

## REAKTIONEN VON DIRHODAN MIT EINIGEN ORGANOZINK- VERBINDUNGEN

JUAN-ENRIQUE FÖRSTER, MOISÉS VARGAS und HERBERT MÜLLER\*

Laboratorio Central de Química, Universidad Técnica del Estado, Santiago (Chile)

(Eingegangen den 25. Januar 1973)

### SUMMARY

Thiocyanogen reacts with  $Zn(CH_3)_2$ ,  $Zn(C_2H_5)_2$ ,  $CH_3ZnOCH_3$  and  $C_2H_5ZnSC(CH_3)_3$  to form the corresponding organozinc thiocyanates,  $CH_3ZnSCN$ ,  $C_2H_5ZnSCN$ ,  $CH_3OZnSCN$  and  $(CH_3)_3CSZnSCN$ . According to their properties and IR spectra they are coordination polymers with thiocyanate bridges. They form with pyridine crystalline 1/1 or 1/2 molar adducts.

### ZUSAMMENFASSUNG

Dirhodan reagiert mit  $Zn(CH_3)_2$ ,  $Zn(C_2H_5)_2$ ,  $CH_3ZnOCH_3$  und  $C_2H_5ZnSC(CH_3)_3$  zu den entsprechenden Organozinkthiocyanaten,  $CH_3ZnSCN$ ,  $C_2H_5ZnSCN$ ,  $CH_3OZnSCN$  und  $(CH_3)_3CSZnSCN$ . Aus ihren Eigenschaften und IR-Spektren geht hervor, dass es sich um Koordinationspolymere mit Thiocyanato-Brücken handelt. Mit Pyridin erhält man kristalline Addukte im Molverhältnis 1/1 oder 1/2.

---

### EINLEITUNG

In den letzten Jahren wurden einige Reaktionen zwischen Dirhodan und Organometallverbindungen eingehender untersucht<sup>1-4</sup>. In den meisten Fällen beobachtet man Substitutionsreaktionen nach folgender Gleichung:



Dies ist bisher das einzige bekannte Verfahren um die Organometallthiocyanate darzustellen. Andere denkbaren Darstellungswege wie Ligandenaustauschreaktionen oder die Reaktion von Metallorgananylen mit HSCN führen zu den Organometallisothiocyanaten<sup>5</sup>.

Die Bildung von Organometallthiocyanaten bei der Reaktion von Organometallverbindungen mit Dirhodan dürfte kinetische Gründe haben, da die Spaltung der S-S-Bindung Voraussetzung für die Reaktion ist. Auf diesem Wege wurden monomere Organometallthiocyanate,  $(C_6H_5)_2BSCN^1$ ,  $(CH_3)_3SnSCN$ ,  $(C_6H_5)_3SnSCN^2$ , dimere,  $(C_6H_5HgSCN)_2^3$ , trimere  $[(C_2H_5)_2MSCN]_3$  mit  $M=Al, Ga, In^4$

\*Anfragen bitte an Dr. H. Müller, 7 Stuttgart-1, Schottstr. 87, Bundesrepublik Deutschland.

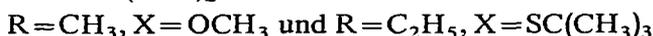
und polymere Vertreter,  $\text{CH}_3\text{CdSCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CdSCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCdSCN}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{BiSCN}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BiSCN}^1$ , dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit wird über die analoge Darstellung von Organozinkthiocyanaten berichtet.

## ERGEBNISSE

### Reaktion

Organozinkverbindungen, gelöst in einem unpolaren Lösungsmittel, reagieren mit einer Lösung von Dirhodan im gleichen Lösungsmittel bei  $0-5^\circ$  zu Organozinkthiocyanaten:



Diese fallen als schwerlösliche, lockere, farblose Niederschläge aus. Im Fall des  $\text{CH}_3\text{ZnSCN}$  wandelt sich der zuerst gebildete weisse Niederschlag innerhalb einer Min in ein zähviskoses Öl um. Während man das  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnSCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{OZnSCN}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{CSZnSCN}$  in reiner Form isolieren kann, gelingt dies bei  $\text{CH}_3\text{ZnSCN}$  nicht, da im erhaltenen zähviskosen Öl selbst durch längeres Abpumpen im Vakuum Lösungsmittelreste und während der Reaktion gebildetes  $\text{CH}_3\text{SCN}$  nicht vollständig zu entfernen sind.

