

Journal of Organometallic Chemistry, 233 (1982) 185–192
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ORGANOZINN- UND ORGANOBLEIDERIVATE VON N-(2,4-DINITROPHENYL)GLYCIN

F. HUBER *, G. ROGE,

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Universität Dortmund, D 4600 Dortmund 50 (B.R.D.)

R. BARBIERI und F. DI BIANCA

Gruppo di Chimica dei Composti Organometallici, Istituto di Chimica Generale, Università di Palermo, I 90123 Palermo (Italy)

(Eingegangen, den 26. Januar 1982)

Summary

Organotin and organolead derivatives of *N*-(2,4-dinitrophenyl)glycine (HDNG), R_3MDNG ($M = Sn, Pb$; $R = CH_3, C_6H_5$) and $(C_6H_5)_2Pb(DNG)_2$, have been prepared from R_3MOH or $[(C_6H_5)_2PbO]_n$ and HDNG, respectively. $(CH_3)_3PbDNG$ was also obtained from $(CH_3)_3PbBr$ and TIDNG. According to spectroscopic data R_3M groups in R_3MDNG are essentially planar and are bridged by bidentate carboxylate groups of DNG. NH does not coordinate to M. Penta-coordination is also indicated by Mössbauer data of R_3SnDNG . Also for $(C_6H_5)_2Pb(DNG)_2$ a chain structure but with hexacoordination of Pb is proposed. The compounds are monomeric in solution.

Zusammenfassung

Organozinn- und Organobleiderivate von *N*-(2,4-Dinitrophenyl)-glycin (HDNG), R_3MDNG ($M = Sn, Pb$; $R = CH_3, C_6H_5$) und $(C_6H_5)_2Pb(DNG)_2$ wurden aus R_3MOH bzw. $[(C_6H_5)_2PbO]_n$ und HDNG dargestellt. $(CH_3)_3PbDNG$ wurde ebenfalls aus $(CH_3)_3PbBr$ und TIDNG erhalten. Auf Grund spektroskopischer Daten sind die R_3M -Gruppen in R_3MDNG im wesentlichen planar und durch zweizählige Carboxylatgruppen von DNG verbrückt. NH koordiniert nicht mit M. Mössbauerdaten von R_3SnDNG zeigen gleichfalls Pentakoordination an. Für $(C_6H_5)_2Pb(DNG)_2$ wird auch Kettenstruktur, sowie Hexakoordination des Pb vorgeschlagen. Die Verbindungen sind in Lösung monomer.

Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen über Organometallverbindungen von Elementen der 4. Hauptgruppe mit Aminosäuren und Aminosäurederivaten zeigte

TABELLE 1
ANALYSENDATEN DER DARGESTELLTEN ORGANOMETALL-N-(2,4-DINITROPHENYL)GLYCINATE

Substanz	F.p. (°C)	Darstel- lungs- verfahren	Ausbeute (% d. Th.)	Analysen (gef. (ber.) (%))			Molmasse ^a gef./L (ber.)
				C	H	N	
Me ₃ SnDNG C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₆ Sn	193(Z) ^b	I	58	32,45 (32,71)	3,79 (3,74)	10,14 (10,40)	426, 414/CHCl ₃ , Aceton (404)
Ph ₃ SnDNG C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₆ Sn	172(Z)	II	65	52,32 (52,92)	3,84 (3,59)	7,25 (7,12)	578/Aceton (590)
Me ₃ PbDNG C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₆ Pb	183(Z)	III	73	26,82 (26,83)	3,05 (3,07)	8,38 (8,53)	462/DMSO (493)
Ph ₃ PbDNG C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₆ Pb	180(Z)	IV	45	26,59	3,10	8,23	
Ph ₂ Pb(DNG) ₂ C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₁₂ Pb	200(Z)	II	70	46,16 (46,01)	3,30 (3,12)	6,20 (6,19)	660/CHCl ₃ (679)
	234(Z)	II	77	40,06 (39,96)	2,87 (2,63)	10,14 (9,98)	820/THF (842)

^a Osmometrische Bestimmung bei 37°C (in THF bei 45°C, in DMSO bei 90°C); L = Lösungsmittel, ^b Z = Fp. unter Zersetzung.

sich, dass diese bei gleichem Verbindungstyp verschiedene Koordinationspolyeder und recht unterschiedliche Strukturtypen aufweisen können. Da solchen Verbindungen sowohl wegen ihrer toxikologischen Eigenschaften als auch wegen neuer pharmakologischer Befunde bei Organozinnverbindungen [1] Bedeutung zukommt, schien es uns wünschenswert, zur Klärung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen weitere Reihen von Organozinn- und Organobleiverbindungen von Aminosäurederivaten zu erschliessen. Im Anschluss an Arbeiten über *N*-Acylaminosäurederivate [2] haben wir erstmals Organozinn- und Organobleidinitrophenylglycinate dargestellt und strukturell charakterisiert. Darüber berichten wir nachfolgend.

