

## ÜBER DIE BILDUNG VON CLUSTERSYSTEMEN AUS DIKOBALT-OKTACARBONYL UND BOR- UND ALUMINIUM-VERBINDUNGEN

GÜNTER SCHMID, VOLKER BÄTZEL, GÜNTER ETZRODT und REINHARD PFEIL  
*Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, 355 Marburg/Lahn, Lahnberge  
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. August, 1974)

### Summary

The series of methylidyne-cluster compounds of the type  $\text{Co}_3(\text{CO})_9 \cdot \text{COMX}_2 \cdot \text{NEt}_3$  ( $M = \text{B}$ ,  $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ;  $M = \text{Al}$ ,  $X = \text{Br}$ ) could be completed by the synthesis of the members with  $M = \text{B}$ ,  $X = \text{F}$ ,  $\text{I}$  and  $M = \text{Al}$ ,  $X = \text{Cl}$ .  $\text{Co}_3(\text{CO})_9 \cdot \text{COBF}_2 \cdot \text{NEt}_3$  can be obtained by fluorination of  $\text{Co}_3(\text{CO})_9 \cdot \text{COBBr}_2 \cdot \text{NEt}_3$  with  $\text{AgBF}_4$ , the other compounds by reaction of  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  with  $\text{MX}_3 \cdot \text{NEt}_3$ .  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  reacts with  $\text{BBr}_3$  at  $60^\circ$  to form a new complex of formula  $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$ . The same compound results when  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  reacts with diborane at 8-10 atm of  $\text{B}_2\text{H}_6$ -pressure in an autoclave. In contrast to the neutral  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , the anionic  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  leads with  $\text{BBr}_3$  in the presence of stoichiometric amounts of triethylamine to  $\text{Co}_3(\text{CO})_9 \cdot \text{B} \cdot \text{NEt}_3$ . The IR and  $^{11}\text{B}$  NMR spectra of the synthesized compounds are discussed.

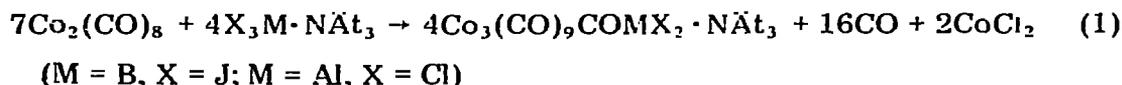
### Zusammenfassung

Die Reihe der Methylidyncluster-Verbindungen vom Typ  $\text{Co}_3(\text{CO})_9 \cdot \text{COMX}_2 \cdot \text{NÄt}_3$  ( $M = \text{B}$ ,  $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ;  $M = \text{Al}$ ,  $X = \text{Br}$ ) konnte durch die Synthese der Glieder mit  $M = \text{B}$ ,  $X = \text{F}$ ,  $\text{I}$  und  $M = \text{Al}$ ,  $X = \text{Cl}$  vervollständigt werden.  $\text{Co}_3(\text{CO})_9 \cdot \text{COBF}_2 \cdot \text{NÄt}_3$  ist durch Fluorierung von  $\text{Co}_3(\text{CO})_9 \cdot \text{COBBr}_2 \cdot \text{NÄt}_3$  mittels  $\text{AgBF}_4$ , die übrigen Verbindungen sind durch Umsetzung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $\text{MX}_3 \cdot \text{NÄt}_3$  erhältlich.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  reagiert mit  $\text{BBr}_3$  bei  $60^\circ$  zu einem neuartigen Komplex der Formel  $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$ . Dieselbe Verbindung resultiert, wenn  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit Diboran im Autoklaven bei 8-10 atm  $\text{B}_2\text{H}_6$ -Druck umgesetzt wird. Im Gegensatz zum neutralen  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  liefert das anionische  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  mit  $\text{BBr}_3$  in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Triäthylamin  $\text{Co}_3(\text{CO})_9 \cdot \text{B} \cdot \text{NÄt}_3$ . Die IR- und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen werden diskutiert.

