

¹⁹⁵Pt- und ¹⁹F-NMR-Spektren der Fluoro-Chloro-Platinate(IV),

[PtF_nCl_{6-n}]²⁻, n = 0–6

¹⁹⁵Pt and ¹⁹F NMR Spectra of the Fluoro-Chloro-Platinates(IV),

[PtF_nCl_{6-n}]²⁻, n = 0–6

E. Parzich, G. Peters und W. Preetz*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **48b**, 1169–1174 (1993); eingegangen am 14. Juni 1993

Fluoro-Chloro-Platinates(IV), ¹⁹⁵Pt NMR Spectra, ¹⁹F NMR Spectra, Stereoisomers

The 10 complex ions of the system [PtF_nCl_{6-n}]²⁻, n = 0–6, including the three pairs of stereoisomers for n = 2, 3, 4 have been characterized by ¹⁹⁵Pt and ¹⁹F NMR spectroscopy in CD₂Cl₂ solution. A wide range from 4731 ([PtCl₆]²⁻) to 11816 ppm ([PtF₆]²⁻) is covered by the clearly separated ¹⁹⁵Pt resonances. The chemical shift δ(¹⁹⁵Pt) depends nearly linearly on the sum of the electronegativities of the ligands. In accordance with increasing deshielding of the ¹⁹⁵Pt nucleus by increasing coordination with F ligands an averaged major downfield shift of 1181 ppm per substitution of Cl by F is observed, while a minor averaged value of 354 ppm downfield is found for the *trans/mer* isomers in comparison to the related *cis/fac* isomers. Coupling with ¹⁹F results in characteristic ¹⁹⁵Pt multiplets, with ¹J(PtF) coupling constants for symmetric F–Pt–F axes of averaged 1890 Hz about 31% larger than ¹J(PtF•) for asymmetric F•–Pt–Cl' axes with averaged 1296 Hz. The data reflect the *trans* influence of the ligands. Highly resolved and expanded ¹⁹⁵Pt spectra reveal clearly separated isotopomer signals with intensities according to the expected statistical ratios given by the natural abundance of ³⁵Cl and ³⁷Cl. For [Pt³⁵Cl_n³⁷Cl_{6-n}]²⁻ five distinct signals related to n = 6–2 with 0,18 ppm high-field shift per ³⁷Cl atom have been reliably assigned. Resolved isotopomer peaks have also been observed for *mer*-[PtF₃³⁵Cl₃]²⁻/*mer*-[PtF₃³⁵Cl₂³⁷Cl]²⁻ with 0,21 ppm and for [PtF₅³⁵Cl]²⁻/[PtF₅³⁷Cl]²⁻ with 0,32 ppm highfield shift per ³⁷Cl atom, respectively. The ¹⁹F resonances of symmetric axes appear at higher field, in the range from –357 to –382 ppm, than those of asymmetric axes, from –266 to –287 ppm. Under high resolution compounds with inequivalent F nuclei show multiplets originating from homonuclear ²J(FF•) couplings of about 40 Hz.

Einleitung

Über die präparative Darstellung aller Glieder der Reihe [PtF_nCl_{6-n}]²⁻, n = 0–6 einschließlich der für n = 2, 3, 4 existierenden Paare geometrischer Isomere durch Ausnutzung des größeren *trans*-Effektes von Cl verglichen mit F ist ausführlich berichtet worden [1]. Bei Verwendung von ³⁵Cl und ³⁷Cl sind durch gezielte Ligandenaustauschreaktionen auch die entsprechenden isotopenmarkierten heteroleptischen Komplexe zugänglich [2]. Die daran gemessenen Schwingungsspektren führen in Verbindung mit Normalkoordinatenanalysen zur quantitativen Beschreibung des *trans*-Einflusses der Liganden und ermöglichen Frequenzberechnungen für alle denkbaren Isotopomeren [3].

Ermöglicht durch die außerordentlich großen chemischen Verschiebungen von ¹⁹⁵Pt, die für die Halogenokomplexe einen Bereich von etwa 13 000 ppm umspannen [4], sind schon vor längerer Zeit gemischte Chloro-Bromo-Platinate(IV) NMR-spektroskopisch nachgewiesen worden [5]. Bei den diamagnetischen Fluoro-Chloro-Platinaten(IV) mit den empfindlichen Kernen ¹⁹⁵Pt und ¹⁹F (beide mit dem Kernspin I = 1/2) handelt es sich um Schulbeispiele für den *in situ*-Nachweis von Gemischtligandkomplexen, die nicht nur durch die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen, sondern vor allem durch die typischen Multipllettstrukturen aufgrund von PtF- und FF-Kopplungen eindeutig identifizierbar sind.

