

Über RhSCl_5 - ein hexamerer, molekularer Rhodium(III)-Komplex mit SCl_2 -Liganden

Frank Herzog und Gerhard Thiele*

Freiburg, Institut für Anorganische Chemie und Materialforschungszentrum FMF der Albert-Ludwigs-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 2002.

Professor Welf Bronger zum 70. Geburtstag gewidmet

About RhSCl_5 – a Hexameric, Molecular Rhodium(III) Complex with SCl_2 Ligands

Abstract. Needle-shaped red crystals of RhSCl_5 were obtained by reaction of Rh metall or RhI_3 with SCl_2 in a closed silica ampoule. In the monoclinic crystal structure the Rh atoms are octahedrally coordinated by 5 Cl atoms and a SCl_2 ligand. In each case six $\text{RhCl}_5(\text{SCl}_2)$ groups are connected with each other by two common edges of Cl atoms to form hexameric molecules $[\text{RhCl}_5(\text{SCl}_2)]_6$. In the pseudo-hexagonal unit cell (monoclinic, space group $C2/c$, $a =$

$26.215(5)$ Å, $b = 6.7750(10)$ Å, $c = 26.868(5)$ Å, $\beta = 119.06(3)^\circ$, $Z = 4$) the molecules are stacked in columns and form a hexagonal rod package.

Keywords: Rhodium; Rhodium(III)-chlorid; Dichlorsulfan; Crystal structure

Während Umsetzungen von Platinmetallen mit Chalkogenen ($E = \text{S, Se, Te}$) und Halogenen ($X = \text{Cl, Br, I}$) bei höheren Temperaturen ($T > 400^\circ\text{C}$) meist nur zu uneinheitlichen Produkten aus binären Phasen führen, können die Elemente unter hydrothermalen [1, 2] oder solvothermalen Bedingungen [3–13] auch bei tieferen Temperaturen ($T < 200^\circ\text{C}$) zur Reaktion gebracht werden, wobei die zunächst gebildeten Chalkogenhalogenide EX_n als Reaktionsvermittler und auch als relativ unpolare Lösungsmittel fungieren. Inzwischen wurden von allen Platinmetallen entsprechende solvothermale Umsetzungen beschrieben, die zu ternären Phasen mit sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen führten, etwa in Abhängigkeit vom gewählten Verhältnis Halogen : Chalkogen. Ansätze mit Nichtmetallen im Bereich von Zusammensetzungen der Chalkogenhalogenide EX_2 bis EX_4 führten zu Komplexen, bei denen neben Halogenatomen auch Chalkogenhalogenide (EX_2 bzw. EX_4) als Liganden in der Koordinationssphäre der Platinmetalle gebunden sind [3–8, 12]. Auch vom Rhodium ist bereits eine entsprechende ternäre Verbindung RhSe_2Cl_7 beschrieben, die als ein zweikerniger Komplex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_6(\text{SeCl}_2)_4]$ mit SeCl_2 -Liganden identifiziert wurde [8]. Mit hohem Überschuß an Halogenen werden bevorzugt salzartige Halogenometallate mit den Gegenkationen EX_3^+ gebildet, z. B. vom Typ $(\text{SCl}_3)_2[\text{MCl}_6]$ für $M = \text{Os, Ir}$ [9, 13], mit hohem Überschuß an Chalkogenen dagegen Komplexe mit Chalkogenen oder Polychalkogeniden als Liganden [6, 10]. Alle Verbindungen, die E–X-Bindungen enthalten, sind reaktiv, hygroskopisch und thermisch labil, im Gegensatz zu „echten“ Chalkogenhalogeniden von Platinmetallen, die aus Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen [1, 2] oder bei hohen Temperaturen durch

