

EIN BEITRAG ZUR NÄHEREN CHARAKTERISIERUNG DES TETRABENZYLITITANS

W. BRÜSER, K.-H. THIELE*, P. ZDUNNECK UND F. BRUNE

Lehrgruppe Chemie der Sektion Apparate- und Anlagenbau der Technischen Hochschule Otto von Guericke, Magdeburg (D.D.R.)

(Eingegangen den 26. April 1971)

SUMMARY

A method for the preparation of tetrabenzyltitanium and some properties of this compound are reported. Particularly a structure for tetrabenzyltitanium is proposed on the basis of its IR spectrum.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über eine einfache Methode zur präparativen Darstellung von Tetrabenzyltitan und über einige Eigenschaften dieser Verbindung berichtet. Insbesondere wird versucht, auf Grund des IR-Spektrums der Verbindung einen Strukturvorschlag zu unterbreiten.

EINLEITUNG

Die Anzahl der in Substanz beschriebenen titanorganischen Verbindungen hat in den letzten Jahren erheblich zugenommen. Von Verbindungen des Formeltypes TiR_4 kennt man bisher neben dem Tetracyclopentadienyltitan $(\pi-C_5H_5)_2Ti(\sigma-C_5H_5)_2$ ^{1,2} als sehr unbeständige Verbindungen das Tetramethyltitan³, weniger genau das Tetraphenyltitan⁴⁻⁶ sowie das Tetrakis(pentafluorphenyl)titan $(C_6F_5)_4Ti$ ⁷. Die Methyl- und die Phenylverbindung lassen sich durch Anlagerung von Donatormolekeln bzw. Metallalkylen oder Metallhalogeniden in thermischer Hinsicht beträchtlich stabilisieren⁸⁻¹¹. Auf Grund bisheriger Erfahrungen in der Alkylchemie von Übergangsmetallen konnte man annehmen, dass andere Tetraorganotitan-Verbindungen noch instabiler sein würden. Daher überraschte eine Mitteilung von Boustany und Mitarbeitern, denen der Nachweis der Bildung von Tetrabenzyltitan, einer bei Zimmertemperatur beständigen Substanz, aus Titan(IV)-chlorid und Benzylmagnesiumchlorid in ätherischer Lösung gelang¹². Bald darauf konnte das Tetrabenzyltitan in kristalliner Form von Giannini und Zucchini aus Titan(IV)-chlorid und Benzylmagnesiumchlorid¹³, von Zdunneck und Thiele durch Reaktion von Tetra-

* Neue Anschrift: Prof. Karl-Heinz Thiele, Technische Hochschule für Chemie, "Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, Merseburg, Geusaer Strasse (D.D.R.).

methyltitan mit Tribenzylbor¹⁴ und von Jacot-Guillarmod, Tabacchi und Porret aus Titan(IV)-chlorid und Dibenzylmagnesium¹⁵ gewonnen werden.

Bei allen bisherigen Arbeiten sind die Angaben zur Präparation der Verbindungen unzureichend. Entsprechendes gilt teilweise auch für eine eingehendere Charakterisierung des Tetrabenzyltitans, so dass z. B. bisher keine Erklärung für dessen auffallend hohe thermische Stabilität gegeben werden konnte. Die ungewöhnliche Beständigkeit des Tetrabenzyltitans sowie die Klärung der Bindungsverhältnisse zwischen den Benzylgruppen und dem Titanatom veranlasste uns in Fortsetzung früherer Versuche zu einer näheren Beschäftigung mit dieser Substanz.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Reaktion von Titan(IV)-chlorid mit einer ätherischen Benzylmagnesium-chlorid-Lösung bei niedriger Temperatur entsteht eine dunkelrote Lösung von Tetrabenzyltitan und ein tiefbrauner Festkörper, der die Hauptmenge der Magnesiumsalze enthält. Aus dem zur Trockne eingedampften gesamten Reaktionsprodukt kann man das enthaltene Tetrabenzyltitan mittels siedenden Pentans extrahieren. Beim vorsichtigen Abkühlen des Extraktes scheidet sich die gesuchte Substanz in dunkelroten Kristallen ab. Häufig bilden sich jedoch zunächst übersättigte Lösungen, aus denen sich das Tetrabenzyltitan gelegentlich als rotes Öl bzw. bei sehr tiefer Temperatur in Form gelber Flocken abscheidet. Eine Kristallisation dieses Öles erfolgt ausserordentlich langsam.

