Darstellung, ^{11}B -NMR- und Schwingungsspektren der oktaedrischen closo-Borat-anionen $\text{B}_6\text{X}_6^{2-}$; $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Preparation, ^{11}B NMR and Vibrational Spectra of the Octahedral closo-Borate Anions $\text{B}_6\text{X}_6^{2-}$; $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

W. Preetz* und J. Fritze

Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **39b**, 1472–1477 (1984); eingegangen am 14. Juni 1984

Hexahalogenohexaborates, ^{11}B NMR Spectra, IR Spectra, Raman Spectra

On treatment of $\text{Na}_2\text{B}_6\text{H}_6$ with halogens in aqueous alkaline solution, the hexahalogenoborates $\text{B}_6\text{X}_6^{2-}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, are formed. Their octahedral structure is proved by ^{11}B NMR spectroscopy. The chemical shifts in relation to $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ increase within the series $\text{H} (-13.5) < \text{Cl} (-17.4) < \text{Br} (-18.5) < \text{I} (-27.5 \text{ ppm})$. The IR and Raman spectra are assigned according to point group O_h . The internal vibrations of the B_6 -cage, observed in the range $750\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ at nearly unchanged positions, are distinguishable from vibrations mainly originating from motions of the X_6 -shell against the rigid B_6 -cluster.

Einleitung

Das kleinste bisher bekannte closo-Hydroborat-anion $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ ist 1964 erstmals dargestellt worden [1]. Der oktaedrische Aufbau ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert [2]. Die an verschiedenen festen und gelösten Salzen registrierten IR- und Ramanspektren ließen sich entsprechend der O_h -Symmetrie zuordnen [3, 4]. Im Gegensatz zu den höheren Hydroboraten, von denen man sehr viele Substitutionsprodukte kennt, ist von $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ als einziges Derivat $\text{B}_6\text{Br}_6^{2-}$ nur einmal erwähnt worden [5].

Unseres Wissens wird im folgenden erstmalig über die Darstellung der perhalogenierten closo-Borat-anionen $\text{B}_6\text{X}_6^{2-}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, berichtet. Sie werden durch ihre ^{11}B -NMR- und Schwingungsspektren charakterisiert.

Darstellung und Eigenschaften

Bei der Umsetzung von $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ mit freien Halogenen in alkalischer Lösung erhält man über eine Folge von Substitutionsschritten Gemische von Halogenohydroboraten:

Für die Chlorierung bzw. Bromierung werden die Halogene in stark basischer, wäßriger Lösung ver-

wendet, weil die entstehende Halogenwasserstoffsäure die Borate niedrigen Halogenierungsgrades und $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ sofort zersetzen würde. Zur Iodierung wird eine I_2/KI -Lösung mit einer basischen Lösung von $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ umgesetzt.

Mit großen Überschußen der Halogene entstehen ausschließlich die Hexahalogenoborate. Sie ergeben mit Tetrabutylammonium(TBA)- oder Tetramethylammonium(TMA)-Ionen farblose Fällungen, aus denen durch Ionenaustausch die Alkalisalze erhalten werden. Die (TBA)-Salze lösen sich sehr gut in Dichlormethan, Acetonitril und Aceton, aber nicht in Wasser. Die Cs-Salze sind in Wasser schlecht, die Na-Salze dagegen gut löslich. Alle perhalogenierten Derivate von $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ sind in verdünnten Mineralsäuren längere Zeit stabil.

^{11}B -NMR-Spektren

Da in den oktaedrischen $\text{B}_6\text{X}_6^{2-}$ -Ionen alle Boratome symmetrieäquivalent sind, beobachtet man in den ^{11}B -NMR-Spektren (im Falle von $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ bei ^1H -Entkopplung) jeweils nur ein scharfes Singulett. Die für $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ gemessene chemische Verschiebung $\delta = -13,5 \text{ ppm}$ und die Kopplungskonstante $J(^{11}\text{B}\text{--}^1\text{H}) = 145 \text{ Hz}$ stimmen annähernd mit den Literaturangaben überein [1]. Im Vergleich zu $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ erscheint das Signal von $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ um $1,4 \text{ ppm}$ tieffeldverschoben.

