

DARSTELLUNG VON *cis*-TETRAMMINDICARBONYL- UND *fac*-TRIAMMINTRICARBONYLOSMIUM(II)-HALOGENIDEN

H.-CHR. FRICKENSCHMIDT und W. PREETZ *

*Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr.
 40–60, 23 Kiel 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. Oktober 1977)

Summary

The preparation of *cis*-[Os(NH₃)₄(CO)₂]X₂ (X = Cl, Br, I) by reaction of *cis*-tetrahalodicarbonylosmate(II) with liquid NH₃ in the supercritical range at 170°C and of *fac*-[Os(NH₃)₃(CO)₃]X₂ by reaction of *fac*-trihalotricarbonylosmate(II) with liquid NH₃ at room temperature is described for the first time. The aminocarbonylosmium(II) complexes are extraordinarily stable and are attacked neither by Cl₂, Br₂ nor hot hydrogen halides. The new compounds are characterized by their vibrational and UV-spectra.

Zusammenfassung

Es wird über die erstmalige Darstellung von *cis*-[Os(NH₃)₄(CO)₂]X₂ (X = Cl, Br, J) durch Umsetzung von *cis*-Tetrahalogenodicarbonylosmat(II) mit flüss. NH₃ im überkritischen Bereich bei 170°C und von *fac*-[Os(NH₃)₃(CO)₃]X₂ durch Behandeln von *fac*-Trihalogenotricarbonylosmat(II) mit flüss. NH₃ bei Raumtemperatur berichtet. Die Ammincarbonylosmium(II)-Komplexe sind ausserordentlich stabil und werden weder von Cl₂ und Br₂ noch von heissen Halogenwasserstoffsäuren angegriffen. Die neuen Verbindungen werden durch ihre Schwingungs- und UV-Spektren charakterisiert.

Einleitung

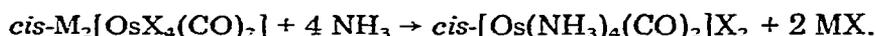
Aus der Reihe der oktaedrischen Ammincarbonylkomplexe der Platinmetalle sind bisher nur für Osmium und Ruthenium die Pentamminmonocarbonyle [1–4] und einige Verbindungen, die neben mehreren NH₃-Gruppen und CO noch andere Donatoren enthalten [1,3,5], beschrieben worden. Die Bindungsfestigkeit der nachbarständigen CO-Gruppen in den *cis*-Tetrahalogenodicarbonyl- bzw. *fac*-Trihalogenotricarbonylosmaten(II), über die kürzlich berichtet wurde [6,7], ist so gross, dass diese Gruppierung selbst unter drastischen Reaktions-

bedingungen erhalten bleibt. Das ermöglicht den Austausch der Halogenliganden gegen NH_3 , so dass sich jetzt erstmals *cis*- $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})_2]\text{X}_2$ und *fac*- $[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) darstellen liessen. Die neuen Komplexe wurden durch ihre Absorptions- und Schwingungsspektren charakterisiert.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Die Komplexsalze des Typs *cis*- $\text{M}_2[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$, TEA = Tetraäthylammonium) lösen sich alle mit gelber Farbe in flüssigem Ammoniak, wenn die in Bombenrohre eingeschmolzene Mischung auf Raumtemperatur erwärmt wird. Bei Einsatz grösserer Mengen der Alkalisalze fallen dabei die entsprechenden Alkalihalogenide aus. Während die Lösung des Jodokomplexes, die zunächst am intensivsten gelb erscheint, schon nach kurzer Zeit farblos wird, hellen sich die Lösungen der Chloro- und Bromkomplexe nur auf und behalten auch nach längerem Stehen bei Raumtemperatur eine schwach gelbliche Färbung. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben für $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ schwach gelbe Rückstände, in denen sich ionophoretisch und dünnschichtchromatographisch jeweils ein neutraler Komplex nachweisen lässt. Für $\text{X} = \text{J}$ findet man im farblosen Rückstand durch Ionophorese einen kationischen Komplex. Bei längerem Erwärmen der Lösungen auf 125°C treten für $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ noch zwei und für $\text{X} = \text{J}$ zusätzlich ein kationischer Komplex auf. Erst nach mehrtägigem Tempern der Bombenrohre im Autoklaven bei der überkritischen Temperatur von 170°C (NH_3 : $T_{\text{krit}} 132.4^\circ\text{C}$, $p_{\text{krit}} 112.3 \text{ atm}$) verläuft für alle Ausgangsverbindungen einheitlich die folgende Reaktion:



Der nach dem Abdampfen des Ammoniaks verbleibende Rückstand löst sich leicht in Wasser. Durch Zugeben von halbkonz. HX bzw. konz. LiX-Lösung lassen sich die entsprechenden *cis*-Tetrammindicarbonylosmium(II)-Salze in Form kristalliner farbloser Niederschläge abscheiden.

