

Ion/Molekülreaktionen negativ geladener Komplexe *Schiffscher* Basen mit potentiellen Ligandmolekülen in der Gasphase

Erwin Baumgartner^{a,*} und John G. Dillard^b

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

^b Department of Chemistry, Virginia Polytechnic Institute
and State University, Blacksburg, VA 24061, U.S.A.

(Eingegangen 18. September 1979. Angenommen 22. Dezember 1979)

Ion/Molecule Reactions of Metal Schiff Base Complexes Negative Ions with Potential Ligand Molecules in the Gas Phase

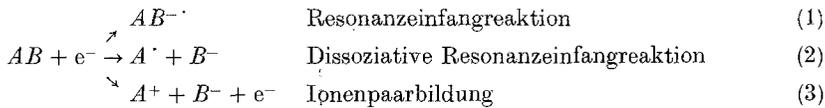
Ion/molecule reactions of four coordinate *Schiff* base complexes under negative ion chemical ionization conditions have been studied. The complex metal ions consisted of cobalt(II), nickel(II) and copper(II). *Schiff* base ligands with different donor strengths were employed. The gas mixtures used contained 90% methane and 10% of the gases O₂, NO or CO. The spectra showed intense molecular negative ions, formed by secondary electron capture processes. Secondary ions were formed via ion/molecule reactions between the parent molecular negative ion and added gas molecules to give MLX^- , $X = O_2, NO, CO$; $L = Schiff$ base ligand, $M = Co(II)$ or $Ni(II)$. Consistent with former investigations, secondary ion formation was not found for the copper compounds. Influence of the central metal ion as well as the ligand donor strength on the ion/molecule reactions are discussed. From the results obtained a mechanism of the secondary ion formation is suggested.

(*Keywords: Ion/molecule reactions; Negative ions; Schiff base ligands; Transition metal complexes*)

Einleitung

Zur Erforschung von Ion/Molekülreaktionen metallorganischer Komplexe in der Gasphase haben sich sowohl massenspektroskopische Methoden wie auch die ICR-Spektroskopie sehr bewährt¹⁻¹⁰. Wie aus der Literatur hervorgeht, wurden Untersuchungen derartiger Prozesse im Massenspektrometer bisher hauptsächlich an Reaktionen positiv geladener Ionen mit neutralen Molekülen vorgenommen¹⁻⁸.

Massenspektroskopische Untersuchungen negativer Ionen von Übergangsmetallkomplexen gewannen in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung¹¹⁻²⁴. Negative Ionen werden in Abhängigkeit der Elektronenenergie durch folgende Mechanismen gebildet^{11, 25, 26}:



Zur Bildung negativer Molekülonen nach Reaktion (1) sind Elektronen nahe 0 eV erforderlich, Elektronen höherer Energie reagieren nach Prozeß (2) (0—15 eV) oder Prozeß (3) (> 10 eV).

Während unter konventionellen Elektronenstoß-Bedingungen [70 eV Elektronenenergie, < 1 mPa ($\sim 10^{-5}$ Torr) Ionenquellendruck] die meisten Verbindungen durch Ionenpaarbildung unsignifikante negative Fragmentionen bilden, weisen die Spektren von Komplexverbindungen durchwegs negative Molekülonen unterschiedlicher Intensität auf. Ursache dafür ist die Möglichkeit der Stabilisierung eines zusätzlichen Elektrons durch Metall- wie auch Ligandorbitale und die Tatsache, daß die mit dem Elektroneneinfang verbundene Überschußenergie auf die zahlreichen inneren Freiheitsgrade des Komplexmoleküls aufgeteilt werden kann²⁵.

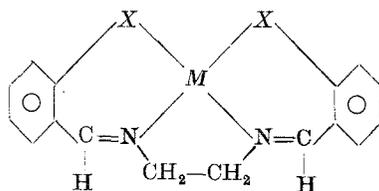
Unter Bedingungen der chemischen Ionisation (CI)^{27, 28} tritt bedingt durch den Ionenquellendruck eine hohe Dichte an energiearmen Sekundärelektronen auf. Dies führt zu intensiven Elektroneneinfangreaktionen, wobei für bestimmte organische Substanzklassen negative Ionenströme gemessen wurden, die diejenigen der positiven Ionen um 2 bis 3 Größenordnungen übertreffen²⁹.