Abscheidung aus der Gasphase zu erhalten sind, wie RhTeCl [14]. Beim Rhodiummetall scheiterten zunächst unsere Versuche zur direkten Umsetzung mit Schwefel und Chlor unter solvothermalen Bedingungen, weil bei Gegenwart von Halogenen das Metall passiviert wird. Wir setzten deshalb als reaktive Vorstufe RhI_3 -Proben ein, die als schwarze Präzipitate durch Fällungen aus wässrigen Lösungen erhältlich sind [15]. Sie reagieren bereits oberhalb 70°C lebhaft mit SCl_2 unter Bildung von I_2Cl_6 und von luft- und hydrolyseempfindlichen roten Nadeln einer neuen, ternären Verbindung, für die durch thermischen Abbau die Zusammensetzung RhSCl_5 ermittelt wurde. Später fanden wir, dass sich auch Rh-Metall unter solvothermalen Bedingungen bei 180°C mit SCl_2 umsetzen läßt, wenn vorher überschüssiges Chlor durch Destillation entfernt und das Metall in aktiver Form frisch durch H_2 -Reduktion hergestellt wird. Über die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zur Klärung des Aufbaus der neuen ternären Rhodiumverbindung wird im folgenden berichtet.

Experimentelle Angaben

Synthese Für die Synthese wurden jeweils ca. 50 mg Rh-Mohr frisch in feinverteilter und reaktiver Form durch Reduktion von RhCl_3 -Hydrat (Fa. Degussa) mit H_2 bei 500°C hergestellt und unter N_2 -Schutzgas mit ca. 4 mL frisch destilliertem SCl_2 in eine ausgeheizte Quarzglasampulle (Volumen ca. 8 mL) gegeben. Nach Einfrieren mit fl. N_2 wurde die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen und in einen Stahlautoklaven überführt. Dieser wurde zunächst langsam (ca. 3° pro Minute) bis auf 180°C erhitzt und dann etwa 7 Tage bei dieser Temperatur gehalten. Er wurde dann langsam (ca. 3° pro Minute) bis auf Raumtemperatur abgekühlt und die Ampulle dann zum Abschluß der Kristallisation noch 2 Tage bei ca. 0°C im Kühlschrank gelagert. Die Ampulle enthielt eine rötlich gefärbte Lösung mit einem Bodenkörper, der mit einer Glasfritte abgetrennt und im Vakuum von Schwefelchloriden befreit wurde. Er bestand hauptsächlich aus RhCl_3 und aus unumgesetzten Rh-Metall, daneben waren aber stets auch geringe Mengen (ca. 5–10

* Prof. Dr. G. Thiele
Institut für Anorganische Chemie und Materialforschungszentrum
FMF der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.
Albertstr. 21,
D-79104 Freiburg
Fax-Nr. 0049-761-2036012
e-mail: gerhard.thiele@ac.uni-freiburg.de

Tabelle 1 Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter U_{eq} (10^{-6} pm²); Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U_{eq}
Rh1	0.32904(2)	0.31422(8)	0.14652(2)	0.02088(1)
Rh2	0.19033(2)	0.12573(8)	0.08457(2)	0.02257(1)
Rh3	0.38922(2)	0.45070(8)	0.06110(2)	0.02287(1)
Cl1	0.30345(7)	0.5243(3)	0.06640(7)	0.0271(3)
Cl2	0.35681(7)	0.6371(3)	-0.02211(7)	0.0310(4)
Cl3	0.24071(7)	0.3916(3)	0.14300(7)	0.0271(3)
Cl4	0.41255(6)	0.2441(3)	0.13901(7)	0.0263(3)
Cl5	0.27873(7)	0.0520(3)	0.08343(7)	0.0276(3)
Cl6	0.37413(7)	0.5778(3)	0.20587(7)	0.0332(4)
Cl7	0.15987(7)	0.3171(3)	0.00168(6)	0.0273(3)
Cl8	0.47366(7)	0.3746(3)	0.05852(8)	0.0366(4)
Cl9	0.22301(8)	-0.0869(3)	0.16075(8)	0.0368(4)
S1	0.35343(8)	0.0972(3)	0.21928(7)	0.0292(4)
Cl1A	0.33030(10)	0.2151(4)	0.27351(8)	0.0461(5)
Cl1B	0.44091(9)	0.1144(4)	0.26693(9)	0.0543(6)
S2	0.10645(8)	0.1893(3)	0.08686(8)	0.0333(4)
Cl2A	0.08793(10)	0.4764(4)	0.06850(11)	0.0541(6)
Cl2B	0.12576(11)	0.1937(4)	0.16853(9)	0.0582(7)
S3	0.43016(7)	0.7137(3)	0.11866(7)	0.0299(4)
Cl3A	0.46426(9)	0.8836(3)	0.08148(8)	0.0398(4)
Cl3B	0.50326(8)	0.6237(3)	0.18715(8)	0.0432(5)

mg) an dünnen roten Nadeln zu erkennen, die unter Schutzgas mit dem Mikroskop abgetrennt werden konnten.