Die Halogenotricarbonylosmate(II) *fac*- $\text{Cs}[\text{OsX}_3(\text{CO})_3]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) lösen sich ebenfalls gut in flüssigem NH_3 und reagieren bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage zu den einheitlichen Produkten *fac*- $[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3]\text{X}_2$. Auch diese Komplexe lassen sich aus wässriger Lösung umfällen und ineinander umwandeln.

Sowohl die Tetrammine als auch die Triammine sind kinetisch und thermodynamisch sehr stabil. Sie werden weder durch die Oxidationsmittel Cl_2 und Br_2 angegriffen, noch kommt es in Lösungen der halbkonz. Halogenwasserstoffsäuren zu einem Ligandenaustausch. Selbst bei langem Kochen in konz. HX tritt keine merkliche Substitution der NH_3 -Gruppen ein. Durch NaOH werden dagegen beide Komplextypen hydrolysiert. Die Komplexsalze sind mit vom Jodid zum Chlorid steigender Tendenz in Wasser gut löslich, in Alkoholen und Aceton lösen sie sich praktisch nicht.

IR- und Raman-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-9 an RbJ-Presslingen (ca. 5 mg Komplex auf 1.5 g RbJ) bei 10 K, die Raman-Spektren an den reinen Ver-

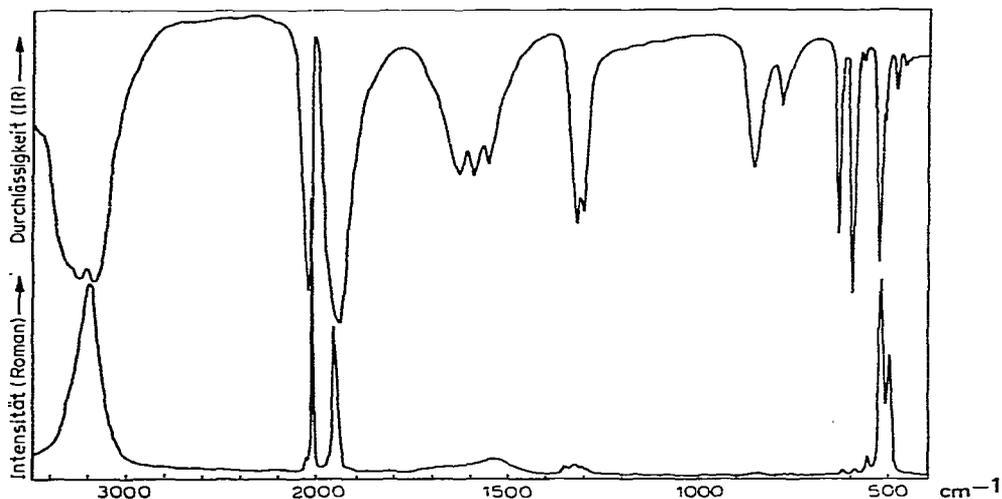


Fig. 1. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von $\text{cis-}[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})_2]\text{Cl}_2$.

bindungen bei Raumtemperatur mit einem CARY-82 mit Argonlaser (514.5 nm) registriert, Fig. 1 und 2. Die Zuordnung und Numerierung in Tab. 1 und 2 erfolgt gemäss [6–8]. Grössere Abweichungen zwischen den einander entsprechenden Banden in den IR- und Ramanspektren sind auf die grossen Temperaturunterschiede bei der Messung zurückzuführen.

Sowohl über oktaedrische *cis*-Tetramminosmium(II)-Komplexe als auch über *cis*-Dicarbonyl- bzw. *fac*-Tricarbonylosmate(II) liegen eingehende schwingungsspektroskopische Untersuchungen vor, die für die gegebene Interpretation der IR- und Ramanspektren wichtige Vergleichsmöglichkeiten bieten [1,6–8].

