

Metallkomplexe einiger *o*-Methylthiomethylaniline

Von

K. Kratzl, H. Fostel und R. Sobczak

Aus dem Organ.-chem. Institut und dem Institut für physikalische Chemie
der Universität Wien

(Eingegangen am 13. Mai 1971)

Metal Complexes of Some o-Methylthiomethyl-anilines

Complex compounds of some differently substituted 2-methylthiomethylaniline derivatives and metal halides like CuCl_2 , CoCl_2 or NiCl_2 , were prepared.

Compounds with the stoichiometric composition $M\text{Cl}_2An_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$; $An = 2\text{-methylthiomethyl-aniline}$) were spin normal (high spin, spin free) and their magnetic moments and solid diffuse reflectance spectra indicated the existence of octahedral coordination in the solid state. In solution the complexes were not stable. Clear evidence could be found for the occurrence of tetrahedral coordination of Co(II) in *DMF* or nitromethane.

Alas, the magnetic and spectral data obtained for copper-complexes CuCl_2An were not sufficient to establish definitely their steric configuration. In analogy to other Cu(II) -aniline-complexes tetragonal structure seemed to be the most probable one. The essential properties of the complex compounds were not depending on the aniline derivatives used but only on the metal, so that steric and inductive effects of ring substituents, which could have caused a pronounced alteration of the donor properties of the methylthiomethylaniline derivatives and also of the properties of the metal complexes, could be neglected.

Komplexverbindungen, bestehend aus substituierten 2-Methylthiomethylanilinderivaten und Metallhalogeniden (CuCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2) wurden hergestellt.

Verbindungen mit der stöchiometrischen Zusammensetzung: $M\text{Cl}_2An_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$; $An = o\text{-Methylthiomethyl-anilin}$) waren spin normal (high spin, spin free), und die Größe der magnetischen Momente sowie die diffusen Reflexionsspektren der Verbindungen führten zu der Annahme, daß im festen Zustand oktaedrische Koordination vorliegt. In Lösung waren dagegen die Verbindungen meist unbeständig. Es konnte für Co(II) in Lösung (*DMF*, Nitromethan) tetraedrische Koordination eindeutig nachgewiesen werden.

Aus den magnetischen und spektralen Daten der Cu(II) -Komplexe CuCl_2An konnte leider die sterische Konfiguration

nicht eindeutig festgelegt werden; in Analogie zu anderen Cu—Anilin-Komplexen ist tetragonale Struktur am wahrscheinlichsten. Die sterischen und induktiven Effekte, die verschiedene Kernsubstituenten auf die Donoreigenschaften des Methylthiomethylanilins und damit auch auf die Eigenschaften des Metallkomplexes ausüben, waren vernachlässigbar, so daß die wesentlichen Eigenschaften der Komplexe praktisch nur von der Art des Metalls, nicht aber vom verwendeten Anilinderivat abhängig waren.

Einleitung

Es wurden Metallkomplexe mit einigen o-Methylthiomethylanilinen hergestellt (Tab. 1). Die Synthese der Aniline erfolgte nach der Methode von *Claus und Vycudilik*¹.