Als reaktive Vorstufe und Rh-Quelle zur Synthese sind auch die schwarzen Fällungen von RhI_3 verwendbar, die bei Umsetzungen von wässrigen Rhodium(III)-Lösungen mit KI-Lösung entstehen [15]. Nach sonst gleichem Verfahren wurden jeweils 60 mg RhI_3 bei ca. 140 °C mit SCl_2 umgesetzt; das entstehende $(\text{ICl}_3)_2$ wurde zusammen mit den Schwefelchloriden im Vakuum entfernt. Zur Synthese wenig geeignet sind wasserhaltige Rh-Präparate, z. B. das handelsübliche „ $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “, weil die durch Reaktion von SCl_2 mit Wasser entstehenden Schwefelsäuren nicht abgetrennt werden können. Die wasserfreien Halogenide RhCl_3 und RhBr_3 reagieren unter diesen Bedingungen nicht mit SCl_2 .

Röntgenstrukturanalyse Ein nadelförmiger Kristall wurde unter Schutzgas in einer Glaskapillare fixiert und zunächst mit Filmmethoden qualitativ charakterisiert. Die genaueren Gitterabmessungen der monoklinen Zelle wurden am Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung von 25 Hochwinkelreflexen ermittelt und die Reflexintensitäten in einer halben Reflexionskugel gemessen. Mit den Daten eines Psi-Scans wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt und nach den üblichen Korrekturen ein Satz unabhängiger Daten erzeugt. Unter Verwendung der Programme SHELXS/SHELXL-97/2 [16] wurde das Strukturmodell mit direkten Methoden entwickelt und die Ortskoordinaten sowie die anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Lageparameter sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Kristallographische Daten und Angaben zur Bestimmung

Verbindung: Summenformel RhSCl_5 ; Systematischer Name Dichlorsulfan-trichloro-rhodium(III); Bauformel des Moleküls $[(\text{SCl}_2)\text{RhCl}_3]_6$, Rel. Molmasse $M = 1873.32$

Kristalldaten: Kristallsystem monoklin; Raumgruppe $C2/c$; Gitterkonstanten: $a = 26.215(5)$ Å; $b = 6.7750(10)$ Å; $c = 26.868(5)$ Å; $\beta = 119.06(3)^\circ$, $V = 4171.2(13)$ Å³; $Z = 24$ Formeleinheiten, 4 Moleküle; berechnete Dichte $d = 2.983$ g cm⁻³.

Angaben zur Strukturanalyse: rote Nadel; Abmessungen 0.015 mm x 0.175 mm x 0.0375 mm; Temperatur 293(2) K; Diffraktometer

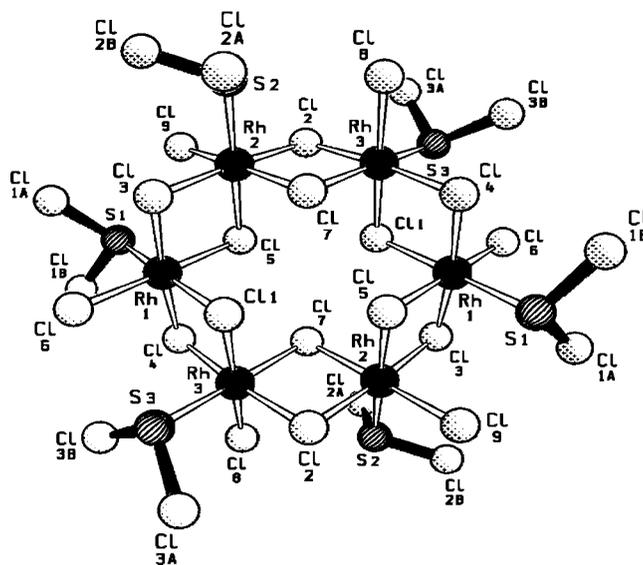


Abb. 1 Aufbau eines Moleküls $[\text{RhCl}_3(\text{SCl}_2)]_6$ in der Kristallstruktur von RhSCl_5 .