Die Reaktionen zwischen Dirhodan und  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnOC}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  lieferten keine eindeutigen Organozinkthiocyanate.

### Eigenschaften

Die Organozinkthiocyanate sind farblose, unangenehm riechende, sehr hygroskopische und im Fall der Alkylzinkthiocyanate auch sauerstoffempfindliche Substanzen. Beim Erhitzen zersetzen sie sich zwischen  $150$  und  $200^\circ$  ohne zu schmelzen.

Sie werden durch Wasser oder wässrige Lösungen sofort zersetzt. Bei den Alkylzinkthiocyanaten werden dabei die entsprechenden Alkane entwickelt, die man zur volumetrischen Alkylgruppenbestimmung benützen kann.

Die Verbindungen sind unlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Hexan, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff, sowie in einigen polaren organischen Lösungsmitteln wie Äther, Essigester oder Aceton. In anderen polaren Lösungsmitteln, vor allem solchen, die basischen Charakter besitzen wie Pyridin, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, sind sie löslich und bilden farblose oder gelbliche Lösungen. Offensichtlich solvatisieren diese Lösungsmittel, die den Charakter von Lewis-Basen haben, die Organozinkthiocyanate, die als Lewis-Säuren anzusehen sind.

### Pyridinaddukte

Aus Lösungen der Organozinkthiocyanate in Pyridin lassen sich eindeutig definierte Pyridinaddukte im Molverhältnis  $1/1$  oder  $1/2$  isolieren. Diese fallen als

kristalline, farblose Nadeln aus, wenn man aus den Lösungen die Hauptmenge des Lösungsmittels im Vakuum abzieht. Die filtrierte und im Vakuum getrocknete Kristalle sind weder hygroskopisch noch sauerstoffempfindlich, was für koordinativ gesättigte Verbindungen spricht. Beim Erhitzen zersetzen sie sich um 190°. Auf diese Weise wurden  $C_2H_5ZnSCN \cdot Py$  und  $CH_3OZnSCN \cdot 2Py$  dargestellt.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren einer Lösung von  $CH_3ZnSCN$  in Dimethylsulfoxid und einer weiteren von  $C_2H_5ZnSCN$  in Pyridin wurden registriert. Als innerer Standard diente TMS. Aus den oben erwähnten Lösungsverhältnissen geht hervor, dass die Spektren nicht den reinen, sondern den solvatisierten Verbindungen entsprechen.

### $CH_3ZnSCN$

Bei  $CH_3ZnSCN$ , gelöst in Dimethylsulfoxid, wurde das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einmal mit und einmal ohne TMS gemessen. Dabei ergibt sich, dass die chemische Verschiebung der ans Zink gebundenen Methylgruppe genau auf  $\delta$  0 ppm fällt. Ausserdem findet man peaks bei  $\delta - 7.16$  und  $\delta - 2.65$  ppm, die Benzol (Lit.<sup>6</sup>:  $- 7.24$  ppm) und  $CH_3SCN$  (Lit.<sup>6</sup>:  $- 2.61$  ppm) zugeordnet werden können. Beide Verbindungen hatte man nicht aus dem ölig anfallenden Reaktionsprodukt entfernen können (siehe Reaktion).

### $C_2H_5ZnSCN$

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des  $C_2H_5ZnSCN$ , gelöst in Pyridin, stellt ein Äthylspektrum dar, in welchem die Intensitäten und Kopplungswerte des  $CH_3$ -Triplett und des  $CH_2$ -Quartetts einem  $A_2B_3$ -Spektrum mit den nach den Regeln für  $A_2B_3$ -Spektren<sup>7</sup> gemittelten chemischen Verschiebungen von  $\delta(CH_3) - 1.478$  und  $\delta(CH_2) - 0.567$  ppm entsprechen. Die Einzelwerte für das  $CH_3$ -Triplett betragen  $\delta - 1.645$ ,  $- 1.500$  und  $- 1.371$  ppm und für das  $CH_2$ -Quartett  $\delta - 0.766$ ,  $- 0.646$ ,  $- 0.514$  und  $- 0.366$  ppm.

