

Abb. 1. Struktur des Anions $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$, in dessen Zentrum sich ein μ_6 -Hydridoligand befindet. Der Cluster hat annähernd C_{2v} -Symmetrie; zehn CO-Liganden sind terminal, vier als asymmetrische Brücke und einer als symmetrische Brücke gebunden. Die H—Co- und Co—Co-Abstände betragen im Mittel 1.82(1) bzw. 2.58(1) Å.

Wie Abbildung 1 zeigt, ist das H-Atom in $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ nicht an den CO-Liganden lokalisiert, sondern in der Mitte des Co_6 -Oktaeders [H—Co: 1.80(2), 1.80(2), 1.81(2), 1.81(2), 1.85(2), 1.87(2) Å], wodurch der Cluster [Co—Co: 2.50(2)–2.67(2) Å, Mittelwert 2.579(15) Å] anschwillt: in $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ beträgt der Mittelwert der Co—Co-Abstände nur 2.509(8) Å^[17]. Für das eingeschlossene H-Atom resultiert ein scheinbarer Radius von $1.82 - (2.58/2) = 0.53$ Å. Ein Strukturvergleich mit $[\text{HNi}_2(\text{CO})_{21}]^{3-}$ und $[\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_{21}]^{2-}$ zeigt, daß auch dort die Ni—Ni-Abstände für oktaedrische Hohlräume um 0.02–0.07 Å größer sind, wenn diese H-Atome enthalten^[2b].

Das Kation $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ liegt im Salz des Cobaltclusters in gewinkelter Form^[8] [P—N—P: 142.9(4)°] vor.

Die eingangs erwähnte ¹H-NMR-Verschiebung für $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ von $\delta = 23.2$ ^[3b] läßt sich als mäßig breites Singulett bei -100°C beobachten, wenn die Probe bei tiefer Temperatur in Aceton oder Dichlormethan gelöst wurde. Bei -70°C erscheint noch ein breites Signal, das bei -50°C verschwunden ist. Kühlt man erneut auf -100°C , so taucht das ursprüngliche Signal wieder auf. Der Befund^[9], daß das Signal ausbleibt, wenn die Probe in $[\text{D}_6]$ -Aceton gelöst wurde, legt nahe, daß das H-Atom den Cluster verlassen hat und mit dem Solvens Austauschreaktionen eingegangen ist. Auch die einfache Protonierung von $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ und die umgekehrte Reaktion von $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ in Wasser, Methanol oder sogar Tetrahydrofuran^[9] machen deutlich, daß das H-Atom leicht in seinen „Metallkäfig“ hinein- und wieder herauskommt. Diese Grenzsituation des „Zwischengitter“-Hydridliganden zwischen Festkörper einerseits und Lösung andererseits stimmt mit der Vorhersage überein, daß mit der Zahl der Hohlräume im Cluster die Stabilität solcher Hydride abnimmt^[3b]. $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$, bei dem sich nach Röntgen-Strukturdaten^[10] das H-Atom ebenfalls im Inneren des Clusters befinden sollte, zeigt ein ¹H-NMR-Signal mit ähnlicher Tieffeldverschiebung ($\delta = 16.4$), während die Signale größerer Komplexe im erwarteten Hochfeldbereich erscheinen: z. B. $[\text{HNi}_2(\text{CO})_{21}]^{3-}$ ($\delta = -24.0$), $[\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_{21}]^{2-}$ ($\delta = -18.0$)^[2b] sowie $[\text{H}_2\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}]^{3-}$ ($\delta = -26.7$), $[\text{H}_3\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ ($\delta = -29.3$)^[2c].

Weitere spektroskopische und kristallographische Untersuchungen sollten es ermöglichen, die NMR-Verschiebungen

von in Metallclustern eingebetteten Atomen zuverlässig mit Strukturinformationen zu korrelieren.