Nonius CAD4; Strahlung $\text{MoK}\alpha$; Graphitmonochromator; Meßbereich $-33 < h < 19$; $0 < k < 8$ $-14 < l < 34$; $3.03 < \theta < 26.99$; Scanverfahren $\omega - 2\theta$; Massenschwächungskoeffizient $\mu = 4.552$ mm⁻¹; F (000) 3504; Transmissionsfaktoren $0.675 \geq t \geq 0.342$; Absorptionskorrektur semiempirisch mit Ψ - Scan-Daten; 8751 Reflexe gemessen, 4551 unabhängige Daten, davon 3007 mit $I > 2\sigma(I)$.

Verfeinerung: Programmsystem SHELXS-97/2; SHELXL-97-2 [16]; 190 Parameter; Restelektronendichten -1.191 e/Å³/1.594 e/Å³; $R1 = 0.0383$ für 3007 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; $R1 = 0.0866$, $wR2(F^2) = 0.1221$ (für alle Reflexe).

Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren und weitere Angaben zur Verfeinerung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD- 412592 angefordert werden.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse der roten Nadeln ergab, dass die Zusammensetzung einem Komplex Dichlorsulfan-trichloro-rhodium(III) $\text{RhCl}_3 \cdot \text{SCl}_2$ entspricht, von dem aber jeweils sechs Monomere über Chlorbrücken zu einem hexameren Molekül verbunden sind. Die Anordnung der Atome ist der Abbildung 1 zu entnehmen, wichtige Abstände und Winkel sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. In den zentrosymmetrischen Molekülen sind die drei kristallographisch unterschiedlichen Rh-Atome jeweils von 5 Cl-Atomen und dem S-Atom eines SCl_2 -Liganden umgeben, die ein leicht verzerrtes Oktaeder bilden. Sechs $\text{RhCl}_3(\text{SCl}_2)$ -Baugruppen sind über zwei gemeinsame Kanten von Cl-Atomen zu einem Molekül verbunden. Durch die unterschiedlichen Bindungsfunktionen variieren die Rh-Cl-Abstände im Bereich von 0.1 Å. Die kürzesten Abstände um 2.30 Å werden jeweils bei den terminalen Cl-Liganden gefunden, die längsten um 2.39 Å bei den verbrückenden Cl-Atomen, die sich transständig zu SCl_2 -Liganden befinden. In der Kristallstruktur von RhCl_3 , in der alle Cl-Atome μ_2 -Brückenfunktionen übernehmen, wurden sechs kurze Abstände im Bereich 2.29–2.31

Tabelle 2 Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° innerhalb einer molekularen Baugruppe [RhCl₃(SCl₂)₆]. Standardabweichungen in Klammern.