Ergebnisse und Diskussion

Von den wichtigen Grundreaktionen zur Darstellung von Tri- und Diorganozinn- und -bleiverbindungen R_3MX bzw. R_2MX_2 (R = organischer Rest; M = Sn, Pb; X = Säurerest), Acidolyse von R_4M , Ligandenaustausch und Neutralisationsreaktion, erwies sich die letztgenannte als die geeignetste Methode für die Gewinnung entsprechender Verbindungen des *N*-(2,4-Dinitrophenyl)glycins (HDNG): R_3MDNG und $R_2M(DNG)_2$. So liessen sich die in Tabelle 1 aufgeführten neuen Verbindungen durch Umsetzung der jeweiligen Organozinn- und Organobleihydroxide bzw. $(Ph_2PbO)_n$ ($Ph = C_6H_5$) mit HDNG in siedendem Alkohol oder THF darstellen. $(Me_2SnO)_n$ ($Me = CH_3$) und $(Ph_2SnO)_n$ ergaben bei der Reaktion mit HDNG im Molverhältnis 1/1 und 1/2 keine reinen Produkte. Das Ligandenaustauschverfahren führte nur im Falle der Reaktion von Trimethylbleihalogenid mit TIDNG, das wir aus TIOAc und HDNG herstellten, zum Erfolg. Die Umsetzungen von R_2MCl_2 ($M = Sn, Pb$) und TIDNG ergaben nur unreine Produkte; wegen zu geringer Löslichkeitsunterschiede konnten diese nicht gereinigt werden.

Die Triorganometallderivate R_3MDNG sind gelbe Festkörper, die in Aceton, Dioxan, THF und DMSO, sowie in warmem Methanol und Ethanol löslich, in

TABELLE 2

SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHE BANDEN DER DARGESTELLTEN ORGANOZINN- UND ORGANOBLEI-*N*-(2,4-DINITROPHENYL)GLYCINATE, SOWIE VON THALLIUM(I)-*N*-(2,4-DINITROPHENYL)GLYCINAT (CM^{-1})

(vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, br = breit).

Substanz	$\nu(NH)$	$\nu_{as}(COO)$	$\nu_{sym}(COO)$	$\nu_{as}(M-C)$	$\nu_{sym}(M-C)$
Me_3SnDNG	3350(s)	1582(vs)	1410(vs)	550(s) RA:552(w)	— RA:520(s)
Ph_3SnDNG	3375(m) 3345(m)	1583(vs)	1416(s)		
Me_3PbDNG	3335(m)	1581(vs)	1410(vs)	505(vs) RA:503(w)	475(vw) RA:475(s)
Ph_3PbDNG	3365(m) 3340(m)	1582(vs,br)	1405(s,br)		
$Ph_2Pb(DNG)_2$	3355(vs)	1587(vs) 1545(vs)	1420(s)		
$Tl(I)DNG$	3340(m)	1578(vs)	1410(s)		

CHCl_3 weniger löslich sind. Me_3SnDNG , das am besten löslich ist, löst sich ausserdem in Essigsäureethylester bei Raumtemperatur, in Wasser, Benzol und CCl_4 in der Hitze. Me_3PbDNG zersetzt sich im Laufe mehrerer Monate; dabei bildet sich Me_4Pb . $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{DNG})_2$ ist ebenfalls gelb und löst sich bei Raumtemperatur nur in THF oder DMSO. Die Zersetzung beim Schmelzen kann explosionsartig ablaufen.

Einkristalle, die sich für Röntgenstrukturuntersuchungen geeignet hätten, konnten wir nicht isolieren. Vorschläge zur Struktur der dargestellten Verbindungen im festen Zustand stützen sich daher im wesentlichen auf schwingungsspektroskopische und Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen.