---

Über die Reaktionen von Dikobaltoktacobonyl mit den Triäthylamin-

Addukten von  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$  und  $\text{AlBr}_3$  haben wir vor einiger Zeit berichtet [1]. Diese Reaktionen, ausgeführt bei  $60^\circ$  in Benzol, führen zu den Methylidyn-trikobaltnonacarbonyl-Clustersystemen vom Typ  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COY}$ , wobei  $\text{Y} = \text{BCl}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$ ,  $\text{BBr}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$  und  $\text{AlBr}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$  sein kann. In Fortführung dieser Arbeiten konnten wir nun auch die Derivate mit  $\text{Y} = \text{BF}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$ ,  $\text{BJ}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$  und  $\text{AlCl}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$  darstellen. Während  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBJ}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$  und  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COAlCl}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$  entsprechend der Darstellung der früher beschriebenen Komplexe erhalten wurden (Gl. 1), gelang die Isolierung von  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBF}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$  durch Fluorierung von  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBBr}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$  mittels  $\text{AgBF}_4$ .



In Tabelle 1 sind die dargestellten Methylidyncluster  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COY}$  mit ihren IR-Frequenzen im  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbereich zusammengestellt.

Im Gegensatz zu den Amin-Addukten der Bor- und Aluminium-halogenide reagiert  $\text{GaBr}_3 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$  mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  unter vergleichbaren Bedingungen nicht. Neben den Ausgangsverbindungen kann nur  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  nachgewiesen werden. Auch das an anderer Stelle beschriebene  $(\text{CO})_6\text{Co}_2\text{Br}_4\text{Ga}$ , gebildet aus  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{GaBr}_3$  [2], führt im Gegensatz zur Umsetzung von  $\text{AlBr}_3$  mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  [1] beim Erhitzen nicht zu Methylidyn-Verbindungen. Wie ebenfalls schon früher berichtet [2] bildet  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $\text{BBr}_3$  in benzolischer Lösung ein lockeres Addukt  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{BBr}_3$ , wobei das Bortribromid an das Sauerstoffatom einer Brückencarbonylgruppe des Dikobaltoktacobonyls koordiniert ist. Führt man die Reaktion zwischen  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{BBr}_3$  dagegen bei  $60^\circ$  in Benzol aus, so kommt es unter CO-Entwicklung zur Bildung von  $\text{CoBr}_2$  und einer rotviolettten Verbindung, der wir nach den vorliegenden analytischen Daten die Summenformel  $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$  zuordnen. Überraschenderweise erhält man denselben Komplex bei der Umsetzung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit Diboran unter Druck. Dazu wird auf eine Lösung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Benzol, die sich in einem auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlten Autoklaven befindet, Diboran aufkondensiert. Unter dem sich bei Raumtemperatur einstellenden Diborandruck von 8-10 atm lässt man 3 Tage reagieren und kann dann aus der benzolischen Lösung  $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$  in allerdings nur geringer Ausbeute isolieren. Das IR-Spektrum des äußerst luftempfindlichen Komplexes ist in Fig. 1 wiedergegeben. Man erkennt im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich wenigstens 6 CO-Valenzschwingungen für terminale CO-Gruppen bei 2108, 2062, 2055, 2040, 2030 und  $1993 \text{ cm}^{-1}$  sowie drei mittelstarke Ban-

TABELLE 1

ZUSAMMENSTELLUNG DER KOMPLEXE VOM TYP  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COY}$  MIT DEN  $\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN IN  $\text{CM}^{-1}$ 

Y	$\nu(\text{CO})^a$			
$\text{BF}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$	2100 m	2045 sst	2038 st	2010 m
$\text{BCl}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$	2100 m	2060 st	2038 sst	2022 st
$\text{BBr}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$	2098 m	2048 st	2030 sst	2018 st
$\text{BJ}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$	2100 m	2045 st	2030 sst	1998 m
$\text{AlCl}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$	2095 m	2060 s	2055 st	2030 sst
$\text{AlBr}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$	2095 m	2055 st	2038 sst	2022 st

<sup>a</sup> m = mittel, s = schwach, st = stark, sst = sehr stark.