Der Einsatz der chemischen Ionisation bei der Untersuchung negativer Ionen von Metallkomplexen fand bisher nur wenig Anwendung. In einer Arbeit über eine Reihe von flüchtigen Metall- β -diketonaten mit Kohlenwasserstoffen bzw. einem Ar/CH₄ (10%) Gemisch als Reaktionsgas wird über die Bildung intensiver negativer Molekülonen in Abhängigkeit elektronegativer Gruppen am Ligand berichtet³⁰. Eine systematische Untersuchung an Schiffische Base Komplexen mit verschiedenen Reaktionsgasen ergab neben dem Auftreten von Molekül- und Fragmentionen die Tendenz zur Bildung negativer Sekundärionen³¹⁻³³.

Das Auftreten negativer Sekundärionen unter CI-Bedingungen gab Anlaß, Reaktionen von Metallkomplex-Primärionen mit potentiellen Ligandmolekülen zu studieren.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Reaktionen der negativen Primärionen von Komplexen mit Schiffische Base Liganden unter

CI-Bedingungen. Dabei wurden Ni(II), Co(II) und Cu(II)-Komplexe der Struktur **1** bzw. **2** untersucht:



1: $X = O$, bis(salicyliden)-ethyldiamin (SALEN).

2: $X = NH$, bis(*o*-aminobenzyliden)-ethyldiamin (OABEN).

$M = Ni(II), Co(II), Cu(II)$.

Als Reaktionsgase wurden Gemische $CH_4/X(10\%)$, $X = O_2, NO$ oder CO verwendet.

Bisherige Untersuchungen von Ion/Molekülreaktionen an polydentaten *Schiffsche* Base Komplexen ergaben mit CH_4/X ($X = O_2, NO, CO$) als Reaktionsgase Sekundärionen MLX^- , deren Intensität in Abhängigkeit vom zentralen Metallion variierte³⁴.

Für eine Reihe von tetradentaten *Schiffsche* Base Komplexen von Co(II) und Ni(II) ergaben die Reaktionen mit CH_4 bzw. $i-C_4H_{10}$ in der Gasphase Sekundärionen $ML(CH_n)^-$, $n = 2, 3$. Cu(II)-Komplexe gingen unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion ein³⁵.

Unser Interesse an dieser Arbeit lag in der Untersuchung der auftretenden Ion/Molekülreaktionen der Komplexe **1** bzw. **2** mit potentiellen Ligandmolekülen und des damit verbundenen Mechanismus der Sekundärionenbildung. Zudem sollten die Resultate Informationen über den Einfluß der Komplexgeometrie bzw. der Elektronenstruktur des zentralen Metallions auf die Ion/Molekülreaktionen liefern.

Ergebnisse und Diskussion

Die negativen Primär- und Sekundärionen der unter CI-Bedingungen untersuchten Komplexe unter Verwendung von CH_4/X ($X = O_2, CO, NO$) als Reaktionsgase sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Als Vergleichswerte sind diesen Daten die Ergebnisse aus Messungen mit CH_4 als Reaktionsgas³⁵ gegenübergestellt. Die monoisotopen Intensitäten der negativen Ionen sind als Prozentanteil am Basispeak angegeben.

Die Ergebnisse zeigen das Auftreten intensiver negativer Molekülionen ML^- . Im Falle von **2** als Ligand treten ebenso Fragmentionen des Typs $(ML-2)^-$ auf. Die Spektren der Co- und Ni-Komplexe weisen

Tabelle 1. *NICI-Spektren der Schiffsche Base Komplexe mit CH₄ bzw. CH₄ (90%)/X(10%) (X = O₂, NO, CO) als Reaktionsgas*

