

Elektrochemische Synthesen, XX¹⁾

Die Synthese von S₄N₄ und (S₅N₅)Cl

Heinz P. Fritz* und Rainer Bruchhaus

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 10. August 1983

Die kathodische Reduktion von S₃N₃Cl₃ in 0.1 M (Ph₃P=N=PPh₃)[PF₆]/CH₂Cl₂ oder 0.15 M (Bu₄N)[BF₄]/CH₂Cl₂ ergibt bei Raumtemperatur S₄N₄ und bei –20°C (S₅N₅)Cl mit Stromausbeuten von 90% bzw. 49%.

Electrochemical Syntheses, XX¹⁾

The Syntheses of S₄N₄ and (S₅N₅)Cl

The cathodic reduction of S₃N₃Cl₃ in 0.1 M (Ph₃P=N=PPh₃)[PF₆]/CH₂Cl₂ or 0.15 M (Bu₄N)-[BF₄]/CH₂Cl₂ yields S₄N₄ at room temperature and (S₅N₅)Cl at –20°C with current efficiencies of 90% and 49%, respectively.

1. Einleitung

Eine intensive Bearbeitung der Verbindungsklasse der cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen begann in den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts durch die Arbeiten von *Becke-Goehring* et al.²⁾ In den folgenden Jahrzehnten wurde eine Vielfalt von Verbindungen beschrieben^{3a, b)}.

Die Anwendung elektrochemischer Methoden bei der Synthese dieser Verbindungen hat sich bisher auf wenige Beispiele analytischer Ausrichtung beschränkt^{4–7)}. Dabei bietet doch gerade die präparative Elektrochemie die Möglichkeit, durch Kontrolle des Elektrodenpotentials eine schonende Umsetzung der eingesetzten Verbindung herbeizuführen, ohne daß weitere Oxidations- oder Reduktionsmittel zugesetzt werden müssen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die elektrochemische Synthese von S₄N₄ und (S₅N₅)Cl durch kathodische Reduktion von S₃N₃Cl₃.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Das Cyclovoltogramm von S₃N₃Cl₃ in 0.1 M (Bu₄N)[BF₄]/CH₂Cl₂

Abb. 1 zeigt das Cyclovoltogramm von S₃N₃Cl₃ in 0.1 M (Bu₄N)[BF₄]/CH₂Cl₂. Man beobachtet einen kräftigen Reduktionspeak [$E_{p/2}^{\text{red}} = 0.52 \text{ V(SCE)}$] und einen schwächeren Oxidationspeak [$E_{p/2}^{\text{ox}} = 1.03 \text{ V(SCE)}$] mit einer kleinen Schulter bei noch positivem Potential. Die Irreversibilität der Reduktion spricht für schnelle Folgereaktionen

der im elektrochemischen Primärschritt an der Elektrode entstehenden Produkte. Ein Teil dieser Produkte scheint bei positiveren Potentialen wieder oxidierbar zu sein.

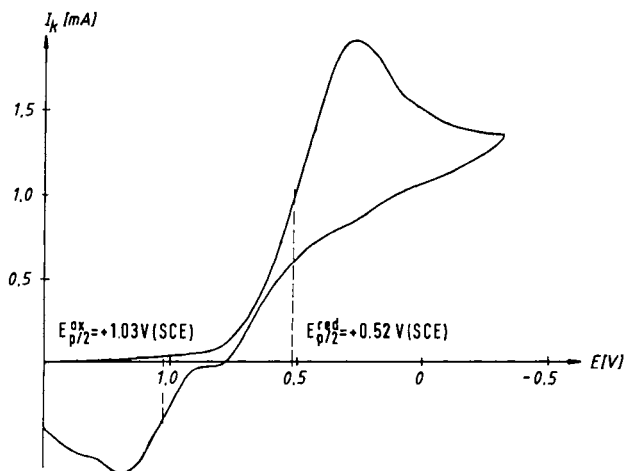


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von $S_3N_3Cl_3$ in 0.1 M $(Bu_4N)[BF_4]/CH_2Cl_2$ bei Raumtemperatur. BE = SCE, $v = 50$ mV/s