Auf abgewandeltem Wege gelangt man zum Tetrabenzyltitan durch Reaktion von Titan(IV)-chlorid mit einer Suspension von ätherfreiem Benzylmagnesiumchlorid in Toluol. Die Benzylverbindung verbleibt gelöst im Toluol, lässt sich aber nur schwierig daraus in reiner Form abtrennen. Durch fraktionierte Fällung mit 2,2'-Bipyridin erhält man daraus jedoch leicht das bereits früher beschriebene 2,2'-Bipyridintetrabenzyltitan^{14,16}.

Die von den oben angeführten Autoren bereits beschriebenen Eigenschaften des Tetrabenzyltitans konnten bestätigt werden. Ergänzend sei noch bemerkt, dass bei dessen Alkoholyse erwartungsgemäss 4 Mole Toluol pro Grammatom Titan entstehen und sich beim thermischen Zerfall, der oberhalb von 100° erfolgt, Toluol und Bibenzyl bilden. Ein dabei anfallender Zersetzungsrückstand enthält das Titan teilweise in Form von Ti^{3+} -Ionen. Ausserdem soll noch erwähnt werden, dass kristallines Tetrabenzyltitan durch Luft unter Rauchentwicklung Oxydation erleidet. Auffallenderweise ist Tetrabenzyltitan ausserordentlich lichtempfindlich. Eine gut kristallisierte Substanz erhält man nur, wenn bei der Präparation auf Ausschluss des Tageslichtes geachtet wird. Versuche, das Tetrabenzyltitan im Hochvakuum zu destillieren bzw. zu sublimieren, blieben erfolglos.

Tetrabenzyltitan bildet kristalline Komplexe mit 2,2'-Bipyridin (s.o.) und mit Diäthyläther¹⁴. Bei Zusatz von Pyridin und Dioxan zu ätherischen Lösungen des Tetrabenzyltitans wird eine Komplexbildung durch Farbänderungen angezeigt. Triphenylphosphin ruft dagegen keine visuell erkennbare Veränderung der Benzylverbindung hervor. Mit Äthylendiamin entsteht ein tiefroter Komplex, der bereits bei -78° unter Protolyse entfärbt wird. Entsprechend bewirken Morpholin und Piperazin als azide Verbindungen eine sofortige Entfärbung von Tetrabenzyltitan-Lösungen.

Infolge der Lichtempfindlichkeit des Tetrabenzyltitans war die Aufnahme eines Absorptionsspektrums im sichtbaren und im UV-Bereich nicht möglich. Dagegen gestattet das IR-Spektrum einige Rückschlüsse auf den Bau der Verbindungen und die darin vorliegenden Bindungsverhältnisse.

Nimmt man an, dass die vier Benzylgruppen durch σ -Bindungen mit dem Titanatom verknüpft sind, so ergibt sich für die Tetrabenzyltitanmolekel als höchstmögliche Symmetrie V_d . Bei dieser Punktgruppe können Schwingungen der Rassen A_1 , A_2 , B_1 , B_2 und E auftreten. Auf Grund ihrer 57 Atome treten bei der genannten Molekel 165 Grundschwingungen auf, von denen 23 bzw. 27 auf die Rasse A_1 , 18 bzw. 14 auf A_2 , 19 bzw. 15 auf B_1 und 23 bzw. 27 auf B_2 entfallen, je nachdem ob jeder Phenylring mit dem C-Atom der zugehörigen CH_2 -Gruppe und dem Titanatom eine Ebene bildet oder nicht. Ausserdem tritt die Rasse E 41 mal auf, d. h. zu ihr gehören 82 Schwingungen. Von den genannten Schwingungen sind nur die der Rassen B_2 und E infrarotaktiv. Auf Grund der dennoch sehr hohen Bandenzahl soll daher das IR-Spektrum des Tetrabenzyltitans nur empirisch ausgewertet werden, doch wird der Versuch unternommen, die relativ wenigen im Bereich von $200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ liegenden Banden dem Gerüst $Ti(-C-C)_4$ zuzuordnen.