<i>m/z</i>	Ion	Relative Intensitäten ^a			
		CH ₄ ^b	CH ₄ /O ₂	CH ₄ /NO	CH ₄ /CO
<i>CoOABEN</i>					
321	(<i>ML</i> -2) ⁻	2	2	62	2
323	<i>ML</i> ⁻	100	100	100	100
337	(<i>ML</i> +14) ⁻	3	1	—	2
353	(<i>ML</i> +30) ⁻	—	—	4	—
355	(<i>ML</i> +32) ⁻	—	1	—	—
<i>CoSALEN</i>					
325	<i>ML</i> ⁻	100	100	36	100
338	(<i>ML</i> +13) ⁻	6	3	—	4
340	(<i>ML</i> +15) ⁻	12	2	—	8
353	(<i>ML</i> +28) ⁻	—	—	12	1
355	(<i>ML</i> +30) ⁻	—	7	100	—
357	(<i>ML</i> +32) ⁻	—	4	—	—
<i>NiOABEN</i>					
320	(<i>ML</i> -2) ⁻	100	59	100	100
322	<i>ML</i> ⁻	58	17	12	50
334	(<i>ML</i> +12) ⁻	4	—	—	3
336	(<i>ML</i> +14) ⁻	12	—	—	8
352	(<i>ML</i> +30)	—	—	< 1	—
354	(<i>ML</i> +32) ⁻	—	100	—	—
<i>NiSALEN</i>					
324	<i>ML</i> ⁻	100	100	100	100
338	(<i>ML</i> +14) ⁻	4	2	—	3
354	(<i>ML</i> +30) ⁻	—	—	3	—
356	(<i>ML</i> +32) ⁻	—	< 1	—	—
<i>CuSALEN</i>					
329	<i>ML</i> ⁻	100	100	100	c

^a Es sind ausschließlich Metall enthaltende Ionen angeführt.

^b Aus Ref.³⁵.

^c Mit diesem Gasgemisch wurde CuSALEN nicht vermessen (siehe Text).

Sekundärionen unterschiedlicher Intensität aus Reaktionen mit beiden Komponenten der Reaktionsgasgemische auf. Unter Verwendung von CH₄/X (X = O₂, NO) wurden für alle Co- und Ni-Komplexe Sekundärionen *MLX*⁻ gefunden, während die CH₄/CO-Spektren nur im Falle des Co-Komplexes von **1** ein *M LCO*⁻-Ion aufwiesen.

Die Sekundärionenbildung aus der Reaktion der Komplexe mit CH₄ zeigt, wie aus Tab. 1 ersichtlich, ein anderes Verhalten gegenüber den Ergebnissen mit reinem Methan als Reaktionsgas³⁵. Während die Co-

und Ni-Komplexe im CH_4/O_2 - und CH_4/CO -Gemisch Ionen des Typs $ML(\text{CH}_n)^{-n} = 2,3$ bildeten, treten derartige Ionen in den CH_4/NO -Spektren gänzlich zurück.

Im Gegensatz zu den Co- und Ni-Komplexen waren in den Spektren der analogen Cu-Komplexe keine Sekundärionen feststellbar. Sollten jedoch unter den vorliegenden Bedingungen CuLX^- -Ionen gebildet werden, so kann von der Empfindlichkeit des Gerätes abgeschätzt werden, daß deren relative Intensität $< 10^{-3}\%$ sein muß. Als einziges

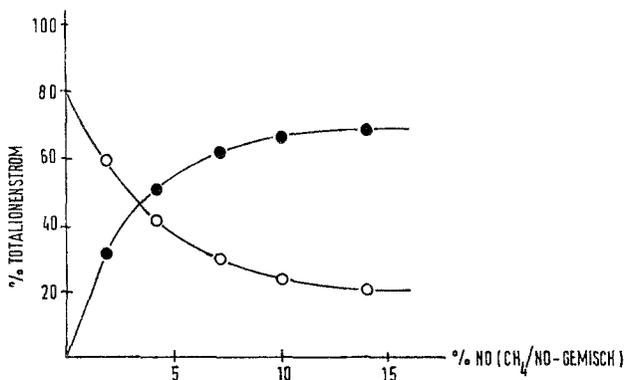


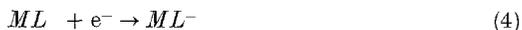
Abb. 1. Änderung des % Totalionenstroms der Ionen CoL^- und CoLX^- ($L = \text{SALEN}$, $X = \text{NO}$) in Abhängigkeit des %-Anteils NO im CH_4/NO -Gemisch \circ CoSALEN^- ; \bullet $\text{CoSALEN}\cdot\text{NO}^-$

Cu enthaltendes Ion zeigten die Spektren das Molekülion CuL^- . Eine detaillierte Untersuchung der Cu-Komplexe erschien daher nicht sinnvoll. Eine Reihe ähnlicher Cu-Komplexe zeigte unter analogen Bedingungen ebenso keine Ion/Molekülreaktionen³⁴.