Eingegangen am 30. Oktober 1978 [Z. 125]

- [1] a) W. M. Mueller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz: Metal Hydrides. Academic Press, New York 1968; b) F. Reidinger, J. J. Reilly, R. W. Stoenner in G. D. Mahan, W. J. Roth: Superionic Conductors. Plenum Press, New York 1976, S. 427.
- [2] a) A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 311 (1967); b) R. W. Brouch, L. F. Dahl, G. Longoni, P. Chini, A. J. Schultz, J. M. Williams, Adv. Chem. Ser. 167, 93 (1978); c) V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, G. Ciani, S. Martinengo, W. M. Anker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 859; S. Martinengo, B. T. Heaton, R. J. Goodfellow, P. Chini, ibid. 1977, 39.
- [3] a) P. Chini, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967, 29; b) P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, A. Ceriotti, Adv. Chem. Ser. 167, 1 (1978).
- [4] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, Chem. Rev. 72, 231 (1972).
- [5] H. A. Hodali, D. F. Shriver, C. A. Ammlung, J. Am. Chem. Soc. 100, 5239 (1978).
- [6] $R(F) = \Sigma |F_0 - |F_c|| / \Sigma F_0$; $R(wF) = \{ \Sigma w |F_0 - |F_c||^2 / \Sigma w F_0^2 \}^{1/2}$; $R(F^2) = \Sigma |F_0^2 - |F_c|^2| / \Sigma F_0^2$; $R(wF^2) = \{ \Sigma w |F_0^2 - |F_c|^2|^2 / \Sigma w F_0^4 \}^{1/2}$. Gewichtung (w) umgekehrt proportional zur geschätzten Reflexvarianz.
- [7] V. Albano, P. Chini, V. Scatturin, J. Organomet. Chem. 15, 423 (1968). Die Unterschiede der Co—Co-Bindungsängen in $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ und $[\text{HCo}(\text{CO})_{15}]^{2-}$ dürften jedoch zum Teil auf die verschiedene Anordnung der Carbonylgruppen zurückzuführen sein.
- [8] Vgl. Literaturzitate in R. D. Wilson, R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 96, 7601 (1974).
- [9] D. W. Hart, R. G. Teller, C. Y. Wei, R. Bau, G. Longoni, S. Campanella, P. Chini, T. F. Koetzle, noch unveröffentlicht.
- [10] C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, P. Machin, M. McPartlin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 945.

Ringöffnung von 5-(Brommethyl)-2-isoxazolen zu β,γ -Enoximen – ein neues Prinzip zur γ -Substitution von Allylbromiden durch α -funktionalisierte Alkylgruppen^[**]

Von Volker Jäger, Hartmut Grund und Wilfried Schwab^[*]

2-Isoxazoline sind funktionalisierte Kohlenstoffgerüste, die aus Alken und Nitriloxid aufgebaut werden können. Synthetisch nutzbar wird diese Reaktion, wenn geeignete Methoden zur Ringspaltung zur Verfügung stehen^[1]. Wir berichten hier über die reduktiv-eliminierende Ringöffnung von 5-(Brommethyl)- (3) und 5-(Iodmethyl)-2-isoxazolen^[2], den Schlüsselschritt einer Sequenz zur kontrollierten γ -Substitution von Allylbromiden (1)^[3] durch α -funktionalisierte Alkylgruppen zu Produkten vom Typ (4)–(6).

5-(Brommethyl)-2-isoxazoline (3) sind aus (1) und Chloroximen als Quelle für Nitriloxide (2)^[4] in guten Ausbeuten zugänglich (siehe Tabelle 1). Beim Behandeln von (3) [bei (3e) und (3f) nach Überführung in das Iodid] mit Zink oder Zink/Kupfer tritt Brom-Oximether-Spaltung zu β,γ -Enoximen (4) mit der durch (3) vorgegebenen Konfiguration ein. Naheliegende Folgereaktionen sind die Desoximierung zu (5)^[5] und die Oxim-Reduktion zu (6), die eine Acylierungs- bzw. α -Aminoalkylierungs-Sequenz komplettieren.

