

Received: November 24, 1976

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON CF_2ClSF_3 UND $CF_2ClS(O)F$

W. GOMBLER

Fachbereich für Anorganische und Physikalische Chemie der
Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken (B.R.D.)*

ZUSAMMENFASSUNG

Die Fluorierung von CF_2ClSCl mittels AgF_2 ergibt CF_2ClSF_3 neben CF_3SF_3 und CF_3SF_5 . CF_2ClSF_3 wird auch gebildet, wenn CF_2ClSCl mit BrF_3 reagiert, welches an HgF_2 adsorbiert ist. $CF_2ClS(O)F$ entsteht langsam aus CF_2ClSF_3 durch milde Hydrolyse an den Wänden von Glasgefäßen. Die neuen Verbindungen wurden durch ihre NMR- und Massenspektren, $CF_2ClS(O)F$ auch durch sein IR-Spektrum charakterisiert. Auf die Flüchtigkeiten der Verbindungen wurde aus Codestillationsdiagrammen geschlossen. - Erstmals werden Massenspektren von CF_3SF_3 und CF_3SF_5 angegeben.

SUMMARY

The fluorination of CF_2ClSCl with AgF_2 yields CF_2ClSF_3 together with CF_3SF_3 and CF_3SF_5 . CF_2ClSF_3 is also formed when CF_2ClSCl reacts with BrF_3 which is adsorbed at HgF_2 . $CF_2ClS(O)F$ results from the mild hydrolysis reaction of CF_2ClSF_3 with glass walls. The new compounds were characterised by their NMR and mass spectra, $CF_2ClS(O)F$ also by its IR spectrum. The volatilities of the compounds were derived from codistillation diagrams. - Furthermore, previously unreported mass spectra of CF_3SF_3 and CF_3SF_5 are given.

*Neue Adresse: Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für
Anorganische Chemie II, D-4630 Bochum (B.R.D.)

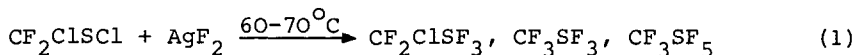
EINLEITUNG

Die Untersuchung der Selbstzersetzung von CF_2ClSF hat ergeben, daß diese Reaktion nicht ebenso wie die der perfluorierten Verbindung ($3\text{CF}_3\text{SF} \longrightarrow \text{CF}_3\text{SF}_3 + \text{CF}_3\text{SSCF}_3$ [1]) in eindeutiger Weise verläuft [2]. Vielmehr entstehen in einer komplizierten Reaktionsfolge weitere Zerfallsprodukte, ohne daß CF_2ClSF_3 als Zwischenprodukt nachgewiesen werden kann. Zur Aufklärung der Zersetzungreaktion von CF_2ClSF und Identifizierung der Zwischen- und Endprodukte, unter denen CF_2ClSF_3 und $\text{CF}_2\text{ClS(O)F}$ zu erwarten sind, wurde deshalb versucht, CF_2ClSF_3 und $\text{CF}_2\text{ClS(O)F}$ auf eine andere Weise darzustellen. Die gezielte Darstellung von $\text{CF}_2\text{ClS(O)F}$ war darüber hinaus auch im Hinblick auf eine mögliche kernmagnetische Nichtäquivalenz der Fluoratome der CF_2Cl -Gruppe von Interesse.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Chlordifluormethyltrifluorsulfuran

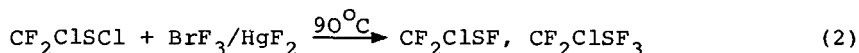
Leitet man CF_2ClSCl -Dampf durch ein mit AgF_2 gefülltes und erhitztes Reaktionsgefäß, so wird Chlor weitgehend durch Fluor substituiert und der zweibindige Schwefel in vier- oder sechsbindigen übergeführt.



Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist in starkem Maße abhängig von der Temperatur und der Verweilzeit des CF_2ClSCl -Dampfes am Fluorierungsmittel. Bei einer Temperatur von $60-70^\circ\text{C}$, einem Durchsatz von etwa 1 mmol Substanz in 10 Minuten und einer AgF_2 -Füllung von etwa 60-80 g entsteht ein Gemisch, das ungefähr 40 % CF_2ClSF_3 , 30 % CF_3SF_3 und 30 % CF_3SF_5 enthält.

Verwendet man aus Quecksilberbromid und Fluor frisch bereitetes HgF_2 , welches aufgrund der Darstellungsmethode ($\text{HgBr}_2 + 4\text{F}_2 \longrightarrow \text{HgF}_2 + 2\text{BrF}_3$ [3]) BrF_3 enthält, so entsteht bei der Reaktion mit CF_2ClSCl -Dampf in guter Ausbeute CF_2ClSF_3 (ca. 60 %) neben CF_2ClSF (ca. 40 %). Ein Halogenaustausch am Kohlenstoff-

atom und eine weitere Fluorierung des Schwefels finden nicht statt.



Die Codestillationskurve von CF_2ClSF_3 verläuft im Temperaturbereich von -50° bis -25°C etwa in der Mitte zwischen denen von CF_3SSCF_3 und CF_2ClSCl . Daraus kann man auf eine entsprechende Flüchtigkeit des Chlordifluormethyltrifluorsulfurans schließen (Siedepunkte: CF_3SSCF_3 $34,5^\circ\text{C}$, CF_2ClSCl 52°C [4]).

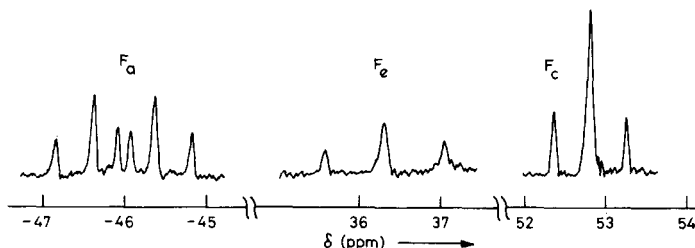


Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von CF_2ClSF_3 bei -80°C

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von CF_2ClSF_3 besteht bei tiefer Temperatur aus drei Multiplikts (Abb. 1), deren chemische Verschiebungen in den erwarteten Bereichen liegen und aus denen sich die Kopplungskonstanten gut entnehmen lassen. Die NMR-Daten (Tab. 1) stehen im Einklang mit der Struktur einer trigonalen Bipyramide, wie sie auch für CF_3SF_3 angenommen wird [5]. Die CF_2Cl -Gruppe befindet sich danach in äquatorialer Position. Eine Kopplung der CF_2Cl -Gruppe mit dem einzelnen äquatorialen F-Atom ist nicht meßbar wie im Falle von CF_3SF_3 [1] (vgl. Tab. 1). Nur die chemische Verschiebung der axialen F-Atome von CF_2ClSF_3 ist ebenso wie bei SF_4 , CF_3SF_3 , $\text{CF}_3\text{SF}_2\text{SCF}_3$ [6] und CH_3SF_3 [7] stark temperaturabhängig. Dies weist auf assoziierte Moleküle bei tiefer Temperatur hin, die Fluor-Brückenbindungen besitzen.

Das Massenspektrum der durch Codestillation rein erhaltenen Verbindung ist in Tabelle 2 zusammen mit CF_3SF_3 und CF_3SF_5 wiedergegeben. Es enthält kein Molekülsignal, jedoch charakteristische Bruchstücke. Das Fehlen des Molekülsignals ist typisch für SF_4 , SF_6 und deren Derivate.