Rh1 – S1	2.276(2)	Rh2 – S2	2.271(2)	Rh3 – S3	2.260(2)
Rh1 – Cl6	2.302(2)	Rh2 – Cl9	2.301(2)	Rh3 – Cl8	2.306(2)
Rh1 – Cl3	2.331(2)	Rh2 – Cl3	2.332(2)	Rh3 – Cl4	2.339(2)
Rh1 – Cl4	2.343(2)	Rh2 – Cl2	2.345(2)	Rh3 – Cl2	2.339(2)
Rh1 – Cl5	2.366(2)	Rh2 – Cl7	2.356(2)	Rh3 – Cl1	2.374(2)
Rh1 – Cl1	2.389(2)	Rh2 – Cl5	2.385(2)	Rh3 – Cl7	2.384(2)
S1 – Cl1A	1.997(3)	S2 – Cl2A	1.998(3)	S3 – Cl3A	1.997(3)
S1 – Cl1B	2.015(3)	S2 – Cl2B	2.007(3)	S3 – Cl3B	2.001(3)
S1 – Rh1 – Cl6	94.05(7)	S2 – Rh2 – Cl9	92.39(7)	S3 – Rh3 – Cl8	93.05(7)
S1 – Rh1 – Cl3	92.25(7)	S2 – Rh2 – Cl3	94.27(7)	S3 – Rh3 – Cl4	91.63(7)
Cl6 – Rh1 – Cl3	91.10(7)	Cl9 – Rh2 – Cl3	92.31(7)	Cl8 – Rh3 – Cl4	93.18(7)
S1 – Rh1 – Cl4	93.36(7)	S2 – Rh2 – Cl2	89.01(7)	S3 – Rh3 – Cl2	93.43(7)
Cl6 – Rh1 – Cl4	91.73(7)	Cl9 – Rh2 – Cl2	90.02(7)	Cl8 – Rh3 – Cl2	90.02(7)
Cl3 – Rh1 – Cl4	173.52(6)	Cl3 – Rh2 – Cl2	175.90(6)	Cl4 – Rh3 – Cl2	173.86(6)
S1 – Rh1 – Cl5	87.50(7)	S2 – Rh2 – Cl7	91.90(7)	S3 – Rh3 – Cl1	186.68(7)
Cl6 – Rh1 – Cl5	177.37(6)	Cl9 – Rh2 – Cl7	173.78(7)	Cl8 Rh3 – Cl1	178.30(7)
Cl3 – Rh1 – Cl5	86.72(6)	Cl3 – Rh2 – Cl7	91.86(7)	Cl4 – Rh3 – Cl1	85.15(6)
Cl4 – Rh1 – Cl5	90.29(6)	Cl2 – Rh2 – Cl7	85.56(6)	Cl2 – Rh3 – Cl1	91.66(7)
S1 – Rh1 – Cl1	176.24(7)	S2 – Rh2 – Cl5	178.64(7)	S3 – Rh3 – Cl7	176.35(6)
Cl6 – Rh1 – Cl1	89.26(7)	Cl9 – Rh2 – Cl5	86.33(7)	Cl8 – Rh3 – Cl7	90.28(7)
Cl3 – Rh1 – Cl1	89.47(6)	Cl3 – Rh2 – Cl5	86.24(6)	Cl4 – Rh3 – Cl7	89.68(6)
Cl4 – Rh1 – Cl1	84.74(6)	Cl2 – Rh2 – Cl5	90.54(6)	Cl2 – Rh3 – Cl7	85.06(6)
Cl5 – Rh1 – Cl1	89.26(6)	Cl7 – Rh2 – Cl5	89.34(7)	Cl1 – Rh3 – Cl7	90.04(6)
Rh3 – Cl4 – Rh1	96.13(6)	Rh2 – Cl7 – Rh3	93.94(7)	Rh3 – Cl2 – Rh2	95.42(7)
Rh1 – Cl5 – Rh2	92.32(6)	Rh3 – Cl1 – Rh1	93.98(6)	Rh1 – Cl3 – Rh2	94.60(6)
Cl1A – S1 – Cl1B	99.69(13)	Cl2A – S2 – Cl2B	99.06(14)	Cl3A – S3 – Cl3B	100.03(11)
Cl1A – S1 – Rh1	108.07(11)	Cl2B – S2 – Rh2	107.48(11)	Cl3A – S3 – Rh3	106.93(10)
Cl1B – S1 – Rh1	105.46(11)	Cl2A – S2 – Rh2	107.40(10)	Cl3B – S3 – Rh3	108.26(11)