Für die Abstufung $\text{H} (\delta = -13,5 \text{ ppm}) < \text{Cl} (\delta = -17,4 \text{ ppm}) < \text{Br} (\delta = -18,5 \text{ ppm}) < \text{I} (\delta = -27,4 \text{ ppm})$ dürfte der in der gleichen Reihe zunehmende Anisotropieeffekt verantwortlich sein [6].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

Schwingungsspektren

In Abb. 1 ist neben den IR- und Ramanspektren des festen $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{H}_6$ zum Vergleich das Ramanspektrum der wäßrigen Lösung von $\text{Na}_2\text{B}_6\text{H}_6$, und zwar für parallele ($\parallel$) bzw. senkrechte ($\perp$) Stellung des Polarisationsfilters wiedergegeben. Abb. 2 zeigt die Schwingungsspektren der perhalogenierten Borate. Die genauen Frequenzen und die Zuordnungen der Schwingungen für verschiedene feste und in Wasser gelöste Salze sind in Tab. I zusammengestellt.

Für die Ionen $\text{B}_6\text{X}_6^{2-}$ werden bei Annahme von O_h -Symmetrie die folgenden Grundschnwingungen erwartet:

$$2 A_{1g} + 2 E_g + F_{1g} + 2 F_{2g} + 3 F_{1u} + 2 F_{2u}$$

Von diesen sind nach den Auswahlregeln die Schwingungen der Rassen F_{1g} und F_{2u} inaktiv, so daß in den Ramanspektren jeweils 6 Schwingungen gerader, in den IR-Spektren 3 ungerader Parität erwartet werden.

In Übereinstimmung mit der Analyse der Schwingungsspektren der beiden closo-Hydroborate

$\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ und $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ sowie deren teilweise oder vollständig halogenierten Derivaten zeigt auch der Vergleich der IR- und Ramanspektren der Abb. 1 und 2 charakteristische Gruppenfrequenzen [7–11]. Das läßt auf eine nur geringe Kopplung der internen Schwingungen des B_6 -Käfigs mit solchen der Substituentenschale schließen. Tatsächlich findet man in allen Fällen im Bereich von $750\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ nahezu lagekonstante Banden, die eindeutig von dem B_6 -Gerüst herrühren. In den Ramanspektren der festen Cs-Salze weisen sie eine Strukturierung auf, die schon früher für $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ und für einige einfachere Carborane als Aufspaltung durch die Isotope ^{10}B und ^{11}B erklärt worden ist [4, 12]. Damit erscheint es gerechtfertigt, eine Separierung der 9 Grundschnwingungen vorzunehmen. Auf den B_6 -Käfig entfallen 4 interne Schwingungen der Rassen: $A_{1g} + E_g + F_{1u} + F_{2g}$. Die verbleibenden 5 Schwingungen der Rassen: $A_{1g} + E_g + 2 F_{1u} + F_{2g}$ sind die eines regulären Oktaeders, in dem das Zentralion durch den $[\text{B}_6]$ -Cluster repräsentiert ist, der sich insbesondere gegenüber den schwereren Substituenten wie ein einziges Teilchen

Abb. 1. IR-(a) und Ramanspektrum(b) des festen $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{H}_6$; Ramanspektrum des in H_2O gelösten $\text{Na}_2\text{B}_6\text{H}_6$ (c) bei paralleler ($\parallel$) bzw. senkrechter ($\perp$) Stellung des Polarisationsfilters.

mittlerer Masse verhält. Bei der systematischen Nummerierung werden für jede Punktgruppe die Gerüstschwingungen zuerst genannt, Tab. I.

Die Polarisationsmessungen der Ramanbanden von $B_6H_6^{2-}$ machen einige Korrekturen der von Bragin *et al.* [3, 4] gegebenen Zuordnungen notwendig.