In den Schwingungsspektren aller Verbindungen fehlen die Banden der Carbonsäurefunktion der freien Säure, so dass Bindung der Organometallgruppe an die Carboxylatgruppe angenommen werden kann. Das Auftreten von $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ bei etwa 1580 und $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ bei etwa 1415 cm^{-1} (Tab. 2) schliesst das Vorliegen einer einzähnigen Carboxylatgruppe aus (in der freien Säure tritt $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ bei 1710 cm^{-1} auf) und es kann davon ausgegangen werden, dass diese zweizähnig und wegen des niedrigen Wertes von $\Delta\nu$ ($<200\text{ cm}^{-1}$) [3] verbrückend bindet. $\nu(\text{NH})$ trat in allen neuen Verbindungen im Bereich von $3335\text{--}3375\text{ cm}^{-1}$ auf und war damit im Vergleich zur freien Säure, wo die Bande bei 3350 cm^{-1} beobachtet wurde [4], praktisch lagekonstant. Eine Koordination der NH-Gruppe an das Zentralatom kann folglich ausgeschlossen werden. In diesem Falle hätte ausserdem Intensitätserhöhung auftreten müssen, wie es z.B. bei Triorganozinn- und -bleiaminosäureverbindungen beobachtet wurde [5,6]. Es ist daher Pentakoordination am Zentralatom der Triorganometallverbindungen und Hexakoordination in $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{DNG})_2$ anzunehmen. Eine ziemlich schwache Bande um 1500 cm^{-1} ist auf Grund von Deuterierungsexperimenten $\delta(\text{NH})$ zuzuordnen. ($\delta(\text{ND})$ in $\text{Me}_3\text{SnDNG-}d_1$: 1515 cm^{-1} .) Eine Beteiligung der NH-

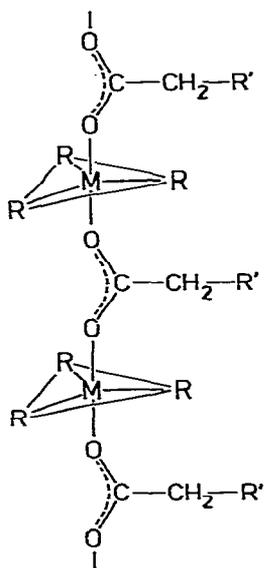


Fig. 1. Strukturvorschlag für die Verbindungen R_3MDNG : Catena- μ -[*N*-(2,4-Dinitrophenyl)glycinato(1-)-O,O']-triorganozinn(IV) und -blei(IV). $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{NH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]$.

TABELLE 3
MÖSSBAUERDATEN DER VERBINDUNGEN R₃SnDNG^a

Verbindung	δ^b (mm s ⁻¹)	ΔE_{exp}^c (mm s ⁻¹)	Γ_1^d (mm s ⁻¹)	Γ_2^d (mm s ⁻¹)	ΔE^e (mm s ⁻¹)
Me ₃ SnDNG	1,36	3,78	0,84	0,85	-3,68
Ph ₃ SnDNG	1,32	3,54	0,86	0,83	-3,23

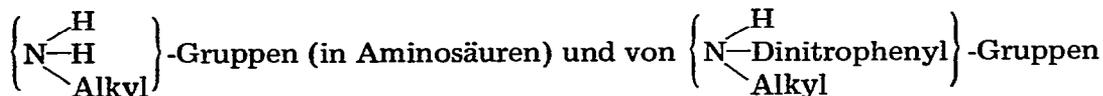
^a Messtemperatur 77,3 K. Probenstärke ca. 0,5 mg ¹¹⁹Sn cm⁻². ^b Isomerieverschiebung bezogen auf CaSnO₃ bei Raumtemperatur. ^c Gemessene Kernquadrupolaufspaltung; Standardabweichungen wie üblich [2]. ^d Halbwertsbreite des Resonanzpeaks bei grösserer (Γ_1) und kleinerer (Γ_2) Geschwindigkeit hinsichtlich des Schwerpunktes; die Daten wurden durch rechnerische Anpassung von Lorentzlinien nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten. ^e Experimentelle (R = Me) und berechnete (R = Ph, Point-charge-Modell [7]) Werte der R₃Sn-acetate mit regulärer trigonal bipyramidaler Umgebung des Sn entsprechend Fig. 1 in [8]. Die Hauptkomponente des Tensors des elektrischen Feldgradienten V_{zz} liegt in der dreizähligen Achse (Fig. 1). Der Asymmetrieparameter $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ beträgt Null [7].