Sekundärionenbildung mit O_2 , NO bzw. CO

Um Hinweise für den Mechanismus der Sekundärionenbildung zu erhalten, wurden die relativen Intensitäten der auftretenden negativen Ionen in Abhängigkeit der prozentuellen $\text{CH}_4:X$ ($X = \text{O}_2, \text{NO}$) Reaktionsgaszusammensetzung studiert. Der Gesamtgasdruck wurde mit $40 \text{ Pa} = 0,3 \text{ Torr}$ konstant gehalten. Abb. 1 zeigt die graphische Darstellung der Reaktion des Co-Komplexes von **1** mit NO . Mit zunehmendem Prozentanteil zugesetzten Gases nimmt die Intensität des Primärions ab, während gleichzeitig die CoLX^- -Intensität zunimmt. Ein ähnlicher Verlauf wurde für den Ni-Komplex von **2** im CH_4/O_2 -Gemisch festgestellt. Dabei ändert sich das bei diesem Komplex

zusätzlich auftretende $(ML-2)^-$ -Ion mit zunehmendem O_2 -Prozentanteil nur geringfügig in seiner Intensität. Zusammen mit der Tatsache, daß die Reaktionsgasmoleküle unter den angewandten Bedingungen keine negativen Ionen bilden³⁴, kann die Sekundärionenbildung durch folgende Detailreaktionen erklärt werden:



ML : Komplexmolekül.

X : O_2 , NO , CO .

Reaktion (4) stellt die Bildung eines negativen Molekülions durch Resonanzeinfang eines Sekundärelektrons dar. Im zweiten Schritt reagiert das Komplexion mit einem Reaktionsgasmolekül zum Sekundärion MLX^- .

Die Annahme des in Reaktion (4) und (5) vorgeschlagenen Mechanismus zur Sekundärionenbildung wird durch das Auftreten metastabiler Übergänge bestätigt. Metastabile Ionen traten in den Spektren des Co-Komplexes von **1** mit CH_4/X ($X = O_2, NO$) auf, ebenso in den Spektren des Ni(II)—**2**-Komplexes mit CH_4/O_2 als Reaktions-

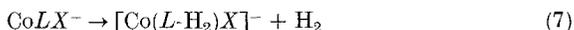
Tabelle 2. *Metastabile Übergänge der Sekundärionen MLX^-*

MLX^-	M^* , gemessen	M^* , berechnet
CoSALEN· O_2	295,6 amu	295,9 amu
CoSALEN·NO	297,5 amu	297,6 amu
NiOABEN· O_2	293,2 amu	293,0 amu

gas. Die gemessenen Werte sind in Tab. 2 zusammengefaßt und den berechneten Daten gegenübergestellt. Den berechneten Werten liegt das jeweils häufigste Metallisotop zugrunde, und zwar das ^{58}Ni bzw. das ^{59}Co . Die metastabilen Daten ergeben eine Zersetzung des MLX^- -Ions nach Gleichung (6).



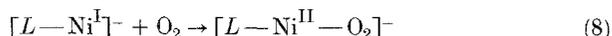
Neben den Sekundärionen MLX^- treten in den Spektren des Co(II)—**1**-Komplexes intensive $(CoLX-2)^-$ -Ionen ($X = O_2, NO$) auf. Es ist anzunehmen, daß diese Ionen nach Gleichung (7) gebildet werden:



Dabei stabilisiert sich nach erfolgter Ion/Molekülreaktion das $CoLX^-$ -Ion teilweise unter Abspaltung eines Wasserstoffmoleküls vom Ligand.

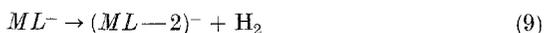
Ein Vergleich der Daten in der Tab. 1 zeigt, daß das MLX^-/ML^- -Verhältnis in den Spektren für $X = NO$ durchwegs größer ist gegenüber $X = O_2$. Diese Relation ist in Übereinstimmung mit der Sekundärionenbildung von $NiSALX^-$ ($X = HTDA, DAPE, DAPS$)-Komplexen³⁴. Sowohl die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Komplexe^{36, 37} wie auch die analogen $NiSALX^-$ -Verbindungen³⁸ weisen eine quadratisch planare Molekülstruktur auf. Damit ist eine Übereinstimmung zwischen Reaktionsverhalten und Molekülstruktur gegeben, die noch dadurch erhärtet wird, daß der MLX^-/ML^- -Wert für tetraedrische $CoSALX^-$ -Verbindungen für $X = O_2$ den Wert für $X = NO$ durchwegs übertrifft³⁴.

