

*Journal of Organometallic Chemistry*, 373 (1989) 307–317  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20050

## Organometallarsine

### X \*. Carbonyl-dinitrosyl-organometallarsin-eisen und Dicarbonyl-nitrosyl-organometallarsin-cobalt Komplexe

**Herbert Schumann\* und Karl-Heinz Köhrich**

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
 D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. Mai 1989)

#### Abstract

The reactions of  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  or  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$  with  $\text{As}(\text{}^t\text{Bu})_3$ ,  $\text{As}(\text{}^t\text{Bu})_2(\text{MMe}_3)$ , or  $\text{As}(\text{}^t\text{Bu})(\text{MMe}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ ) proceed with the elimination of one CO ligand and the formation of the corresponding carbonyl-dinitrosyl-arsine-iron or dicarbonyl-nitrosyl-arsine-cobalt complexes, respectively. The UV and IR spectra as well as the  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{59}\text{Co}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectra of the new complexes are described.

#### Zusammenfassung

$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  und  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$  reagieren mit  $\text{As}(\text{}^t\text{Bu})_3$ ,  $\text{As}(\text{}^t\text{Bu})_2(\text{MMe}_3)$ ,  $\text{As}(\text{}^t\text{Bu})(\text{MMe}_3)_2$  oder  $\text{As}(\text{MMe}_3)_3$  ( $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ ) unter Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung der entsprechenden Carbonyl-dinitrosyl-arsin-eisen Komplexe bzw. Dicarbonyl-nitrosyl-arsin-cobalt Komplexe. Die UV- und IR-Spektren, sowie die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{59}\text{Co}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektren der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

#### Einleitung

Wie bereits von uns an anderen Stellen mitgeteilt, reagieren die Komplexe der Pseudonickelcarbonyl-Serie,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  und  $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$ , mit Organometallphosphinen vom Typ  $\text{P}(\text{}^t\text{Bu})_n(\text{MMe}_3)_{3-n}$  ( $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $n = 0, 1, 2, 3$ ) unter Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung der

\* Für Teil IX siehe Lit. 1.

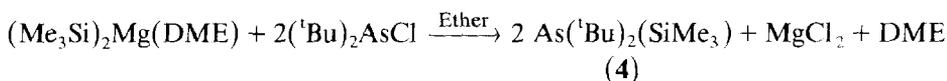
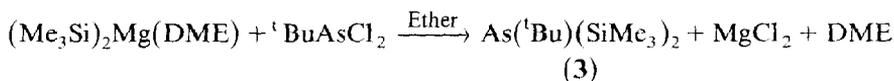
Komplexe  $(\text{CO})_3\text{NiP}(\text{}^t\text{Bu})_n(\text{MMe}_3)_{3-n}$  [2],  $(\text{CO})_2(\text{NO})\text{CoP}(\text{}^t\text{Bu})_n(\text{MMe}_3)_{3-n}$  [3],  $(\text{CO})(\text{NO})_2\text{FeP}(\text{}^t\text{Bu})_n(\text{MMe}_3)_{3-n}$  [4], und  $(\text{NO})_3\text{MnP}(\text{}^t\text{Bu})_n(\text{MMe}_3)_{3-n}$  [5]. Diese Verbindungen wurden eingehend kernresonanzspektroskopisch untersucht [6,7].

Entsprechende Untersuchungen mit homologen Arsinverbindungen vom Typ  $\text{As}(\text{}^t\text{Bu})_n(\text{MMe}_3)_{3-n}$  beschränken sich auf Reaktionen der bisher beschriebenen Ligandensysteme  $\text{As}(\text{}^t\text{Bu})_3$  [1],  $\text{As}(\text{}^t\text{Bu})_2(\text{MMe}_3)$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) [1], und  $\text{As}(\text{MMe}_3)_3$  ( $\text{M} = \text{Si}$  [1,8,9],  $\text{Ge}$  [1,10],  $\text{Sn}$  [1,11,12]) mit den Übergangsmetallkomplexen  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  und  $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$  [1,13]. Auch hierbei kommt es jeweils zur Verdrängung eines CO-Liganden durch die entsprechende Arsinverbindung.

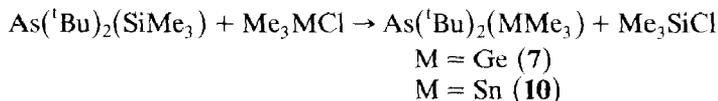
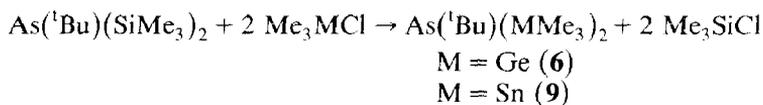
In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir zunächst die noch fehlenden Glieder aus der genannten Organometallarsin-Reihe synthetisiert, alle Glieder dieser Reihe mit  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  und  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$  umgesetzt, und die aus diesen Reaktionen erhaltenen Komplexe im Hinblick auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht.