Von der Doppelbande im BH-Valenzschwingungsbereich ist die höherfrequente totalpolarisiert, die längerwelligere depolarisiert, Abb. 1. Die Zuordnung der ersteren als Atmungsschwingung der Substituentenschale ν_2 und der zweiten zur zweifach entarteten symmetrischen BH-Valenzschwingung ν_4 ist

Abb. 2. IR-(a) und Ramanspektren(b) von festem $Cs_2B_6Cl_6$ (II), $Cs_2B_6Br_6$ (III) und $Cs_2B_6I_6$ (IV).

Tab. I. Zuordnung und Frequenzen der IR- bzw. Ramanschwingungen [cm^{-1}] der festen Cs- bzw. in Wasser gelösten Na- oder (TMA)-Salze von $\text{B}_6\text{X}_6^{2-}$; X = H, Cl, Br, I.

	$\text{Cs}_2\text{B}_6\text{H}_6$		$\text{Na}_2\text{B}_6\text{H}_6$		$(\text{TMA})_2\text{B}_6\text{H}_6$		$\text{Cs}_2\text{B}_6\text{Cl}_6$		$\text{Na}_2\text{B}_6\text{Cl}_6$		$\text{Cs}_2\text{B}_6\text{Br}_6$		$\text{Na}_2\text{B}_6\text{Br}_6$		$\text{Cs}_2\text{B}_6\text{I}_6$		$\text{Na}_2\text{B}_6\text{I}_6$	
	IR	Ra	Ra	Ra	IR	Ra	IR	Ra	Ra	Ra	IR	Ra	Ra	Ra	IR	Ra	Ra	Ra
	(fest)	(fest)	(in H_2O)	(in H_2O)	(fest)	(fest)	(fest)	(fest)	(in H_2O)	(fest)	(fest)	(fest)	(in H_2O)	(fest)	(fest)	(fest)	(in H_2O)	(in H_2O)
$\nu_1: \nu_s(\text{BB}), \text{A}_{1g}$		986 <u>993</u> 998 1004	994	993		1219 <u>1228</u> 1236		1231			1208 <u>1218</u> 1227		1216			1169 <u>1180</u> 1188		1178
$\nu_2: \nu_s(\text{BX}), \text{A}_{1g}$		2457	2500	2498		<u>339</u> 326		328			210		207			155		151
$\nu_3: \nu(\text{BB}), \text{E}_g$		932 <u>938</u> 944 950	938	939 954 ^a		981		991			947		n. b.			902		n. b.
$\nu_4: \nu(\text{BX}), \text{E}_g$		2412	2451	2452		n. b.		328			n. b.		208			n. b.		155
$\nu_5: \delta([\text{B}_6]), \text{F}_{2g}$		762 <u>770</u> 778 787	767	754 ^a		746 752		749			752 760		753			755 763		758
$\nu_6: \delta([\text{B}_6]\text{X}_4), \text{F}_{2g}$		<u>814</u> 826 833	824	820		n. b.		n. b.			38		38			32		32
$\nu_7: \nu_{as}(\text{BB}), \text{F}_{1u}$	2432					<u>1122</u> 1140				<u>1091</u> 1108					<u>1057</u> 1075			
$\nu_8: \nu_{as}(\text{X}[\text{B}_6]\text{X}), \text{F}_{1u}$	1051					527				418 438					<u>380</u> 359			
$\nu_9: \pi([\text{B}_6]\text{X}_4), \text{F}_{1u}$	731					143				95					70			
ν_L		61				108		—			72		—			62		—

Hauptmaxima sind unterstrichen; n. b. = nicht beobachtet; ^a Kationenbande.