Eine signifikante Ausnahme stellt der Ni-Komplex von **2** dar, bei dem im Spektrum das MLO_2^- -Ion wesentlich intensiver auftritt als das $MLNO^-$ -Ion. Unter der Annahme der oxidativen Addition der Ligandmoleküle nach Gleichung (8)



erscheint für diese Tatsache die wesentlich höhere Elektronenaffinität des O_2 mit $EA(O_2) = 0,44 \text{ eV}$ gegenüber $EA(NO) = 0,024 \text{ eV}$ ³⁹ ausschlaggebend zu sein. Die hohe Ladungsdichte am Zentralion, bedingt durch den starken N_4^- -Donor **2**, begünstigt zusätzlich den Prozeß der oxidativen Addition.

Ein Grund für die geringe Tendenz zur Bildung eines $MLNO^-$ -Ions im Falle des $Ni(II)$ -**2**-Komplexes ist darin zu sehen, daß die Fragmentierungsreaktion



gegenüber der Sekundärionenbildung:



bevorzugt abläuft. Es steht daher nur ein Bruchteil der Komplexionen der Reaktion mit den zugesetzten NO -Molekülen zur Verfügung. Versuche die Intensität des Molekülions durch Änderung der Sublimationstemperatur bzw. der Ionenquellenpotentiale zu steigern waren nicht erfolgreich.

Einen deutlichen Hinweis, daß die Bildung von Sekundärionen von der Elektronenstruktur des zentralen Metallions abhängt, erhält man aus den Spektren der Cu-Komplexe. In den Spektren der Cu-Verbindungen treten keine Sekundärionen auf. Da die quadratisch planare Struktur der Cu-Komplexe der der Co- bzw. Ni-Komplexe entspricht, ist die Ursache dafür wohl darin zu sehen, daß das Kupfer durch Einfang eines Elektrons in ein Ion mit d^{10} -Konfiguration übergeht. Diese d^{10} -Konfiguration ist stabiler und daher weniger reaktiv gegenüber Reaktionsgasmolekülen als das $Ni-d^9$ oder $Co-d^8$. Diese

Tatsache führt zum Auftreten intensiver Molekülonen CuL^- , tritt jedoch der Bildung von Sekundärionen entgegen. Das Verhalten ist analog zu einer Reihe von 4- und 5fach koordinierten Cu(II) -Komplexen mit *Schiffsche* Base Liganden, die unter den hier diskutierten Bedingungen ebenfalls keine Sekundärionen bilden³⁴.

Sekundärionenbildung mit CH_4

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, zeigen die Spektren der Komplexe mit reinem Methan als Reaktionsgas Sekundärionen $\text{ML}(\text{CH}_n)^-$, $n = 2, 3$ ³⁵. Bei etwa 10% Zusatz von O_2 bzw. CO zum Methan treten diese Ionen ebenfalls auf, doch weisen sie durchwegs eine geringere Intensität im Vergleich zu den CH_4 -Spektren auf. Dieser Intensitätsrückgang ist zum einen auf den Verdünnungseffekt durch das zugesetzte Gas zurückzuführen, zum anderen auf die Konkurrenzreaktion mit den zugesetzten Ligandmolekülen.

Unter die Erfassungsgrenze des Massenspektrometers fallen die Sekundärionen aus der Reaktion der Komplexe mit Methan in den Spektren des CH_4/NO -Gemisches. Als Ursache dafür kann primär die stärkere π -Akzeptorwirkung des NO gegenüber dem CO ⁴⁰ angesehen werden. Dadurch wird die Reaktion zwischen dem negativ geladenen Komplex und dem Donorliganden CH_4 weitgehend zurückgedrängt. Dazu kommt noch bei den Ni- bzw. Co-Komplexen von **2** die gegenüber den anderen Reaktionsgasen deutlich verminderte Stabilität des ML^- -Ions.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß für die Art und Intensität der Sekundärionenbildung die Elektronenstruktur des zentralen Metallions und damit verbunden die Geometrie des Moleküls in hohem Maße verantwortlich ist. Die unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Liganden mit gleichem Zentralion machen jedoch auch den Einfluß der größeren Ligandenstärke von **2** gegenüber **1**, die sowohl bei den Co-Komplexen⁴¹ wie auch bei den Ni-Komplexen⁴² gegeben ist, auf das Reaktionsverhalten der Komplexe im Massenspektrometer deutlich.