### Darstellung der Liganden

$\text{As}(\text{}^t\text{Bu})_3$  (**1**),  $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$  (**2**),  $\text{As}(\text{GeMe}_3)_3$  (**5**) und  $\text{As}(\text{SnMe}_3)_3$  (**8**) wurden nach bereits publizierten Methoden erhalten [1]. Die Synthese der unsymmetrischen Organosilylarsine  $\text{As}(\text{}^t\text{Bu})(\text{SiMe}_3)_2$  (**3**) und  $\text{As}(\text{}^t\text{Bu})_2(\text{SiMe}_3)$  (**4**) gelingt in befriedigenden Ausbeuten durch Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Mg}$  [14] mit  ${}^t\text{BuAsCl}_2$  bzw.  $({}^t\text{Bu})_2\text{AsCl}$  in kaltem Ether unter Lichtausschluß:



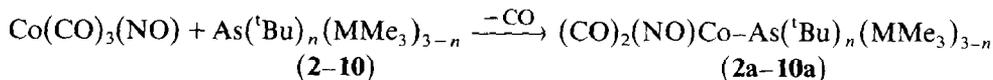
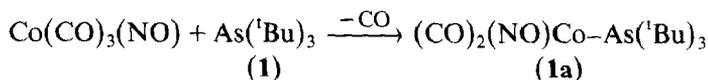
Die entsprechenden Germaniumderivate **6** und **7**, sowie die Zinnderivate **9** und **10** erhielten wir durch Umsetzung der Organosilylarsine **3** oder **4** mit  $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$  bzw.  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  ohne Verwendung eines Lösungsmittels. Die kontinuierliche destillative Entfernung des sich bildenden Trimethylchlorsilans bewirkt die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes zu Gunsten der neuen Verbindungen, die so in Ausbeuten von ca. 80% erhalten werden:



### Darstellung der Komplexe

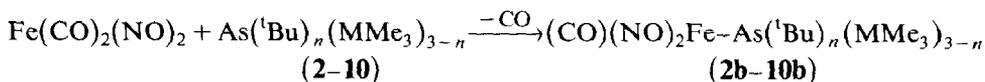
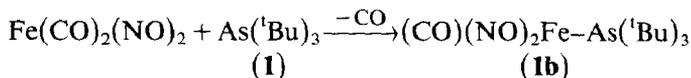
Tricarbonyl-mononitrosyl-cobalt reagiert mit äquimolaren Mengen  $\text{As}(\text{}^t\text{Bu})_3$  (**1**) bzw. der Organometallarsine **2–10** in Tetrahydrofuran bei 40 °C unter Abspaltung

einer CO-Gruppe und Bildung von **1a** bzw. der organometall-arsin-substituierten Dicarbonyl-nitrosyl-cobalt Komplexe **2a–10a**, die als rote Kristallpulver in guten Ausbeuten isoliert werden können:



<i>n</i>	M = Si	Ge	Sn
0	<b>2, 2a</b>	<b>5, 5a</b>	<b>8, 8a</b>
1	<b>3, 3a</b>	<b>6, 6a</b>	<b>9, 9a</b>
2	<b>4, 4a</b>	<b>7, 7a</b>	<b>10, 10a</b>

Dicarbonyl-dinitrosyl-eisen reagiert bereits bei Raumtemperatur mit den Liganden **1–10** unter Bildung der rotbraun gefärbten Komplexe **1b–10b**, in denen ebenfalls nur eine CO-Gruppe des Ausgangskomplexes durch einen Arsin-Liganden ersetzt ist:



<i>n</i>	M = Si	Ge	Sn
0	<b>2, 2b</b>	<b>5, 5b</b>	<b>8, 8a</b>
1	<b>3, 3b</b>	<b>6, 6b</b>	<b>9, 9b</b>
2	<b>4, 4b</b>	<b>7, 7b</b>	<b>10, 10b</b>

Die Bildungsgeschwindigkeit der Komplexe nimmt mit steigender Zahl der am Arsin-Liganden gebundenen t-Butylgruppen ab: **2, 5, 8 > 3, 6, 9 > 4, 7, 10 > 1**. So sind **1a** und **1b** nur nach vorheriger photochemischer Anregung der beiden Ausgangskomplexe in zufriedenstellenden Ausbeuten zu erhalten.

Die Komplexe **1a–10a** und **1b–10b**, die durch Umkristallisieren aus Pentan oder Hexan bei  $-40^\circ\text{C}$  in analysenreiner Form erhalten werden, sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Unter Stickstoff oder Argon können sie jedoch bei  $-35^\circ\text{C}$  über Monate hinweg ungefährdet aufbewahrt werden. Alle Komplexe lösen sich sehr gut in polaren organischen Lösungsmitteln wie THF oder Methylenchlorid, wesentlich schlechter dagegen in unpolaren Solventien wie Benzol oder Pentan.