Gruppe an H-Brückenbindungen, die wir in Organozinn- und Organoblei-N-acylglycinaten gefunden haben [2], kann wohl trotz der Lagekonstanz und der geringen Intensität nicht ausgeschlossen werden.

Lage, Anzahl und Intensität von $\nu_{\text{as}}(\text{MC})$ und $\nu_{\text{sym}}(\text{MC})$ in den Schwingungsspektren von Me₃MDNG (M = Sn, Pb) lassen auf lokale C_{3v}-Symmetrie des MC₃-Gerüsts schliessen, wobei die Abweichung von der Planarität nicht gross sein dürfte. Das Vorliegen weitgehend planarer MR₃-Gruppierungen und verbrückender Carboxylatgruppen (s.o.) bedingt die Annahme einer polymeren Struktur im festen Zustand (Fig. 1).

Ergebnisse von Mössbauermessungen an R₃SnDNG (Tab. 3) bekräftigen diese Strukturvorstellung. So sind die beobachteten Isomerieverschiebungen für Triorganozinnverbindungen charakteristisch [7], und die Quadrupolaufspaltungen weisen auf Pentakoordination am Zentralatom Zinn hin [8]. Weiterhin sprechen die ΔE -Werte in Tab. 3 eindeutig für die in Fig. 1 skizzierte polymere Struktur des festen R₃SnDNG (vgl. auch Fussnote e in Tab. 3). Experimentelle und nach dem Point-charge-Modell [7] berechnete ΔE -Werte von Triorganozinnaminosäurederivaten, die ein planares SnC₃-Gerüst sowie eine einzählige Carboxylatgruppe und Koordination über den Aminostickstoff aufweisen [5,9], betragen dagegen -3,22 (R = Alkyl) und -2,76 (R = Ph) mm s⁻¹ [2,5,10]; die Unterschiede zu den in Tab. 3 angegebenen ΔE -Werten der R₃SnDNG-Verbindungen schliessen für diese eine derartige Struktur aus.

Diese Folgerung beruht auf dem Ansatz, dass N→Sn σ -Donorbeziehungen von



(in DNG-Verbindungen) vergleichbar sind; diese Annahme erscheint wenigstens hinsichtlich der Korrelation von σ -Donor-Eigenschaften der beiden Gruppen und der Werte der partiellen Quadrupolaufspaltung (p.q.s.-Werte [7,8]) erlaubt. So erwies sich auch die Annahme als zutreffend, dass die p.q.s.-Werte von axial

gebundenem Piperidin $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{Alkyl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Alkyl} \end{array} \right\} \text{tba} = +0,01 \text{ mm s}^{-1}$ [8], denen von

$\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \text{N} \diagup \\ \text{H} \\ \diagup \text{Alkyl} \end{array} \right\}$ tba entsprechen [10]. Berücksichtigt man, dass der Wert für Pyridin $\left\{ \text{N} \right\}$ tba bei -0.035 mm s^{-1} [8] liegt (d.h. trotz des bekannten Unterschiedes der σ -Donorstärke der beiden Basen dem Wert für Piperidin sehr ähnlich ist), so erscheint die zuvor gemachte Annahme der Vergleichbarkeit der p.q.s.-Werte für $\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \text{N} \diagup \\ \text{H} \\ \diagup \text{Alkyl} \end{array} \right\}$ tba und $\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \text{N} \diagup \\ \text{H} \\ \diagup \text{Dinitrophenyl} \\ \text{Alkyl} \end{array} \right\}$ tba voll gerechtfertigt.

Bezüglich der Struktur der Organobleiverbindungen R_3PbDNG lässt sich auf Triphenylblei-2,4-dinitrophenylbenzoat [11] verweisen, das dem Ph_3PbDNG sehr ähnliche Lagen der Carboxylatbanden zeigte ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1580vs, $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ 1410s, b cm^{-1}); Deacon und Felder hatten für diese Verbindung eine polymere Struktur postuliert [11], die der in Fig. 1 dargestellten entspricht. Für $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{DNG})_2$ vermuten wir aufgrund der Vergleichbarkeit der Carboxylatabsorptionsen und des Verhaltens ebenfalls Kettenstruktur.