### IR-Spektren

In Tabelle 1 sind die wichtigsten charakteristischen Frequenzen der IR-Spektren in  $cm^{-1}$  unter Angabe ihrer relativen Intensitäten aufgenommen.

Ausser den in Tabelle 1 genannten weisen die Spektren noch folgende Absorptionen auf, die nach Möglichkeit zugeordnet sind.

### $CH_3ZnSCN$ (enthält einige Prozente an Benzol und $CH_3SCN$ , siehe Reaktion)

3010 m ( $\nu(CH)$ , Benzol), 2925 m ( $\nu(CH)$ ), 2905 ss (Sch) ( $\nu(CH)$ ), 2840 ss ( $\nu(CH)$ ), 2310 ss, 2280 ss, 2220 s, 2080 st ( $\nu(CN)$ ,  $CH_3SCN^8$ ), 1950 ss (Benzol<sup>9</sup>), 1480 s, 1430 s (Sch) ( $\delta_{as}(CH_3)$ ), 1420 m ( $\delta_{as}(CH_3)$ ), 1350 s, 1320 s, 1150 ss ( $\delta_s(CH_3)$ ), 1040 m (Benzol), 965 s, 945 ss, 660 ss und 625 ss ( $\nu(CS)$ ,  $CH_3SCN$ ),  $\rho(Zn-CH_3)$ , Benzol).

### $C_2H_5ZnSCN$

2922 mst ( $\nu_{as}(CH_3)$ ), 2895 m ( $\nu_{as}(CH_2)$ ), 2852 ms ( $\nu_s(CH_3)$ ), 2797 ss ( $\nu_s(CH_2)$ ), 1462 ss (Sch) ( $\delta_{as}(CH_3)$ ), 1448 s ( $\delta_{as}(CH_3)$ ), 1410 ss, 1378 s ( $\delta_s(CH_3)$ ), 1229 ms ( $\delta$ -

TABELLE 1

	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS}(\text{SCN}))$	$\delta(\text{SCN})$	$\nu(\text{ZnC})$ bzw. $\nu(\text{ZnO})$	$\nu(\text{ZnS})$
$\text{CH}_3\text{ZnSCN}$	2190 m <sup>a</sup> 2140 sst	685 m	455 m (br)	530 s (br)	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnSCN}$	2178 st 2130 sst	618 st	447 m	526 m	280 mst (br) 228 m
$\text{CH}_3\text{OZnSCN}$	2184 sst 2137 sst 2083 ss (Sch)	678 s 622 mst	450 s	542 st (br)	255 m (br) 227 ss
$(\text{CH}_3)_3\text{CSZnSCN}$	2193 st 2132 sst	676 s	450 m		285 ms 260 mst (br) 224 s
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnSCN} \cdot \text{Py}$	2088 mst 2065 st	696 mst <sup>b</sup>	480 s (br)		
$\text{CH}_3\text{OZnSCN} \cdot 2\text{Py}$	2099 st 2075 sst	690 m <sup>b</sup>	488 ss (Sch) 480 s		

<sup>a</sup> sst, sehr stark, st, stark; mst, mittelstark; m, mittel; ms, mittelschwach; s, schwach; ss, sehr schwach; (br), breit; (Sch), Schulter. <sup>b</sup>Bei den Pyridinaddukten ist wegen der grossen Zahl von Absorptionen des Pyridins die Zuordnung von  $\nu(\text{CS}(\text{SCN}))$  zweifelhaft.

$(\text{CH}_2)$ , 1169 ms ( $\rho(\text{C}-\text{CH}_3)$ ), von 993 m, 952 ss bis 920 ms ( $\nu(\text{CC})$  und  $\rho(\text{C}-\text{CH}_3)$ ), 290 ss (Sch).

### $\text{CH}_3\text{OZnSCN}$

3600 ss(br) ( $\nu(\text{OH})$ ), 3490 s ( $\nu(\text{OH})$ , Feuchtigkeitsspuren), 2930 m ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ), 2895 ss(Sch) ( $\nu(\text{CH}_3)$ ), 2820 m ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ), 1667 ss(Sch), 1630 ss, 1571 s, 1430 ms ( $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ), 1323 s ( $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ), 1262 s, 1135 ss, 1016 st ( $\nu(\text{CO})$ ), 800 ss, 477 s, 390 s (br), 325 ms(br).

