

Journal of Organometallic Chemistry, 418 (1991) 157–164
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22044

Darstellung, ^{11}B -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von Trichlorphenylhydrododecaboraten $[(m, p, m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]^{2-}$, $n = 1, 2$, und der Einfluß von Phenylsubstituenten auf die chemische Verschiebung der ^{11}B -Kerne

R. von Bismarck und W. Preetz *

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, W-2300 Kiel 1 (Deutschland)
 (Eingegangen den 10. Mai 1991)

Abstract

The tetrabutylammonium (TBA) salt of $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ reacts with 1,2,3-trichlorobenzene at 180°C , forming *m, p, m*-isomers of the hydrododecaboratanion: $[1-(m, p, m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ (1) and $[1,7-(m, p, m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$ (2). The aromatic rings are connected with the B_{12} -cage by C–B bonds. The compounds are characterized by ^{11}B NMR, ^{13}C NMR and ^1H NMR spectroscopy and by elemental analyses. The influence of different phenylsubstituents on the chemical shift of ^{11}B , especially to lower field for the *ipso*-B atoms and by *antipodal* effect to higher field is discussed.

Zusammenfassung

Das Tetrabutylammonium(TBA)-Salz des $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2+}$ reagiert mit 1,2,3-Trichlorbenzol bei 180°C . Dabei entstehen die *m, p, m*-isomeren Formen des Hydrododecaboratanions: $[1-(m, p, m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ (1) und $[1,7-(m, p, m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$ (2). Die aromatischen Ringe sind über C–B-Bindungen an das B_{12} -Gerüst gebunden. Die Verbindungen werden durch ^{11}B -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Spektren sowie durch Elementaranalysen charakterisiert. Der Einfluß unterschiedlicher Phenylsubstituenten am B_{12} -Käfig auf die chemische Verschiebung, nämlich für die *ipso*-B-Atome zu tieferem und durch den *antipodal*-Effekt zu höherem Feld werden diskutiert.

Einleitung

In den vorangegangenen Mitteilungen ist über die Darstellung und die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Mono- und Dihalogenphenylhydrododecaboratanionen $[(\text{X}_m\text{C}_6\text{H}_{5-m})_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]^{2-}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $m = 1, 2$; $n = 1-3$ berichtet worden [1,2]. Im folgenden wird die Reaktion von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ mit Trichlorbenzol beschrieben, bei der nach Wasserstoffabspaltung der Arylring direkt an den B_{12} -Käfig gebunden ist. Die Strukturen der erstmalig dargestellten Trihalogenbenzolderivate werden durch ^{11}B -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektroskopie aufgeklärt.

Weiterhin wird der Einfluß verschiedener Phenylsubstituenten auf die chemische Verschiebung der ^{11}B -Kerne in Abhängigkeit von der geometrischen Anordnung im ^{11}B -Käfig untersucht.

Darstellung und Eigenschaften

Die Siedepunkte aller isomeren Trichlorbenzole liegen über 200°C , so daß sie ähnlich wie früher für die Mono- und Dihalogenbenzole beschrieben [1,2], zugleich als Lösungsmittel und Reagenz für die Umsetzung mit $(\text{TBA})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ geeignet sind. Zur Vermeidung photochemischer Nebenreaktionen wird unter Lichtausschluß gearbeitet. Beim Erhitzen auf 180°C reagieren die 1,3,5- und 1,2,4-Verbindungen nicht, wogegen mit dem 1,2,3-Isomer unter Wasserstoffentwicklung am $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ein oder zwei H-Atome substituiert werden. Wie die nachfolgende Strukturaufklärung zeigt, wird von den beiden Möglichkeiten zur Bindung des vierten Substituenten an 1,2,3-Trichlorbenzol (*p,m,o*- und *m,p,m*-) nur eine genutzt, es entstehen nämlich isomerenrein ausschließlich Produkte der *m,p,m*-Anordnung.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in Dichlormethan fällt aus dem stets vorliegenden Reaktionsgemisch bei Zugabe von ethanolischer Cs-Acetatlösung nur die einfach substituierte Verbindung $\text{Cs}_2[1-(m,p,m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ schwerlöslich aus. Sie läßt sich durch Umkristallisieren aus heißem Wasser reinigen, kann aber auch mit wäßriger $(\text{TBA})\text{HSO}_4$ -Lösung in das in Wasser schwerlösliche (TBA) -Salz überführt werden.