Einen Überblick über die Banden im IR-Spektrum des Tetrabenzyltitans vermittelt Tabelle 1. Im Bereich von $700\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ fallen vor allem die Schwingungen des aromatischen Systems auf, die eindeutig auf eine monosubstituierte Benzolverbindung hinweisen. Diese Feststellung gilt z. B. für die Ringdeformationsschwingung bei 692 cm^{-1} , die C-H-*“wagging”*-Schwingung bei 750 cm^{-1} , die *“rocking”*-Schwingungen bei 1030 , 1158 , 1181 und 1250 cm^{-1} , die Ringvalenzschwingungen bei 1452 , 1490 , 1580 und 1596 cm^{-1} und besonders für die Obertöne und Kombinationsbanden des monosubstituierten Benzolringes bei 1740 , 1806 , 1872 und 1952 cm^{-1} .

TABELLE 1

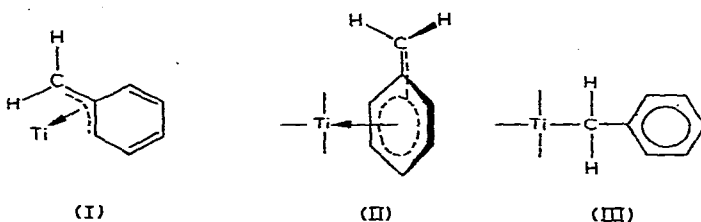
IR-SPEKTRUM DES TETRABENZYLITANS IM BEREICH VON $200\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$

vw = sehr schwach; w = schwach; m = mittelstark; s = stark; vs = sehr stark.

Absorptionsbanden (cm^{-1})	Absorptionsbanden (cm^{-1})	Absorptionsbanden (cm^{-1})
214 m	895 vw	1548 vw
225 vw	970 w (br)	1580 w
400 vw	1008 vw	1596 s
456 m	1030 m	1740 w
462 vw	1042 vw	1806 w
493 m	1093 w	1872 w
561 m	1114 vw	1952 m
565 m	1158 vw	2863 w
617 vw	1181 w	2930 m
692 vs	1210 s	3025 m
750 vs	1250 vw	3067 m
810 m	1310 vw	3080 m
815 vw	1388 vw	3095 w
839 vw	1542 w	
868 vw	1490 m	

Im Bereich von 3000 cm^{-1} sind erwartungsgemäss die C-H-Valenzschwingungen des aromatischen Systems zu finden.

Von besonderer Bedeutung ist die Lage der Schwingungen der Methylengruppen. Wären die Benzylgruppen über ein Allylsystem (I) oder über die Phenylringe mittels π -Bindungen (II) an das Titan gebunden, so müsste den CH_2 -Gruppen ein sp^2 -Bindungssystem zu Grunde liegen, was einen deutlichen Unterschied im Spektrum gegenüber sp^3 -hybridisierten CH_2 -Gruppen bei σ -gebundenen Benzylgruppen (III) zur Folge hätte.



Für die Vinyliden-Gruppierung, die zum Vergleich für die Atomanordnungen in (I) und (II) herangezogen werden soll, werden folgende Bandenlagen angegeben¹⁷: antisymmetrische CH_2 -Valenzschwingung $3100\text{--}3077\text{ cm}^{-1}$, "wagging"-Schwingung $895\text{--}885\text{ cm}^{-1}$ sowie als deren Oberschwingung $1792\text{--}1775\text{ cm}^{-1}$, "rocking"-Schwingung etwa 1075 cm^{-1} , CH_2 -Deformationsschwingung 1420 cm^{-1} . Demgegenüber werden im Tetrabenzyltitan-Spektrum die CH_2 -Valenzschwingungen bei 2863 und 2930 cm^{-1} gefunden, was einer sp^3 -hybridisierten CH_2 -Gruppe entspricht.