damit gesichert. Die vermutete Aufspaltung durch Fermiresonanz ist auszuschließen [4]. Statt einer weiteren totalpolarisierten Bande treten davon zwei im Gerüstschwingungsbereich bei 994 und 938 cm^{-1} auf. Aus unerklärlichen Gründen sind diese von Bragin als depolarisiert und statt dessen diejenige bei 824 cm^{-1} als totalpolarisiert beschrieben worden, was dem vorgelegten experimentellen Befund widerspricht, Abb. 1. Eine überzeugende Erklärung für die vollständige Polarisierung der beiden Banden 994/938 cm^{-1} kann derzeit nicht gegeben werden. Nach Intensität, Lage, dem charakteristischen Isotopenmuster und in Relation zu den entsprechenden Schwingungen in den Ramanspektren der perhalogenierten Verbindungen, Abb. 2, muß die Bande bei 994 cm^{-1} als ν_1 angesehen werden. Gegen die Zuordnung der Schwingung bei 938 cm^{-1} als ν_3 spricht der beobachtete Polarisationsgrad. Möglicherweise ist

die Atmungsschwingung des Gerüsts aufgespalten und erscheint als Doppelbande. Die auch in den Hexahalogenoboraten relativ schwache Schwingung ν_3 könnte mit dem starken Peak bei 994 cm^{-1} koinzidieren, unter dem bei senkrechter Stellung des Polarisationsfilters noch ein schwaches Signal erkennbar ist, Abb. 1.

Schwierig ist auch die Zuordnung der nahe beieinander liegenden depolarisierten Banden bei 824 und 767 cm^{-1} . Da die geringste Kopplung mit Schwingungen der Substituenten für die Käfigdeformationsbewegungen zu erwarten ist, wird der Peak bei 767 cm^{-1} , der im gleichen Bereich wie bei den perhalogenierten Verbindungen liegt, ν_5 zugeordnet. Dafür spricht auch die ausgeprägte Isotopenstruktur. Die Deformationsschwingung ν_6 bei 824 cm^{-1} sollte durch Deuterierung von $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ signifikant längerwellig verschoben werden, während ν_5 davon kaum

beeinflusst werden dürfte. Die im Ramanspektrum des festen $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{H}_6$ bei 699 cm^{-1} auftretende Bande fehlt bei dem festen (TMA)- und bei allen in Wasser gelösten Salzen. Sie kann z. Z. nicht geklärt werden. Bei dem intensiven Peak bei 62 cm^{-1} handelt es sich um eine Gitterschwingung, die natürlich in den Lösungsspektren nicht auftritt.

Die Schwingungsspektren von $\text{B}_6\text{X}_6^{2-}$ sind sehr ähnlich und zeigen für $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, systematische Verschiebungen. Bei den Gerüstschwingungen findet man für ν_1 und ν_5 aber auch für die IR-aktive antisymmetrische Valenzschwingung ν_7 stärkere Isotopenaufspaltung. In den Ramanspektren ist ν_1 stets intensiver als ν_5 ; beide verschieben sich, wie auch ν_7 , mit schwerer werdendem Substituenten langwellig. Demgegenüber steigt die Frequenz der reinen Gerüstdeformationsschwingung ν_5 von der Cl- über die Br- zur I-Verbindung geringfügig an.

Im Vergleich zum steifen $[\text{B}_6]$ -Cluster wird die Substituentenschale in der Reihenfolge Cl, Br, I zunehmend deformierbarer, was auch in den hohen Ramanintensitäten zum Ausdruck kommt. Bei den festen Cs-Salzen von $\text{B}_6\text{X}_6^{2-}$ fallen ν_2 und ν_4 praktisch zusammen. Die Aufspaltung bei $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{Cl}_6$ ist vermutlich durch die Isotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl bedingt. Die Polarisationsmessungen an Lösungen lassen erkennen, daß ν_4 unter der totalpolarisierten ν_2 -Schwingung verborgen ist, im Falle der Br- und I-Verbindung aber um einige cm^{-1} von dieser abweicht.