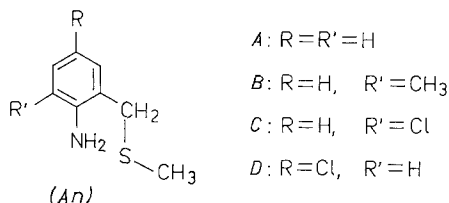


Tabelle 1. Komplexverbindungen

| Nr. | Komplex | Farbe | Summenformel* |
|------|-------------------------------------|--------------|---|
| I | CoCl ₂ A ₂ | violett | C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ CoN ₂ S ₂ |
| II | CoCl ₂ B ₂ | violettblau | C ₁₈ H ₂₀ Cl ₂ CoN ₂ S ₂ |
| III | CoCl ₂ C ₂ | violett | C ₁₆ H ₂₀ Cl ₄ CoN ₂ S ₂ |
| IV | CoCl ₂ D ₂ | violett | C ₁₆ H ₂₀ Cl ₄ CoN ₂ S ₂ |
| V | Co(SCN) ₂ D ₂ | violettrosa | C ₁₈ H ₂₀ Cl ₂ CoN ₄ S ₄ |
| VI | NiCl ₂ A ₂ | hellgrün | C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ NiN ₂ S ₂ |
| VII | NiCl ₂ B ₂ | grün | C ₁₈ H ₂₀ Cl ₂ NiN ₂ S ₂ |
| VIII | NiCl ₂ C ₂ | hellgrün | C ₁₆ H ₂₀ Cl ₄ NiN ₂ S ₂ |
| IX | NiCl ₂ D ₂ | hellgrün | C ₁₆ H ₂₀ Cl ₄ NiN ₂ S ₂ |
| X | CuCl ₂ A | gelbgrün | C ₈ H ₁₁ Cl ₂ CuNS |
| XI | CuCl ₂ B | dunkelbraun | C ₉ H ₁₃ Cl ₂ CuNS |
| XII | CuCl ₂ C | olivgrün | C ₈ H ₁₀ Cl ₃ CuNS |
| XIII | CuCl ₂ D | olivgrün | C ₈ H ₁₀ Cl ₃ CuNS |
| XIV | CuBr ₂ D | schwarzbraun | C ₈ H ₁₀ Br ₂ ClCuNS |

* Durch Analyse (CH, N, Cl) gesichert.

Ergebnisse und Diskussion

a) Co(II)-Verbindungen

Die substituierten o-Methylthiomethylaniline A, B, C und D bilden mit Co(II)-Halogeniden Komplexverbindungen der Zusammensetzung CoX₂An₂.

Die Stöchiometrie und die Eigenschaften dieser Verbindungen entsprechen weitgehend denen von Co(II)-Chelatverbindungen mit anderen S,N-hältigen Chelierungsmitteln, wie z. B.: 2-Methylthiomethylpyridin (*MMP*)², 2-Methylthioanilin (*NSMe*)³ und Methyl-2-aminoäthylsulfid⁴.

Die magnetischen Momente der Co(II)-Komplexe liegen alle im Bereich von etwa $5,2 \mu_B$ (Bohrschen Magnetonen), was durch eine „high spin“-Anordnung von Co(II) und einen zusätzlichen Bahnanteil erklärt werden kann (Tab. 2). Für tetraedrisch koordiniertes Co(II) sollte das höchste erreichbare magnetische Moment für den Komplex zwischen Co(II) und dem schwächsten Liganden in der spektrochemischen Reihe (J^-) nur $5,00 \mu_B$ betragen⁵.

Ebenso zeigen die Reflexionsspektren (Tab. 3) der einzelnen Komplexverbindungen das Vorliegen von sechsfach koordiniertem Co(II) an, da die Gebiete maximaler „Absorption“ unterhalb von 600 nm liegen⁶.

Die vorliegenden Komplexe sind in fast allen organischen Lösungsmitteln nur äußerst schlecht löslich; eine Ausnahme bilden lediglich einige dipolare, aprotische Lösungsmittel, wie *DMF* oder *DMSO*, die jedoch selbst mit dem Zentralatom in Koordinationswechselwirkung treten und so den

Tabelle 2. Magnetische Daten einiger Co(II)-Komplexe

| Nr. | T^* , °K | $\chi_M (\cdot 10^6)$ | $\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$ |
|-----|------------|-----------------------|----------------------------|
| I | 310 | 11 110 | 5,24 |
| II | 310 | 11 120 | 5,28 |
| III | 320 | 10 530 | 5,26 |
| IV | 310 | 11 210 | 5,27 |
| V | 300 | 9 250 | 4,72 |

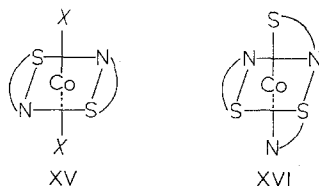
Tabelle 3. Co(II)-Komplexe: Lage der Absorptionsmaxima (λ_{max}) in nm (sh = Absorptionsschulter)

| Nr. | in Reflexion | in Absorption |
|--|---------------------------------------|--|
| II | 480, 540 , 590 | <i>DMF</i> : 610, 660—670 |
| III | 500, 540 , 560 sh | <i>DMF</i> : 600—610, 670—680 |
| IV | 480, 540 , 570 , 680 sh | <i>DMF</i> : 605, 660—675 CH_3NO_2 : 590, 670 (und weiteres Maximum im UV) |
| $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ⁶ | 520, 625 | |
| $\text{CoCl}_2(\text{MMP})_2$ ³ | 465, 540 sh, 575 | <i>PhNO}_2</i> : 560, 610, 650 sh, 680 |

* Für alle bestimmten magnetischen Momente wurde die Gültigkeit eines Curie—Weißschen Gesetzes mit schwach negativen Parametern gefunden; der Diamagnetismus der einzelnen Verbindungen wurde bei der Berechnung der Momente berücksichtigt.