Das disubstituierte Derivat liegt zunächst ölig vor, läßt sich aber aus Dichlormethan als festes $(\text{TBA})_2[1,7-(m,p,m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$ abscheiden. Die Umwandlung in ein Alkalisalz gelingt nicht, weil die (TBA) -Verbindung wasserunlöslich ist, mit Cs-Acetat/Ethanol in Dichlormethan keinen Niederschlag bildet und auch in Gegenwart von $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ nicht in Wasser extrahierbar ist.

NMR-Spektren und Struktur

^{11}B -NMR-Spektren

Von den drei disubstituierten B_{12} -Derivaten (1,2; 1,7; 1,12) kann aus sterischen Gründen das 1,2-Isomer, bei dem die großen Phenylreste an benachbarten B-Atomen gebunden wären, ausgeschlossen werden. Die freie Drehbarkeit der Benzolringe ist dagegen für die 1-, 1,7- und 1,12-Verbindungen gegeben. Diese gehören zu den Punktgruppen C_{5v} mit 4, C_{2v} mit 5 und C_{5h} mit 2 Sätzen symmetrieäquivalenter B-Atome.

Die *ipso*-B-Atome ergeben Singulets, die übrigen Dubletts, die durch ^1H -Entkopplung in Singulets übergehen. Die Signale der *ipso*-B-Kerne werden stets bei tiefstem, die der antipodalen bei höchstem Feld beobachtet. Die Abschirmung durch die Trichlorbenzolgruppen unterscheidet sich nur geringfügig von der durch andere Halogenphenylreste [1,2] und entspricht annähernd der durch Br-Substituenten [3]. In Tabelle 1 sind die Signalmultiplizitäten, die chemischen Verschiebungen δ , Kopplungskonstanten, Intensitäten und die Zuordnungen der Signale von 1 und 2 zusammengestellt. Die großen Linienbreiten sind auf das Kernquadrupolmoment der ^{11}B -Kerne und auf nicht aufgelöste Kopplungen mit anderen B-Kernen des polyedrischen Gerüstes zurückzuführen. Die ^{11}B -NMR-Spektren führen zur

Tabelle 1

^{11}B -NMR-Signale, Signalmultiplizitäten, chemische Verschiebungen δ , Kopplungskonstanten, Intensitäten und Zuordnungen von $(\text{TBA})_2[(m, p, m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]$, $n = 1, 2$

Verbindung	Signalform ^a	δ (ppm)	$^1J(\text{B},\text{H})$ (Hz)	Int.	Zuordnung
$(\text{TBA})_2[1-(m, p, m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ (1)	s, (s)	-7.38	-	1	B(1)
	d, (s)	-14.19	104.3	5	B(2-6)
	d, (s)	-14.84	108.3	5	B(7-11)
	d, (s)	-16.40	130.9	1	B(12)
$(\text{TBA})_2[1,7-(m, p, m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$ (2)	s, (s)	-6.88	-	2	B(1,7)
	d, (s)	-12.81	116.2	2	B(2,3)
	d, (s)	-13.72	n.b.	4	B(4,6,8,11)
	d, (s)	-15.39	n.b.	2	B(9,10)
	d, (s)	-16.14	122.2	2	B(5,12)

^a s = Singulett, d = Dublett, in Klammern Signalformen der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren.

Aufklärung des Substitutionsmusters am B_{12} -Käfig, es kann damit aber nicht entschieden werden, über welches C-Atom die Trichlorbenzolreste gebunden sind.

^{13}C -NMR-Spektroskopie

Neben den in beiden ^{13}C -NMR-Spektren auftretenden Resonanzen des $(\text{TBA})^+$ -Kations (13–60 ppm) und des Lösungsmittels CD_3CN (1.3 und 118.3 ppm) beobachtet man für 1 und 2 vier Signale a–d, die in Fig. 1 für 1 wiedergegeben sind. Die chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Zuordnungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aus der beobachteten Multipllettstruktur läßt sich die Stellung der Halogen- und Hydrododecaboratsubstituenten an den Benzolringen ableiten. Das *p,m,o*-Isomer kann ausgeschlossen werden, weil es keine äquivalenten C-Atome enthält und somit 6 Signale beobachtet werden müßten.