Experimentelles

Die Isolierung der Spezies [PtF_nCl_{6-n}]²⁻, n = 0–6, erfolgt durch Ionenaustauschchromatographie an DEAE-Cellulose gemäß [1]. Für NMR-Messungen eignen sich am besten die Bis-(triphenylphos-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.



phin)iminium(PPN)-Salze, weil diese von allen Komponenten in kristalliner Form sehr rein erhältlich und in Dichlormethan gut löslich sind.

Darstellung von $(\text{PPN})_2[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]$

Jeweils 50 mg der nach [1] isolierten und zu den Tetramethylammonium-Salzen aufgearbeiteten Spezies der Reihe $(\text{TMA})_2[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]$ werden nach Zugabe von $(\text{PPN})_2\text{SO}_4$ mit 0,5 ml Wasser und 2 ml Dichlormethan geschüttelt, bis die wäßrige Phase farblos erscheint. Die dafür erforderliche Menge an $(\text{PPN})_2\text{SO}_4$ nimmt entsprechend der größeren Hydrophilie mit steigendem F-Gehalt der Komplexionen zu. Die organische Phase versetzt man nach dem Trocknen über MgSO_4 bis zur beginnenden Trübung mit Ether und läßt bei *ca.* + 5 °C das (PPN) -Komplexsalz auskristallisieren. Die Ausbeuten an den reinen Spezies $(\text{PPN})_2[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]$ liegen nach dem Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether bezogen auf die eingesetzten (TMA) -Salze bei 95%.

NMR-Messungen

Die ^{195}Pt - und die ^{19}F -NMR-Spektren werden mit einem PFT-Spektrometer AM 400 der Fa. Bruker, Rheinstetten, mit internem Deuteriumlock an CD_2Cl_2 -Lösungen aufgenommen. Die Probenköpfe werden mit einer Bruker-B-VT 1000-Temperiereinheit thermostatisiert.

Zur Registrierung der ^{195}Pt -NMR-Spektren bei 283 ± 1 K wird ein 10 mm Breitbandprobenkopf mit einem Frequenzbereich von 18–162 MHz verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind auf $\delta(^{195}\text{Pt}) = 21,4$ MHz bezogen. Resonanzfrequenzen 86,034 bis 86,641 MHz, Pulswinkel $90^\circ \triangleq 23 \mu\text{s}$, Pulsrepetitionzeit 1,1 sec, spektrale Breite 15151,5 Hz, Datenpunkte 32 K, Scans 28 000, Übersichtsspektren: Exponentialmultiplikation ($lb = 10$), Isotopomerenauflösung: Gaußmultiplikation ($gb = 0,1$, $lb = -10$).

Die ^{19}F -NMR-Spektren werden bei 297 ± 1 K mit einem $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -Dualprobenkopf aufgenommen. Als substitutiver Standard dient CFCl_3 in CD_3CN ($v:v = 1:1$), für dessen $\text{CF}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}_2$ -Isotopomer $\delta(^{19}\text{F}) = 0$ ppm gesetzt wird. Resonanzfrequenz 376,335 MHz, Pulswinkel $26,5^\circ \triangleq 2 \mu\text{s}$, Pulsrepetitionzeit 1,5 s, spektrale Breite 71428 Hz, Datenpunkte 128 K, Scans 1000, Exponentialmultiplikation ($lb = 0,1$).

^{195}Pt -NMR-Spektren

Das im unteren Teil von Abb. 1 wiedergegebene Übersichts- ^{195}Pt -NMR-Spektrum veranschaulicht

die klare Separierung der Signale aller 10 Komponenten des Systems $[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, so daß bei *in situ*-Messungen an Gemischen keinerlei Überlappungen auftreten können. Der Umfang der chemischen Verschiebungen ist aber entsprechend einer Spektralbreite von mehr als 600 000 Hz bei 9,4 Tesla so groß, daß unter Hochauflösungsbedingungen aus meßtechnischen Gründen nicht der gesamte Bereich zugleich und mit gleichbleibender Empfindlichkeit erfassbar ist, sondern nacheinander in Abschnitten von 15 000 Hz abgetastet werden muß.