Å gefunden [17]. Bei den SCl₂-Liganden bilden die beiden Cl-Atome und die zentralen Rh-Atome jeweils eine pyramidale Anordnung. Das entspricht der Vorstellung, dass die SCl₂-Liganden ähnlich wie Thioether als Lewis-Basen über eines der freien Elektronenpaare der S-Atome koordinieren. Die S–Cl- Abstände und die Cl–S–Cl-Winkel werden durch die Koordination wenig beeinflusst, denn sie stimmen mit 1.99–2.01 Å bzw. 99.1–100,0° nahezu mit den bei SCl₂ im Gaszustand [18] gefundenen Werten (2.01 Å bzw. 102,7°) überein. Die 6 Rh-Atome der Moleküle liegen in einer Ebene (Abweichung < 0.02 Å) und die Atome der sechs kantenverknüpften RhSCl₅-Oktaeder bilden eine Anordnung mit nahezu perfekter Symmetrie C_{3i}. Im Kristall wird nur Zentrosymmetrie gefunden, weil die SCl₂-Liganden unterschiedlich um die Rh-S-Bindungen verdreht sind (s. Abb. 1), womit eine platzgünstigere Packung der Moleküle ermöglicht wird. Jeweils vier Hexamere [RhSCl₅]₆ sind in der monoklinen Elementarzelle mit nahezu hexagonaler Metrik enthalten, in zwei parallel zur b-Achse verlaufenden Stapeln angeordnet. Die Molekülebenen sind gegenüber der (010)-Ebene um ±21° verkippt. Die Stapel sind in der Struktur perfekt nach dem Motiv einer hexagonalen Stabpackung geordnet, erkennbar an der nahezu hexagonalen Metrik der C-zentrierten monoklinen Elementarzelle.

Diskussion

Die gefundene hexamere Molekülstruktur von RhCl₃ · SCl₂ ist interessant für die Erklärung des Löslichkeitsverhaltens von Halogenokomplexen der Übergangsmetalle, insbesondere von Solvaten des Typs MCl₃ · L. Hierzu gehören die als Ausgangsverbindungen in der Rh-Chemie genutzten Präparate „RhCl₃ · xH₂O“, die in Abhängigkeit vom Wassergehalt unterschiedlich reaktiv sind [15]. Für Solvate MCl₃ · L sind bei oktaedrischer Koordination der Metall-

atome polymere Strukturen zu erwarten, die in unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslich sind. Diese Polymere können aber langsam durch Kochen der Reaktionsmischungen in Oligomere überführt und in lösliche Form gebracht werden.

Durch L = Cl ergibt sich eine weitere Beziehung zu Tetrahalogeniden. Hier wurde für die β-Form von MoCl₄ das Vorliegen hexamerer Moleküle nachgewiesen, die in Stapeln einer Schichtstruktur hexagonal gepackt sind [19].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung dieser Arbeiten sehr zu Dank verpflichtet.

- [1] G. Thiele, M. Köhler-Degner, K. Wittmann, G. Zoubek, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 852.
- [2] K. Brendel, K. Neining, G. Thiele, *Z. Kristallogr.* **1998**, *213*, 235.
- [3] Z. A. Fokina, N. I. Timoshenko, S. V. Volkov, *Koord. Khim.* **1979**, *5*, 443.
- [4] S. V. Volkov, Z. A. Fokina, N. I. Timoshenko, *Rev. Chem. Min.* **1983**, *20*, 776.
- [5] M. Paulus, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 1363.
- [6] M. Paulus, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598/599*, 253.
- [7] V. B. Rybakov, L. A. Aslanov, S. V. Volkov, A. V. Grafov, V. I. Pekhno, Z. A. Fokina, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1991**, *36*, 680.
- [8] V. B. Rybakov, L. A. Aslanov, S. V. Volkov, A. V. Grafov, V. I. Pekhno, Z. A. Fokina, *Zh. Strukt. Khim.* **1992**, *33*, 146.
- [9] S. V. Volkov, V. I. Pekhno, V. F. Lapko, E. A. Zhigotskii, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1993**, *38*, 61.

- [10] K. Neining, H. W. Rotter, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1814.
- [11] K. Neining, H. W. Rotter, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 710.
- [12] C. Wagner, F. Herzog, J. Knaudt, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 279.
- [13] G. Thiele, M. Wolf, in Vorbereitung.
- [14] J. Köhler, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 583.
- [15] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, 3. Auflage, F. Enke, Stuttgart 1981, S. 1738.
- [16] G.M. Sheldrick, SHELXS97-2, SHELXL97-2, *Programs for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, Göttingen 1997.
- [17] H. Bärnighausen, K. K. Handa, *J. Less-Common. Metals* **1964**, 6, 226.
- [18] R. W. Davis, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **1977**, 65, 455.
- [19] U. Müller, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 697. *Angew. Chem. Int. Engl.* **1981**, 20, 692.