Experimenteller Teil

Instrumentelles

Ein Massenspektrometer der Type RMU-6 der Firma Hitachi Perkin-Elmer, modifiziert für CI-Messungen³⁵, wurde in der Version zur Registrierung negativer Ionen für die Aufnahme der Spektren verwendet.

Die Reagenzgasgemische wurden in einer Glas-Vakuuminne im Verhältnis der erforderlichen Partialdrucke zur Erhaltung eines konstanten Druckes in einem 21-Kolben aufgefangen. Über stainless steel-Feinregulierungsventile wurde das Reagenzgas durch eine Glaskapillare direkt in die Ionenquelle eingebracht. Der Reaktionsgasdruck wurde in Abhängigkeit der untersuchten

Substanzen zwischen 20 und 40 Pa (0,15—0,3 Torr) variiert. Das Differenzpumpsystem bestand aus einer 6 in. Varian-NRC-Diffusionspumpe (2400 l/s) im Bereich der Ionenquelle und einer 3 in. Hitachi-Diffusionspumpe (360 l/s) für die Analyzer Region. Bei einem CH₄ Ionenquellendruck von 40 Pa (0,3 Torr) herrschte in der Umgebung der Ionenquelle ein Druck von < 4 mPa (3×10^{-5} Torr) und im Analyzerbereich ein solcher von < 0,4 mPa (3×10^{-6} Torr).

Durchführung

Die Probe wurde in einer Glaskapillare direkt mit Hilfe eines Festprobeneinlaßsystems in die Ionenquelle eingebracht. Die Ionenquellentemperatur wurde bei etwa 220—240 °C gehalten. Die Probentemperatur wurde mit einem direkt am Festprobenheizblock angebrachten Thermoelement gemessen. Die Sublimationstemperatur betrug für die untersuchten Komplexe 175—180 °C.

Die Massenmarkierung erfolgte durch niedrig siedendes Perfluorokerosin (PFK).

Reagenzgase

Methan (99,97%), Stickstoffmonoxid (99,0%) und Kohlenmonoxid (99,99%), wurden von Matheson Gas Products, East Rutherford, New Jersey, erhalten. Sauerstoff (99,6%) wurde erworben bei Airco Inc., Montvale, New Jersey.

Metallkomplexe

Alle Verbindungen wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden hergestellt^{15,37}. Zur Reinheitsüberprüfung wurden positive EI-Spektren von jeder Verbindung aufgenommen, die mit den Literaturwerten¹⁵ übereinstimmen. Bei Cu-Komplexen von **1** wurde Fe(II)—**1** als geringe Verunreinigung entdeckt, das durch Austauschreaktion zwischen dem Kupfer des Komplexes und dem Ionenquellenmaterial zustande gekommen ist. Austauschreaktionen dieser Art sind in der Literatur bereits bekannt⁴³.

Dank

Dank sei ausgesprochen den National Institutes of Health, National Cancer Institute, U.S.A., Grant No. R 01—CA 17119 für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ J. Charalambous, Mass Spectrometry of Metal Compounds, S. 30. London: Butterworth. 1975.
- ² E. Schumacher und R. Taubenest, Helv. Chim. Acta **49**, 1447 (1966).
- ³ J. Müller und K. Fenderl, Chem. Ber. **103**, 3141 (1970).
- ⁴ J. Müller und W. Goll, Chem. Ber. **106**, 1129 (1973).
- ⁵ S. M. Schildcrout, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3846 (1973).
- ⁶ J. Müller und W. Goll, Chem. Ber. **107**, 2084 (1974).
- ⁷ J. Müller und W. Goll, J. Organometal. Chem. **69**, C23 (1974).
- ⁸ J. Müller, W. Holzinger und W. Kalbfus, J. Organometal. Chem. **97**, 213 (1975).
- ⁹ M. S. Foster und J. L. Beauchamp, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4924 (1971).
- ¹⁰ R. C. Dunbar, J. F. Ennever und J. P. Fackler, Inorg. Chem. **12**, 2734 (1973).
- ¹¹ J. G. Dillard, Chem. Rev. **73**, 589 (1973).