Zur Eliminierung der sich insbesondere bei ^{195}Pt , in geringerem Maße aber auch bei ^{19}F auswirkenden Einflüsse auf die chemische Verschiebung wie Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel und Art der Kationen werden alle Messungen an thermostatisierten Dichlormethanlösungen, die 35 mmol/l der (PPN) -Komplexsalze enthalten, für ^{195}Pt bei 283 ± 1 K und für ^{19}F bei 297 ± 1 K durchgeführt. Unter sonst gleichen Meßbedingungen und Verwendung äquimolarer Lösungen erscheint z. B. das ^{195}Pt -Signal des Tetrabutylammonium-Salzes von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ gegenüber dem des (PPN) -Salzes um 19 ppm bei tieferem Feld. Der Einfluß steigender Temperatur ist mit einer Tieffeldverschiebung von 1 ppm/K beträchtlich, während erst durch Vervierfachung der Konzentration im Bereich von 1–4 mmol/l eine Verschiebung von 2 ppm und durch Verachtfachung im Bereich von 4–35 mmol/l von 1 ppm zu tieferem Feld erfolgt.

Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{195}\text{Pt})$ sind in erster Näherung linear abhängig vom Substitutionsgrad n . Durch jedes koordinierte F-Atom verschieben sich die Resonanzen um durchschnittlich 1181 ppm zu tieferem Feld (Tab. I). Die höhere Elektronegativität von Fluor im Vergleich zu Chlor führt also zu einer Verringerung der Abschirmung des Pt-Kerns. Die entsprechende Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung und der Summe der Elektronegativitäten der Liganden ist auch für das System $[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ gefunden worden [5]. Die Signale der *trans/mer*-Komplexe **2b**, **3b** und **4b** sind gegenüber denen der *cis/fac*-Spezies **2a**, **3a**, **4a** um durchschnittlich 354 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Als Folge der Kopplung von ^{195}Pt mit ^{19}F , beide mit dem Kernspin $I = 1/2$, zeigen die ^{195}Pt -NMR-Signale aller Gemischtligandkomplexe charakteristische Multiplettstrukturen, die für die einzelnen Spezies bei hoher Auflösung im oberen Teil von Abb. 1 wiedergegeben sind. Abhängig von der Punktsymmetrie der Komplexionen werden zwei Arten chemisch verschiedener F-Liganden unterschieden, nämlich solche an symmetrischen