Die polymeren Ketten der Triorganometallverbindungen, und vermutlich gilt entsprechendes für $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{DNG})_2$, werden beim Lösen aufgespalten. Dies belegen Molmassenbestimmungen (vgl. Tab. 1); ausserdem tritt $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ im IR-Spektrum einer Lösung von Me_3SnDNG in Aceton bei 1618 cm^{-1} auf und ist damit in den Bereich einzähniger Carboxylatgruppen verschoben.

Im Massenspektrum von Me_3SnDNG wurde als höchster Massenpeak der des Molekülions M^+ bei $m/e = 405$ (5%) gefunden, ein Indiz, das die Aufspaltung der Ketten relativ leicht zu Monomeren führt. Weitere Peaks bei $m/e = 390$ (46%) und 165 (100%) liessen sich $M^+ - \text{CH}_3$ und Me_3Sn^+ zuordnen.

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Me_3MDNG ($M = \text{Sn}, \text{Pb}$) lässt sich auf Wechselwirkung der gelösten Organometallspezies mit Molekülen koordinierender Lösungsmittel schliessen. So erfolgt in Abhängigkeit von der Donorstärke des Lösungsmittels Hochfeldverschiebung der Me_3M -Protonen, was nach Lit. 12 auf Adduktbildung hinweist, und es wird eine Zunahme der Kopplungskonstanten beobachtet. $M = \text{Sn}$: $\delta/J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ in CDCl_3 0.71/57; in Aceton- d_6 0.58/68.7; in $\text{DMSO}-d_6$ 0.47 ppm/70 Hz. $M = \text{Pb}$: $\delta/J(^{207}\text{Pb}-^1\text{H})$ in CDCl_3 1.58/65; in CD_3OD 1.47/80; in $\text{DMSO}-d_6$ 1.34 ppm/86 Hz. Eine Abschätzung des prozentualen s-Charakters der $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindungen aus den Kopplungskonstanten $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ [13,14] ergibt Werte von 26% (in CDCl_3) und 32% (in Aceton- d_6 bzw. $\text{DMSO}-d_6$). So erscheint die Annahme berechtigt, dass das Zentralatom in monomerem Me_3MDNG in CDCl_3 vierfach, in Aceton und DMSO hingegen fünffach koordiniert ist.

In den IR-Spektren von R_3MDNG und $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{DNG})_2$ treten die $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ zuzuordnenden Banden, die Art und Stellung des Nitroliganden in aromatischen Nitroverbindungen zu charakterisieren gestatten [15], bei 1535sh, 1519s, und 1495s cm^{-1} wie im freien HDNG auf. Nach Lit. 15 ist aufgrund dieser Bandenlagen weder eine Verdrehung der *p*- noch der *o*-Nitrogruppe aus der Ringebene des Dinitrophenylliganden zu erwarten. Daraus lässt sich auf eine sterisch komplikationslose Anordnung des Dinitrophenylliganden in der verbrückten Struktur schliessen. Die UV-Spektren von Me_3SnDNG (in Methanol) und von $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{DNG})_2$ (in THF) zeigten im Vergleich mit denen von HDNG im jeweils gleichen Lösungsmittel nur sehr geringfügige Unterschiede (stärkste Absorptionsbande

bei 350 bzw. 345 und 347 bzw. 344 nm), so dass auch auf Grund dieser Beobachtung davon ausgegangen werden kann, dass die Verbindungsbildung ohne wesentlichen Einfluss auf die Dinitrophenylgruppe bleibt.

Experimentelles

Darstellung und Handhabung der Verbindungen an Luft. Die Schwingungsspektren wurden mit einem Perkin–Elmer Gitter Spektrographen 580B bzw. einem Coderg Laser-Ramanspektrometer PHO, die NMR-Spektren mit einem Perkin–Elmer 90 MHz Gerät R32 aufgenommen. Bezüglich der für die Mössbauer-Messungen benutzten Geräte und angewendeten Mess- und Auswerteverfahren vgl. Lit. 2,16,17; als Quelle diente $\text{Ca}^{119}\text{SnO}$ (10mCi; R.C. Amersham) bei Raumtemperatur (konstante Geschwindigkeit; Dreiecksfunktion).

Die Organometalgedukte wurden nach üblichen Methoden dargestellt und gereinigt. 2,4-Dinitrophenylglycin wurde nach Lit. 18 präpariert.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte nach einem der nachfolgend beschriebenen Verfahren; die Produkte sind mit analytischen Daten in Tabelle 1 aufgelistet.