Komplex zerstören⁵. Die Farbe solcher Lösungen ist tief dunkelblau, die Absorptionsmaxima liegen bei 605 und 660 nm ($\log \epsilon$ bei etwa 2,5), was beweist, daß die sterische Anordnung um das Co(II)-Ion tetraedrisch ist⁷.

Auf Grund dieser Ergebnisse ist das Vorliegen oktaedrisch koordinierter Co(II)-Komplexe mit einer der beiden Strukturen (XV oder XVI) bewiesen. Die Struktur XV scheint infolge der Befunde für Verbindung V eher wahrscheinlich.



Das magnetische Moment der Verbindung V, $[\text{Co}(\text{SCN})_2\text{D}_2]$, ist merklich kleiner als das der übrigen Co(II)-Komplexe. Eine mögliche Erklärung dieser Tatsache ist, daß in Verbindung V zwei Stellen des Koordinationsoktaeders an Stelle von Cl^- mit dem stärkeren Liganden SCN- besetzt sind. Die stärkeren Liganden bewirken dabei eine stärkere Unterdrückung des Bahnmoments. Aus dem IR-Spektrum folgt ferner die Anordnung der SCN-Gruppe im Komplex. Auf Grund der Lage der $\text{C}=\text{N}$ -Absorption bei 2095 cm^{-1} kann man schließen, daß eine terminale SCN-Gruppierung vorliegt⁸.

b) Ni(II)-Komplexe

Da die Stabilität oktaedrischer d^8 -Ionen-Komplexe größer als die der entsprechenden d^7 -Ionen-Komplexe ist⁹, kann man nach dem Beweis der oktaedrischen Struktur der Co(II)-Verbindungen mit o-Methylthio-methylanilinderivaten für die entsprechenden Ni(II)-Komplexe ebenso mit großer Wahrscheinlichkeit eine oktaedrische Struktur annehmen.

Diese Annahme konnte durch Interpretation der spektroskopischen und magnetischen Daten dieser Verbindungen auch bewiesen werden. Die magnetischen Momente der Komplexverbindungen liegen bei etwa $3,1 \mu_{\text{B}}$, das sind Werte, wie man sie für magnetisch normale, oktaedrische Ni(II)-Verbindungen erwarten kann¹⁰ (Tab. 4).

Auch die Spektren der Verbindungen entsprechen oktaedrischem Ni(II) (Tab. 5).

Die Komplexe sind ebenso wie die analogen Co(II)-Verbindungen in Nitromethan oder Nitrobenzol nur sehr schlecht, in DMF oder DMSO dagegen bedeutend besser löslich. Die Absorptionsspektren dieser sehr hellgrün gefärbten Lösungen erinnern weitgehend an die Spektren¹¹ der Ionen $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ oder $\text{Ni}(\text{en})_2^{++}$ oder das Spektrum von NiCl_2 in DMF¹².

Tabelle 4. Magnetische Daten einiger Ni(II)-Komplexe

| Nr. | $T, ^\circ\text{K}$ | $\chi_M (\cdot 10^6)$ | $\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$ |
|----------------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------|
| VI | 295 | 4 180 | 3,04 |
| VII | 315 | 4 130 | 3,20 |
| VIII | 290 | 4 180 | 3,12 |
| IX | 295 | 3 890 | 3,05 |
| $\text{NiCl}_2(\text{MMP})_2^3$ | 294 | 4 270 | 3,18 |
| $\text{NiCl}_2(\text{NSMe})_2^3$ | 299 | 4 170 | 3,17 |

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Absorptions- und den Reflexionsspektren besteht daher nicht, wenn man davon absieht, daß sich die Intensitätsverhältnisse verschiedener Absorptionsmaxima ändern oder daß die Absorptionsbanden in den Lösungsspektren nach kürzeren Wellenlängen verschoben werden, was aber durch die (zumindest teilweise erfolgte) Zersetzung der Komplexe beim Lösungsvorgang durch den Einbau des stärkeren Liganden *DMF* statt Cl^- (entsprechend der Stellung in der spektrochemischen Reihe¹³) erklärt werden kann.