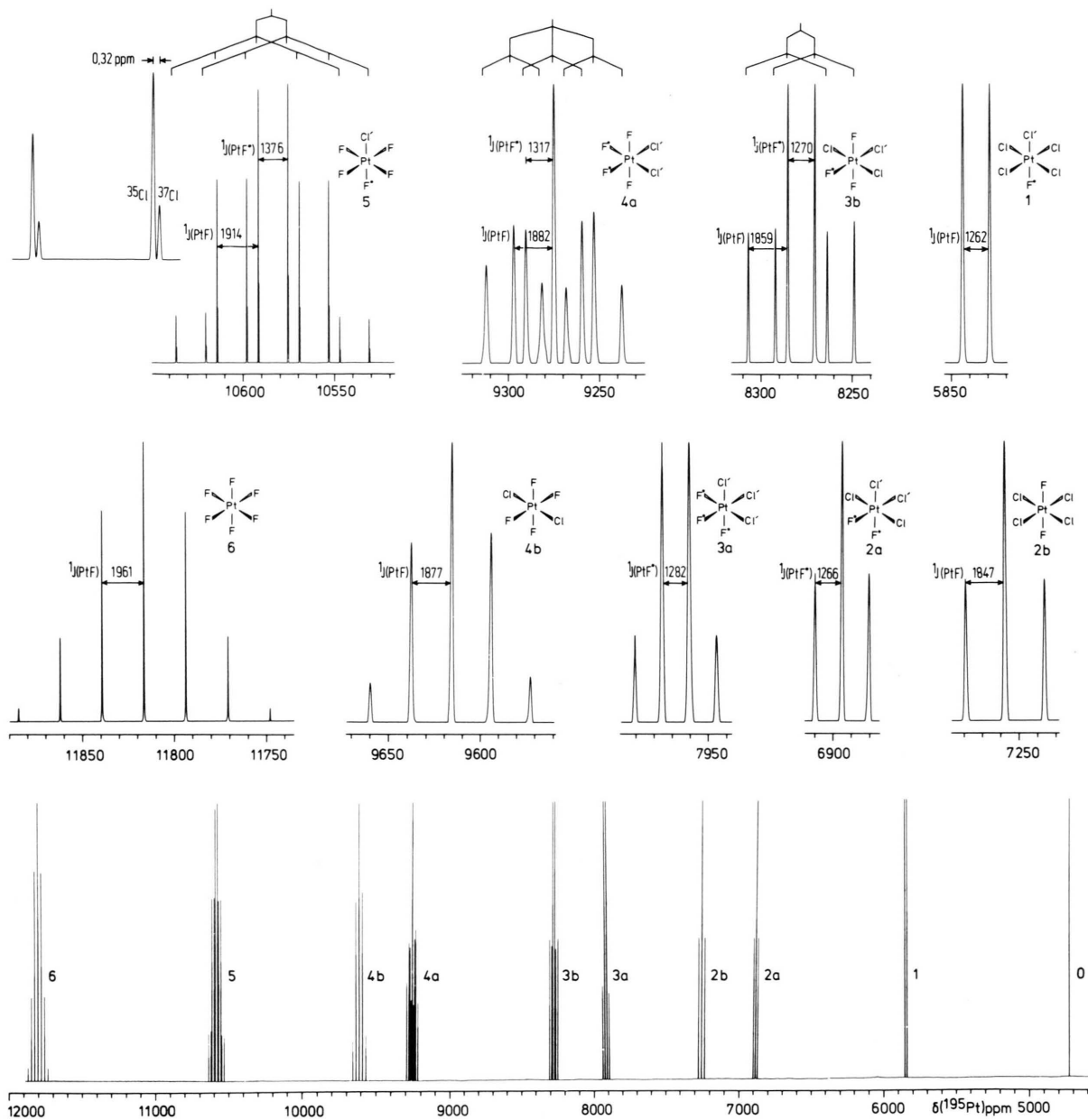


Abb. 1. Übersichts- ^{195}Pt -NMR-Spektrum des Gemisches $(\text{PPN})_2[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]$, $n=0-6$, a \triangleq *cis/fac*, b \triangleq *trans/mer* (unten) mit hochauflösten Multipletts (oben).

F–Pt–F-Achsen und solche unter dem starken *trans*-Einfluß durch Cl an unsymmetrischen F•–Pt–Cl'-Achsen, wobei im folgenden F• einen durch Cl *trans*-glockerten Fluorliganden bedeutet. Entsprechend der Anzahl chemisch und magnetisch äquivalenter F-Atome jeweils einer Sorte, findet man reguläre Pt-Multipletts, für **1** (1 F•) ein Dublett, für **2a** (2 F•) und **2b** (2 F) je ein Triplet, für **3a** (3 F•)

ein Quartett, für **4b** (4 F) ein Quintett und für **6** (6 F) ein Septett. Bei Komplexen mit nicht äquivalenten Fluorkernen resultieren weitere Aufspaltungen, so für **3b** (2 F, 1 F•) ein Dublett von Triplets, für **4a** (2 F, 2 F•) ein Triplet von Triplets und für **5** (4 F, 1 F•) ein Dublett von Quintetts. Wie die Auflistung in Tab. I zeigt, liegt der gemittelte Wert der Kopplungskonstanten $^1J(\text{PtF})$ mit 1890 Hz vergli-

Tab. I. Chemische Verschiebungen $\delta(^{195}\text{Pt})$, $\delta(^{19}\text{F})$ und $\delta(^{19}\text{F}^\bullet)$ [ppm], Kopplungskonstanten $^1J(\text{PtF})$, $^1J(\text{PtF}^\bullet)$, $^1J(\text{FPt})$, $^1J(\text{F}^\bullet\text{Pt})$, $^2J(\text{FF}^\bullet)$ [Hz] und Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ [Hz] der ^{195}Pt -Signale von $(\text{PPN})_2[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]$, $n = 0-6$, a \triangle *cis/fac*, b \triangle *trans/mer*, in Dichlormethanlösung (35 mmol/l); ^{195}Pt -NMR-Messung bei 283 K, ^{19}F -NMR-Messung bei 297 K; \bar{n} = Mittelwerte.