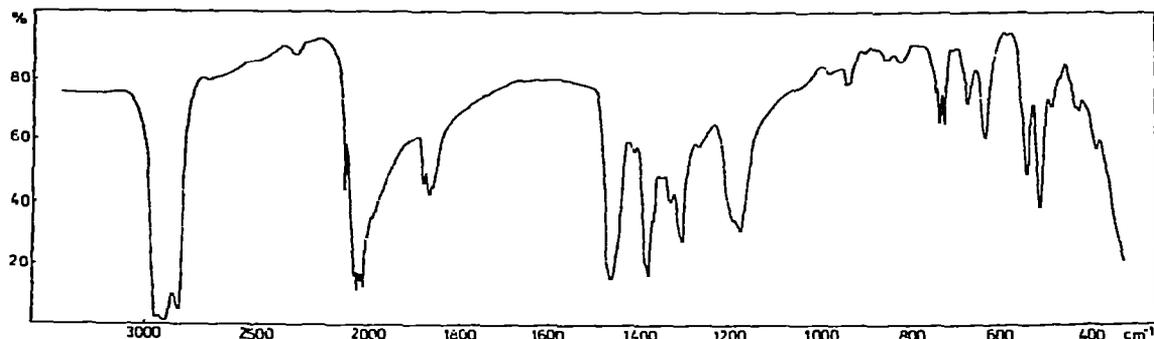


Fig. 1. IR-Spektrum von  $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$ .

den bei 1879, 1866 und  $1858\text{ cm}^{-1}$ , die der Anwesenheit brückenfunktioneller CO-Gruppen zugeschrieben werden können. Über die Struktur dieses Komplexes können noch keinerlei Aussagen gemacht werden, doch erinnert die Zusammensetzung an Verbindungen vom Typ  $\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{C}$  [3],  $[\text{Fe}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^{2-}$  oder  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^{2-}$  [5]. Eine Röntgenstrukturanalyse soll die Struktur von  $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$  aufklären helfen.

Wie wir durch die Synthese von  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBX}_2 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$  aus  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{BX}_3 \cdot \text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zeigen konnten, erfolgt der Angriff des Bors stets am O-Atom einer CO-Gruppe. Die einmal gebildete O—B-Bindung ist gegenüber Bor—Metall-Bindungen bevorzugt, so dass sich auf diesem Weg keine Clustersysteme herstellen lassen, in denen das Boratom Bestandteil des Clustersystems ist. Bei der Verwendung von Carbonylaten wie  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  befindet sich aufgrund der Abwesenheit von brückenständigen CO-Gruppen das basische Zentrum auf dem Metallatom. Wie kürzlich gezeigt wurde, reagiert  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  mit  $\text{AlCl}_3$  zu  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{Al}$  [6] bzw. mit  $\text{GaBr}_3$  zu  $\text{Co}_3(\text{CO})_{12}\text{Ga}$  [7]. In diesen Komplexen soll das Aluminium bzw. Gallium Bestandteil einer tetraedrischen Clustereinheit  $\text{Co}_3\text{Al}$  bzw.  $\text{Co}_3\text{Ga}$  sein. Da  $\text{BBr}_3$  mit  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  keine identifizierbaren Reaktionsprodukte lieferte, führten wir die Umsetzung von  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  mit  $\text{BBr}_3$  in Gegenwart von Triäthylamin durch, um dem an 3 Co-Atome gebundenen Bor durch die Koordination an das Triäthylamin die  $sp^3$ -Hybridisierung und damit günstige Bindungswinkel zu ermöglichen. Von dreibindigem Bor ist der Einbau in ein Tetraeder kaum zu erwarten, da die Winkeideformationen (von  $120^\circ$  auf ca.  $60^\circ$ !) zu gross erscheinen. Lässt man demgemäss  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  mit  $\text{BBr}_3$  in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Triäthylamin in Benzol reagieren, so kann nach Gl. 2  $\ddot{\text{A}}\text{t}_3\text{N} \cdot \text{BCo}_3(\text{CO})_9$  in Form brauner, extrem empfindlicher Kristalle isoliert werden:



Aus kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol folgt der monomere Charakter des Komplexes. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum weist das Boratom durch sein Signal bei  $-2 \pm 5$  ppm (gegen  $\text{BF}_3$ -Ätherat) als vierbindig aus. Im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums beobachtet man 5 Banden bei 2100, 2075, 2060, 2040 und  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Wir schlagen deshalb für  $\ddot{\text{A}}\text{t}_3\text{N} \cdot \text{BCo}_3(\text{CO})_9$  eine tetraedrische Clusterstruktur vor, wobei das Boratom eine Ecke des Tetraeders

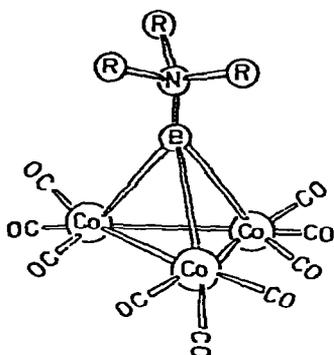


Fig. 2. Strukturvorschlag für  $A_3N \cdot BCo_3(CO)_9$ .

besetzt und vom Triäthylamin zusätzlich an der vierten Koordinationsstelle abgesättigt wird (Fig. 2).