## Spektroskopische Untersuchungen

### Schwingungsspektren

In den Infrarot-Spektren der in Nujol gelösten Cobalt-Komplexe **1a–10a** beobachtet man entsprechend der Lokalsymmetrie  $C_s$  für das  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{As}$ -Gerüst zwei  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen und eine  $\nu(\text{NO})$ -Schwingung um  $2019\text{ (A')}$  und  $1963\text{ (A'')}$  bzw.  $1748\text{ cm}^{-1}\text{ (A')}$ . Die exakten Frequenzwerte der einzelnen Komplexe weichen nur um maximal  $\pm 5\text{ cm}^{-1}$  von diesen Mittelwerten ab, so daß mit Hilfe

Tabelle 1

IR-Spektren der Komplexe  $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{L}$  (**1b–10b**)<sup>a</sup> und von  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ <sup>a</sup>

Ligand L	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NO})$	$\nu_{as}(\text{FeN}_2)$	$\nu_s(\text{FeN}_2)$	$\delta(\text{FeNO})$	$\nu(\text{FeC})$	$\delta(\text{FeCO})$
$\text{CO}^b$	2092, 2045	1808 1756	660	605	660	450, 380	480
$\text{As}(\text{}^t\text{Bu})_3$ ( <b>1b</b> )	1991	1755 1714	668		668	452	468
$\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ ( <b>2b</b> )	1987	1749 1709	660	615	660	395	461
$\text{As}(\text{}^t\text{Bu})(\text{SiMe}_3)_2$ ( <b>3b</b> )	1988	1750 1711	664	618	664		468
$\text{As}(\text{}^t\text{Bu})_2(\text{SiMe}_3)$ ( <b>4b</b> )	1990	1758 1719	664	618	664	375	468
$\text{As}(\text{GeMe}_3)_3$ ( <b>5b</b> )	1985	1745 1705	660	618	660	398	460
$\text{As}(\text{}^t\text{Bu})(\text{GeMe}_3)_2$ ( <b>6b</b> )	1989	1751 1712	662	618	662	395	463
$\text{As}(\text{}^t\text{Bu})_2(\text{GeMe}_3)$ ( <b>7b</b> )	1990	1753 1714	662	619	662	375	465
$\text{As}(\text{SnMe}_3)_3$ ( <b>8b</b> )	1980	1737 1692	659	613	659	398	458
$\text{As}(\text{}^t\text{Bu})(\text{SnMe}_3)_2$ ( <b>9b</b> )	1989	1751 1712	660	618	660	390	463
$\text{As}(\text{}^t\text{Bu})_2(\text{SnMe}_3)$ ( <b>10b</b> )	1985	1743 1699	662	619	662	378	465

<sup>a</sup> Vermessen mit Perkin-Elmer 475 in Nujol, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ ; ebenfalls beobachtete, dem Ligandengerüst zuzuordnende Schwingungen sind nicht aufgeführt. <sup>b</sup> In n-Hexan.

der Schwingungsspektroskopie keine differenzierten Aussagen über die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen möglich sind. Etwas ausgeprägter sind die Unterschiede bezüglich vergleichbarer Schwingungen in den Spektren der Eisenkomplexe **1b–10b**. Die Bandenzuordnung erfolgte in Anlehnung an Poletti et al. [15] (Tab. 1).

Die UV-Spektren der Cobalt-Komplexe **1a–10a** zeigen neben der starken Charge-Transfer-Bande bei 280 nm jeweils eine deutlich schwächere Absorption zwischen 387 und 390 nm. In den UV-Spektren der Eisen-Komplexe **1b–10b** beobachtet man ebenfalls eine sehr intensive Charge-Transfer-Bande bei 285 nm, die an ihren Flanken nur äußerst schwach ausgebildete Schultern aufweist.

### Kernresonanzspektren

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe **1a–10a** und **1b–10b** (Tab. 2) verursachen die Methylprotonen erwartungsgemäß das Auftreten von Singulett-Signalen, die im Falle der Silicium-Verbindungen jeweils von schwachen Satelliten Dubletts entsprechend der Kopplung  $^2J(^{29}\text{Si},\text{H})$ , und im Falle der Zinn-Verbindungen jeweils von zwei Satelliten-Dubletts entsprechend der Kopplung  $^2J(^{117/119}\text{Sn},\text{H})$  umgeben sind. Die geringen Veränderungen der Werte der Chemischen Verschiebung  $\delta$  der Methylsignale beim Übergang vom freien Arsinliganden zum entsprechenden Komplex sind lediglich auf Konzentrationsabhängigkeiten zurückzuführen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der bereits vorliegenden Untersuchungen an analogen Phosphin-substituierten Komplexen der Pseudonickelcarbonylserie [2,3,4].

Die protonenentkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Arsinliganden **1–10** sowie ihrer Cobalt- bzw. Eisenkomplexe **1a–10a** und **1b–10b** zeigen Singulett-Signale, deren Chemische Verschiebung kaum konzentrationsabhängig ist (Tab. 3). Der Ersatz von  $\text{Me}_3\text{M}$ -Gruppen durch elektronegativerer  $^t\text{Bu}$ -Gruppen führt sowohl in den freien Liganden, als auch in beiden Komplexreihen zu höheren  $\delta$ -Werten für die Signale der quartären C-Atome und zu niedrigeren  $\delta$ -Werten für die Methyl-Kohlenstoffatome der  $^t\text{Bu}$ -Gruppen, während die erwartete Abnahme der  $\delta$ -Werte für die an Si, Ge oder Sn gebundenen Methyl-Kohlenstoffatome nur in der Reihe der freien Liganden zu beobachten ist.

