft man unter Rühren 1.0 ml Na/K-Legierung ($\rho = 0.96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, etwa 12.2 mmol K und etwa 16.4 mmol Na). Nach kurzem Erwärmen läuft die Reduktion unter Wärmeentwicklung von alleine ab. Die Farbe der Lösung schlägt dabei nach hellgelb um. Man läßt abkühlen und filtriert von unumgesetztem Alkalimetall und ausgeschiedenem Alkaliiodid ab. Die Lösung wird unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand i. Hockvak. (Badtemp. $130-160^{\circ}\text{C}$) sublimiert. Das absublimerende **5** wird zur Abtrennung von Nebenprodukten (Zersetzungsprodukte und durch Spuren Feuchtigkeit entstandenes **3a**) aus 1 ml heißem THF umkristallisiert. Nach Waschen mit zweimal 10 ml Diethylether und Trocknen i. Vak. erhält man 311 mg (39%) **5** in farblosen Nadeln, Schmp. $128-129^{\circ}\text{C}$, sehr gut löslich in THF, Schwefelkohlenstoff und Dichlormethan, schlecht löslich in Diethylether und Alkoholen. Die Lösungen sind extrem oxidationsempfindlich, während festes **5** an Luft stabil ist. — MS (70 eV, Direkteinlaß 70°C , Quellentemp. 150°C , bez. auf ^{35}Cl): $m/z = 328$ (69%, M^+); 279 (100, $\text{M} - \text{ClCH}_2$); 225 (37, As_3). — $^1\text{H-NMR}$ (CS_2 , int. TMS): $\delta = 1.54$ (s, 6H, CH_2As); 3.88 (s, 2H, ClCH_2).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{As}_3\text{Cl}$ (328.3) Ber. C 18.29 H 2.45 Nach a) Gef. C 18.45 H 2.39

Nach b) Gef. C 18.66 H 2.71

[2-(Arsonomethyl)-2-(chlormethyl)-1,3-propandiyl]bis(arsonsäure) (= 2-Chlorethylidin-tris(methanarsonsäure), Tris(arsonomethyl)(chlormethyl)methan) (**6**): a) Aus **2** und Wasserstoffperoxid: Zu einer Suspension von 3.30 g (3.02 mmol) **2** in 50 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren vorsichtig 10 ml Wasserstoffperoxid (30proz.). Zum Vertreiben des ausgeschiedenen Iods wird anschließend so lange erhitzt, bis die Lösung farblos geworden ist. Verdampftes Dichlormethan wird ersetzt. Die Suspension wird nochmals bis zur Trockne

eingedampft, der Rückstand mit 10 ml Wasser aufgenommen und die Lösung von geringen unlöslichen Verunreinigungen abfiltriert. Erneutes Eindampfen liefert nach Trocknen bei 70°C 845 mg (59%) **6** als farbloses, mikrokristallines Pulver, Schmp. 153–155°C.