n	$\delta(^{195}\text{Pt})$	$^1J(\text{PtF})$	$^1J(\text{PtF}^\bullet)$	$\delta(^{19}\text{F})$	$\delta(^{19}\text{F}^\bullet)$	$^1J(\text{FPt})$	$^1J(\text{F}^\bullet\text{Pt})$	$^2J(\text{FF}^\bullet)$	$\Delta\nu_{1/2}$
6	11816	1961	–	–357	–	1961	–	–	9
5	10582	1914	1376	–360	–268	1916	1377	36	9
4b	9616	1877	–	–367	–	1877	–	–	44
4a	9276	1882	1317	–364	–267	1885	1320	39	74
3b	8278	1859	1270	–372	–273	1860	1285	44	49
3a	7918	–	1282	–	–266	–	1293	–	82
2b	7258	1847	–	–382	–	1850	–	–	54
2a	6895	–	1266	–	–276	–	1280	–	69
1	5837	–	1262	–	–287	–	1271	–	62
0	4731	–	–	–	–	–	–	–	11
\bar{n}		1890	1296	–367	–273	1892	1304	40	–

chen mit dem für $^1J(\text{PtF}^\bullet)$ von 1296 Hz durchschnittlich 31% höher. Eine Parallele zeigen die für dieses Komplexsystem berechneten Kraftkonstanten, von denen $f_d(\text{PtF})$ im Mittel um 18% größer als $f_d(\text{PtF}^\bullet)$ ist [3]. Beide Größen sind damit zur Quantifizierung der *trans*-Wechselwirkung an unsymmetrischen $\text{F}^\bullet - \text{Pt} - \text{Cl}'$ -Gruppierungen geeignet.

Als wichtiges Ergebnis sei herausgestellt, daß alle Glieder des Systems $[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ einschließlich der für $n = 2, 3, 4$ existierenden geometrischen Isomerenpaare durch ^{195}Pt -NMR-Messungen nebeneinander und eindeutig nachgewiesen werden können, weil sich die Signale nicht überlagern, in den meisten Fällen durch ihre Multiplizitäten unterscheiden oder wie bei **2a** und **2b** sich aufgrund verschiedener Kopplungskonstanten zweifelsfrei zuordnen lassen.

Im hochaufgelösten ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ erkennt man die für das natürliche Verhältnis $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 75,5 : 24,5$ entsprechende der statistischen Häufigkeitsverteilung entstandenen Isotopomeren (Abb. 2). Wie schon vor längerer Zeit gemessen [6], beträgt die mittlere chemische Verschiebung $-0,18$ ppm für den Austausch jedes ^{35}Cl gegen ^{37}Cl . Zum Vergleich sind die Spektren der fast isotoopenreinen Spezies $[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_6]^{2-}$ und $[\text{Pt}^{37}\text{Cl}_6]^{2-}$ mit abgebildet, deren Signale um $1,17$ ppm gegeneinander verschoben sind. Gut erkennbar ist die durch die Cl-Isotope bedingte Verschiebung auch bei **3b**, wo *mer*- $[\text{PtF}_3^{35}\text{Cl}_3]^{2-}$ und *mer*- $[\text{PtF}_3^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}]^{2-}$ mit einem Abstand von $0,21$ ppm zu beobachten sind. Besonders klar zeigt sich der Isotopeneinfluß an **5**, wo die Signale von $[\text{PtF}_5^{35}\text{Cl}]^{2-}$ und $[\text{PtF}_5^{37}\text{Cl}]^{2-}$ im erwarteten Intensitätsverhältnis mit einer Verschiebung von $0,32$ ppm gemessen werden (Abb. 1, oben).

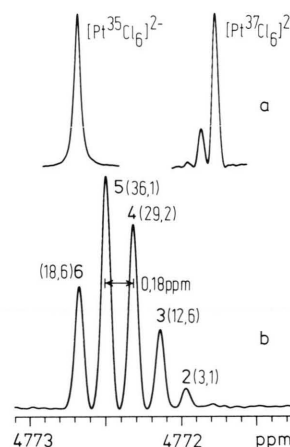


Abb. 2. ^{195}Pt -NMR-Spektren von $(\text{TBA})_2[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_6]^{2-}$ (99,6% ^{35}Cl) und $(\text{TBA})_2[\text{Pt}^{37}\text{Cl}_6]^{2-}$ (95,7% ^{37}Cl) (a) und des Isotopengemisches $(\text{TBA})_2[\text{Pt}^{35}\text{Cl}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 2-6$ (natürliches Verhältnis $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 75,5 : 24,5$) mit Häufigkeitsverteilung [%] (b) in CD_2Cl_2 bei 297 K.