Tabelle 2

$^1\text{H-NMR}$ -Daten  $^a$  der freien Arsinliganden (**1–10**), der Komplexe  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{L}$  (**1a–10a**) und der Komplexe  $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{L}$  (**1b–10b**) ( $\delta_1 = \delta(\text{H}_3\text{CC})$ ,  $\delta_2 = \delta(\text{H}_3\text{CM})$ ,  $J_1 = {}^2J(\text{H}^{29}\text{Si})$  bzw.  ${}^2J(\text{H}^{117}\text{Sn})$ ,  $J_2 = {}^2J(\text{H}^{119}\text{Sn})$ )

Ligand L	L			$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{L}$			$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{L}$					
	$\delta_1$	$\delta_2$	$J_1$	$J_2$	$\delta_1$	$\delta_2$	$J_1$	$J_2$	$\delta_1$	$\delta_2$	$J_1$	$J_2$
$\text{As}(\text{tBu})_3$ ( <b>1, 1a, 1b</b> )	1.36	–	–	–	1.26	–	–	–	1.26	–	–	–
$\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ ( <b>2, 2a, 2b</b> )	–	0.44	6.7	–	–	0.32	6.7	–	–	0.33	6.8	–
$\text{As}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)_2$ ( <b>3, 3a, 3b</b> )	1.47	0.42	–	–	1.30	0.34	6.5	–	1.26	0.31	6.6	–
$\text{As}(\text{tBu})_2(\text{SiMe}_3)$ ( <b>4, 4a, 4b</b> )	1.43	0.40	6.6	–	1.28	0.38	6.6	–	1.26	0.32	6.7	–
$\text{As}(\text{GeMe}_3)_3$ ( <b>5, 5a, 5b</b> )	–	0.55	–	–	–	0.51	–	–	–	0.49	–	–
$\text{As}(\text{tBu})(\text{GeMe}_3)_2$ ( <b>6, 6a, 6b</b> )	1.45	0.55	–	–	1.28	0.48	–	–	1.28	0.50	–	–
$\text{As}(\text{tBu})_2(\text{GeMe}_3)$ ( <b>7, 7a, 7b</b> )	1.41	0.53	–	–	1.28	0.50	–	–	1.24	0.47	–	–
$\text{As}(\text{SnMe}_3)_3$ ( <b>8, 8a, 8b</b> )	–	0.42	49.5	51.8	–	0.41	51.0	53.4	–	0.45	52.0	54.4
$\text{As}(\text{tBu})(\text{SnMe}_3)_2$ ( <b>9, 9a, 9b</b> )	1.48	0.44	48.3	50.5	1.33	0.41	50.4	52.5	1.48	0.44	50.7	53.0
$\text{As}(\text{tBu})_2(\text{SnMe}_3)$ ( <b>10, 10a, 10b</b> )	1.42	0.40	46.4	48.6	1.27	0.31	49.3	51.6	1.42	0.40	49.8	52.0

$^a$  Bruker WP 80 (80 MHz) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gegen TMS,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz.

Tabelle 3

$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten <sup>a</sup> der freien Arsinliganden (**1-10**), der Komplexe  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{L}$  (**1a-10a**) und der Komplexe  $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{L}$  (**1b-10b**) ( $\delta_1 = \delta(\text{H}_3\text{C}^{13}\text{CAs})$ ,  $\delta_2 = \delta(\text{H}_3^{13}\text{CCAs})$ ,  $\delta_3 = \delta(\text{H}_3^{13}\text{CMAAs})$ ,  $J = {}^1J(^{13}\text{C}^{117/119}\text{Sn})$ )

Ligand L	L			$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{L}$			$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{L}$					
	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$J$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$J$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	$J$
$\text{As}(\text{Bu})_3$ ( <b>1, 1a, 1b</b> )	35.8	32.0	—	—	41.8	31.0	—	—	42.8	31.0	—	—
$\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ ( <b>2, 2a, 2b</b> )	—	—	4.3	—	—	—	2.3	—	—	—	2.0	—
$\text{As}(\text{Bu})(\text{SiMe}_3)_2$ ( <b>3, 3a, 3b</b> )	32.1	35.3	3.3	—	35.4	32.9	1.6	—	36.2	32.9	1.9	—
$\text{As}(\text{Bu})_2(\text{SiMe}_3)$ ( <b>4, 4a, 4b</b> )	33.9	33.3	3.0	—	38.3	31.6	2.0	—	39.5	31.7	2.1	—
$\text{As}(\text{GeMe}_3)_3$ ( <b>5, 5a, 5b</b> )	—	—	4.5	—	—	—	2.8	—	—	—	2.9	—
$\text{As}(\text{Bu})(\text{GeMe}_3)_2$ ( <b>6, 6a, 6b</b> )	32.6	35.0	3.2	—	36.3	32.7	2.2	—	37.2	32.7	2.3	—
$\text{As}(\text{Bu})_2(\text{GeMe}_3)$ ( <b>7, 7a, 7b</b> )	34.2	33.1	3.0	—	39.0	31.5	2.6	—	40.0	31.5	2.6	—
$\text{As}(\text{SnMe}_3)_3$ ( <b>8, 8a, 8b</b> )	—	—	—3.9	—	—	—	—3.0	—	—	—	—3.8	—
$\text{As}(\text{Bu})(\text{SnMe}_3)_2$ ( <b>9, 9a, 9b</b> )	32.8	36.6	—5.7	—	271.5/288.8	—	—	—	—	—	—	—
$\text{As}(\text{Bu})_2(\text{SnMe}_3)$ ( <b>10, 10a, 10b</b> )	34.4	33.8	—6.0	—	266.3/281.1	35.9	33.8	—6.0	286.7/299.6	33.7	—5.8	—
					245.6/257.4	39.0	32.0	—7.6	283.0/295.9	39.9	—5.6	—
									290.4/303.3	—	—	—
									—	—	—	295.5/308.4
									—	—	—	289.9/303.6
									—	—	—	287.5/300.4

<sup>a</sup> Bruker WP 80 (20.15 MHz) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gegen TMS,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz.