Für $\text{cis-}[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})_2]^{2+}$ der Punktgruppe C_{2v} werden neben den Metall-Ligandschwingungen der Rassen $6 A_1 + 2 A_2 + 3 B_1 + 4 B_2$, den CO-Schwingungen

(Fortsetzung s. S. 290)

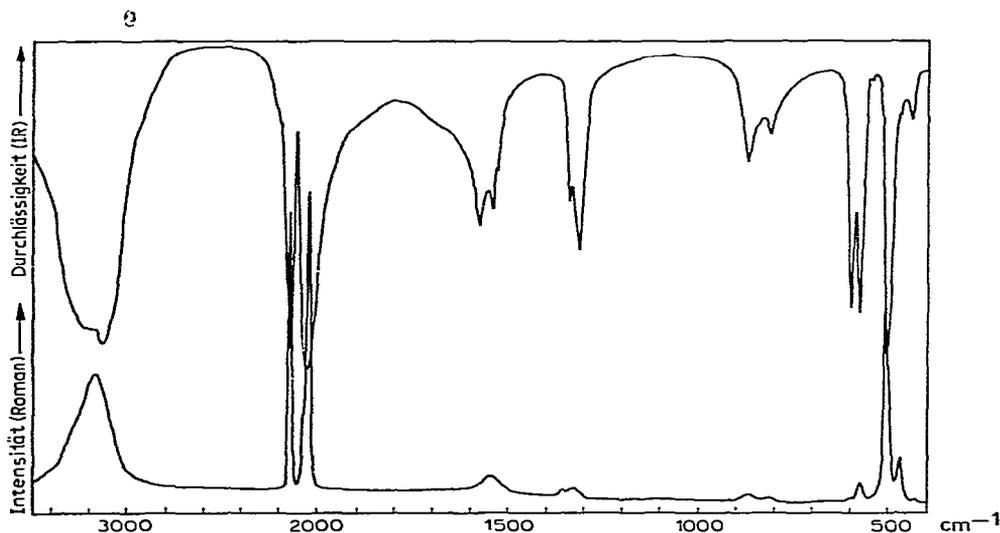


Fig. 2. IR- (oben) und Raman-Spektren (unten) von $\text{fac-}[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3]\text{Cl}_2$.

TABELLE 1. IR- UND RAMANSCHWINGUNGEN (cm^{-1}) FÜR $\text{cis-}[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})_2]\text{X}_2$ UND $\text{cis-}[\text{Os}(\text{ND}_3)_4(\text{CO})_2]\text{Cl}_2$
 IR-Intensitäten: s, stark; m, mittel; w, schwach; v, sehr; sh, Schulter; br, breit, Raman-Intensitäten: relativ zur stärksten Bande = 10.

Schwingungen	C_{3v}	X = Cl (deuteriert)		X = Cl		X = Br		X = J		
		IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
$\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$	E	2455vs	2458(2)	3242vs	—	3258vs	—	3260vs	—	
$\nu_{\text{g}}(\text{N-H})$	A ₁	2313s	2323(4)	3160vs	3185(7)	3158vs	3109(10)	3172vs	3174(10)	
$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	E	1173w	—	1632m	1625vw	1616m	1617w	1612m	—	
		1146w	1192vw	1591m	—	1554m	1542(1)	1560m	1538(1)	
$\delta_{\text{g}}(\text{NH}_3)$	A ₁	1016m	1018vw	1326s	1327w	1320m	1331w	1331m	—	
			994vw	1308s	1314vw	1308m	1303w	1317m	1306(1)	
$\rho(\text{NH}_3)$	E	638w	614vw	863m	846vw	849m	836w	843m	824(1)	
		602w	597vw	786w	765vw	778w	761vw	767w	—	
C_{2v}	A ₁	2059vs	2032(7)	2051vs	2032(10)	2050vs	2038(7)	2060vs	2043(7)	
	B ₂	1953vs	1955(4)	1943vs	1955(6)	1950vs	1961(4)	1974vs	1967(3)	
	B ₂	555m	—	639ms	633vw	634s	629w	628s	627(1)	
	B ₁	539m	—	604vs	602vw	600vs	596w	595vs	592(1)	
	A ₂	—	—	—	569(1)	—	563(1)	—	561(1)	
	A ₁	515m	529(7)	533s	531(7)	530vs	522(6)	525vs	517(6)	
	A ₁	508(sh)	515(3)(sh)	518(sh)	verdeckt	510w	verdeckt	517(sh)	verdeckt	
	B ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A ₁	485vw	477(3)	—	510(5)	—	502(4)	503w	497(4)	
	A ₁	—	—	—	—	—	—	—	—	
	B ₁	—	445vw	488vw	481vw	475w	469vw	—	—	
	B ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	
	$\delta(\text{N-Os-N})$		245m(br)	236(4)(br)	267s(br)	228(2)(br)	270s(br)	245(2)	260s(br)	249(2)
	andere			145(10) 77(3)	144(10) 77(3)	150(7)(sh) 136(10) 107(4) 93(5)	150(7)(sh) 132(8) 108(9) 101(3)	150(4)(sh) 132(8) 108(9) 101(3)		