2.2. Die elektrochemische Synthese von S_4N_4

Der klassischen S_4N_4 -Synthese^{8,9)} wurden in jüngster Vergangenheit zwei Methoden ausgehend von $S_3N_3Cl_3$ an die Seite gestellt^{10,11)}. Dabei wird entweder mit Eisenspänen in 1,2-Dimethoxyethan (DME)¹⁰⁾ oder mit Hg, Sn oder Cu in CCl_4 ¹¹⁾ umgesetzt. Aufgrund dieser Reaktionsfähigkeit von $S_3N_3Cl_3$ gegenüber Metallen muß die elektrochemische Reduktion an inerten Edelmetallelektroden erfolgen.

Wir haben unsere Untersuchungen in den Elektrolytsystemen 0.15 M $(Bu_4N)[BF_4]/CH_2Cl_2$ und 0.1 M $(PNP)[PF_6]/CH_2Cl_2$ ($PNP = Ph_3P=N=PPh_3$) an Platin-Elektroden durchgeführt.

S_4N_4 selbst wird bei Potentialen kleiner als -0.4 V ($Ag/0.01$ M Ag^+) zum $(S_4N_4)^{\cdot -}$ -Radikalanion reduziert, das sich bei Temperaturen um $-20^\circ C$ auch ESR-spektroskopisch nachweisen läßt^{4,5)}. Um diese Folgereduktion zu verhindern, müssen die Elektrolysen potentiostatisch durchgeführt werden, wobei obengenanntes Potential nicht unterschritten werden darf. Soll S_4N_4 als Produkt erhalten werden, muß die Elektrolyse bei Raumtemperatur vorgenommen werden. Die anfänglich gelbgrüne Lösung wird dabei zuerst dunkelgrün, anschließend dunkelgelbgrün und nimmt schließlich die orange Farbe des gelösten S_4N_4 an. Die Aufarbeitung der Elektrolytlösung ist einfach. Im System $(Bu_4N)[BF_4]/CH_2Cl_2$ kristallisiert ein großer Teil des S_4N_4 beim Abkühlen auf $-20^\circ C$ aus, weitere Anteile lassen sich aus dem vom Lösungsmittel befreiten festen Rückstand durch Pentan extrahieren. Im System 0.1 M $(PNP)[PF_6]/CH_2Cl_2$ wird das gesamte S_4N_4 vom Leitsalz durch eine Extraktion mit Pentan getrennt.

Das hier elektrochemisch hergestellte und aus dem Elektrolyten auskristallisierte S_4N_4 ist ohne Reinigung für die meisten Zwecke ausreichend rein, die Ausbeute beträgt

in 0.15 M $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{BF}_4]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ etwa 34% und in 0.1 M $(\text{PNP})[\text{PF}_6]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ etwa 50%. Die Kathode selbst war schließlich von einem dünnen, schwarzen Belag überzogen, bei dem es sich nach unseren Untersuchungen zur kathodischen Reduktion von $(\text{S}_5\text{N}_5)-[\text{FeCl}_4]$ um Polythiazyl handelt¹¹.

2.3. Die elektrochemische Synthese von $(\text{S}_5\text{N}_5)\text{Cl}$

Wird die Temperatur der Elektrolyse von $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ in 0.15 M $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{BF}_4]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ auf etwa -20°C abgesenkt, so entsteht als Hauptprodukt anstelle von S_4N_4 das Pentathiazylchlorid, $(\text{S}_5\text{N}_5)\text{Cl}$. Die Elektrolysen können hier galvanostatisch durchgeführt werden, weil das Produkt im Verlauf der Elektrolyse ausfällt und so vor weiterer Reduktion an der Kathode geschützt wird. Nach beendeter Elektrolyse läßt sich das $(\text{S}_5\text{N}_5)\text{Cl}$ einfach abfiltrieren. Zur weiteren Reinigung kann aus $\text{SO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ oder Ameisensäure¹² umkristallisiert werden. Die Materialausbeute beträgt, bezogen auf eingesetztes $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$, etwa 27%.