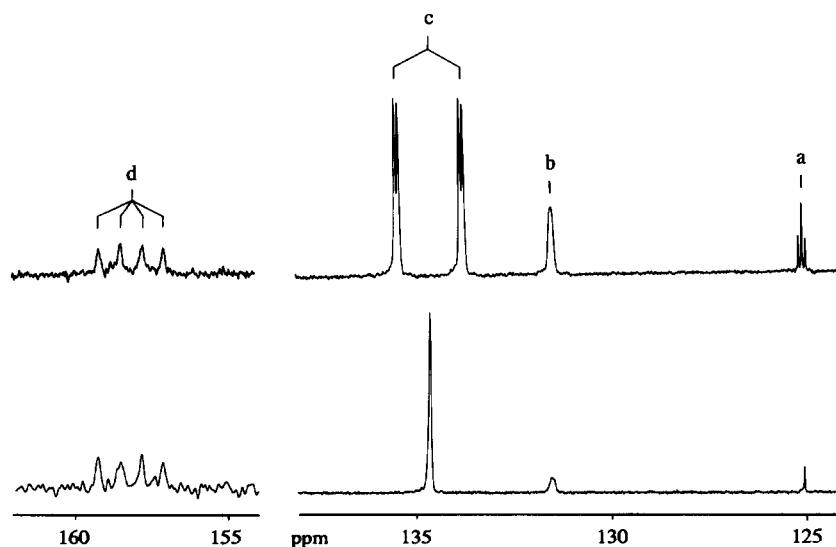


Fig. 1. ^{13}C und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(\text{TBA})_2[1-(m, p, m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ (1).

Tabelle 2

^{13}C -NMR-Signale, Signalmultiplizitäten, chemische Verschiebungen δ , Kopplungskonstanten und Zuordnungen von $(\text{TBA})_2[(m, p, m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]$, $n = 1, 2$

Verbindung[(TBA)-Salz]	Signalform ^a	δ (ppm)	$^1J(\text{C,H})$ (Hz)	$^3J(\text{C,H})$ (Hz)	Zuordnung
[1-(<i>m, p, m</i> -Cl ₂ C ₆ H ₃)B ₁₂ H ₁₁] ²⁻ (1)	a: s-t (s)	125.04	–	8.8	C(4)
	b: s (s)	131.53	–	–	C(3,5)
	c: d-d (s)	134.61	166.8	8.9	C(2,6)
	d: q (q)	158.31	70.8 ^b	–	C(1)
[1,7-(<i>m, p, m</i> -Cl ₂ C ₆ H ₃) ₂ B ₁₂ H ₁₀] ²⁻ (2)	a: s-t (s)	125.26	–	8.6	C(4)
	b: s (s)	131.49	–	–	C(3,5)
	c: d-d (s)	134.41	166.9	8.8	C(2,6)
	d: q (q)	157.55	70.8 ^b	–	C(1)

^a s = Singulett, s-t = Singulett mit Triplett-Unterstruktur, d-d = Dublett mit Dublett-Unterstruktur, q = Quartett, in Klammern Signalformen der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. ^b $^1J(\text{C,B})$.

Für das verbleibende *m, p, m*-Isomere ergeben C(2) und C(6) ein Dublett mit der $^1J(\text{C,H})$ -Kopplung von ca. 167 Hz, das wegen der *meta*-Stellung zueinander zu dem Doppeldublett c mit $^3J(\text{C,H}) = 8.8$ Hz aufgespalten ist. Bei den übrigen substituierten C-Atomen fehlt die große $^1J(\text{C,H})$ -Kopplung. Das Triplett a von C(4) entsteht durch Kopplung mit den beiden äquivalenten *meta*-ständigen CH-Gruppen mit $^3J(\text{C,H}) = 8.7$ Hz. Das breite Singulett b stammt von C(3) und C(5). Das Signal d bei tiefstem Feld von dem an den B₁₂-Käfig gebundenen C(1) ist durch ^{11}B - ^{13}C -Wechselwirkung zu einem Quartett mit Kopplungskonstanten von ca. 71 Hz aufgespalten.

^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen im Aromaten-Bereich nur ein breites Singulett, was die beiden CH-Gruppen als symmetrieäquivalent ausweist. Die Verbreiterung ist eine Folge nicht aufgelöster Fernkopplungen mit den H-Atomen der Borkerne B(2–6) des B₁₂-Ikosaeders. Die chemischen Verschiebungen und Zuordnungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Struktur

Aus den NMR-Untersuchungen folgt schlüssig, das bei **1** und **2** die 1,2,3-Trichlorbenzolsubstituenten in der *m, p, m*-Anordnung über C–B-Bindungen mit dem B₁₂-Gerüst verknüpft sind. Die früher für Mono- und Dihalogenbenzolderivate gefundene bevorzugte Besetzung von *meta*-Positionen der aromatischen Ringe ist

Tabelle 3

^1H -NMR-Signale, chemische Verschiebung δ und Zuordnung von $(\text{TBA})_2[(m, p, m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]$, $n = 1, 2$