^{19}F -NMR-Spektren

Die in der Grundform eines Pseudotripletts (1:4:1) erscheinenden ^{19}F -NMR-Spektren der Fluoro-Chloro-Platinate(IV) sind typische Satellitenspektren. Sie bestehen aus dem zentralen starken Singulett von solchen F-Kernen, die an im natürlichen Verhältnis zu 66,2% vorhandene nicht NMR-aktive Pt-Atome gebunden sind, flankiert von einem Dublett, das durch Kopplung mit dem im natürlichen Isotopengemisch zu 33,8% enthaltenen und einzig NMR-aktiven ^{195}Pt (Kernspin $I = 1/2$) zustande kommt. Da in den Spezies **1**, **2a**, **2b**, **3a**, **4b** und **6** alle F-Kerne chemisch und magnetisch äquivalent sind, ergeben sie jeweils nur eine Signal-

gruppe, während für **3b**, **4a** und **5** mit zwei nicht-äquivalenten Arten von F-Kernen zwei Signalgruppen auftreten (Abb. 3). Die Resonanzen symmetrischer F–Pt–F-Achsen werden stets bei höherem Feld im Bereich $\delta(^{19}\text{F})$ – 357 bis –382 ppm beobachtet. Um mindestens 70 ppm zu tieferem Feld verschoben erscheinen die Signale von unsymmetrischen F•–Pt–Cl'-Achsen mit $\delta(^{19}\text{F}^\bullet)$ zwischen –266 und –287 ppm. Die gemessenen Werte der chemischen Verschiebungen $\delta(^{19}\text{F})$ und $\delta(^{19}\text{F}^\bullet)$ sind in Tab. I aufgelistet. Der größere *trans*-Einfluß des Cl bewirkt demnach am gegenüberliegenden F•-Kern eine Verringerung der Elektronendichte, die sich zum Zentralion hin verlagert. Das zeigt die verbesserte Abschirmung der ^{195}Pt -Signale der *cis*/*fac*-gegenüber den *trans*/*mer*-Isomeren, die sich in der Verschiebung um ca. 354 ppm zu höherem Feld bemerkbar macht (Tab. I).

Aus dem Abstand der ^{195}Pt -Satelliten der ^{19}F -NMR-Signale ergeben sich die in Tab. I aufgenommenen Kopplungskonstanten $^1J(\text{FPt})$ und $^1J(\text{F}^\bullet\text{Pt})$. Sie stimmen mit den aus den ^{195}Pt -Spektren ermittelten Werten gut überein. Die geringen Abweichungen sind auf verschiedene Meßtemperaturen (^{19}F -Messung bei 297 K, ^{195}Pt -Messung bei 283 K) zurückzuführen.

Bei den Spezies **3b**, **4a** und **5** mit chemisch nicht-äquivalenten F-Liganden beobachtet man bei höherer Auflösung Aufspaltungen durch FF•-Kopplungen (Abb. 3). In **5** koppelt $^{19}\text{F}^\bullet$ mit den vier äquivalenten ^{19}F der beiden symmetrischen Komplexachsen, wodurch sowohl das zentrale Singulett als auch die flankierenden Dublettlinien in Quintetts aufspalten. Durch Kopplung der vier F-Atome der Komplexebene mit dem nicht-äquivalenten F• resultieren Dubletts. Aus den Linienabständen dieser Multipletts ergeben sich die innerhalb der Meßgenauigkeit gleichen Kopplungskonstanten $^2J(\text{FF}^\bullet)$ und $^2J(\text{F}^\bullet\text{F})$, (Abb. 3 und Tab. I). Ihr durchschnittlicher Wert ist mit 40 Hz wesentlich kleiner als die F•Pt- und FPt-Kopplung.