### Beschreibung der Versuche

#### *Darstellung von $Co_3(CO)_9COBJ_2 \cdot N\dot{A}t_3$ und $Co_3(CO)_9COAlCl_2 \cdot N\dot{A}t_3$*

1.97 g (4.0 mMol)  $J_3BN\dot{A}t_3$  (0.94 g (4.0 mMol)  $Cl_3Al \cdot N\dot{A}t_3$ ) wurden in 50 ml Benzol gelöst. Dazu wurde bei 20° (60°) unter Rühren eine Lösung von 3.00 g (8.8 mMol)  $Co_2(CO)_8$  in 150 ml Benzol eingetropft. Die sofort lebhaft einsetzende CO-Entwicklung wurde vom Ausscheiden von  $CoX_2$  begleitet, während sich die Lösung intensiv rot färbte. Nach ca. 3 Stdn. war keine CO-Entwicklung mehr zu erkennen und das  $CoX_2$  wurde von der warmen Lösung abgefrittet. Nachdem das Filtrat vom Lösungsmittel im Vakuum befreit war, wurde der dunkle Rückstand fünfmal mit je 50 ml Pentan extrahiert, um gebildetes  $Co_4(CO)_{12}$  abzutrennen. Anschliessend wurde ein Tag lang im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.4 g  $Co_3(CO)_9COBJ_2 \cdot N\dot{A}t_3$ , 42.6% bezogen auf eingesetztes  $J_3B \cdot N\dot{A}t_3$ . (Gef.: C, 20.35; H, 1.78; J, 30.0; N, 1.55.  $C_{16}H_{15}BCo_3J_2NO_{10}$  ber.: C, 23.35; H, 1.82; J, 30.85; N, 1.70%.)

Ausbeute: 2.1 g  $Co_3(CO)_9COAlCl_2 \cdot N\dot{A}t_3$ , 80.1% bezogen auf eingesetztes  $Cl_3Al \cdot N\dot{A}t_3$ . (Gef.: C, 29.49; H, 2.17; Cl, 11.50; N, 2.36.  $C_{16}H_{15}AlCl_2Co_3NO_{10}$  ber.: C, 29.28; H, 2.29; Cl, 10.81; N, 2.14%.)

#### *Darstellung von $Co_3(CO)_9COBF_2 \cdot N\dot{A}t_3$*

Bei der Umsetzung von 0.29 g (0.4 mMol)  $Co_3(CO)_9COBr_2 \cdot N\dot{A}t_3$  mit einer benzolischen Lösung von Silbertetrafluoroborat (13.7 ml einer 0.029 molaren Lösung = 0.40 mMol) im Molverhältnis 1/1 bei Raumtemperatur fiel schon nach wenigen Minuten ein flockiger Niederschlag von Silberbromid aus. Eine Gasentwicklung konnte nicht beobachtet werden, dagegen bildeten sich geringe Mengen eines grünen Feststoffes. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung abgefrittet und das Benzol im Vakuum entfernt. Der verbleibende dunkelbraune Feststoff wurde in Petroläther gelöst und abgefrittet. In der Kälte kristallisierten aus dieser Lösung dunkelrotbraune, glänzende Kristalle von  $Co_3(CO)_9COBF_2 \cdot N\dot{A}t_3$ . Ausbeute: 0.2 g, 82% bezogen auf eingesetztes  $Co_3(CO)_9COBr_2 \cdot N\dot{A}t_3$ . (Gef.: C, 31.13; H, 2.45; Co, 29.20; F, 6.08; N, 2.41.  $C_{16}H_{15}BCo_3F_2NO_{10}$  ber.: C, 31.67; H, 2.49; Co, 29.13; F, 6.26; N, 2.31%.)

### Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{BBr}_3$ bei $60^\circ$

Eine Lösung von 3.0 g (8.8 mMol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 100 ml Benzol wurde bei  $60^\circ$  zu 1.0 g (4.0 mMol)  $\text{BBr}_3$  in 50 ml Benzol zugetropft und 5 Std. bei  $60^\circ$  belassen. Unter CO-Entwicklung und Ausscheiden von  $\text{CoBr}_2$  färbte sich die Lösung intensiv dunkelrot. Nach dem Abfritten des  $\text{CoBr}_2$  von der warmen Lösung und Abziehen des Benzols im Vakuum wurde eine rotviolette Substanz isoliert, die vier mal mit je 50 ml Pentan gewaschen und einen Tag im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 1.1 g  $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$ , 43.2% bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . (Gef.: C, 24.14; B, 1.28; Co, 39.4%; CO, 18.02 mMol/1 mMol  $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$ .  $\text{C}_{18}\text{BCo}_6\text{O}_{18}$  ber.: C, 24.87; B, 1.26; Co, 40.72%; CO, 18.00 mMol/1 mMol  $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$ .)