Während der $[\text{B}_6]$ -Cluster an der Atmungsschwingung der Substituentenschale ν_2 nicht teilnimmt, führt er bei der IR-aktiven Valenzschwingung ν_8 als Ganzes antisymmetrische Bewegungen in der X_6 -Hülle aus. Für alle drei Hexahalogenoborate gilt $\nu_8 \gg \nu_2$. Da im Vergleich zu klassischen Oktaederkomplexen des Typs $[\text{MX}_6]$ [13] die X_6 -Hülle um den $[\text{B}_6]$ -Cluster deutlich aufgeweitet ist, werden für die Deformationsschwingungen niedrige Frequenzen erwartet. Die IR-aktive out of plane-Schwingung ν_9 wird an der Grenze des zugänglichen Meßbereichs gerade noch erfaßt. ν_6 tritt dagegen nur in den Ramanspektren der I- bzw. Br-Verbindung als starke Bande zwischen 30 und 40 cm^{-1} auf. Im Gegensatz zu den ebenfalls sehr intensiven Gitterschwingungen findet man ν_6 auch in den Lösungsspektren. Bei den im Ramanspektrum von $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{I}_6$ bei 305 bzw. 370 cm^{-1} auftretenden Banden könnte es sich um den Oberton $2\nu_2$ bzw. den Kombinationston $2\nu_2 + \nu_L$ handeln. Entsprechend ist der Peak bei 415 cm^{-1} im

Ramanspektrum von $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{Br}_6$ dem Oberton $2\nu_2$ zuzuordnen.

Experimentelles

Die Darstellung von $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{H}_6$ erfolgt nach [1]. Durch Behandeln mit einem entsprechend beladenen Kationenaustauscher werden daraus das Na- bzw. (TMA)-Salz hergestellt.

Darstellung der Hexahalogenoborate

Chlorierung: Zu einer alkalischen Lösung von 200 mg $\text{Na}_2\text{B}_6\text{H}_6$ in 100 ml Wasser tropft man unter Rühren langsam eisgekühlte, mit Cl_2 gesättigte 5N NaOH. Die Reaktion ist beendet, wenn im BH-Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums einer kleinen Probefällung des (TMA)-Salzes keine Absorptionen mehr feststellbar sind. Bei Zugabe wäßriger 1M (TBA)Br-Lösung entsteht ein farbloser, flockiger Niederschlag. Durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether erhält man $(\text{TBA})_2\text{B}_6\text{Cl}_6$ in Form feinkristalliner Schuppen.

Bromierung: Zu der alkalischen Lösung von 200 mg $\text{Na}_2\text{B}_6\text{H}_6$ in 100 ml Wasser gibt man bei Raumtemperatur tropfenweise die orangefarbene Lösung von Br_2 in 5N NaOH, bis das Reaktionsgemisch eine schwache Gelbfärbung zeigt. Bei Zugabe von wäßriger 1M (TBA)Br-Lösung fällt $(\text{TBA})_2\text{B}_6\text{Br}_6$ aus, das aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert wird.

Iodierung: Zu einer schwach alkalischen Lösung von 200 mg $\text{Na}_2\text{B}_6\text{H}_6$ in 100 ml Wasser tropft man bei Raumtemperatur langsam eine wäßrige ca. 5-proz. I_2/NaI -Lösung. Es ist darauf zu achten, daß das Gemisch durch gleichzeitige Zugabe von verd. NaOH stets schwach alkalisch bleibt. Die bleibende Gelbfärbung zeigt das Reaktionsende an. Das ausgefällte $(\text{TBA})_2\text{B}_6\text{I}_6$ wird aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert.

Cs- und Na-Salze: Aus den Lösungen von $(\text{TBA})_2\text{B}_6\text{X}_6$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, in Dichlormethan fallen bei Zugabe von CH_3COOCs /Eisessig die in Wasser schwerlöslichen farblosen Salze $\text{Cs}_2\text{B}_6\text{X}_6$ mikrokristallin aus. Durch längeres Rühren in Gegenwart eines Kationenaustauschers in der Na^+ -Form lösen sich die Suspensionen der Cs-Salze in Wasser auf. Beim Eindampfen der Lösungen kristallisieren die in Wasser gut löslichen Salze $\text{Na}_2\text{B}_6\text{X}_6$ aus. Die Ausbeuten liegen etwa bei 75%. Die Halogenidbestimmungen ergeben für

$\text{Cs}_2\text{B}_6\text{Cl}_6$:	Ber. 39,14,	Gef. 38,3;
$\text{Cs}_2\text{B}_6\text{Br}_6$:	Ber. 59,18,	Gef. 58,5;
$(\text{TMA})_2\text{B}_6\text{I}_6$:	Ber. 78,13,	Gef. 77,6%.