Verbindung	Signalform	δ (ppm)	Zuordnung
$(\text{TBA})_2[1\text{-}(m, p, m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ (1)	s	7.55	H(2,6)
$(\text{TBA})_2[1,7\text{-}(m, p, m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$ (2)	s	7.55	H(2,6)

damit bestätigt [1,2]. Substitutionsreaktionen in *para*-Stellung sind dagegen selten, und *ortho*-Positionen werden in keinem Fall besetzt, was mit sterischen Hinderungen zwischen der ausgedehnten $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Gruppe und den ebenfalls großen Halogensubstituenten an den Phenylresten zu erklären ist. Aus dem gleichen Grund findet man nie die Besetzung benachbarter B-Atome des B_{12} -Käfigs, so daß bei zweifacher Substitution vorzugsweise das 1,7- und in geringem Ausmaß das 1,12-Isomer entstehen. Die Bindung von maximal drei Halogenphenylresten erfolgt stets in 1,7,9-Anordnung [1,2].

Diskussion der chemischen Verschiebung

Die beobachteten chemischen Verschiebungen der ^{11}B -Kerne des substituierten *closo*-Hydroboratanions $[B_{12}K_{12}]^{2-}$ eignen sich gut für die Ableitung allgemeiner Regeln, da die Ladungsverteilung, im Gegensatz zu entsprechenden Heteroboranan, innerhalb des Gerüsts nicht durch Fremdatome gestört ist. Substituenteneffekte sind daher besonders gut erkennbar [3].

Die in Molekülen gebundenen Atome sind mehr oder weniger abgeschirmt, so daß am Kernort ein schwächeres Magnetfeld, als das von außen angelegte wirksam ist. Ein Maß für diesen Effekt ist die Abschirmungskonstante σ , die aus drei Termen besteht [4,5]:

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \Sigma \sigma'$$

Der diamagnetische Anteil σ_{dia} beinhaltet die Abschirmung, die aus einer kugelsymmetrischen Elektronenhülle resultiert, der paramagnetische Term σ_{para} berücksichtigt Störungen durch nicht symmetrische Ladungsverteilung. $\Sigma \sigma'$ enthält alle Einflüsse, die auf magnetischen Anisotropieeffekten von Nachbaratomen oder -gruppen, deren Bindungen oder anderen intramolekularen Bindungen beruhen. Dazu kommen Ringstromeffekte bei Aromaten und intermolekulare Wechselwirkungen z.B. Lösungsmittelleffekte. Der Einfluß des Anisotropieeffekts auf die chemische Verschiebung von ^{13}C -Kernen ist schon länger durch Untersuchungen an Halogenalkanen und Halogenbenzolen bekannt [6,7], der auf die chemische Verschiebung des ^{11}B -Kerns durch Untersuchungen an *closo*-Halogenboraten [3,8]. Figur 2 veranschaulicht am Beispiel verschiedener Dichlorphenylderivate die beobachteten systematischen Verschiebungen der ^{11}B -NMR-Signale.

Substituierte B-Atome

Maßgeblich für die Elektronendichte an *ipso*-Boratomen und in B-C-Bindungen ist der $-I$ -Effekt der Substituenten. Da alle Halogenbenzole stark elektronenziehend wirken, werden die *ipso*-B-Kerne entschirmt, so daß sie verglichen mit $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ bei erheblich tieferem Feld absorbieren. Der Betrag der Verschiebung richtet sich nach der Elektronendichte am Aromaten. Diese ist abhängig von der Art, Anzahl und Stellung der Halogene am Benzolring [1,2]. Mit abnehmender Elektronegativität von Cl bis I nimmt sie am Aromaten zu und entsprechend schwächt sich der $-I$ -Effekt ab. Daher gilt für die Tieffeldverschiebung der *ipso*-B-Signale die Reihe

Chlorbenzol > Brombenzol > Iodbenzol

Mit der Erhöhung der Anzahl der Halogensubstituenten steigt die Elektronendichte am Aromaten ebenfalls an und damit verringert sich der $-I$ -Effekt des am