Tabelle 5. Ni(II)-Komplexe: Lage der Absorptionsmaxima (λ_{max}) in nm

| Nr. | in Reflexion | in Absorption |
|--|-------------------------------------|--|
| VII | 410 sh, 650 , 730 sh | <i>DMF</i> : 420 , 620, 700 |
| VIII | 420 sh, 660 , 725 sh | <i>DMF</i> : 420 , 620, 685, 760 |
| IX | 420 sh, 480 sh, 660 , 740 sh | <i>DMF</i> : 420, (480 sh), 620, 695, 780 |
| $\text{NiCl}_2(\text{MMP})_2^3$ | 630, 730 sh, (1000) | |
| $\text{NiCl}_2(\text{NSMe})_2^3$ | 625, (1030) | |
| $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ | | H_2O : 395, 455, 650, 1175 |

Die IR-Spektren der beschriebenen Ni(II)- und Co(II)-Komplexe waren weitgehend identisch.

Die Absorption der NH_2 -Streckschwingung wird durch die Koordination mit einem Metallatom (-ion) um etwa $150\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ nach kürzeren Wellenzahlen verschoben. Dies ist eine allgemein beobachtete Erscheinung^{3, 14}. Weiters ist bemerkenswert, daß in den Spektren der freien Aniline statt der zu erwartenden 2 Absorptionsbanden (für die symmetrische und die asymmetrische NH_2 -Valenzschwingung) 3 Banden auftreten, was auf intermolekulare H-Brücken hinweist (z. B. bei Anthranilsäureestern, wo ein Gleichgewicht zwischen Monomeren und Dimeren vorliegt)¹⁵.

c) Cu(II)-Komplexe

Diese unterscheiden sich bereits durch die Stöchiometrie von den analogen Ni(II)- und Co(II)-Verbindungen, sie enthalten nämlich nur 1 Molekül substit. Anilin pro Metallion.

Die aufgenommenen Reflexionsspektren und die Größe der gemessenen magnetischen Momente lassen keinen eindeutigen Schluß auf die Struktur der vorliegenden Komplexverbindungen zu.

Tabelle 6. Magnetische Daten einiger Cu(II)-Komplexe

| Nr. | $T, ^\circ\text{K}$ | $\chi_M (\cdot 10^6)$ | $\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$ |
|------|---------------------|-----------------------|----------------------------|
| X | 310 | 1 440 | 1,89 |
| XI | 310 | 1 640 | 1,95 |
| XII | 320 | 1 490 | 1,95 |
| XIII | 320 | 1 490 | 1,95 |
| XIV | 310 | 1 400 | 1,86 |

Die Größe der magnetischen Momente ist charakteristisch für magnetisch normales Cu(II) (Tab. 6).

Die sterische Anordnung der Liganden ist allerdings mit dem vorhandenen Material nicht festzulegen, da die aufgenommenen Reflexions- und Absorptionsspektren — die Cu(II)-Komplexe sind im Gegensatz zu den Co(II)- und Ni(II)-Verbindungen in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich — kein Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich haben; das Gebiet maximaler Absorption liegt im nahen UV.

Die Absorptionsspektren sind fast identisch mit denen von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ in DMF^{12} .

Die wahrscheinlichste Raumanordnung ist entweder oktaedrisch oder tetragonal (beide Strukturen verzerrt infolge des *Jahn—Teller*-Effekts). So wird z. B. für Cu(II)—Toluidin-Komplexe mit der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{tol})_2\text{X}_2$ tetragonale Struktur angenommen¹⁶.