Bei sehr großer Spreizung des ^{19}F -NMR-Spektrums von **5** gelingt es, die aus der F• Pt-Kopplung stammenden Quintettlinien in je zwei nur um 0,007 ppm zueinander verschobene Signale aufzulösen. Aus dem Verhältnis der Intensitäten folgt eindeutig, daß das stärkere bei höherem Feld $[\text{PtF}_5^{35}\text{Cl}]^{2-}$, das schwächere bei tieferem Feld $[\text{PtF}_5^{37}\text{Cl}]^{2-}$ zuzuordnen ist. Die Cl-Isotopenverschiebung ist mit +0,007 ppm eine Größenordnung kleiner und hat das entgegengesetzte Vorzeichen wie im ^{195}Pt -Spektrum mit –0,32 ppm. Der Isotopeneffekt wirkt sich an der Pt–F•-Bindung gegenseitig aus. Die bei der $^{37}\text{Cl}'$ –Pt–F•-Achse im Ver-

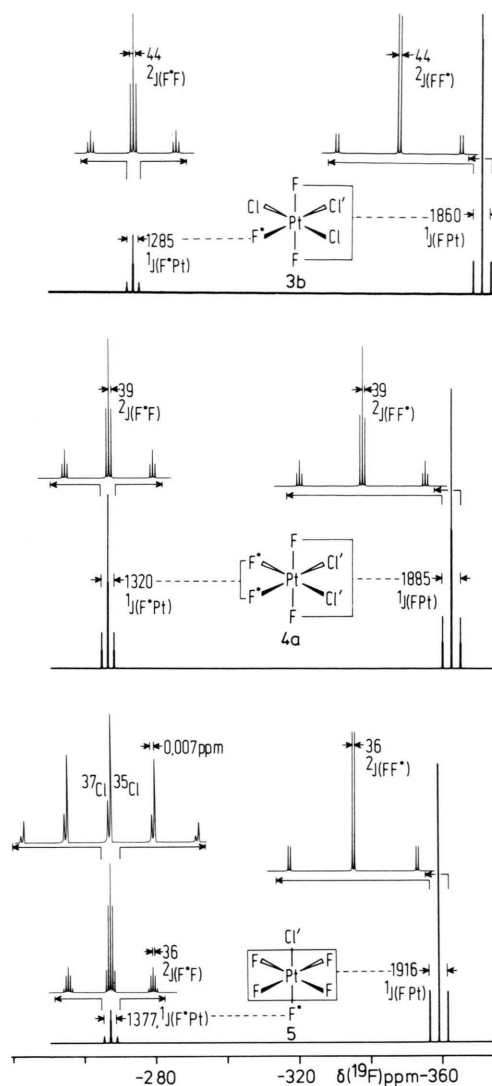


Abb. 3. ^{19}F -NMR-Spektren von *mer*-(PPN) $_2$ [PtF $_3$ Cl $_3$] (**3b**), *cis*-(PPN) $_2$ [PtF $_4$ Cl $_2$] (**4a**) und (PPN) $_2$ [PtF $_5$ Cl] (**5**) mit hochaufgelösten Multipletts durch PtF- und FF-Kopplungen.

gleich zur $^{35}\text{Cl}'$ –Pt–F•-Anordnung am Pt-Kern bewirkte höhere Elektronendichte führt durch die damit verbundene bessere Abschirmung im ^{195}Pt -NMR-Spektrum zu dem beschriebenen Hochfeldshift und korrespondiert mit der durch verminderte Elektronendichte verringerten Abschirmung des F•-Atoms und der beobachteten Verschiebung zu tieferem Feld im ^{19}F -NMR-Spektrum. Diese wechselseitige Beeinflussung der Ladungsverteilung zwischen Pt und F• ist unter dem Einfluß des *trans*-Einflusses durch Cl' deutlich stärker ausgeprägt.

- [1] W. Preetz, P. Erhöfer, Z. Naturforsch. **44b**, 412 (1989).
- [2] P. Erhöfer, W. Preetz, Z. Naturforsch. **44b**, 619 (1989).
- [3] P. Erhöfer, W. Preetz, Z. Naturforsch. **44b**, 1214 (1989).
- [4] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York (1987).
- [5] P. S. Pregosin, M. Kretschmer, W. Preetz, G. Rimkus, Z. Naturforsch. **37b**, 1422 (1982).
- [6] I. M. Ismail, S. J. S. Kerrison, P. J. Sadler, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1980**, 1175.