TABELLE 1

NMR-Daten von CF_2ClSF_3 im Vergleich mit CF_3SF_3 und CH_3SF_3 bei -50°C (-100°C), Standard CFCl_3 intern, J in Hz, δ in ppm

	CF_2ClSF_3	CF_3SF_3 [6]	CH_3SF_3 [7]
$\delta(\text{F}_a)$	-47,2 (-44,5)	-49,1 (-45,8)	-59,6 (-58,0)
$\delta(\text{F}_e)$	36,4 (36,2)	47,9 (47,7)	51,5 (51,8)
$\delta(\text{F}_c)$	52,8 (52,8)	69,1 (68,6)	-
$J(\text{F}_a\text{F}_e)$	42,9 (42,3)	62,7 (61,7)	72,0
$J(\text{F}_a\text{F}_c)$	25,0 (25,1)	21,7 (20,7)	-
$J(\text{F}_c\text{F}_e)$	0 (0)	1,8 (2,4)	-

F_a = axiale, F_e = äquatoriale, F_c = an C gebundene Fluoratome

TABELLE 2

70 eV-Massenspektren von CF_2ClSF_3 , CF_3SF_3 und CF_3SF_5

CF_2ClSF_3	CF_3SF_3	CF_3SF_5
174 $\text{CF}_2\text{ClSF}_3^+$ (-)	158 CF_3SF_3^+ (-)	196 CF_3SF_5^+ (-)
155 $\text{CF}_2\text{ClSF}_2^+$ (8,1)	139 CF_3SF_2^+ (12,2)	177 CF_3SF_4^+ (1,6)
136 $\text{CF}_2\text{ClSF}^\ddagger$ (2,4)	120 $\text{CF}_3\text{SF}^\ddagger$ (2,4)	139 CF_3SF_2^+ (0,5)
101 CF_2SF^+ (3,2)	101 CF_3S^+ (0,3)	127 SF_5^+ (6,7)
89 SF_3^+ (6,9)	89 SF_3^+ (10,0)	108 SF_4^+ (0,6)
85 CF_2Cl^+ (100)	82 CF_2S^+ (3,2)	101 CF_3S^+ (0,6)
82 CF_2S^+ (9,7)	70 SF_2^+ (21,0)	89 SF_3^+ (28,5)
70 SF_2^+ (11,7)	69 CF_3^+ (100)	82 CF_2S^+ (1,2)
69 CF_3^+ (36,4)	63 FCS^+ (0,8)	70 SF_2^+ (4,2)
67 SCl^+ (30,0)	51 SF^+ (1,9)	69 CF_3^+ (100)
63 FCS^+ (3,6)	50 CF_2^+ (1,4)	63 FCS^+ (0,4)
51 SF^+ (40,5)	31 CF^\ddagger (1,9)	51 SF^+ (2,2)
50 CF_2^+ (6,5)		50 CF_2^+ (1,2)
44 CS^\ddagger (4,5)		31 CF^\ddagger (0,8)
31 CF^+ (6,5)		

Die Zahlenwerte in Klammern geben die relativen Intensitäten an. 37-Cl-Isotopensignale sind weggelassen; sie entsprechen der natürlichen Häufigkeit.

Der X-Teil des ABX-Spektrums besteht wie erwartet aus einem Triplett mit den Kopplungskonstanten $J(F^X F^A) = J(F^X F^B) = 1,4$ Hz. Dagegen ist der AB-Teil des Spektrums nicht vollständig auffindbar, da die äußeren Signale zu intensitätsschwach sind. Lediglich die mittleren Signale des AB-Spektrums können als Triplett (Abb. 2b) mit der doppelten Intensität des X-Teils beobachtet werden. Daß die äußeren Signale nicht beobachtet werden können, wird verständlich, wenn man für die Kopplungskonstante $J(F^A F^B)$ zwischen den geminalen F-Atomen der CF_2Cl -Gruppe einen Wert von 134 Hz annimmt, wie er auch bei $CF_2ClS(O)SCF_2Cl$ [2] gefunden wurde. Es errechnet sich dann ein relativ kleiner Unterschied der chemischen Verschiebungen und ein großer Quotient aus Kopplungskonstante und der Differenz der Absorptionsfrequenzen: $\nu_A - \nu_B = 21$ Hz, $J/(\nu_A - \nu_B) = 6,4$. Unter Verwendung dieser Daten ergibt sich für die Intensitäten der mittleren und äußeren Signale des AB-Teils ein Verhältnis von 170 : 1! Ein charakteristisches Merkmal des NMR-Spektrums ist die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des an Schwefel gebundenen F-Atoms, während die CF_2Cl -Gruppe nicht dem Temperatureffekt unterliegt (Tab. 3). Dies konnte bereits bei $CF_3S(O)F$ [6] und $CH_3S(O)F$ [7] beobachtet werden.