Zur CO-Bestimmung wurde die Substanz nach Campbell und Nelson [8] mit Pyridiniumhydrobromid-perbromid ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHBr}_3$ ) zersetzt und das freigesetzte CO nach der Töpler-Methode bestimmt.

### Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{B}_2\text{H}_6$ im Autoklaven

5.0 g (14.6 mMol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  wurden in 250 ml Benzol in einem 1 l-Autoklaven vorgelegt. Dieser wurde anschliessend auf  $-196^\circ$  abgekühlt, indem durch einen den Reaktionsraum umgebenden Mantel flüssiger Stickstoff geleitet wurde. Nach dem Evakuieren kondensierte man auf das eingefrorene Lösungsgemisch zwischen 0.5 und 1 Mol  $\text{B}_2\text{H}_6$ , dargestellt aus  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Nach dem Verschiessen liess man auf Raumtemperatur erwärmen und unter Rühren ca. 3 Tage reagieren. Nach dem Abblasen unverbrauchten Diborans wurde die rote Reaktionslösung von Ungelöstem abgefrittet und im Vakuum bis auf 1/3 des ursprünglichen Volumens eingengt. Zugabe von Petroläther und Stehenlassen bei Raumtemperatur lieferte 0.6 g  $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$ , das mehrmals mit Petroläther gewaschen und anschliessend im Vakuum getrocknet wurde. Analysen und IR-Spektrum wiesen die Substanz als identisch mit dem aus  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{BBr}_3$  erhaltenen Produkt aus.

### Darstellung von $\text{Ät}_3\text{N} \cdot \text{BCo}_3(\text{CO})_9$

Zu einer Lösung von 7.6 g (20.3 mMol)  $\text{TiCo}(\text{CO})_4$  in Benzol wurden 0.7 g (7.0 mMol)  $\text{NÄt}_3$  gegeben. Dazu wurden unter Rühren 2.1 g (6.0 mMol)  $\text{BBr}_3$  in 50 ml Benzol bei Raumtemperatur zugetropft. Unter leichter CO-Entwicklung färbte sich die Lösung dunkel, während gleichzeitig ein Niederschlag von  $\text{TiBr}$  ausfiel. Nach dreistündiger Reaktionszeit wurde abgefrittet und die Lösung eingengt. Der braun-schwarze Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung erwies sich als Brom-frei. Umkristallisation gelingt aus Petroläther. Ausbeute: 1.4 g  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{BNÄt}_3$ , 16.2% bezogen auf eingesetztes  $\text{BBr}_3$ . (Gef.: C, 25.6\*; H, 2.7; B, 1.71; Co, 30.6; N, 2.46.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BCo}_3\text{NO}_9$  ber.: C, 33.29; H, 2.77; B, 1.99; Co, 32.71; N, 2.58%.) Mol.-Gew. (kryoskopisch in Benzol): gef.: 505, ber.: 540.64.

### Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

\* Borhaltige Organometallverbindungen liefern bei der Verbrennung häufig zu niedrige C-Werte.

**Literatur**

- 1 G. Schmid und V. Bätzel, *J. Organometal. Chem.*, **46** (1972) 149.
- 2 G. Schmid und V. Bätzel, *J. Organometal. Chem.*, **81** (1974) 321.
- 3 A. Sirigu, M. Bianchi und E. Benedetti, *Chem. Commun.*, (1969) 596.
- 4 M.R. Churchill, J. Wormold, J. Knight und M.J. Mays, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 3073.
- 5 V.G. Aibano, P. Chini, S. Martinengo, M. Sansoni und D. Strumbolo, *Chem. Commun.*, (1974) 299.
- 6 K.E. Schwarzahns und H. Steiger, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 587.
- 7 K.E. Scharzhans, W. Kalbfus und J. Kiefer, *Z. Naturforsch. B.*, **28** (1973) 503.
- 8 A.D. Campbell und P.E. Nelson, *Talanta*, **17** (1969) 875.