b) Aus **3a** und Wasserstoffperoxid: 745 mg (1.89 mmol) **3a**, in 20 ml heißem Dichlormethan gelöst, werden unter Rühren mit 2.0 ml Wasserstoffperoxid (30proz.) versetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemp. wird der Rückstand zweimal mit je 2 ml Methanol gewaschen und bei 70°C getrocknet. Ausb. 633 mg (67%), Schmp. 153–155°C. **6** ist gut löslich in Wasser und unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — ¹H-NMR (D₂O, ext. DMSO, bez. auf TMS): δ = 3.30 (s, 6H, CH₂As); 4.10 (s, 2H, ClCH₂); 5.68 (s, OH und Protonen aus dem D₂O). — IR (KBr): 3570 m [ν(OH)]; 3280 m [ν(OH ... Cl)]; 2990, 2970, 2940 [ν(CH₂)] Schultern von 2850 sst, br [ν(OH ... O)]; 2330 st, br [ν(OH ... O)]; 1445 s-m, 1412 m, 1398 s-m [δ(CH₂)]; 1315 Sch, 1295 s-m Sch, 1260 m Sch, 1235 m-st Sch [γ(CH₂)]; 1215 m-st, br [δ(OH ... O)]; 1195 m Sch [τ(CH₂)]; 1080 s-m, 1065 s-m, 1015 s-m [ν(CC)]; 935 m Sch, 910 m-st Sch, 880 sst, br [ν(As=O)]; 832 s-m, 800 s-m [ρ(CH₂)]; 780 sst, br [ν(As-O)]; 733 m, 695 ss [ν(CCl) und ρ(CH₂)]; 665 ss, 522 s-m [ν(AsC)]; 413 m, 380 m [δ(CC₄)]; 330 s, 320 m, 305 cm⁻¹ s [δ(CCA_s)]. — Raman (reine Festsubstanz): 2995 s, 2970 s-m, 2930 m [ν(CH₂)]; 1445 ss, 1414 s, br [δ(CH₂)]; 1309 ss, 1295 s, 1277 s, [γ(CH₂)]; 1188 s [τ(CH₂)]; 895 ss, 890 ss [ν(As=O)]; 855 ss, 833 s [ρ(CH₂)]; 779 s-m [ν(As-O)]; 733 ss, 694 s-m [ν(CCl) und ρ(CH₂)]; 635 s-m, 525 s, br [ν(AsC)]; 388 s-m, br [δ(CC₄)]; 310 cm⁻¹ s, br [δ(CCA_s)]. — pK_a²⁷⁾ = 3.6. — Leitfähigkeit (H₂O, 23°C): Λ_m = 323 Ω⁻¹ · cm² · mol⁻¹ (3.19 · 10⁻⁴ M).

C₅H₁₄As₃ClO₉ (478.4) Ber. C 12.55 H 2.95 aus **2**: Gef. C 12.63 H 3.40
aus **3a**: Gef. C 12.62 H 3.04

Reduktion von **2** mit Natrium in flüssigem Ammoniak: 4-Methyl-1,2,6-triarsatriacyclo-[2.2.1.0^{2,6}]heptan (**7**): Eine Lösung von 240 mg (10.4 mmol) Natrium in 200 ml flüssigem Ammoniak wird unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1735 mg (1.59 mmol) **2** in 50 ml THF versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung schlägt dabei von blauviolett über farblos nach orange um, und farblose Natriumhalogenide fallen aus. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird das THF unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand i. Hochvak. (Badtemp. 90–120°C) erhitzt. Es sublimieren 240 mg (51%) **7** ab. — ¹H-NMR (CS₂, int.TMS): δ = 1.39 (s, 6H, CH₂As); 1.52 (s, 3H, CH₃). — IR (KBr)²⁸⁾: 2950 s, 2890 s, 2850 s [ν(CH₂)]; 1445 s-m [δ(CH₃)]; 1420 s-m, 1390 s-m [δ(CH₂)]; 1252 s [δ(C-C-H)]; 1208 s [δ(C-C-H₂)]; 1140 m [δ(C-C-H₃)]; 1080 s [δ(C-C-H)]; 1048 s-m [ν(CC)]; 828 s-m, 793 s, 776 s-m [δ(As-C-H)].

C₃H₉As₃ (293.9) Ber. C 20.43 H 3.08 Gef. C 20.42 H 3.06

Der Sublimationsrückstand wird zum Entfernen der Alkalihalogenide mit 30 ml Wasser ausgewaschen. Die zurückbleibende Substanz wird in 5 ml THF gelöst und durch Zusatz von 5 ml Wasser wieder ausgefällt. Man erhält 107 mg eines Gemisches aus **3a** und seinem methylsubstituierten Homologen 7-Methyl-2,4,9-trioxa-1,3,5-triarsatriacyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan (**10**)¹⁰⁾. Das Gemisch wird durch sein ¹H-NMR-Spektrum identifiziert. — ¹H-NMR (CDCl₃, int. TMS): δ = 1.094 (s, CH₃ von **10**); 1.894 (s, CH₂As von **10**); 1.953 (s, CH₂As von **3a**); 3.174 (s, ClCH₂ von **3a**). Verhältnis **10**:**3a** = 1:4 (NMR).