Die β,γ -Enone (5a) und (5b) wurden ohne nennenswerte Isomerisierung in $\geq 70\%$ Ausbeute erhalten (siehe Tabelle 1); die Reaktion (4d) \rightarrow (5d) gelang bisher nicht, ebenso ließ

[*] Dr. V. Jäger ^[*], Dr. H. Grund, Dipl.-Chem. W. Schwab
Institut für Organische Chemie der Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen 1

[**] Korrespondenzautor.

[**] Synthesen mit Isoxazolen, 7. Mitteilung; teilweise vorgetragen in Brüssel (21. Jan. 1977) und Marburg (4. Juli 1977); Teil der Dissertation von H. G. (1978) sowie W. S. (geplant). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 6. Mitteilung: [1a].

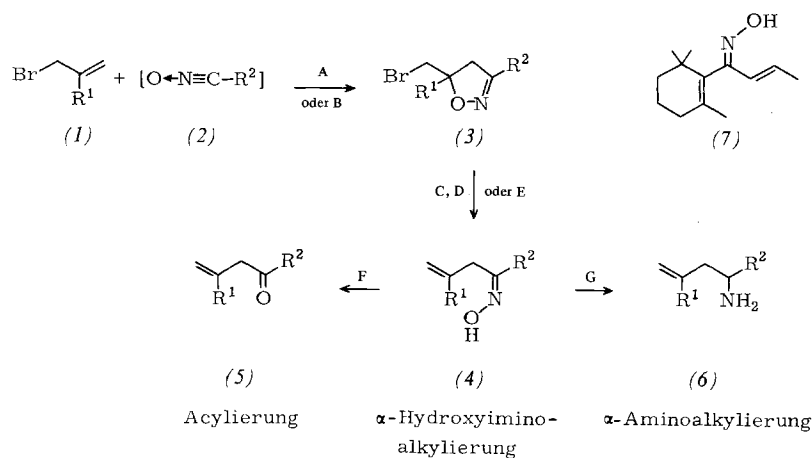



Tabelle 1. 5-(Bromomethyl)isoxazoline (3); β,γ -Enoxime (4), β,γ -Enone (5) und Homoallylamine (6) [a].

R ¹	R ²	(3)		(4)		(5)		(6)		
		Ausb. [%] Verf.	Fp [°C] Kp [°C/Torr] [b]	Ausb. [%] Verf.	Fp [°C] Kp [°C/Torr] [b]	Ausb. bez. auf (3) [%] Verf.	Kp [°C/Torr] [b]	Ausb. bez. auf (3) [%] Verf.	Kp [°C/Torr] [b]	
(a)	H	C ₆ H ₅	88 A	60 [c]	80 C	45	71 F [d]	70–75/0.01	59 G	65–70/0.5
(b)	CH ₃	C ₆ H ₅	83 A	48–49	65 C	41–43	78 F [d]	80/0.01	64 G	60/0.1–0.2
(c)	H	CH ₃	61 A	45–48/0.05	61 D [e]	35/0.25				
(d)	H		65 B	55–56	79 C	47	—			
(e)	H	COOC ₂ H ₅	77 A	52	91 E	90/0.2			82 (roh, ¹ H-NMR) G	
(f)	CH ₃	COOC ₂ H ₅	59 A [g]	31–36	60 E [g]	37–39			[f]	[f]