2.4. Diskussion

S_4N_4 ist nicht nur die am längsten bekannte¹³, sondern auch die für Synthesen in der Chemie cyclischer S-N-Verbindungen wichtigste Verbindung. Nachdem seit kurzem $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ als „neue“ Ausgangsverbindung für seine Synthese eingesetzt wird^{10,11}, zeigt sich nun, daß S_4N_4 vorteilhaft auch elektrochemisch dargestellt werden kann. Während man aber bei den „chemischen“ Synthesen immer wieder Produkte erhält, deren Stickstoff-Gehalte wegen der anwesenden Nebenprodukte S_8 oder S_7NH zu niedrig liegen¹⁰, fanden wir bei verschiedenen Ansätzen stets N:S-Verhältnisse etwas größer als 1, typischerweise 1.01. In der Regel kann bei der elektrochemischen Methode eine sonst erforderliche Reinigung entfallen, wodurch ihre geringere Ausbeute aufgewogen wird.

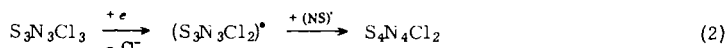
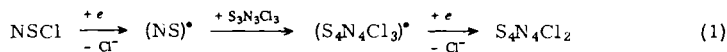
Durch einfache Erniedrigung der Elektrolysetemperatur ist im gleichen Elektrolysesystem mit $(\text{S}_5\text{N}_5)\text{Cl}$ ein weiteres Produkt zugänglich. Chemische Synthese von Salzen des $(\text{S}_5\text{N}_5)^+$ -Kations gehen von S_4N_4 , $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ und einem Metallchlorid MCl_n aus^{14,15}. In SOCl_2 werden dabei zuerst $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ und MCl_n unter Adduktbildung umgesetzt. Diese Addukte reagieren mit portionsweise zugegebenem S_4N_4 formal als $(\text{NS})^+ [\text{MCl}_{n+1}]^-$ zu den gewünschten Pentathiazylsalzen weiter. Ohne Metallchlorid als Chlorid-Ionen-Akzeptor führt die Umsetzung von S_4N_4 und $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ in der Schmelze oder das Erhitzen von $\text{S}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$ auf 65°C direkt zu $(\text{S}_5\text{N}_5)\text{Cl}$ ¹². Gemeinsam ist allen diesen Synthesen, daß das explosive S_4N_4 als Ausgangspunkt eingesetzt werden muß. Ohne S_4N_4 gelingt die Synthese von $(\text{S}_5\text{N}_5)[\text{FeCl}_4]$ durch Reduktion von $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ mit Eisenspänen in Nitromethan. Auch dabei kann man intermediär die Entstehung von S_4N_4 und $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3 \cdot 2\text{FeCl}_3$ annehmen, das im polaren Lösungsmittel Nitromethan formal als $(\text{NS})[\text{FeCl}_4]$ mit S_4N_4 weiterreagiert¹⁰. Die bei diesen Synthesen erzielten Ausbeuten liegen zwischen 40 und 80%.

Neben dem Vorteil, kein explosives S_4N_4 einsetzen zu müssen, zeichnet sich die elektrochemische Methode der $(\text{S}_5\text{N}_5)^+$ -Synthese wiederum durch eine sehr einfache Aufarbeitung der Reaktionsmischung aus. Aus dem erhaltenen $(\text{S}_5\text{N}_5)\text{Cl}$ sind durch Umsetzung mit Lewis-Säuren in wasserfreier Ameisensäure eine Reihe weiterer $(\text{S}_5\text{N}_5)^+$ -Salze zugänglich¹⁶.