Die Zuordnung der anderen CH_2 -Schwingungen ist weniger eindeutig. Wenn man für die Gruppierung $\text{Ti-CH}_2\text{-Ph}$ zum Vergleich Verbindungen mit der Gruppierung $\text{Si-CH}_2\text{-R}$ heranzieht¹⁸, bei denen die Lage der "wagging"-Schwingung bei $1250\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, die der "rocking"-Schwingung bei $760\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ und die der CH_2 -Deformationsschwingung bei 1410 cm^{-1} angegeben wird, so könnte man im Tetrabenzyltitan-Spektrum als "wagging"-Schwingung die Bande bei 1210 cm^{-1} , als "rocking"-Schwingung diejenige bei 800 cm^{-1} und als CH_2 -Deformationsschwingung diejenige bei 1388 cm^{-1} annehmen. Diese Zuordnung erhärtet ebenfalls den angenommenen sp^3 -Bindungszustand der CH_2 -Gruppen.

Für das TiC_4 -Gerüst sind auf Grund der angenommenen V_d -Symmetrie der Tetrabenzyltitan-Molekel nicht, wie etwa im Tetramethyltitan mit der Symmetrie T_d , im Infrarotspektrum zwei Absorptionsbanden der Rasse F_2 zu erwarten, sondern 2 Banden der Rasse B_2 und 2 Banden der Rasse E . Die Ursache ist darin zu suchen

TABELLE 2

VERÄNDERUNG DER RASSEN BEI SYMMETRIEÜBERGANG $T_d \rightarrow V_d$

T_d	V_d
A_1	A_1
A_2	B_1
E	$A_2 + B_1$
F_1	$A_2 + E$
F_2	$B_2 + E$

TABELLE 3

AUFGLIEDERUNG DER SCHWINGUNGSFORMEN DES $\text{Ti}(-\text{C}-\text{C})_4$ -GERÜSTES AUF DIE RASSEN VON V_d

A_1	A_2	B_1	B_2	E
$\nu_s(\text{TiC})$	$\delta(\text{TiCC})$	$\delta(\text{TiC})$	$\nu_{as}(\text{TiC})$	$\nu_{as}(\text{TiC})$
$\nu_s[(\text{Ti})\text{CC}]$		$\delta(\text{TiCC})$	$\nu_{as}[(\text{Ti})\text{CC}]$	$\nu_{as}[(\text{Ti})\text{CC}]$
$\delta(\text{TiC})$			$\delta(\text{TiC})$	$\delta(\text{TiC})$
$\delta(\text{TiCC})$			$\delta(\text{TiCC})$	$\delta(\text{TiCC})$
				$\delta(\text{TiCC})$

(Tabelle 2), dass die Rasse F_2 beim Übergang von der Symmetrie T_d nach V_d in die Rassen B_2 und E aufspaltet. Nun treten bei 562 und 565 cm^{-1} zwei eng benachbarte Banden auf, und die Bande bei 214 cm^{-1} besitzt bei 225 cm^{-1} ebenfalls eine Schulter. Bei diesen Banden handelt es sich vermutlich um die aus der Rasse F_2 hervorgegangenen. Die bei den grösseren Wellenzahlen liegenden Banden sind demzufolge auf die antisymmetrische Valenz- und die bei den kleineren Wellenzahlen auf die antisymmetrischen Deformationsschwingungen des TiC_4 -Gerüsts zurückzuführen. Aus der engen Nachbarschaft der entsprechenden Banden ist zu entnehmen, dass das TiC_4 -Gerüst von der Symmetrie T_d nicht wesentlich abweicht.

Im Bereich von $200\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ wären weiterhin die breite Bande bei 456 cm^{-1} mit Schultern bei 406 und 462 cm^{-1} und die Bande bei 493 cm^{-1} zuzuordnen. Die Absorption von $400\text{--}470 \text{ cm}^{-1}$ enthält sehr wahrscheinlich die auch sonst mit relativ grosser Intensität auftretende "out of plane"-Ringformationsschwingung der monosubstituierten Benzolringe. Bei den restlichen Banden handelt es sich vermutlich um Ti-C-C -Deformationsschwingungen des $\text{Ti}(-\text{C}-\text{C})_4$ -Gerüsts, von denen drei infrarotaktiv sind (siehe Tabelle 3). Eine der Schwingungen entfällt auf die Rasse B_1 und zwei auf die Rasse E .