TABELLE 2

IR- UND RAMANSCHWINGUNGEN (cm^{-1}) FÜR $/ac-[Os(NH_3)_3(CO)_3]X_2$ UND $/ac-[Os(ND_3)_3(CO)_3]Cl_2$

IR-Intensitäten: s, stark; m, mittel; w, schwach; v, sehr; sh, Schulter; br, breit

Raman-Intensitäten: relativ zur stärksten Bande = 10

Schwingungen	C_{3v}	X = Cl		X = Cl		X = Br		X = J	
		IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu_{as}(N-H)$	E	2446vs	2434(2)	3230vs(br)	—	3220vs(br)	—	3210vs	—
$\nu_s(N-H)$	A ₁	2289s	2290(3)	3116vs(br)	3158(3)	3152vs(br)	3164(5)	3136vs	3157(4)
$\delta_{as}(NH_3)$	E	1144m	1122(1)	1584m	—	1550m(br)	—	1540m(br)	—
				1551m	1544(1)	1575m	1536(1)	1560m	1546(1)
				1540(sh)	—	—	—	—	—
$\delta_g(NH_3)$	A ₁	1020(sh)	1020(1)	1347(sh)	1359vw	1347(sh)	1351vw	1349(sh)	1359vw
		1014m	1012(1)	1323ms	1331w	1324m	1327vw	1336(sh)	1331vw
$\rho(NH_3)$	E	664m	665vw	889m	873vw	868w	860w	860w	849vw
		621w	623vw	828w	815vw	813w	809vw	802w	800vw
$\nu_{1\nu}(CO)$	A ₁	2148vs	2141(10)	2153vs	2129(9)	2163vs	2137(10)	2148vs	2136(9)
$\nu_9\nu(CO)$	E	2074vs	2043(8)	2060vs	2038(10)	2067vs	2042(9)	2060vs	2035(10)
$\nu_{11}\delta(OsCO)$	E	589s	—	613s	607vw	611s	604vw	608s	602vw
$\nu_{10}\delta(OsCO)$	E	572s	570(1)	592s	586(1)	588s	583(1)	586s	578(1)
$\nu_{-7}\delta(OsCO)$	A ₂	—	—	—	—	—	—	—	—
$\nu_{-2}\delta(OsCO)$	A ₁	—	501(5)	—	520(6)	—	509(8)	—	498(6)
$\nu_{12}\nu(OsC)$	E	497vs	—	517vs	—	514vs	—	512vs	—
$\nu_3\nu(OsC)$	A ₁	474w	462(1)	487sh	483(1)	483vw	478(1)	486vw	478(1)
$\nu_4\nu(OsN)$	A ₁	verdeckt	489(sh)	verdeckt	verdeckt	verdeckt	verdeckt	verdeckt	verdeckt
$\nu_{13}\nu(OsN)$	E	424vw	424vw	460w	—	452vw	436vw	442vw	430vw
$\delta(N-Os-N)$			241(1)	277w(br)	252(sh)(br)	275w(br)	244(sh)(br)	276m(br)	252(1)(br)
andere			169(5)	167(7)	167(7)	157(9)	157(9)	157(9)	144(5)
			141(7)	142(8)	142(8)	141(sh)(br)	141(sh)(br)	141(sh)(br)	144(5)
			78(3)	93(sh)	93(sh)	62(6)	62(6)	62(6)	62(6)

der Rassen $2 A_1 + A_2 + B_1 + 2 B_2$ noch die charakteristischen Frequenzen der NH_3 -Gruppe erwartet. Während die A_2 -Schwingungen nur im Raman erlaubt sind, können alle übrigen sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum auftreten.