Das sehr starke Absorptionsmaximum im nahen UV wird einer d-d oder einer charge-transfer-Bande zugeschrieben. Ausläufer dieser Bande können sich über den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums erstrecken. Für das Vorliegen einer tetragonalen dsp^2 -Hybridisierung (das ungepaarte Elektron befindet sich auf einem 4p-Orbital) sprechen neben den relativ niedrigen magnetischen Momenten auch die dunklen Farben (schwarzbraun, gelbgrün) der Verbindungen¹⁷. Die IR-Spektren der Komplexe liefern ebenfalls keinen wesentlichen Beitrag zur Strukturaufklärung. Beobachtet wird lediglich wieder die charakteristische Verschiebung der NH_2 -Valenzschwingung um 150 cm^{-1} nach kürzeren Wellenzahlen bei der Koordinationsverbindung.

Diese Arbeit wurde teilweise aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Herrn Dr. *P. Claus* danken wir für seine wertvollen Diskussionen.

Experimenteller Teil

Die Reflexionsspektren der Verbindungen wurden auf einem Zeiss Spektrophotometer Modell PMQ II mit Remissionszusatz RA 3* durch-

* Für die Bereitstellung des Apparates sei der Chemiefaser AG Lenzing bestens gedankt.

geführt, der verwendete Monochromator war das Modell M 4 Q II derselben Firma. Die Meßgeometrie war $0^\circ/d$. Die Verbindungen wurden zur Messung mit BaSO_4 verdünnt, das auch als innerer Standard verwendet wurde. Es wurde die Intensität des remittierten Lichts gemessen. Quantitative Aussagen können unter diesen Bedingungen nicht gemacht werden, da die Intensitätsverhältnisse zweier „Absorptionsmaxima“ nicht reproduzierbar sind (siehe auch ¹⁸).

Die Absorptionsspektren der Komplexe in Lösung wurden auf einem Unicam SP 500 Spektrophotometer aufgenommen. Es wurden Glasküvetten verschiedener Schichtdicke (0,2 bis 4 cm) verwendet. Der Küvettenbehälter und die Küvetten waren bei der Messung auf $25 \pm 1^\circ\text{C}$ temperiert. Die verwendeten Lösungsmittel (Nitrobenzol, Nitromethan und *DMF*) wurden nach *Nicholson* und *Sutton*¹⁹ gereinigt.

Die Messungen der paramagnetischen Suszeptibilitäten der einzelnen Komplexverbindungen wurden auf einer magnetischen Pendelwaage durchgeführt. Diese Methode besitzt einige Vorteile gegenüber der sonst üblichen *Gouy*-Methode²⁰. Da mit diesem Gerät keine Absolutmessungen möglich sind, wurde mit KCl und CuSO_4 geeicht, ferromagnetische Verunreinigungen wurden durch Extrapolation für $1/H$ (H = Magnetfeldstärke) gegen 0 eliminiert. Durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen konnte die Gültigkeit eines *Curie—Weiß*schen Gesetzes nachgewiesen werden, die Parameter Θ waren fast immer schwach negativ. Der Diamagnetismus der Verbindungen wurde bei der Berechnung der Molsuszeptibilitäten berücksichtigt. Die magnetischen Momente wurden nach der Formel

$$\mu_{\text{eff}} (\mu_B) = 2,83 \cdot [(T - \Theta) \cdot \chi_M]^{1/2}$$

berechnet.

Die IR-Spektren der Verbindungen wurden auf einem Perkin Elmer Spektrometer Modell 237 vermessen. Fast alle Verbindungen wurden in der Form von KBr -Preßlingen, einige als „liquid film“ vermessen.

Vor der Analyse wurden die Metallkomplexe im Vak. über P_2O_5 getrocknet. Die analytischen Bestimmungen von C, H, N und teilweise Cl wurden von Dr. *J. Zak*, Mikrolabor, Institut für physikalische Chemie, und Herrn *H. Bieler*, Organisch-chemisches Institut der Universität Wien, durchgeführt.

Die Anilinderivate wurden nach *Claus* und *Vycudilik*¹ dargestellt. Die Komplexverbindungen wurden wie folgt erhalten: Etwa 1 g Metallsalz [CuCl_2 , CuBr_2 , CoCl_2 , $\text{Co}(\text{SCN})_2$ bzw. NiCl_2] wurde in 10 ml Äthanol (oder Aceton oder Mischungen Aceton—Äthanol) gelöst. Etwa 0,5 g des gewünschten Anilinderivats wurden in demselben Solvens gelöst und die beiden Lösungen vereinigt.