Tabelle 4

<sup>29</sup>Si-<sup>a</sup> und <sup>119</sup>Sn-NMR-Daten <sup>b</sup> der freien Arsinliganden (**2**, **3**, **4**, **8**, **9**, **10**), der Komplexe Co(CO)<sub>2</sub>(NO)L (**2a**, **3a**, **4a**, **8a**, **9a**, **10a**) und der Komplexe Fe(CO)(NO)<sub>2</sub>L (**2b**, **3b**, **4b**, **8b**, **9b**, **10b**)

Ligand L	Ligand		Co(CO) <sub>2</sub> (NO)L		Fe(CO)(NO) <sub>2</sub> L	
	δ( <sup>29</sup> Si)	δ( <sup>119</sup> Sn)	δ( <sup>29</sup> Si)	δ( <sup>119</sup> Sn)	δ( <sup>29</sup> Si)	δ( <sup>119</sup> Sn)
As(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>2</b> , <b>2a</b> , <b>2b</b> )	2.82	–	8.52	–	9.91	–
As( <sup>t</sup> Bu)(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>3</b> , <b>3a</b> , <b>3b</b> )	–1.03	–	7.79	–	9.14	–
As( <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) ( <b>4</b> , <b>4a</b> , <b>4b</b> )	–0.42	–	7.66	–	9.09	–
As(SnMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>8</b> , <b>8a</b> , <b>8b</b> )	–	6.2	–	31.7	–	37.8
As( <sup>t</sup> Bu)(SnMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>9</b> , <b>9a</b> , <b>9b</b> )	–	–21.2	–	6.5	–	13.8
As( <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (SnMe <sub>3</sub> ) ( <b>10</b> , <b>10a</b> , <b>10b</b> )	–	–48.8	–	–15.2	–	–7.6

<sup>a</sup> Bruker WP 80 (15.9199 MHz) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gegen TMS; <sup>b</sup> Bruker SXP 4-100 (33.5589 MHz) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gegen Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; δ in ppm.

Die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren der Arsinliganden **2**, **3** und **4**, sowie der sich von ihnen ableitenden Cobalt- und Eisenkomplexe **2a–4a** bzw. **2b–4b** wurden mit Hilfe der INEPT-Technik [16] aufgenommen (Tab. 4). Das Signal der symmetrischen Verbindung **2** ist gegenüber TMS um 2.82 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Substitution einer Me<sub>3</sub>Si-Gruppe durch die elektronegativere t-Butyl-Gruppe in **3** hat, entgegen der Erwartung, eine Zunahme der Abschirmung entsprechend einem δ-Wert von –1.03 ppm zur Folge. Wie der δ-Wert von –0.42 ppm für **4** zeigt, bewirkt die Einführung einer zweiten t-Butyl-Gruppe zwar einen Rückgang der Abschirmung gegenüber **3**, jedoch gegenüber **2** immer noch eine deutliche Zunahme der Abschirmung. Die <sup>29</sup>Si-Resonanzen der zugehörigen Cobalt- und Eisen-Komplexe zeigen ebenfalls das Phänomen der zunehmenden Abschirmung, allerdings ohne die für die freien Liganden beobachtete Unstetigkeit.

Die <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren der freien Liganden **8**, **9** und **10**, sowie der Komplexe **8a–10a** bzw. **8b–10b** (Tab. 4) bestätigen die Ergebnisse der <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren und sind in allen drei Verbindungsreihen im Sinne zunehmender Abschirmung des Zinnatoms bei fortschreitendem Ersatz von Me<sub>3</sub>Sn-Gruppen durch t-Butyl-Einhei-

Tabelle 5

Chemische Verschiebungen δ(<sup>59</sup>Co) von Co(CO)<sub>3</sub>(NO) und der Komplexe Co(CO)<sub>2</sub>(NO)L (**2a–10a**). Bruker SXP 4-100, (21.26 MHz), in THF. δ gegen gesättigte wäßrige K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]-Lösung. Meßgenauigkeit ± 15 ppm

Komplex	δ( <sup>59</sup> Co)
Co(CO) <sub>3</sub> (NO)	–1320
(CO) <sub>2</sub> (NO)Co–As( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> ( <b>1a</b> )	–1136
(CO) <sub>2</sub> (NO)Co–As(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>2a</b> )	–1150
(CO) <sub>2</sub> (NO)Co–As( <sup>t</sup> Bu)(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>3a</b> )	–1097
(CO) <sub>2</sub> (NO)Co–As( <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) ( <b>4a</b> )	–1102
(CO) <sub>2</sub> (NO)Co–As(GeMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>5a</b> )	–928
(CO) <sub>2</sub> (NO)Co–As( <sup>t</sup> Bu)(GeMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>6a</b> )	–1040
(CO) <sub>2</sub> (NO)Co–As( <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (GeMe <sub>3</sub> ) ( <b>7a</b> )	–1105
(CO) <sub>2</sub> (NO)Co–As(SnMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>8a</b> )	–786
(CO) <sub>2</sub> (NO)Co–As( <sup>t</sup> Bu)(SnMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>9a</b> )	–1009
(CO) <sub>2</sub> (NO)Co–As( <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (SnMe <sub>3</sub> ) ( <b>10a</b> )	–1067

ten zu deuten. Gleiche Verhältnisse findet man bei den homologen Phosphorliganden,  $P(^t\text{Bu})_n(\text{SnMe}_3)_{3-n}$ , und deren Cobalt- und Eisenkomplexen,  $(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Co}(\text{L})$  und  $(\text{CO})(\text{NO})_2\text{Fe}(\text{L})$  [3,4].