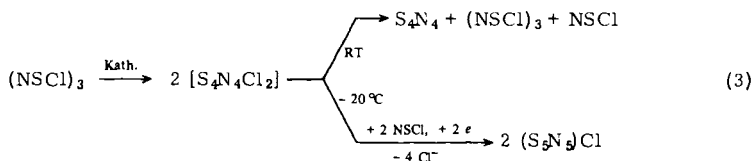
Über Mechanismen und bei Reaktionen auftretende Zwischenprodukte ist in der Chemie cyclischer S – N-Verbindungen wenig bekannt. Auffällig ist jedoch die Tatsache, daß sowohl auf chemischem als auch auf elektrochemischem Wege nur durch vergleichsweise geringe Veränderung der Reaktionsbedingungen so unterschiedliche Produkte wie S₄N₄ und (S₅N₅)⁺ A⁻ (A = [FeCl₄]⁻, Cl⁻) entstehen, wenn von S₃N₃Cl₃ ausgehend reduziert wird. So erhält man bei der Reduktion mit Eisenspänen in DME S₄N₄, arbeitet man unter sonst beinahe gleichen Reaktionsbedingungen in Nitromethan, so entsteht (S₅N₅)[FeCl₄] als Hauptprodukt.

Das Cyclovoltogramm von S₃N₃Cl₃ bei Raumtemperatur und -15 °C läßt keinen Unterschied im Reduktionsverhalten mit Änderung der Temperatur erkennen, so daß sich erst bei den Folgereaktionen der an der Elektrode entstehenden S/N-Spezies entscheidet, welches Produkt gebildet wird. Die Elektronenübertragung könnte außer auf S₃N₃Cl₃ auch auf NSCl erfolgen, da sich S₃N₃Cl₃ durch Temperaturerhöhung monomerisieren läßt¹⁷⁾ und diese Spaltung auch schon in Donorlösungsmitteln merklich abzu-
laufen scheint^{11,18)}.

Als intermediär auftretende Verbindung kann man S₄N₄Cl₂ postulieren, das bei der Chlorierung von S₄N₄ als bei -60 °C isolierbare Verbindung auftritt^{12,16,19,20)}. Erfolgt die primäre Elektronenaufnahme am NSCl, so gelangt man z. B. nach Gl. (1) zum S₄N₄Cl₂, eine Elektronenaufnahme am S₃N₃Cl₃ aber führt z. B. nach Gl. (2) ebenfalls zum S₄N₄Cl₂.



Intermediär gebildetes S₄N₄Cl₂ könnte in Abhängigkeit von der eingestellten Elektrolysetemperatur unterschiedlich weiterreagieren. Bei Raumtemperatur erfolgt Zerfall in S₄N₄, S₃N₃Cl₃ und NSCl¹⁶⁾, bei tiefer Temperatur wird das S₄N₄Cl₂ hingegen in Lösung ausreichend lange stabilisiert, so daß Reaktion mit NSCl oder (NS)^{*} erfolgen kann. Weitere Enthalo-
genierung ergibt schließlich das Endprodukt (S₅N₅)Cl, Gl. (3).



Für einen Mehrstufenprozeß der skizzierten Art spricht die beobachtete Farbabfolge während der Elektrolyse sowie das zeitlich verzögerte Auftreten von (S₅N₅)Cl.

Experimenteller Teil

1) Präparatives

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig getrocknetem und gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet, gereinigt und unter Stickstoff aufbewahrt. Das Leitsalz (Bu₄N)[BF₄] wurde durch Zugabe einer wäßrigen Lösung von

HBF_4 zu $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$ in Wasser gefällt, dreimal aus Isopropylalkohol/Pentan umkristallisiert und i. Hochvak. bei 100°C getrocknet. $(\text{PNP})[\text{PF}_6]$ wurde aus $(\text{PNP})\text{Cl}^{21)}$ und HPF_6 in Wasser erhalten und i. Hochvak. bei 80°C getrocknet. $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ wurde durch Umsetzung von $(\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl})\text{Cl}$ mit Chlor²²⁾ oder SO_2Cl_2 ²³⁾ erhalten.

2) Analytisches

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 577. – Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Laboratorium des Anorganisch-Chemischen Instituts der Technischen Universität München aus.

3) Elektrochemische Umsetzungen

Alle Elektrolysen wurden in mit einem Keramikdiaphragma (Diapor 80G, Fa. Schumacher) geteilten Zellen durchgeführt. Der Separator war mit Thermokitt (Fa. Roth) in der Zelle fixiert. Das Arbeitselektrolytvolumen betrug etwa 50 ml, die Füllmenge für den Gegenelektrolyten etwa 30 ml. Die Arbeitselektrode hatte einen Durchmesser von 3 cm. Sowohl Arbeits- als auch Gegenelektrolyt wurden mit einem Magnetstäbchen gerührt.