- 12 S. Pignataro, A. Foffani, F. Grasso und B. Cantone, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **47**, 106 (1965).
- 13 R. E. Sullivan und R. W. Kiser, J. Chem. Phys. **49**, 1978 (1968).
- 14 R. E. Sullivan, M. S. Lupin und R. W. Kiser, J. Chem. Phys. **49**, 655 (1969).
- 15 W. C. Gilbert, L. T. Taylor und J. G. Dillard, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2477 (1973).
- 16 I. W. Fraser, J. L. Garnett und I. K. Gregor, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **10**, 925 (1974).
- 17 I. W. Fraser, J. L. Garnett und I. K. Gregor, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1974**, 365.
- 18 M. R. Blake, I. W. Fraser, J. L. Garnett, I. K. Gregor und R. Levot, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1974**, 1004.
- 19 J. G. Wilson, I. W. Fraser, J. L. Garnett und I. K. Gregor, Org. Mass. Spectrom. **10**, 1047 (1975).
- 20 I. W. Fraser, J. L. Garnett, I. K. Gregor und K. J. Jessop, Org. Mass. Spectrom. **10**, 69 (1975).
- 21 D. R. Dakternieks, I. W. Fraser, J. L. Garnett und I. K. Gregor, Talanta **23**, 701 (1976).
- 22 D. R. Dakternieks, I. W. Fraser, J. L. Garnett und I. K. Gregor, Org. Mass Spectrom. **12**, 370 (1977).
- 23 M. R. Blake, J. L. Garnett, I. K. Gregor und S. B. Wild, Org. Mass Spectrom. **13**, 20 (1978).
- 24 Y. Hirata, K. Matsumoto und T. Takeuchi, Org. Mass Spectrom. **13**, 5 (1978).
- 25 C. E. Melton, Principles of Mass Spectrometry and Negative Ions, S. 193. New York: Marcel Dekker. 1970.
- 26 M. v. Ardenne, K. Steinfeldler und R. Tümmeler, Elektronenanlagerungs-Massenspektrographie Organischer Substanzen. New York-Berlin-Heidelberg: Springer. 1971.
- 27 F. H. Field, Accts. Chem. Res. **1**, 245 (1968).
- 28 B. Munson, Anal. Chem. **49**, 772 A (1977).
- 29 D. F. Hunt, G. C. Stafford, F. W. Crow und J. W. Russel, Anal. Chem. **48**, 2098 (1976).
- 30 S. R. Prescott, J. E. Campana und T. H. Risby, Anal. Chem. **49**, 1501 (1977).
- 31 J. G. Dillard und E. Baumgartner, Inorg. Chim. Acta **35**, 119 (1979).
- 32 J. G. Dillard und E. Baumgartner, Inorg. Chim. Acta **35**, 279 (1979).
- 33 E. Baumgartner und J. G. Dillard, Org. Mass Spectrom. **14**, 360 (1979).
- 34 E. Baumgartner und J. G. Dillard, Inorg. Chim. Acta **32**, 11 (1979).
- 35 E. Baumgartner, T. C. Rhyne und J. G. Dillard, J. Organometal Chem. **171**, 387 (1979).
- 36 R. H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5632 (1960).
- 37 R. H. Holm, G. W. Everett und A. Chakravorty, Prog. Inorg. Chem. **7**, 82 (1966).
- 38 A. G. King und L. T. Taylor, Inorg. Nucl. Chem. **33**, 3057 (1971).
- 39 H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner und J. T. Herron, J. Phys. Chem. Ref. Data, 6. Suppl. 1 (1977).
- 40 F. Basolo und R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, S. 538. New York: Wiley. 1967.
- 41 M. Green und P. A. Tasker, J. Chem. Soc. A. **1970**, 3105.
- 42 M. Green und P. A. Tasker, J. Chem. Soc. A. **1970**, 2531.
- 43 H. F. Holtzclaw, R. L. Litvedt, H. E. Baumgarten, R. G. Parker, M. M. Bursey und P. F. Rogerson, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3774 (1969).