Antipodale Boratome

Die den *ipso*-B-Atomen gegenüberliegenden antipodalen Borkerne erfahren als einzige im Vergleich zu $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ eine Hochfeldverschiebung. Dies schon früher an Halogenderivaten anderer *closo*-Borate beobachtete Phänomen wird mit der Abschirmung durch den *antipodal*-Effekt der Substituenten erklärt [3,9,10]. Dabei werden die π -Elektronen des Aromaten in die nicht besetzten p_π -Orbitale der Boratome im Sinne eines weitreichenden +*M*-Effektes übertragen. Der im gesamten B_{12} -Gerüst wirksame *antipodal*-Effekt wird insbesondere an den *ipso*-B-Kernen, aber auch in deren Nachbarschaft durch den –*I*-Effekt deutlich überkompensiert. Daher resultiert allein in der *antipodal*-Stellung eine Abschirmung, und die Signale solcher Kerne erscheinen bei höchstem Feld. Die Verschiebung durch Halogenbenzole ist etwa halb so groß wie durch Br-Substituenten [3]. Bei mehrfach substituierten B_{12} -Derivaten ist der *antipodal*-Effekt kleiner, weil mehrere *ipso*-Borkernen entschirmend wirken. So ist er bei den 1,7-Verbindungen kaum noch feststellbar und bei den 1,7,9-Derivaten wird er durch den –*I*-Effekt benachbarter *ipso*-Boratome überkompensiert, Fig. 2.

Experimentelles

Darstellung der Trichlorphenylderivate

2 g (3.15 mmol) $(\text{TBA})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ werden mit 10 g (55.11 mmol) 1,2,3-Trichlorbenzol unter Lichtausschluß 4 Stunden erhitzt. Nach Abkühlen und Extrahieren des überschüssigen Trichlorbenzols mit Ether verbleibt ein farbloses Öl. Es wird in Dichlormethan aufgenommen und mit ethanolischer Cs-Acetatlösung versetzt. Dabei scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, aus dem man mitgefälltes (TBA)-Salz mit Dichlormethan entfernt. Überschüssiges Cs-Acetat läßt sich mit Ethanol auswaschen. Nach Umkristallisieren aus heißem Wasser beträgt die Ausbeute an $\text{Cs}_2[1-(m,p,m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ ca. 60%. Beim Versetzen des in heißem Wasser gelösten Cs-Salzes mit einer wäßrigen (TBA) HSO_4 -Lösung fällt das (TBA)-Salz **1** als weißer Niederschlag quantitativ aus.

Zur Darstellung des 1,7-Dodecaborats wird das Zentrifugat nach der Cs-Fällung mit Ether versetzt, wobei wieder ein Öl anfällt. Es wird zur Abtrennung des überschüssigen Cs-Acetats mit Dichlormethan aufgenommen. Aus der Dichlormethanphase läßt sich **2** bei Zugabe von Ether isolieren. Die Ausbeute beträgt ca. 20%.

In Tabelle 4 sind die Analysen der Cs- und (TBA)-Salze von **1** und **2** zusammengestellt.

Tabelle 4

Analysen von $\text{Cs}_2[(m,p,m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_4)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]$ und $(\text{TBA})_2[(m,p,m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_4)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]$, $n = 1, 2$

Verbindung	C (%)		H (%)		N (%)		Hal (%)	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
$\text{Cs}_2[1-(m,p,m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	12.63	12.28	2.41	2.23	–	–	17.79	18.12
$(\text{TBA})_2[1-(m,p,m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	55.89	56.61	10.79	10.63	3.11	3.47	13.07	13.19
$(\text{TBA})_2[1,7-(m,p,m\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$	51.81	53.67	8.53	8.80	2.52	2.85	20.23	21.60

NMR-Spektroskopie

Die Messung der NMR-Spektren erfolgt mit dem PFT-Spektrometer AM 400 der Fa. Bruker, Rheinstetten, das mit einem Multikernprobenkopf und einer ^1H -Breitbandentkopplungseinheit ausgestattet ist. Die ^{11}B -NMR-Spektren werden bei 128.358 MHz, die ^{13}C -NMR-Spektren bei 100.62 MHz und die ^1H -NMR-Spektren bei 400.13 MHz und 297 K aufgenommen. Als Lösungsmittel und internes Lockmittel wird CD_3CN verwendet. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden auf Tetramethylsilan bezogen. Als externer Standard für die ^{11}B -NMR-Spektren dient $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$ in $\text{O}(\text{Et})_2-d_{10}$ in 0.1 N Lösung bei 297 K.

Dank

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

Literatur

- 1 W. Preetz und R. von Bismarck, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 25.
- 2 R. von Bismarck und W. Preetz, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 147.
- 3 H.-G. Srebny und W. Preetz, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 189.
- 4 J. Mason, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 18 (1976) 197.
- 5 J. Mason, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 22 (1976) 199.
- 6 H. Spiesecke und W.G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 722.
- 7 H. Spiesecke und W.G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 731.
- 8 J. Fritze, W. Preetz und H.C. Marsmann, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 287.
- 9 S. Hermanek, J. Plesek, V. Gregor und B. Stibr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 561.
- 10 W. Preetz und M. Stallbaum, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 1113.