Um die Diskussion der Schwingungen des $\text{Ti}(-\text{C}-\text{C})_4$ -Gerüsts abzurunden, wäre noch die Frage nach den C-C-Ti -Valenzschwingungen zu beantworten, von denen ebenfalls je eine auf die Rassen B_2 und E entfällt und auf die vermutlich die Absorption zwischen 930 und 1000 cm^{-1} zurückzuführen ist.

Die bei 617 cm^{-1} auftretende sehr schwache Bande entspricht wahrscheinlich der für Monoalkylbenzole angegebenen schwachen Absorption zwischen 610 und 630 cm^{-1} , die z. B. beim Toluol bei 623 cm^{-1} zu beobachten ist.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass sich die oben angenommene Struktur (III) des Tetrabenzyltitans, bei der Benzylreste über σ -Bindungen mit dem Metallatom verknüpft sind, mit dem beobachteten Spektrum gut in Übereinstimmung bringen lässt. Damit soll diesem Aufbau der Verbindung der Vorzug gegenüber anderen denkbaren Strukturen, z. B. einer " π -Allylstruktur", gegeben werden.

Auf eine σ -Benzylstruktur des Tetrabenzyltitans schlossen bereits Giannini und Zucchini auf Grund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Verbindung. Ähnlich den Angaben dieser Autoren wurde bei 30° ein scharfes Singulett bei $\tau 7.19$ entsprechend der Resonanz der Methylenprotonen sowie zwei Multipletts von $\tau 2.93$ und $\tau 3.38$ gefunden, die den Protonen 3, 4 und 5 bzw. 2 und 6 der Phenylgruppen zuzuordnen wären. Danach sind die Methylprotonen untereinander identisch. Die Diskussion der temperaturabhängigen NMR-Spektren des σ -Benzylcyclopentadienylmolybdän-dicarbonyls $\sigma\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-Mo}(\text{CO})_2\text{-}\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ¹⁹ hat jedoch gezeigt, dass allein aus der

Existenz eines Singulettens der Methylprotonen nicht auf einen σ -Bindungszustand der Benzylgruppen geschlossen werden kann, zumal eine Zuordnung der Phenylprotonen vorerst nicht möglich erscheint. Als Stütze für den σ -Bindungszustand kann man jedoch die phänomenologische Ähnlichkeit des NMR-Spektrums des Tetrabenzyltitans mit dem des Tetrabenzylsiliziums betrachten, bei dem schwerlich ein anderer Bindungszustand denkbar ist. Weitere Untersuchungen werden z. Zt. an kernsubstituierten Tetrabenzyltitan-Verbindungen ausgeführt. Damit besteht die Hoffnung, eine eindeutigere Zuordnung der Banden der restlichen Phenylprotonen zu ermöglichen und auf diese Weise zu einer noch weitergehenden Klärung der Struktur- und Bindungsverhältnisse zu gelangen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Infolge der Luft- und Lichtempfindlichkeit des Tetrabenzyltitans wurden sämtliche Operationen unter Argon als Schutzgas und unter Vermeidung eines direkten Lichteinfalles vorgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und von Sauerstoff befreit.

Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten Suspensionen von Tetrabenzyltitan in Nujol sowie in perdeutiertem Paraffinöl. Das erforderliche Füllen einer Schwingmühlenskapsel sowie der Küvette (Schichtdicke 0.06 mm) mit der durch Vermahlen entstandenen Suspension erfolgte in einer für entsprechende Zwecke entwickelten "glove-box"²⁰. Für die Aufnahme der IR-Spektren diente das Infrarotspektralphotometer UR 10 der Firma Carl Zeiss Jena, sowie für den langwelligen Bereich das Spektrometer IR 11 der Firma Beckman.