$\text{fac-}[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3]^{2+}$ gehört zur Punktgruppe C_{3v} mit den Metall-Ligand-schwingungen der Rassen $4 A_1 + A_2 + 5 E$ und den CO-Schwingungen der Rassen $2 A_1 + A + 3 E$. Dazu kommen die Gruppenfrequenzen von NH_3 . Bis auf die inaktive A_2 sind alle Schwingungen sowohl IR- als auch Raman-erlaubt.

Die Elektronendichte am Zentralion und die damit zusammenhängende Bindungsfestigkeit der Liganden wirken sich sehr empfindlich auf die Lage bestimmter Frequenzen der NH_3 - und CO-Gruppen aus. Wegen des im Vergleich zu den Halogeniden geringen σ -*trans*-Effekts von NH_3 sind im $\text{cis-}[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})_2]^{2+}$ gegenüber den *cis*-Tetrahalogenodicarbonylosmaten die symmetrische CO-Valenzschwingung ν_1 und die asymmetrische Schwingung ν_{16} um $40\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Frequenzen verschoben. Durch die σ -Bindung mit NH_3 wird dem Zentralion weniger negative Ladung zugeführt und die Rückbindung mit den CO-Gruppen geschwächt. In $\text{fac-}[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3]^{2+}$ wird durch das zusätzliche CO die Rückbindung noch schwächer, wie an der weiteren kurzwelligen Verschiebung der CO-Frequenzen zu erkennen ist. Die durch das π -Akzeptorvermögen der drei CO-Gruppen bewirkte Erhöhung der effektiven Oxidationsstufe führt zu einer Festigung der Os-N-Bindungen, mit der Folge, dass die NH-Valenzschwingungen absinken und die rocking-Schwingung ansteigt [9,10].

Auffallend sind die charakteristischen Aufspaltungen einiger NH_3 -Schwingungen, die mit $50\text{--}80\text{ cm}^{-1}$ besonders deutlich bei $\rho(\text{NH}_3)$ in den IR-Spektren beobachtet werden. Da sie sowohl bei den *fac*-Triamminen als auch bei den *cis*-Tetramminen auftreten, können sie nicht durch einen unterschiedlichen *trans*-Einfluss auf die NH_3 -Liganden erklärt werden, denn im Triammin sind die drei $\text{H}_3\text{N-Os-CO}$ -Achsen gleichwertig, während im Tetrammin eine $\text{H}_3\text{N-Os-NH}_3$ - und zwei $\text{H}_3\text{N-Os-CO}$ -Gruppierungen vorliegen. Der Vergleich mit den $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen zeigt, dass die Aufspaltung von dem zum Zentralion symmetrischen oder asymmetrischen Charakter der Schwingungen abhängen muss. Die schwächere und tiefer liegende Bande ($760\text{--}830\text{ cm}^{-1}$) steht demnach mit den symmetrischen Schwingungen der Rassen A_1 , die intensivere bei höheren Frequenzen ($820\text{--}890\text{ cm}^{-1}$) mit unsymmetrischen *B*- bzw. *E*-Schwingungen im Zusammenhang. Ganz ähnliche Aufspaltungen treten bei den Deformationsschwingungen auf. Die NH_3 -Ligandenschwingungen sprechen demnach in diesen Komplexen ähnlich empfindlich auf Struktur- und Bindungsänderungen an, wie das für CO-Valenzschwingungen seit langem bekannt ist.

Die Zuordnung der im Bereich von $520\text{--}640\text{ cm}^{-1}$ liegenden $\delta(\text{Os-CO})$ -Schwingungen ist ohne Schwierigkeiten möglich und wird gestützt durch den Vergleich mit den Spektren ähnlicher Carbonylkomplexe. Die *A*- und *B*-Rassen zeigen erwartungsgemäss inverse Intensitätsverhältnisse. Erstere sind stark im Raman- aber schwach im IR-Spektrum, die *B*-Schwingungen verhalten sich umgekehrt. Dagegen lassen sich die nahe beieinanderliegenden Os-C- und Os-N-Schwingungen nicht eindeutig separieren. Durch Deuterierung werden einige überlagerte Banden getrennt. Die Os-C-Schwingungen liegen im oberen, die Os-N-Schwingungen im unteren Teil des Bereichs von $450\text{--}520\text{ cm}^{-1}$. Dabei weisen die letzteren im IR- und vor allem in den Ramanspektren die geringere Intensität auf.