¹⁾ 87. Mittel.: J. Ellermann und A. Veit, J. Organomet. Chem. **290**, 307 (1985).

²⁾ A. Tzschach und W. Lange, Chem. Ber. **95**, 1380 (1962).

³⁾ L. Sacconi, I. Bertini und F. Mani, Inorg. Chem. **7**, 1417 (1968).

⁴⁾ J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. **100**, 1230 (1967).

- ⁵⁾ *W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc. 1962, 1490.*
- ⁶⁾ *J. Ellermann, H. Schössner, A. Haag und H. Schödel, J. Organomet. Chem. 65, 33 (1974).*
- ⁷⁾ *J. Ellermann, H. Schössner und H. A. Lindner, Z. Naturforsch., Teil B 33, 603 (1978).*
- ⁸⁾ *J. Ellermann und H. Schössner, Angew. Chem. 86, 646 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 601 (1974).*
- ⁹⁾ *J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch., Teil B 37, 73 (1982).*
- ¹⁰⁾ *J. Ellermann, M. Lietz, P. Merbach, G. Thiele und G. Zoubek, Z. Naturforsch., Teil B 34, 975 (1979).*
- ¹¹⁾ *J. Ellermann, A. Veit, E. Lindner und S. Hoehne, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 382; J. Organomet. Chem. 252, 153 (1983).*
- ¹²⁾ *G. Thiele, H. W. Rotter, M. Lietz und J. Ellermann, Z. Naturforsch., Teil B 39, 1344 (1984).*
- ¹³⁾ *J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch., Teil B 36, 1532 (1981).*
- ¹⁴⁾ *J. Ellermann und M. Lietz, J. Organomet. Chem. 215, 165 (1981).*
- ¹⁵⁾ *J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch., Teil B 35, 1514 (1980).*
- ¹⁶⁾ *A. Mooradian und J. B. Cloke, J. Am. Chem. Soc. 67, 942 (1945).*
- ¹⁷⁾ *B. J. McKerley, K. Reinhardt, J. L. Mills, G. M. Reissner, J. D. Korp und I. Bernal, Inorg. Chim. Acta 31, L 411 (1978).*
- ¹⁸⁾ *M. Lietz, Dissertation, S. 36, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1981.*
- ¹⁹⁾ *D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. 1956, 1350.*
- ²⁰⁾ *K. M. Mackay, D. B. Sowerby und W. C. Young, Spectrochim. Acta, Part A 24, 11 (1968).*
- ²¹⁾ *E. Köck, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1983.*
- ²²⁾ *H. Burzlaff, J. Ellermann und E. Köck, unveröffentl. Ergebnisse.*
- ²³⁾ *S. W. Peterson, E. Gebert, A. H. Reis jr., M. E. Druyan, G. W. Mason und D. F. Peppard, J. Phys. Chem. 81, 466, 471 (1977).*
- ²⁴⁾ *H. Siebert in Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. VII, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 91, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.*
- ²⁵⁾ *P. Pfeiffer, I. Heller und H. Pietsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 4621 (1904).*
- ²⁶⁾ *G. Becker und W. Hölderich, Chem. Ber. 108, 2484 (1975).*
- ²⁷⁾ *Dieser Wert steht in gutem Einklang mit dem pK_a -Wert der homologen Arsonsäure $CH_2C[CH_2AsO(OH)_2]_3$; vgl. dazu Lit.⁹⁾.*
- ²⁸⁾ *J. Ellermann, H. A. Lindner, H. Schössner, G. Thiele und G. Zoubek, Z. Naturforsch., Teil B 33, 1386 (1978).*

[54/85]