Spektren

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte bei 80,2 MHz mit einem PFT-Spektrometer WM 250 der Fa. Bruker, Karlsruhe, welches mit einem Multikernprobenkopf und einer ^1H -Breitbandentkopplungseinheit ausgestattet ist. Als Lösungsmittel und internes Locksignal wurde CD_3CN verwendet. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ diente als externer Standard.

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer NIC 7199 der Fa. Nicolet, Offenbach/M., registriert. Dazu wurden für die Bereiche $200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ jeweils 10–40 mg, $400\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ ca. 1 mg und $2350\text{--}2650\text{ cm}^{-1}$ ca. 0,5 mg der Cs-Salze mit 200 mg RbI verpreßt. Für den Bereich unterhalb 200 cm^{-1} eignen sich Preßlinge aus jeweils 200 mg Polyethylen und ca. 20 mg der Cs-Salze.

Zur Aufnahme der Ramanspektren diente ein Cary 82 der Fa. Varian, Darmstadt. Die Festkörpermessungen wurden an den reinen feinkristallinen Cs-Salzen mit der Linie 514,5 nm eines Argon-Lasers bei einer Leistung von 500 mW durchgeführt. Die Registrierung der Ramanspektren an den wäßrigen kaltgesättigten Lösungen der Na-Salze erfolgte in einer zylindrischen Quarzküvette entlang deren Achse bei einer auf 250 mW verminderten Leistung und unter Verwendung von Polarisationsfiltern.

Herrn Prof. Dr. H. C. Marsmann, Universität Gesamthochschule Paderborn, danken wir für die Registrierung der ^{11}B -NMR-Spektren, dem Fonds der Chemie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

-
- [1] J. L. Boone, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5036 (1964).
 - [2] R. Schaeffer, Q. Johnson und G. S. Smith, Inorg. Chem. **4**, 917 (1965).
 - [3] J. Bragin und M. Diem, Proc. 5th. Intern. Conf. Raman Spectrosc., Freiburg i. Br., 88 (1976).
 - [4] J. Bragin, D. S. Urevig und M. Diem, J. Raman Spectrosc. **12**, 86 (1982).
 - [5] W. R. Hertler nach F. Klanberg und E. L. Muetterties, Inorg. Chem. **5**, 1955, Fußnote 17 (1966).
 - [6] H.-G. Srebny, W. Preetz und H. C. Marsmann, J. Org. Magn. Reson., im Druck.
 - [7] E. L. Muetterties, R. E. Merrifield, H. C. Miller, W. H. Knoth, Jr. und J. R. Downing, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4427 (1962).
 - [8] L. A. Leites, S. S. Bukalov, A. P. Kurbakova, M. M. Kaganski, Y. L. Gaft, N. T. Kuznetsov und J. A. Zakharova, Spectrochim. Acta **38a**, 1047 (1982).
 - [9] L. A. Leites, A. P. Kurbakova, M. M. Kaganskii, Y. L. Gaft, I. A. Zakharova und N. T. Kuznetsov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1983**, 2284.
 - [10] W. Preetz, H.-G. Srebny und H. C. Marsmann, Z. Naturforsch. **39b**, 6 (1984).
 - [11] H.-G. Srebny, W. Preetz und H. C. Marsmann, Z. Naturforsch. **39b**, 189 (1984).
 - [12] R. W. Jotham und D. J. Reynolds, J. Chem. Soc. A **1971**, 3181.
 - [13] W. Preetz, D. Ruf und D. Tensfeldt, Z. Naturforsch. **39b**, 1100 (1984).