Die Deformationsschwingungen, an denen das Zentralion beteiligt ist, liegen im Bereich unterhalb 300 cm^{-1} und besitzen vielfach so geringe Intensität, dass sie nicht sicher zu erkennen sind.

UV-Spektren

Die farblosen Ammincarbonylosmium(II)-Verbindungen (d^6) weisen im sichtbaren Bereich keinerlei Absorptionsbanden auf. Bei der schwachen aber scharfen Bande, die bei *cis*- $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})_2]^{2+}$ bei 298 nm liegt und bei *fac*- $[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3]^{2+}$ bei 299 nm , handelt es sich um eine Ligandenfeldbande, vermutlich um den spinierlaubten Übergang ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ [1,3].

Experimentelles

Hinweise zur Darstellung der Ausgangsprodukte und zur Analyse finden sich in [6,7]. Während nach 24-stündigem Kochen der Amminkomplexe in konz. DCl überhaupt keine Deuterierung feststellbar ist, gelingt sie durch Erwärmen der D_2O -Lösungen für einige Stunden auf $40\text{--}50^\circ\text{C}$ vollständig.

cis- $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

200 mg *cis*- $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_4(\text{CO})_2]$ werden mit 5 ml fl. NH_3 in ein Bombenrohr eingeschmolzen und im Autoklaven 6 Tage lang auf 170°C erhitzt. Nach dem Abdampfen des NH_3 wird der farblose Rückstand in einigen ml Wasser gelöst. Beim Zutropfen einer gesättigten LiX- bzw. von konz. HX-Lösung fällt ein farbloser Niederschlag aus, der mehrmals mit Methanol oder Äthanol gewaschen und im Vakuum über CaCl_2 bei Raumtemperatur getrocknet wird. Die Ausbeuten liegen zwischen 70 und 80%. Durch Umkristallisieren aus heißer halbkonz. HX-Lösung erhält man sehr reine kristalline Produkte. Die Analysenwerte für *cis*- $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})_2]\text{Cl}_2$ enthält Tab. 3.

fac- $[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

200 mg *fac*- $\text{Cs}[\text{OsCl}_3(\text{CO})_3]$ werden mit 5 ml fl. NH_3 in ein Glasrohr eingeschmolzen und 3 Tage bei Raumtemperatur belassen. Der nach Verdampfen des NH_3 verbleibende Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst. Durch Zutropfen einer gesättigten wässrigen LiX- bzw. von konz. HX-Lösung fallen die entsprechenden Komplexsalze als farblose kristalline Niederschläge aus. Sie werden mehrmals mit Äthanol oder Methanol gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Die Ausbeuten liegen bei 90%. Die Analysenwerte für *fac*- $[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3]\text{Cl}_2$ sind in Tab. 3 angegeben.

TABELLE 3
ANALYSENERGEBNISSE Gef. (ber.) (%)

	Os	Cl	C	H	N
<i>cis</i> - $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})_2]\text{Cl}_2$	50.2 (49.37)	18.4 (18.40)	6.26 (6.25)	3.33 (3.14)	14.50 (14.54)
<i>fac</i> - $[\text{Os}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3]\text{Cl}_2$	48.5 (48.00)	18.0 (17.89)	9.23 (9.09)	2.56 (2.29)	10.68 (10.61)

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur

- 1 A.D. Allen und J.R. Stevens, *Can. J. Chem.*, **50** (1972) 3093.
- 2 M.W. Bee, S.F.A. Kettle und D.B. Powell, *Spectrochim. Acta A*, **30** (1974) 585.
- 3 A.D. Allen, T. Eliades, R.O. Harris und P. Reinsalu, *Can. J. Chem.*, **47** (1967) 1605.
- 4 J.A. Stanko und T.W. Starinshak, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 2156.
- 5 R.J. Irving, *J. Chem. Soc.*, (1956) 2879.
- 6 F.H. Johannsen, W. Preetz und A. Scheffler, *J. Organometal. Chem.*, **102** (1975) 527.
- 7 F.H. Johannsen und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, **104** (1976) 79.
- 8 M.W. Bee, S.F.A. Kettle und D.B. Powell, *Spectrochim. Acta A*, **30** (1974) 1637.
- 9 J.X. Wilmshurst, *Can. J. Chem.*, **38** (1960) 467.
- 10 A.D. Allen und C.V. Senoff, *Can. J. Chem.*, **45** (1967) 1337.