Bei den potentiostatischen Elektrolysen wurde die Haber-Luggin-Kapillare durch eine Bohrung von hinten durch die Arbeitselektrode geführt. Die Bezugslektrode (gesättigte Kalomelektrode (SCE) K 401, Fa. Radiometer) steckte in einem thermostatisierten Glasgefäß, das über Quickfit-schraubverbindungen an der Zelle befestigt war. An Geräten standen zur Verfügung: Potentiostat Wenking HP 72 (Fa. Bank, Göttingen), Netzgerät PE 1520 (Fa. Philips), Coulometer-Integrator SSI 70 (Fa. Bank), Klopferschreiber Elaviskript 2N (Fa. Hartmann und Braun). Die für die Cyclovoltammetrie eingesetzten Geräte sind in Lit.¹⁾ ausführlich beschrieben.

3.1) *Elektrolyse von $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei -20°C in 0.15 M $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{BF}_4]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$* : Es wurden 1.37 g (5.6 mmol) $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ eingesetzt und mit einer Stromdichte von $6.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ in 0.15 M $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{BF}_4]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ elektrolysiert. Nachdem 720 C geflossen waren (für eine Übertragung von 3 Farad auf $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ waren bei der eingesetzten Menge etwa 1300 C notwendig), wurde ein starker Spannungsanstieg beobachtet, und die Elektrolyse wurde beendet. Das während der Elektrolyse ausgefallene ziegelrote $(\text{S}_2\text{N}_2)\text{Cl}$ (0.24 g; 49% Stromausbeute, 27% Materialausbeute) wurde abfiltriert. Aus dem orangefarbenen Elektrolyten ließen sich durch Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Extraktion des entstandenen Rückstandes mit Pentan geringe Mengen S_4N_4 erhalten und IR-spektroskopisch identifizieren. Das $(\text{S}_2\text{N}_2)\text{Cl}$ wurde durch Umkristallisation aus $\text{SO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gereinigt. – IR (Nujolverreibung zwischen CsBr-Fenstern): 1125 s, 1070 s, 1045 s, 965 s, 940 s, 735 m, 665 s, 625 m, 580 w, 540 s, 465 m, 415 s, 350 m und $315 \text{ cm}^{-1} \text{ m}^{16)}$.

ClN_5S_3 (265.8) Ber. Cl 13.43 N 26.37 S 60.31 Gef. Cl 13.80 N 26.43 S 60.75

3.2) *Elektrolyse von $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei Raumtemp. in 0.1 M $(\text{PNP})[\text{PF}_6]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$* : 1.25 g (5.11 mmol) $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ wurden in 0.1 M $(\text{PNP})[\text{PF}_6]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ potentiostatisch elektrolysiert. Das Potential mußte während der Umsetzung stufenweise auf -0.2 V (SCE) erniedrigt werden, um zu verhindern, daß die Stromwärme den Elektrolyten zum Sieden brachte. Für einen 3-Elektronenschritt am $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ waren 1479 C notwendig. Bereits nach 800 C sank der Strom unter 4 mA, und die Elektrolyse wurde beendet. Auf der Elektrode hatte sich ein sehr dünner, schwarzer Belag gebildet. Abgelöste Flitter wiesen auf der ursprünglich der Elektrode zugewandten Seite einen bronzemetalischen Glanz auf. Nach dem Abfiltrieren des Elektrolyten wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der verbliebene Rückstand 26 h mit Pentan extrahiert. Aus dem Extrakt wurden 0.35 g rohes S_4N_4 erhalten (49.6% Materialausbeute, 91.6% Stromausbeute), das anhand seines IR-Spektrums identifiziert wurde.