### $(\text{CH}_3)_3\text{CSZnSCN}$

3650–3200 m (br) ( $\nu(\text{OH})$ , Feuchtigkeitsspuren), 2961 ms ( $\nu(\text{CH})$ ), 2932 s ( $\nu(\text{CH})$ ), 2900 ss (Sch) ( $\nu(\text{CH})$ ), 2870 ss ( $\nu(\text{CH})$ ), 2407 ss, 1660 ss, 1610 ss ( $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ), 1561 ms, 1470 ss ( $\delta(\text{CH}_3)$ ), 1449 ms ( $\delta(\text{CH}_3)$ ), 1394 ms ( $\delta(\text{CH}_3)$ ), 1368 ms ( $\delta(\text{CH}_3)$ ), von 1261 m, 1155 mst, 1090 m, 1034 st bis 963 s ( $\nu(\text{CC})$  und  $\rho(\text{C}-\text{CH}_3)$ ), 880 s, 801 m, 566 st (br) ( $\nu(\text{CS})$  der  $(\text{CH}_3)_3\text{CS}$ -Gruppe), 477 m, 403 ss, 390 ss, 360 ss, 305 ss. Das Spektrum ist im Bereich von 300–600  $\text{cm}^{-1}$  in Zahl, Intensitäten und Form der Banden den Spektren von  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ <sup>10</sup> sehr ähnlich.

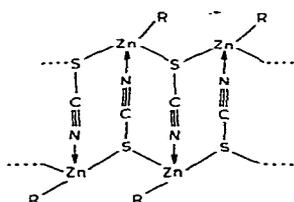
### Diskussion

Aus den IR-Spektren der Organozinkthiocyanate geht eindeutig hervor, dass die Thiocyanato-Form mit ZnS-Bindung vorliegt. Dafür sprechen die Lage der CN-Valenzschwingungen zwischen 2100 und 2200  $\text{cm}^{-1}$ <sup>8,11</sup>, die unterhalb 700  $\text{cm}^{-1}$  liegende CS-Valenzschwingung und die Anwesenheit von ZnS-Valenzschwingungen zwischen 200 und 300  $\text{cm}^{-1}$ . Letztere entsprechen gut den für  $\nu(\text{ZnS})$  bei  $(\text{CH}_3\text{-ZnSCH}_3)_n$  beobachteten Werten von 299 und 225  $\text{cm}^{-1}$ <sup>12</sup>. Falls Isothiocyanate mit ZnN-Bindung vorgelegen hätten, hätte man die CN-Valenzschwingung zwischen 1900 und 2100  $\text{cm}^{-1}$  und die CS-Valenzschwingung zwischen 700 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  erwarten müssen<sup>8,11</sup>.

Für eine Brückenfunktion der SCN-Gruppe spricht die tiefe Lage der SCN-Deformationsschwingung um  $450\text{ cm}^{-1}$ , sowie das Auftreten von zwei ZnS-Valenzschwingungen. Es ist anzunehmen, dass sowohl di- als auch trifunktionelle Brücken vorliegen, wie aus dem Auftreten von zwei CN-Valenzschwingungen geschlossen werden kann, von denen eine jeweils die relativ hohe Frequenz von fast  $2200\text{ cm}^{-1}$  hat, die insbesondere dann beobachtet wird, wenn die SCN-Gruppe nicht nur über das S-Atom, sondern auch über das N-Atom verbrückt ist<sup>8</sup>.

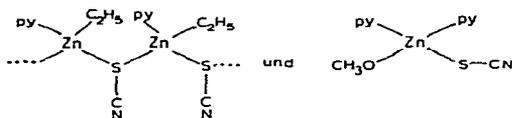
Bei den Alkylzinkthiocyanaten deutet das Auftreten von nur einer ZnC-Valenzschwingung an, dass die Alkylgruppe an ein Zn-Atom gebunden ist und keine Brückenfunktion einnimmt. Die Lage der ZnC-Valenzschwingungen bei  $558\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{CH}_3\text{ZnSCN}$  und bei  $530\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnSCN}$  entspricht gut den bei anderen Zinkalkylverbindungen beobachteten Werten, wie z.B. bei den Zinkalkylen  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  mit  $615$  und  $504\text{ cm}^{-1}$ <sup>11</sup> und  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit  $579$  und  $476\text{ cm}^{-1}$ <sup>13</sup>. Der Vergleich zwischen den Alkylzinkthiocyanaten und den Zinkalkylen zeigt, dass die ZnC-Bindungen durch die Darstellungsreaktion keine nennenswerte Veränderung erfahren.