TABELLE 3

NMR-Daten von Sulfinylfluoriden bei $-50^\circ C$ ($+33^\circ$, 0°)

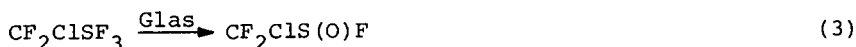
	$CF_2ClS(O)F$	$CF_3S(O)F$ [6]	$CH_3S(O)F$ [7]
$\delta(FS)$	16,0 (14,2) ³³	22,5 (20,8) ⁰	10,1 (8,9) ⁰
$\delta(FC)$	67,7 (68,1) ³³	82,2 (82,3) ⁰	-
$^2J(F^A F^B)$	134 *	-	-
$^3J(FF)$	1,4	5,1	-

Standard $CFCl_3$ intern, δ in ppm, J in Hz, * Wert angenommen

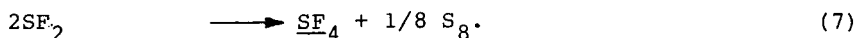
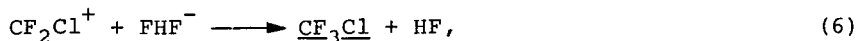
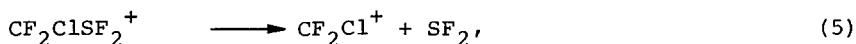
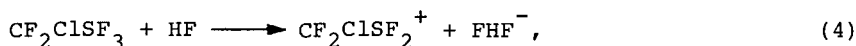
Interessant ist der Vergleich der Kopplungskonstanten zwischen den an Schwefel gebundenen F-Atomen einerseits und der CF_3 - bzw. CF_2Cl -Gruppe andererseits. Die CF_3 -Gruppe bewirkt bei den Sulfinylfluoriden ebenso wie bei den Sulfenylfluoriden (27 : 6,8 Hz [11]) eine um den Faktor 3,6 bzw. 3,9 größere Kopplungskonstante. Bei den Verbindungen CF_3SF_3 und CF_2ClSF_3

2. Chlordifluormethylsulfinylfluorid

CF_2ClSF_3 reagiert mit den Wandungen von Glasgefäßen unter milden Bedingungen (20°C) zu dem Hydrolyseprodukt $\text{CF}_2\text{ClS(O)F}$.



Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit verläuft die Reaktion weiter. Als Reaktionsprodukte können CF_3Cl und SF_4 nachgewiesen werden. Diese Reaktion beruht sicherlich auf der katalytischen Wirkung des bei der Hydrolyse entstehenden Fluorwasserstoffs und kann durch folgende Teilreaktionen erklärt werden:



$\text{CF}_2\text{ClS(O)F}$ ergibt kein einfaches NMR-Spektrum, weil die CF_2Cl -Gruppe an ein asymmetrisches Schwefelatom (unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares) gebunden ist. Auch bei freier Drehbarkeit der C-S-Bindung sind die beiden Fluoratome in den drei Rotationsisomeren stets nicht äquivalent (Abb. 2) und bilden deshalb ein ABX-Spinsystem [8, 9, 10]. Dies ist nach Kenntnis des Autors bisher noch nicht an einer CF_2Cl -Gruppe beobachtet worden.