Verfahren I

Eine Lösung von 4×10^{-3} mol Me_3SnOH in 10 ml Methanol wurde zu einer Suspension von 4×10^{-3} mol HDNG in 30 ml Methanol gegeben. Das Gemisch wurde klar und nach ca. 1 h fiel ein gelber Niederschlag aus. Nach Einengen des Filtrats auf die Hälfte schied sich beim Aufbewahren im Kühlschrank eine weitere Fraktion ab. Die Niederschläge wurden mit Ether/Petrolether gewaschen und aus CCl_4 umkristallisiert.

Verfahren II

Eine Lösung von 2×10^{-3} mol HDNG in 20 ml Methanol wurde zu einer Suspension von 2×10^{-3} mol Ph_3MOH bzw. 1×10^{-3} mol Ph_2PbO in 25 ml Methanol gegeben. Beim Erhitzen unter Rückfluss schied sich ein gelbes Produkt aus, das heiss abgenutscht wurde. Nach Einengen wurde eine weitere Fraktion gewonnen. Die Niederschläge wurden mit etwas Methanol, Ether und Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Verfahren III

Zu einer Lösung von 1 mmol Me_3PbOH in 10 ml THF wurde eine Lösung von 1 mmol HDNG in 15 ml THF getropft. Nach 2 h Rühren bei 60°C (Wasserbadtemp.) wurde von wenig Ungelöstem abzentrifugiert und Petrolether (Kp. $40\text{--}60^\circ\text{C}$) bis zur Trübung zur Lösung gegeben. Im Kühlschrank schied sich über Nacht ein gelber Feststoff aus, der mit Ether und Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Verfahren IV

Eine Lösung von 374 mg (1.125 mmol) Me_3PbBr in 15 ml abs. Methanol wurde zu einer Suspension von 500 mg (1.125 mmol) $\text{Tl(I)}\text{--DNG}$ in 35 ml abs. Methanol zugetropft. Das Gemisch wurde 0.5 h bei Raumtemperatur und 0.5 h bei 50°C gerührt, dann wurde noch warm vom ausgeschiedenen TlBr (270 mg,

84.4% d. Th.) abgesaugt. Das Filtrat wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Aufarbeitung wie unter III.

Dank

Der DFG und dem CNR danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 A.J. Crowe und P.J. Smith, *Chem. Ind. (London)*, (1980) 200; A.J. Crowe, P.J. Smith und G. Atassi, *Chem.-Biol. Interact.*, 32 (1980) 171; R. Barbieri, L. Pellerito, G. Ruisi, M.T. Lo Giudice, F. Huber und G. Atassi, *Inorg. Chim. Acta*, (1982) im Druck.
- 2 G. Roge, F. Huber, A. Silvestri und R. Barbieri, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 3 G.B. Deacon und R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 227.
- 4 F. Friedberg und M.S. O'Dell, *Can. J. Chem.*, 37 (1959) 1469.
- 5 B.Y.K. Ho und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1552.
- 6 G. Roge und F. Huber, *Z. Naturforsch., B*, 36 (1981) 945.
- 7 G.M. Bancroft und R.H. Platt, *Adv. Inorg. Chem., Radiochem.*, 15 (1972) 59.
- 8 G.M. Bancroft, V.G. Kumar Das, T.K. Sham, und M.G. Clark, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1976) 643, und dort angegebene Literatur.
- 9 B.Y.K. Ho, K.C. Molloy, J.J. Zuckerman, F. Reidinger und J.A. Zubieta, *J. Organometal. Chem.*, 187 (1980) 213.
- 10 R. Barbieri, A. Silvestri, F. Huber und C.-D. Hager, *Canad. J. Spectrosc.*, 26 (1982) 194.
- 11 G.B. Deacon und P.W. Felder, *Aust. J. Chem.*, 23 (1970) 1359.
- 12 G. Matsubayashi, Y. Kawasaki, T. Tanaka und R. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40 (1967) 1566.
- 13 J.R. Holmes und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3903.
- 14 T.F. Bolles und R.S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5730.
- 15 B. Franck, H. Hörmann und S. Scheibe, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 330.
- 16 A. Silvestri, E. Rivarola und R. Barbieri, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 149 und dort angegebene Literatur.
- 17 C.-D. Hager, F. Huber, A. Silvestri und R. Barbieri, *Inorg. Chim. Acta*, 49 (1981) 31.
- 18 K.R. Rao und H.A. Sober, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1328.