Darstellung des Tetrabenzyltitans

In einem abgedunkelten, auf etwa -15° gekühlten Reaktionsgefäß werden 0.18 Mole Benzylmagnesium-chlorid in Äther vorgelegt und unter Rühren 0.04 Mole Titan(IV)-chlorid, gelöst in 100 ml Heptan, im Verlauf von 2 Stunden zugetropft. Dabei entsteht eine rote Suspension, die 2 Stunden unter allmählicher Temperatursteigerung auf $+10^{\circ}$ nachgerührt wird. Anschliessend destilliert man im Vakuum das Lösungsmittel vom Reaktionsprodukt ab. Um einen möglichst grossen Teil des koordinativ gebundenen Äthers zu entfernen, versetzt man danach 2–3 mal mit 150 ml Heptan und dampft im Vakuum erneut zur Trockne ein. Zwecks Entfernung der Hauptmenge des bei der Reaktion ebenfalls anfallenden Bibenzyls wird nunmehr das feste Reaktionsprodukt bei Zimmertemperatur mit 50 ml Heptan ausgewaschen, da das Bibenzyl die weitere Aufarbeitung erheblich stört. Das so vorbehandelte Produkt wird in ein Frittenrohr überführt und mit siedendem Pentan bei Normaldruck extrahiert. Die dabei entstehende tiefrote Lösung wird langsam auf -25° abgekühlt, bis sich das Tetrabenzyltitan kristallin auszuscheiden beginnt. Sind erste Kristalle vorhanden, so kann die Lösung weiter eingengt werden, wobei die günstigsten Kristallisationsbedingungen zwischen -25 und -30° liegen. Zur Gewinnung der kristallinen Substanz wird von der überstehenden Lösung dekantiert, bei -60° mehrmals mit Pentan gewaschen und bei 0° an der Pumpe trockengesaugt. Schmp. $68-70^{\circ}$. Oftmals scheidet sich Tetrabenzyltitan als rotes, zähes, ausserordentlich schwer kristallisierendes Öl ab. Um dies zu vermeiden, empfiehlt sich die Zugabe einiger Kristallisationskeime. (Gef.: C, 78.0; H, 6.64; Ti, 11.58. $C_{28}H_{28}Ti$ ber.: C, 81.5; H, 6.85; Ti, 11.61 %.)

DANK

Die Verfasser danken der Forschungsdirektion des VEB Chemische Werke Buna sowie Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für physikalische Methoden der Analytischen Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin für ihre Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit.

LITERATUR

- 1 F. W. SIEGERT UND H. J. DE LIEFDE MEIJER, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1969) 141.
- 2 J. L. CALDERON, F. A. COTTON, B. G. DE BOER UND J. TAKATS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3801.
- 3 H. J. BERTHOLD UND G. GROH, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 319 (1963) 230.
- 4 G. A. RAZUWAJEW, W. N. LATJAJEWA, A. W. MALISCHEWA UND G. A. KILJAKOWA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 150 (1963) 566.
- 5 W. N. LATJAJEWA, G. A. RAZUWAJEW, A. W. MALISCHEWA UND G. A. KILJAKOWA, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 388.
- 6 K. S. BOUSTANY UND A. JACOT-GUILLARMOD, *Chimia*, 24 (1970) 17.
- 7 G. A. RAZUWAJEW, W. N. LATJAJEWA, G. A. KILJAKOWA UND G. J. MALKOWA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 191 (1970) 620.
- 8 K.-H. THIELE UND J. MÜLLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 362 (1968) 113.
- 9 J. MÜLLER UND K.-H. THIELE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 362 (1968) 120.
- 10 P. ZDUNNECK UND K.-H. THIELE, *Z. Chem.*, in Vorbereitung.
- 11 J. MÜLLER, P. ZDUNNECK, H. RAU, K. MIŁOWSKI UND K.-H. THIELE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- 12 K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER UND A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 1080; 50 (1967) 1305.
- 13 U. GIANNINI UND U. ZUCCHINI, *Chem. Commun.*, (1968) 940.
- 14 P. ZDUNNECK UND K.-H. THIELE, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 659.
- 15 A. JACOT-GUILLARMOD, R. TABACCHI UND J. PORRET, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 1491.
- 16 R. TABACCHI UND A. JACOT-GUILLARMOD, *Chimia*, 24 (1970) 271.
- 17 N. B. COLTHUP, L. H. DALY UND S. J. WIBERLY, *Introduction to infrared and raman spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964, S. 212.
- 18 A. L. SCHMITH, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 87.
- 19 R. B. KING UND A. FRONZAGLIA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 709.
- 20 W. BRÜSER, *Chem. Techn.*, 22 (1970) 556.