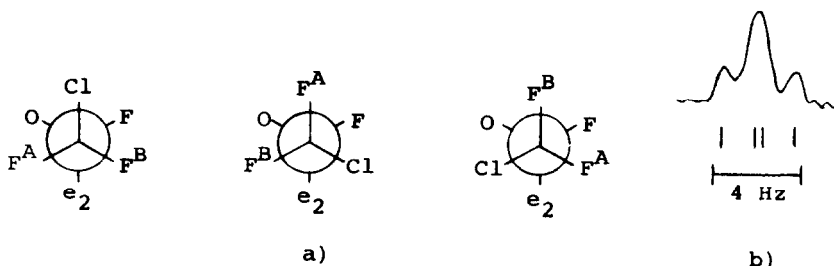


Abb. 2. a) Nichtäquivalenz der F-Atome der CF_2Cl -Gruppe von $\text{CF}_2\text{ClS(O)F}$. b) Beobachtete und theoretische Signale des mittleren Teils des AB-Spektrums (e_2 = Elektronenpaar)

Der X-Teil des ABX-Spektrums besteht wie erwartet aus einem Triplett mit den Kopplungskonstanten $J(F^X F^A) = J(F^X F^B) = 1,4$ Hz. Dagegen ist der AB-Teil des Spektrums nicht vollständig auffindbar, da die äußeren Signale zu intensitätsschwach sind. Lediglich die mittleren Signale des AB-Spektrums können als Triplett (Abb. 2b) mit der doppelten Intensität des X-Teils beobachtet werden. Daß die äußeren Signale nicht beobachtet werden können, wird verständlich, wenn man für die Kopplungskonstante $J(F^A F^B)$ zwischen den geminalen F-Atomen der CF_2Cl -Gruppe einen Wert von 134 Hz annimmt, wie er auch bei $CF_2ClS(O)SCF_2Cl$ [2] gefunden wurde. Es errechnet sich dann ein relativ kleiner Unterschied der chemischen Verschiebungen und ein großer Quotient aus Kopplungskonstante und der Differenz der Absorptionsfrequenzen: $\nu_A - \nu_B = 21$ Hz, $J/(\nu_A - \nu_B) = 6,4$. Unter Verwendung dieser Daten ergibt sich für die Intensitäten der mittleren und äußeren Signale des AB-Teils ein Verhältnis von 170 : 1! Ein charakteristisches Merkmal des NMR-Spektrums ist die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des an Schwefel gebundenen F-Atoms, während die CF_2Cl -Gruppe nicht dem Temperatureffekt unterliegt (Tab. 3). Dies konnte bereits bei $CF_3S(O)F$ [6] und $CH_3S(O)F$ [7] beobachtet werden.

TABELLE 3

NMR-Daten von Sulfinylfluoriden bei $-50^\circ C$ ($+33^\circ$, 0°)

	$CF_2ClS(O)F$	$CF_3S(O)F$ [6]	$CH_3S(O)F$ [7]
$\delta(FS)$	16,0 (14,2) ³³	22,5 (20,8) ⁰	10,1 (8,9) ⁰
$\delta(FC)$	67,7 (68,1) ³³	82,2 (82,3) ⁰	-
$^2J(F^A F^B)$	134 *	-	-
$^3J(FF)$	1,4	5,1	-

Standard $CFCl_3$ intern, δ in ppm, J in Hz, * Wert angenommen

Interessant ist der Vergleich der Kopplungskonstanten zwischen den an Schwefel gebundenen F-Atomen einerseits und der CF_3 - bzw. CF_2Cl -Gruppe andererseits. Die CF_3 -Gruppe bewirkt bei den Sulfinylfluoriden ebenso wie bei den Sulfenylfluoriden (27 : 6,8 Hz [11]) eine um den Faktor 3,6 bzw. 3,9 größere Kopplungskonstante. Bei den Verbindungen CF_3SF_3 und CF_2ClSF_3

ist für ${}^3J(\text{F}_c\text{F}_e)$ der gleiche Trend zu verzeichnen; dies stimmt jedoch nicht für ${}^3J(\text{F}_c\text{F}_a)$. Wahrscheinlich spielen hierbei die unterschiedlichen Hybridisierungen eine Rolle.