Die  $^{59}\text{Co}$ -NMR-Spektren der Komplexe **1a–10a** (Tab. 5) zeigen erwartungsgemäß jeweils nur ein Singulett, das wegen niedriger Molekülsymmetrie und des hohen Kernspins von  $^{59}\text{Co}$  ( $I = 7/2$ ) sehr breit ist. Die Halbwertsbreiten der untersuchten Verbindungen steigen mit geringer werdender Symmetrie von 1.2 kHz auf etwa 3.6 kHz an. Die  $\delta$ -Werte zeigen für die Germanium- und Zinn-haltigen Komplexe in der Ligandenfolge  $\text{As}(\text{MMe}_3)_3 \rightarrow \text{As}(^t\text{Bu})(\text{MMe}_3)_2 \rightarrow \text{As}(^t\text{Bu})_2(\text{MMe}_3)$  eine deutliche Verschiebung nach höherem Feld, während die siliciumhaltigen Komplexe ein umgekehrtes Verhalten aufweisen. Die gleiche Beobachtung konnten wir auch schon bei den homologen Cobalt-Phosphin-Komplexen machen [3].

## Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Argon in unter Vakuum ausgeheizten Apparaturen durchgeführt.

### *t*-Butylbis(trimethylsilyl)arsin (**3**)

In einem 250 ml Kolben werden 7.54 g (29 mmol)  $\text{Mg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2(\text{DME})$  in 150 ml Diethylether aufgeschlämmt und auf  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt. Unter Lichtausschluß tropft man dazu innerhalb von 4 h eine Lösung von 5.87 g (29 mmol)  $^t\text{BuAsCl}_2$  in 30 ml Diethylether, läßt dann das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen, saugt vom gebildeten  $\text{MgCl}_2$ -Niederschlag über eine D4-Fritte ab und wäscht diesen mehrmals mit Pentan aus. Vom klaren Filtrat und den damit vereinigten Waschlösungen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die zurückbleibende schwachgelbe Flüssigkeit im Vakuum fraktioniert destilliert. Bei  $44\text{--}48^\circ\text{C}/0.04$  Torr sieden 4.91 g **3** (61% d.Th.).

### *Di*(*t*-butyl)trimethylsilylarsin (**4**)

Analog zur Synthese von **3** erhält man aus 4.2 g (16 mmol)  $\text{Mg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2(\text{DME})$  in 150 ml Ether und 7.2 g (32 mmol)  $^t\text{Bu}_2\text{AsCl}$  5.8 g (69% d.Th.) **4** als klare, leicht ölige Flüssigkeit. Sdp.:  $42\text{--}44^\circ\text{C}/0.035$  Torr.

### *t*-Butylbis(trimethylgermyl)arsin (**6**)

In einem 50 ml Schlenkkolben mit Tropftrichter werden zu 5.3 g (19 mmol)  $\text{As}(^t\text{Bu})(\text{SiMe}_3)_2$ , gelöst in 25 ml Pentan, unter Rühren 5.8 g (38 mmol)  $\text{Me}_3\text{GeCl}$ , gelöst in 10 ml Pentan langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird der Kolben mit Aluminiumfolie abgedunkelt und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Man zieht das gebildete  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  im Ölpumpenvakuum ab und destilliert die verbleibende ölige Substanz bei vermindertem Druck. Ausbeute: 4.7 g (67% d.Th.) farbloses **6**. Sdp.:  $68\text{--}70^\circ\text{C}/0.12$  Torr.

### *Di*(*t*-butyl)trimethylgermylarsin (**7**)

Analog zur Synthese von **6** erhält man aus 8.9 g (34 mmol)  $\text{As}(^t\text{Bu})_2(\text{SiMe}_3)$  und 5.2 g (34 mmol)  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  nach 18 h 8.2 g (78% d.Th.) **7** als ölige Flüssigkeit. Sdp.:  $47\text{--}50^\circ\text{C}/0.21$  Torr.

*t*-Butylbis(trimethylstannyl)arsin (**9**)

Analog zur Synthese von **6** erhält man aus 6.5 g (24 mmol) As(<sup>t</sup>Bu)(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 9.5 g (48 mmol) Me<sub>3</sub>SnCl nach 48 h 8.6 g (78% d.Th.) **9**. Sdp.: 58–60 °C/0.08 Torr.

*Di*(*t*-butyl)trimethylstannylarsin (**10**)

Analog zur Synthese von **6** erhält man aus 16.0 g (61 mmol) As(<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>) und 12.2 g (61 mmol) Me<sub>3</sub>SnCl nach 24 h 17.1 g (79% d.Th.) **10**. Sdp.: 48–50 °C/0.12 Torr.