Die $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplexe fielen sofort aus. Um eine Zersetzung dieser Komplexverbindungen zu vermeiden, wurden die Lösungen gekühlt und die anfallenden Niederschläge sofort filtriert, mit Äthanol gut gewaschen und über P_2O_5 i. V. getrocknet.

Zur Herstellung der $\text{Co}(\text{II})$ - und $\text{Ni}(\text{II})$ -Komplexe wurde ähnlich vorgegangen, nur wurden beide Lösungen vor der Vereinigung zum Sieden erhitzt, und die heiße Mischung wurde langsam erkalten gelassen. Nach einiger Zeit kristallisierten die $\text{Co}(\text{II})$ - bzw. $\text{Ni}(\text{II})$ -Verbindungen aus. Die Aufarbeitung erfolgte analog den $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplexen. Die Ausb. betragen etwa 80% (bezogen auf eingesetztes Anilin). Alle in der Tabelle beschriebenen Komplexverbindungen waren kristallin.

Literatur

- ¹ P. Claus und W. Vycudilik, Tetrahedron Letters **32**, 3607 (1968); Mh. Chem. **101**, 396 (1970).
- ² P. S. K. Chia, S. E. Livingstone und S. E. Lockyer, Austral. J. Chem. **19**, 1835; **20**, 239 (1967).
- ³ L. F. Lindoy, S. E. Livingstone und S. E. Lockyer, Austral. J. Chem. **19**, 1391; **20**, 471 (1967).
- ⁴ E. Gonick, W. C. Fernelius und B. E. Douglas, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4571 (1954); D. H. Busch, D. C. Jicha, M. C. Thompson, J. W. Wrathall und E. Blinn, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3642 (1964); E. Uhlig, P. Schäfer und D. Diehlmann, Z. anorg. allgem. Chem. **335**, 156 (1965).
- ⁵ F. A. Cotton und R. H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2979, 4463 (1960).
- ⁶ D. P. Graddon und E. C. Watton, Austral. J. Chem. **18**, 507 (1965); L. I. Katzin und E. Gebert, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5464 (1950); **75**, 2830 (1953).
- ⁷ W. C. Nieuwenpoort, Rec. trav. chim. Pays-bas **85**, 397 (1966).
- ⁸ J. Chatt und L. A. Duncanson, Nature **178**, 997 (1956).
- ⁹ H. C. A. King, E. Körös und S. M. Nelson, J. Chem. Soc. **1963**, 5449.
- ¹⁰ D. H. Busch, J. H. Burke, Jr., M. C. Thompson, D. C. Jicha und M. L. Morris, Adv. Chem. Ser. **37**, 125 (1963).
- ¹¹ C. K. Joergensen, Acta chem. Scand. **9**, 1362 (1955); R. T. Pflaum und A. I. Popov, Analyt. chim. Acta **46**, 165 (1955).
- ¹² H. Hubacek, B. Stančić und V. Gutmann, Mh. Chem. **94**, 1118 (1963).
- ¹³ F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorg. Chem. Weinheim: Verlag Chemie. 1967.
- ¹⁴ C. H. Misra, S. S. Parmar und S. N. Shukla, Canad. J. Chem. **45**, 2459 (1967); N. S. Gill, J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 88 (1961).
- ¹⁵ A. N. Hambly und B. V. O'Grady, Austral. J. Chem. **17**, 860 (1964).
- ¹⁶ I. S. Ahuja, D. H. Brown, R. H. Nuttall und D. W. A. Sharp, J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, 1067; **27**, 1625 (1967).
- ¹⁷ B. B. Ray und S. Sen, J. Indian chem. Soc. **25**, 473 (1948), zit. aus Martell—Calvin, Die Chemie der Metallchelateverbindungen. Verlag Chemie. 1958.
- ¹⁸ W. Beck, Z. anorg. allgem. Chem. **341**, 113 (1963); G. Kortüm, Z. Angew. Chem. **75**, 653 (1963).
- ¹⁹ H. R. Nicholson und G. J. Sutton, Austral. J. Chem. **22**, 373 (1969).
- ²⁰ R. Sobczak und H. Bittner, Rev. chim. min. **6**, 983 (1969).