Das IR- und das Massenspektrum von reinem $\text{CF}_2\text{ClS}(\text{O})\text{F}$ konnten erhalten werden, indem das Substanzgemisch in einer Codestillationsapparatur getrennt und die gereinigte Substanz im Gemisch mit Reinstickstoff in einer IR-Küvette aufgefangen wurde. $\text{CF}_2\text{ClS}(\text{O})\text{F}$ ist genügend stabil, um bei Raumtemperatur in Glas- oder Edelstahlgefäßen gehandhabt zu werden. So konnte die Substanz in einer Ampulle aus Geräteglas länger als ein Jahr aufbewahrt werden. Das IR-Spektrum enthält folgende Banden (Abb. 3), die den angegebenen Schwingungen zugeordnet werden (cm^{-1}):

$\nu(\text{S}=\text{O}) = 1260 \text{ vs}$, $\nu(\text{C}-\text{F}) = 1185 \text{ vs}$, 1145 vs , sh , 1120 vs ,
 $\nu(\text{C}-\text{Cl}) = 950 \text{ s}$, 900 vs , $\nu(\text{S}-\text{F}) = 745 \text{ vs}$, $\delta(\text{CF}_2) = 585 \text{ w}$, 535 w ,
 $\nu(\text{C}-\text{S}) = 500 \text{ w}$.

Bisher sind in der Literatur noch keine IR-Spektren von $\text{CF}_2\text{ClS}(\text{O})$ -Verbindungen publiziert worden. Sowohl die S-O- als auch die S-F-Valenzschwingung von $\text{CF}_2\text{ClS}(\text{O})\text{F}$ ist im Vergleich zu $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{F}$ (1269 bzw. 752 cm^{-1} [12]) nur wenig nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Ein Vergleich der C-Cl- und S-F-Valenzschwingung mit Schwefel(II)-Verbindungen deckt signifikante Unterschiede auf: Während $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ in $\text{CF}_2\text{Cl-S}$ -Verbindungen zwischen 850 und 900 cm^{-1} liegt [4], tritt bei $\text{CF}_2\text{Cl-S}(\text{O})\text{F}$ zusätzlich eine Bande bei 950 cm^{-1} auf, die möglicherweise auf verschiedene Rotationsisomere zurückzuführen ist und vielleicht auch als $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ gedeutet werden kann. Die S-F-Valenzschwingung ist im Vergleich zu CF_2ClSF um etwa 50 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben [11].

Das Massenspektrum von $\text{CF}_2\text{ClS}(\text{O})\text{F}$ weist ebenso wie das von $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{F}$ [12, 13] nur ein sehr intensitätsschwaches Molekülsignal auf. Für die einzelnen Fragmente wurden die folgenden in Klammern aufgeführten Intensitäten gemessen:

$152 \text{ CF}_2\text{ClS}(\text{O})\text{F}^+$ (1,0), $117 \text{ CF}_2\text{S}(\text{O})\text{F}^+$ (12,1), $101 \text{ CF}_2\text{SF}^+$ (1,0),
 $98 \text{ CF}_2\text{SO}^+$ (3,9), $85 \text{ CF}_2\text{Cl}^+$ (100), $82 \text{ CF}_2\text{S}^+$ (22,9), 69 CF_3^+
 (16,4), 67 SOF^+ (49,5), 66 CFCl^+ (2,6), 64 SO_2^+ (3,0),
 63 FCS^+ (6,1), 60 CSO^+ (5,6), 51 SF^+ (67,5), 50 CF_2^+ (8,2),
 48 SO^+ (8,7), 31 CF^+ (6,0). (Elektronenenergie 70 eV .)