[a] Verfahren A: (2) aus Chloroxim/Triethylamin in Ether bei $\approx 0^\circ\text{C}$ [4]; B: (2d) aus β -Cyclocitraloxim/N-Bromsuccinimid/NaOCH₃/Dimethylformamid (DMF), 0 – 25°C [9]; C: Zn/80proz. Ethanol, Rückfluß, 1–4.5 h; D: Zn/Cu, DMF/H₂O (3:1), 16 h bei ≈ 25 bzw. 40°C [(6e)]; E: NaI, Aceton, 6 h Rückfluß [(3e)], 110°C [(3f)], dann Zn/Cu, Tetrahydrofuran (THF)/H₂O (4:1), 7 h bei Raumtemp.; F: TiCl₃/NH₄OAc-Puffer [5a], H₂O/DMF/Pentan (7:1:4), 15 h bei $\approx 25^\circ\text{C}$; G: Al/Hg, THF/H₂O (9:1) [7b], 0 – $\approx 25^\circ\text{C}$. Die Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende Spektren. (3b)–(3f), (4a)–(4d), (6b), (7) sind unseres Wissens neu. [b] Kugelrohrdestillation, Badtemperatur. [c] Hauptfraktion mit Fp = 54 – 56°C . [d] (5a): α,β -Isomer $\leq 5\%$, (5b): $\leq 3\%$ (¹H-, ¹³C-NMR). [e] (4c) ist nicht konfigurationsstabil: frisch bereitet nach Destillation (Z):(E) $\approx 7:1$ [(E)-(4c): $\delta(\text{CH}_2) = 3.03$; $\delta(\text{CH}_3) = 19.5$, $\delta(\text{CH}_2) = 33.6$; (Z)-(4c): $\delta(\text{CH}_2) = 3.24$; $\delta(\text{CH}_3) = 13.4$, $\delta(\text{CH}_2) = 40.3$ (in CDCl₃)]; nach 5 Monaten bei 4°C 1:2; nach Verfahren C wurde in $\approx 50\%$ Ausb. ein 43:57(Z)/(E)-Gemisch erhalten. [f] Reduktion und Überführung in freie Aminosäuren siehe [7a]; Ausb. bez. auf (4e) bzw. (4f) 67 bzw. 71% [9]. [g] Nicht optimiert.

sich das aus (4d) durch Isomerisierung mit Salzsäure in 1,4-Dioxan entstandene (E,E)- β -Damasconoxim (7), Fp = 123 – 124°C , Ausbeute 70%, nicht in ein Enon überführen^[6].

Phenyl- oder Alkoxy-carbonyl-aktivierte^[7a] Enoxime (4) werden von Aluminiumamalgam glatt zu den Homoallylaminen (6) reduziert (siehe Tabelle 1). Diese Synthese der γ,δ -ungesättigten α -Hydroxyiminoester (4e) und (4f), deren Reduktion bereits beschrieben wurde^[7a], eröffnet einen neuen Zugang zu γ,δ -ungesättigten Aminosäuren; derartige Verbindungen wirken oft als Aminosäureantagonisten und hemmen das Wachstum von Mikroorganismen^[8].

Arbeitsvorschrift

(5a) aus (3a): 2.40 g (10 mmol) (3a) und 3.27 g (50 mmol) Zinkstaub werden in 50 ml 80proz. Ethanol 4 h unter Rückfluß erhitzt, dann eingengt, mit Wasser versetzt und zweimal ausgeethert. Nach Filtrieren (kurze, Na₂SO₄-gefüllte Säule) und Einengen am Rotationsverdampfer wird der Rückstand in 40 ml Pentan gelöst und mit 25 ml TiCl₃-Lösung (15proz. in 4proz. Salzsäure)/12 g NH₄OAc/70 ml Wasser/10 ml DMF 15 h unter Argon gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit Pentan versetzt, noch zweimal damit extrahiert, mit Wasser, gesättigter NaHCO₃-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Fraktionierung (Rotationsverdampfer, dann am Kugelrohr; siehe Tabelle 1) ergibt 1.03 g (71%) (5a) als schwach gelbe Flüssigkeit.

(6b) aus (4b): Zu 360 mg (2.05 mmol) (4b) in 20 ml THF/2 ml H₂O werden 540 mg (20 mmol) amalgamierte Aluminiumfolie in kleinen Stücken (0.5–1 cm²) gegeben. Die starke Gasentwicklung wird durch Eiskühlung gemäßig; dann läßt man über Nacht unter Rühren wieder auf 25°C erwärmen. Nach der Reaktion (≈ 27 h, DC-Kontrolle) wird mit 20 ml THF/Na₂SO₄ versetzt, nach 90 min filtriert, der Rückstand mit THF/Ether sorgfältig gewaschen und noch 24 h mit Ether unter Rückfluß extrahiert. Die getrockneten (Na₂SO₄) Lösungen werden eingedampft und liefern 344 mg Rohprodukt. Destillation von 244 mg ergibt 231 mg (98%) an reinem (6b) als farblose Flüssigkeit vom Kp $\approx 60^\circ\text{C}$ (Badtemp.)/0.1–0.2 Torr; ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.73$ (CH₃), 1.87 (NH₂), 2.3 („d“, $J \approx 7$ Hz; CH₂), 4.03 („t“, $J \approx 7$ Hz, CHN), 4.8 (=CH₂), 7.3 (C₆H₅).