3.3) *Elektrolyse von $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ bei Raumtemp. in 0.15 M $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{BF}_4]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$* : Eingesetzt wurden 1.68 g (6.8 mmol) $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$, die analog zu 3.2 bis zu einem Potential von 0 V (SCE) elektroly-

siert wurden. 0.22 g S_4N_4 kristallisierten beim Abkühlen auf -20°C aus, weitere 0.1 g konnten durch Extraktion des vom Lösungsmittel befreiten Rückstands mit Pentan gewonnen werden. Die Gesamtausbeute betrug somit 34%. – Im IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Fenstern) fanden sich die literaturbekannten Banden des S_4N_4 bei 925 s, 770 w, 763 w, 730 s, 700 s, 550 s und 350 cm^{-1} s, aber keine von weiteren eventuellen Verunreinigungen. Die Elementaranalyse wurde ohne weiteres Umkristallisieren ausgeführt.

N_4S_4 (184.3) Ber. N 30.40 S 69.40 Gef. N 30.97, 31.08 S 70.03, 70.03

- ¹⁾ XIX. Mitteil.: *H. P. Fritz* und *R. Bruchhaus*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **38**, 1375 (1983).
- ²⁾ *M. Goehring*, *Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefel-Stickstoffverbindungen*, Akademie-Verlag, Berlin 1957.
- ³⁾ Übersichtsartikel: ^{3a)} *H. G. Heal*, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur, Nitrogen, and Phosphorus*, Academic Press, London 1980. – ^{3b)} *H. W. Roesky*, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **22**, 239 (1979).
- ⁴⁾ *R. A. Meinzer*, *D. W. Pratt* und *R. J. Myers*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6623 (1969).
- ⁵⁾ *J. Williford*, *R. E. VanReet*, *M. P. Eastman* und *K. B. Prater*, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1498 (1973).
- ⁶⁾ *J. Bojes*, *T. Chivers*, *I. Drummond* und *G. MacLean*, *Inorg. Chem.* **17**, 3668 (1978).
- ⁷⁾ *M. Hojo*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 2856 (1980).
- ⁸⁾ *M. Becke-Goehring*, *Inorg. Synth.* **6**, 123 (1960).
- ⁹⁾ *M. Villena-Blanco* und *W. L. Jolly*, *Inorg. Synth.* **9**, 98 (1967).
- ¹⁰⁾ *A. J. Banister*, *A. J. Fielder*, *R. G. Hey* und *N. R. M. Smith*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1457.
- ¹¹⁾ *M. P. Berthet*, *H. Vincent* und *Y. Monteil*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **35**, 329 (1980).
- ¹²⁾ *L. Zborilova* und *P. Gebauer*, *Z. Chem.* **19**, 33 (1979).
- ¹³⁾ *W. Gregory*, *J. Pharm.* **21**, 315 (1835); **22**, 301 (1835) [*Chem. Zentralbl.* **1835**, 621; **1836**, 508].
- ¹⁴⁾ *A. J. Banister* und *P. J. Dainty*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2658.
- ¹⁵⁾ *A. J. Banister* und *H. G. Clarke*, *Inorg. Synth.* **17**, 188 (1977).
- ¹⁶⁾ *L. Zborilova* und *P. Gebauer*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **483**, 44 (1981).
- ¹⁷⁾ *R. L. Patton* und *W. L. Jolly*, *Inorg. Chem.* **9**, 1079 (1970).
- ¹⁸⁾ *T. J. Greenhough*, *B. W. S. Kolthammer*, *P. Legzdins* und *J. Trotter*, *Inorg. Chem.* **18**, 3548 (1979).
- ¹⁹⁾ *L. Zborilova* und *P. Gebauer*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **448**, 5 (1979).
- ²⁰⁾ *H. Vincent* und *Y. Monteil*, *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.* **8**, 51 (1978).
- ²¹⁾ *J. K. Ruff* und *W. J. Schlientz*, *Inorg. Synth.* **15**, 84 (1974).
- ²²⁾ *W. L. Jolly* und *K. D. Maguire*, *Inorg. Synth.* **9**, 102 (1967).
- ²³⁾ *G. G. Alange*, *A. J. Banister* und *B. Bell*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2399.

[277/83]