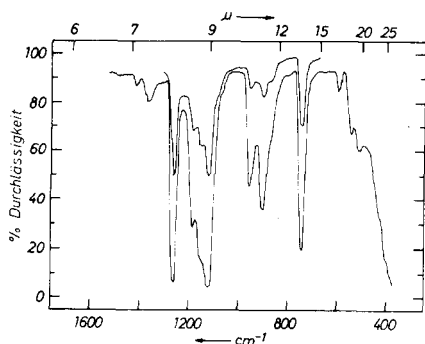
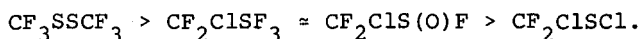


Abb. 3. IR-Spektrum von $\text{CF}_2\text{ClS(O)F}$ im Gemisch mit reinem Stickstoff bei verschiedenen Drücken

Die aus dem Codestillationsdiagramm abgeleitete Flüchtigkeit von $\text{CF}_2\text{ClS(O)F}$ ist sehr ähnlich der des CF_2ClSF_3 und läßt sich in folgende Reihe einordnen:



EXPERIMENTELLES

Ausgangssubstanzen: AgF_2 wurde durch Fluorierung von AgF mittels elementarem Fluor hergestellt. Ebenso konnte HgF_2 durch Umsetzung von HgBr_2 mit Fluor gewonnen werden [3]. CF_2ClSCl stand noch von früheren Arbeiten [11] zur Verfügung.

Hochvakuumapparat: Es wurde eine Ganzmetallapparatur aus Edelstahl und Reinnickel verwendet, die mit einem Einlaßsystem eines Massenspektrometers verbunden war. Das Reaktionsgefäß für Gas/Festkörperreaktionen, das mit AgF_2 bzw. HgF_2 gefüllt war, konnte mittels einer elektrischen Heizbandage aufgeheizt werden. Die Codestillationsapparatur aus Reinnickel war an die Hochvakuumapparatur und an ein zweites Einlaßsystem des Massenspektrometers angeschlossen.

Geräte und Meßtechnik: Die NMR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät R 10 bei 56,45 MHz aufgenommen. Positive Werte der chemischen Verschiebungen entsprechen höheren Magnetfeldstärken. Die Massenspektren wurden mit einem ATLAS CH4/UF-Gerät bei einer Ionenquellentemperatur von ca. 145°C registriert. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Spektralphotometer IR 10 der Fa. Beckman. Die Substanz wurde dazu nach dem

Austritt aus der Codestillationsapparatur im Stickstoffstrom in einer 10 cm langen Küvette aus Reinnickel aufgefangen, die mit AgCl-Fenstern versehen war. Der gesamte Gasdruck in der Küvette wurde stufenweise reduziert und ein jedes Mal ein Spektrum aufgenommen, bis die Bandenintensitäten nur noch schwach waren.

DANK

Herrn Prof. Dr. F. Seel danke ich für die freundliche Förderung dieser Arbeit und für anregende Diskussionen.

LITERATUR

- 1 F. Seel und W. Gombler, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 789.
- 2 W. Gombler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 3 F. Seel und R. Budenz, unveröffentlicht.
- 4 A. Haas in "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", 8. Auflage, Bd. 9, Ergänzungswerk, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 5 E.L. Muëtterties, W. Mahler, K.J. Packer und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1298.
- 6 W. Gombler und F. Seel, *J. Fluorine Chem.*, 4 (1974) 333.
- 7 W. Gombler und R. Budenz, *J. Fluorine Chem.*, 7 (1976) 115.
- 8 H. Finegold, *Proc. Chem. Soc. London*, (1960) 283.
- 9 F. Kaplan und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4666.
- 10 Vgl. hierzu insbesondere: M.L. Martin und G.J. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 2117.
- 11 F. Seel, W. Gombler und R. Budenz, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 686.
- 12 E.W. Lawless und L.D. Harman, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 391.
- 13 eigene Messungen.