Die Schwingungsspektren, das thermische Verhalten, die Löslichkeitsverhältnisse und die Tendenz des Zinks zu koordinativer Sättigung (angestrebte Koordinationszahl 4) erlauben den Schluss, dass die Organozinkthiocyanate Koordinationspolymere sind, für die folgendes Koordinationsprinzip vorgeschlagen wird:



Die Organozinkthiocyanate gleichen damit in ihrer Struktur den Organocadmiumthiocyanaten<sup>1</sup> sowie den Organozinkaziden<sup>14</sup>.

Bei den Pyridinaddukten der Organozinkthiocyanate lässt ihre Luftbeständigkeit vollständige koordinative Sättigung vermuten. Die Spektren der Pyridinaddukte sind mit einem molekularen Aufbau folgender Art vereinbar:



In den Pyridinaddukten der Organozinkthiocyanate beobachtet man die CN-Valenzschwingungen mit  $2065$  bis  $2099\text{ cm}^{-1}$  bei deutlich niedrigeren Frequenzen als bei den Organozinkthiocyanaten selbst. Die CN-Valenzschwingungen liegen so zwischen den Werten für die Thiocyanato-Form (im allgemeinen  $2100$ – $2200\text{ cm}^{-1}$ ) und des Thiocyanat-Anions ( $2066\text{ cm}^{-1}$ )<sup>8</sup>. Daraus kann man vermutlich auf eine verstärkte Polarisierung der ZnS-Bindung in den Pyridinaddukten im Vergleich zu den Organozinkthiocyanaten schließen.

## EXPERIMENTELLES

Sämtliche Reaktionen wurden unter sauerstofffreiem, getrocknetem Stickstoff ausgeführt.

*Ausgangssubstanzen*

$Zn(CH_3)_2$ <sup>15</sup>,  $CH_3ZnOCH_3$  und  $C_2H_5ZnSC(CH_3)_3$ <sup>12</sup> wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren dargestellt, käufliches  $Zn(C_2H_5)_2$  (Ethyl Corporation) wurde vor seiner Verwendung sorgfältig destilliert.

$(SCN)_2$ -Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln wurden aus der Umsetzung von  $Br_2$  mit aufgeschlämmtem  $AgSCN$  bei 0–5° erhalten<sup>1</sup> und nach der anschließenden Filtration sofort verwendet, um die Polymerisation des  $(SCN)_2$  zu verhindern.

Es wurden nur sorgfältig gereinigte und absolutierte Lösungsmittel verwendet.

*Reaktionen* *$CH_3ZnSCN$* 

In eine 15%ige Lösung von  $Zn(CH_3)_2$  in Benzol wurde unter Rühren und Eiskühlung etwa die Hälfte der berechneten Menge an Dirhodan, gelöst im gleichen Lösungsmittel, in etwa 10 Min eingetropft. An der Eintropfstelle bildete sich ein farbloser Niederschlag, der sich in einigen Sekunden in ein gelbliches Öl umwandelte, das sich absetzte.

Nach beendeter Reaktion hatten sich zwei Schichten gebildet, nach einigen Stunden wurde abdekantiert. Der Kolbeninhalt wurde 10 Stdn. im Vakuum belassen. Öle, und keine Niederschläge, wurden auch bei der Reaktion in anderen Lösungsmitteln wie Xylol, Hexan und Cyclohexan erhalten.

Die Analysen dieses Öls ergaben folgende Werte: Zn, 29.7, SCN, 41.7 und hydrolysierbares  $CH_3$ , 7.3% (volumetrisch als  $CH_4$  nach Hydrolyse). Nach den IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren enthielt das Öl noch Lösungsmittel und in der Reaktion gebildetes  $CH_3SCN$ , so dass nur die Werte für Zn und für hydrolysierbares  $CH_3$ , die im Molverhältnis 1/1 vorliegen, als Massstab für die Bildung von  $CH_3ZnSCN$  genommen werden konnten.