*Dicarbonyl-nitrosyl-organometallarsin-cobalt-Komplexe 1a–10a und Carbonyl-dinitrosyl-organometallarsin-eisen-Komplexe 1b–10b*

Zu den in Tabelle 6 angegebenen Mengen Co(CO)<sub>3</sub>(NO) bzw. den in Tabelle 7 angegebenen Mengen Fe(CO)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>, gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran, werden mit Hilfe einer Spritze die angegebenen Mengen der Arsin-Liganden **1–10** gegeben und

Tabelle 6

Reaktionsansätze, Ausbeuten und Zersetzungsgebiete der Komplexe Co(CO)<sub>2</sub>(NO)L (**1a–10a**)

	Ligand L		Co(CO) <sub>3</sub> (NO)		Komplex Co(CO) <sub>2</sub> (NO)L			
	Einwaage		Einwaage		Rohausbeute		Zersetzungs- bereich ( ° C)	
	g	mmol	g	mmol	g	%		
<b>1</b> As( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub>	1.50	6.1	1.1	6.4	<b>1a</b>	2.2	92	110–130
<b>2</b> As(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.9	6.5	1.1	6.4	<b>2a</b>	2.1	75	60–80
<b>3</b> As( <sup>t</sup> Bu)(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.5	9.0	1.5	8.7	<b>3a</b>	3.4	92	60–70
<b>4</b> As( <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (SiMe <sub>3</sub> )	2.2	8.4	1.5	8.7	<b>4a</b>	2.8	82	60–80
<b>5</b> As(GeMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.8	6.5	1.1	6.4	<b>5a</b>	3.8	82	120–140
<b>6</b> As( <sup>t</sup> Bu)(GeMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.0	5.4	0.9	5.2	<b>6a</b>	2.2	82	110–130
<b>7</b> As( <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (GeMe <sub>3</sub> )	2.1	6.8	1.2	6.9	<b>7a</b>	2.9	94	105–120
<b>8</b> As(SnMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.9	8.7	1.5	8.7	<b>8a</b>	4.2	69	140–160
<b>9</b> As( <sup>t</sup> Bu)(SnMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.7	8.1	1.4	8.1	<b>9a</b>	4.2	86	110–130
<b>10</b> As( <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (SnMe <sub>3</sub> )	1.9	5.4	0.9	5.2	<b>10a</b>	2.4	92	90–120

Tabelle 7

Reaktionsansätze, Ausbeuten und Zersetzungsgebiete der Komplexe Fe(CO)(NO)<sub>2</sub>L (**1b–10b**)

	Ligand L		Fe(CO) <sub>2</sub> (NO) <sub>2</sub>		Komplex Fe(CO)(NO) <sub>2</sub> L			
	Einwaage		Einwaage		Rohausbeute		Zersetzungs- bereich ( ° C)	
	g	mmol	g	mmol	g	%		
<b>1</b> As( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub>	2.1	8.5	1.5	8.7	<b>1b</b>	3.1	93	90–100
<b>2</b> As(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.4	8.2	1.4	8.1	<b>2b</b>	2.8	79	60–80
<b>3</b> As( <sup>t</sup> Bu)(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.9	6.8	1.2	7.0	<b>3b</b>	2.3	80	70–80
<b>4</b> As( <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (SiMe <sub>3</sub> )	2.3	8.7	1.5	8.7	<b>4b</b>	3.0	85	60–70
<b>5</b> As(GeMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.5	5.8	1.0	5.8	<b>5b</b>	2.6	78	90–110
<b>6</b> As( <sup>t</sup> Bu)(GeMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.0	5.4	0.9	5.2	<b>6b</b>	2.2	82	80–100
<b>7</b> As( <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (GeMe <sub>3</sub> )	2.3	7.5	1.3	7.5	<b>7b</b>	3.2	95	100–120
<b>8</b> As(SnMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.7	6.5	1.1	6.4	<b>8b</b>	3.7	81	130–150
<b>9</b> As( <sup>t</sup> Bu)(SnMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.2	9.1	1.6	9.3	<b>9b</b>	4.1	75	110–130
<b>10</b> As( <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (SnMe <sub>3</sub> )	2.0	5.7	1.0	5.8	<b>10b</b>	2.5	88	100–120

bei den Umsetzungen mit  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  bei Raumtemperatur, bei denen mit  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$  bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt. Die Reaktion ist beendet, wenn ein mit dem Reaktionsgefäß verbundener paraffingefüllter Gasometer keine CO-Entwicklung mehr anzeigt. Das Lösungsmittel wird dann abgezogen und das Rohprodukt mehrmals aus Pentan bei  $-35^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Die Rohausbeuten und Zersetzungspunkte der isolierten Komplexe sind aus den Tabellen 6 und 7, die Analysendaten aus Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8

Analysenwerte der Komplexe  $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{L}$  (**1a–10a**) und  $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{L}$  (**1b–10b**)