 *$C_2H_5ZnSCN$ ,  $CH_3OZnSCN$  und  $(CH_3)_3CSZnSCN$* 

In die 5–10%igen Lösungen von  $Zn(C_2H_5)_2$  (in Xylol),  $CH_3ZnOCH_3$  (in Benzol) bzw.  $C_2H_5ZnSC(CH_3)_3$  (in Benzol) wurden unter Rühren und Eiskühlung im Verlauf von etwa 10 Min ca. 50–70% der berechneten  $(SCN)_2$ -Menge zugetropft, wobei sich lockere, farblose Niederschläge bildeten. Es wurde noch eine Stunde gerührt, filtriert, mehrfach mit dem gleichen Lösungsmittel gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. fast 100% bezogen auf  $(SCN)_2$ .

*Pyridinaddukte*

Die Organozinkthiocyanate wurden in Pyridin gelöst, soviel Pyridin im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen bis farblose Nadeln ausfielen, diese wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

*Analysen*

$C_2H_5ZnSCN$ . Gef.: Zn, 42.9 (komplexometrisch); SCN, 38.5 (als  $AgSCN$  und

als BaSO<sub>4</sub> nach Peroxidoxydation in der Wurtzschmitt—Bombe), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 18.8% (volumetrisch als C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> nach Hydrolyse). Ber.: Zn, 42.80; SCN, 38.15 und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 19.05%.

CH<sub>3</sub>OZnSCN. Gef.: Zn, 42.0 (komplexometrisch), S, 19.7 (als BaSO<sub>4</sub>), C, 14.6; H, 1.6; N, 9.5% (Verbrennungsanalysen). Ber.: Zn, 42.31; S, 20.75; C, 15.55; H, 1.96; N, 9.07%.

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSZnSCN. Gef.: Zn, 31.4 (komplexometrisch); C, 28.1; H, 2.3; N, 7.4% (Verbrennungsanalysen). Ber.: Zn, 30.74; C, 28.24; H, 4.27; N, 6.59%.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ZnSCN·Py. Gef.: Zn, 27.6. Ber.: Zn, 28.25%.

CH<sub>3</sub>OZnSCN·2Py: Gef.: Zn, 20.8. Ber.: Zn, 20.91%.

### Spektren

Die IR-Spektren wurden als Verreibung in Nujol bzw. Hostaflonöl zwischen KBr- und CsJ-Scheiben mit Geräten der Firma Perkin—Elmer, Modelle 225, 621 und 337, registriert.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Hitachi, Modell H-6013 registriert.

### DANK

Für Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Vermittlungsstelle für Deutsche Wissenschaftler im Ausland im Deutschen Akademischen Austauschdienst, der Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (Chile), der Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas der Universidad de Chile, sowie den Firmen Merck und BASF für die Spenden von Chemikalien und Geräten.

### LITERATUR

- 1 T. Witzmann, H. Müller, D. Seybold und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 211.
- 2 M. Bullpitt und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 321.
- 3 K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 11.
- 4 K. Dehnicke, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 942; *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, 6 (1967) 947.
- 5 J. S. Thayer und R. West, *Advan. Organometal. Chem.*, 5 (1967) 169.
- 6 H. A. Staab, *Einführung in die Theoretische Organische Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- 7 P. T. Narashiman und M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5983.
- 8 H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1966.
- 9 R. T. Conley, *Infrared Spectroscopy*, Allyn and Bacon, Boston, Mass., 1966.
- 10 F. F. Bentley, L. D. Smithson und A. L. Rozek, *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies 700—300 cm<sup>-1</sup>*, Interscience, London—New York—Sidney, 1968.
- 11 D. M. Adams, *Metal—Ligand and Related Vibrations*, Arnold, London 1967.
- 12 G. E. Coates und D. Ridley, *J. Chem. Soc. A*, (1965) 1870.
- 13 H. D. Kaesz und F. G. A. Stone, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 360.
- 14 H. Müller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) P1.
- 15 R. C. Krug und P. J. C. Tang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 2262.