Komplex	Summenformel	Analysen (Ber. (Gef.) (%))		Molmasse
		C	H	
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{As}(\text{}^1\text{Bu})_3$ ( <b>1a</b> )	$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{AsCoNO}_3$	42.98 (42.19)	6.96 (6.88)	391.224
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ ( <b>2a</b> )	$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{AsCoNO}_3\text{Si}_3$	30.06 (30.66)	6.19 (6.27)	439.464
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{As}(\text{}^1\text{Bu})(\text{SiMe}_3)_2$ ( <b>3a</b> )	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AsCoNO}_3\text{Si}_2$	33.04 (33.63)	6.43 (6.42)	423.385
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{As}(\text{}^1\text{Bu})_2(\text{SiMe}_3)$ ( <b>4a</b> )	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{AsCoNO}_3\text{Si}$	38.33 (37.72)	6.68 (6.53)	407.306
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{As}(\text{GeMe}_3)_3$ ( <b>5a</b> )	$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{AsCoGe}_3\text{NO}_3$	23.06 (23.00)	4.75 (4.70)	572.994
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{As}(\text{}^1\text{Bu})(\text{GeMe}_3)_2$ ( <b>6a</b> )	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AsCoGe}_2\text{NO}_3$	28.13 (27.90)	5.31 (5.18)	512.405
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{As}(\text{}^1\text{Bu})_2(\text{GeMe}_3)$ ( <b>7a</b> )	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{AsCoGeNO}_3$	34.56 (35.17)	6.02 (6.12)	451.816
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{As}(\text{SnMe}_3)_3$ ( <b>8a</b> )	$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{AsCoNO}_3\text{Sn}_3$	18.57 (18.57)	3.83 (3.88)	711.294
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{As}(\text{}^1\text{Bu})(\text{SnMe}_3)_2$ ( <b>9a</b> )	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AsCoNO}_3\text{Sn}_2$	23.84 (23.62)	4.50 (4.50)	604.605
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{As}(\text{}^1\text{Bu})_2(\text{SnMe}_3)$ ( <b>10a</b> )	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{AsCoNO}_3\text{Sn}$	31.37 (31.36)	5.47 (5.56)	497.916
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{As}(\text{}^1\text{Bu})_3$ ( <b>1b</b> )	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{AsFeN}_2\text{O}_3$	40.02 (40.47)	6.98 (7.05)	390.132
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ ( <b>2b</b> )	$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{AsFeN}_2\text{O}_3\text{Si}_3$	27.40 (27.36)	6.21 (6.17)	438.372
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{As}(\text{}^1\text{Bu})(\text{SiMe}_3)_2$ ( <b>3b</b> )	$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{AsFeN}_2\text{O}_3\text{Si}_2$	31.29 (30.77)	6.44 (6.38)	422.292
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{As}(\text{}^1\text{Bu})_2(\text{SiMe}_3)$ ( <b>4b</b> )	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AsFeN}_2\text{O}_3\text{Si}$	35.48 (35.42)	6.70 (6.66)	406.212
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{As}(\text{GeMe}_3)_3$ ( <b>5b</b> )	$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{AsFeGe}_3\text{N}_2\text{O}_3$	21.00 (20.68)	4.76 (4.75)	571.902
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{As}(\text{}^1\text{Bu})(\text{GeMe}_3)_2$ ( <b>6b</b> )	$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{AsFeGe}_2\text{N}_2\text{O}_3$	25.84 (25.24)	5.32 (5.15)	511.312
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{As}(\text{}^1\text{Bu})_2(\text{GeMe}_3)$ ( <b>7b</b> )	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AsFeGeN}_2\text{O}_3$	31.98 (32.26)	6.04 (5.96)	450.722
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{As}(\text{SnMe}_3)_3$ ( <b>8b</b> )	$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{AsFeN}_2\text{O}_3\text{Sn}_3$	16.91 (17.47)	3.83 (3.92)	710.235
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{As}(\text{}^1\text{Bu})(\text{SnMe}_3)_2$ ( <b>9b</b> )	$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{AsFeN}_2\text{O}_3\text{Sn}_2$	21.89 (21.36)	4.51 (4.48)	603.512
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{As}(\text{}^1\text{Bu})_2(\text{SnMe}_3)$ ( <b>10b</b> )	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AsFeN}_2\text{O}_3\text{Sn}$	29.01 (29.56)	5.48 (5.41)	496.822

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 H. Schumann, U. Frank, W.W. du Mont und F. Marschner, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) 217.
- 2 H. Schumann, L. Rösch, H. Neumann und H.J. Kroth, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1630.
- 3 H. Schumann und M. Meißner, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 594.
- 4 H. Schumann, H.J. Kroth und M. Meißner, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 705.
- 5 H. Schumann und M. Meißner, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 863.
- 6 H. Schumann, M. Meißner und H.J. Kroth, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 639.
- 7 M. Meißner, H.J. Kroth, K.H. Köhricht und H. Schumann, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 904.
- 8 A.B. Bruker, L.D. Balashova und L.Z. Soborovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 135 (1960) 843.
- 9 H. Bürger und U. Götze, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) 451.
- 10 I. Schumann und H. Blaß, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 1105.
- 11 R.E. Hester und K. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1966) 317.
- 12 H. Schumann und A. Roth, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3713.
- 13 H. Schumann, G. Pfeiffer und H. Röser, *J. Organomet. Chem.*, 44 (1972) C10.
- 14 L. Rösch, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 257.
- 15 A. Poletti, A. Santucci und A. Foffani, *J. Mol. Struct.*, 3 (1969) 311.
- 16 G.A. Morris und R. Freemann, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1976) 1760.