Eingegangen am 6. November 1978 [Z 128]

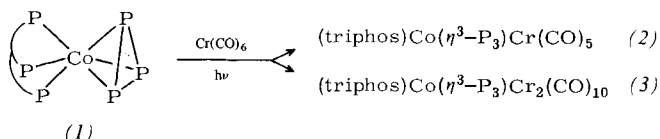
- [1] a) V. Jäger, V. Buß, W. Schwab, Justus Liebigs Ann. Chem., im Druck; b) Ringspaltungen zu α,β -Enoximen, α,β -Enonen und γ -Aminoalkoholen (diastereoselektiv) siehe vorhergehende Arbeiten dieser Reihe; c) vgl. V. Jäger, H. Grund, Angew. Chem. 88, 27 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 50 (1976); H. Grund, V. Jäger, Justus Liebigs Ann. Chem., im Druck; V. Jäger, W. Schwab, Tetrahedron Lett. 1978, 3129.
- [2] Vgl. Olefin-Synthese nach Boord: Übersicht M. Schlosser in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl., Bd. V/1b. Thieme, Stuttgart 1972, S. 213 ff.
- [3] Mit Organokupfer-Verbindungen siehe z. B. K. Maruyama, Y. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 99, 8068 (1977); zit. Lit.

- [4] M. Christl, R. Huisgen, Chem. Ber. 106, 3345 (1973); R. Huisgen, J. Org. Chem. 41, 403 (1976), zit. Lit.
- [5] a) G. H. Timms, E. Wildsmith, Tetrahedron Lett. 1971, 195; b) Desoximierungsmethoden: E. J. Corey, J. E. Richman, J. Am. Chem. Soc. 92, 5276 (1970); B. Unterhalt in: Methodicum Chemicum. Bd. 6. Thieme, Stuttgart 1974, S. 442f.
- [6] Aus β -Damascon und Verwandten konnten keine Carbonylderivate erhalten werden; G. Ohloff, K. H. Schulte-Elte, persönliche Mitteilung; wir danken auch für Substanzproben und Diskussionen.
- [7] a) D. J. Drinkwater, P. W. G. Smith, J. Chem. Soc. C 1971, 1305; b) E. J. Corey, R. J. McCaully, H. S. Sachdev, J. Am. Chem. Soc. 92, 2476 (1970); E. J. Corey, H. S. Sachdev, J. Z. Gougoutas, W. Saenger, ibid. 92, 2488 (1970).
- [8] Übersicht: W. Trowitzsch, H. Sahn, Z. Naturforsch. C 32, 78 (1978).
- [9] a) C. Grundmann, R. Richter, J. Org. Chem. 33, 476 (1968); b) C. Grundmann, K. S. Datta, ibid. 34, 2016 (1969); (2d) ist bei $\approx 25^\circ\text{C}$ stabil, lagert sich aber bei $\geq 60^\circ\text{C}$ zum Isocyanat um: C. Grundmann, persönliche Mitteilung (20. Aug. 1974); siehe auch H. Grund, Diplomarbeit, Universität Gießen 1974; β -Cyclocitral verdanken wir Dr. W. Hoffmann, BASF AG, Ludwigshafen.

[(triphos)Co(δ -P₃)Cr₂(CO)₁₀]: Ein dreikerniger Heterometallkomplex mit *cyclo*-Triphosphor als μ_3 -Ligand

Von Stefano Midollini, Annabella Orlandini und Luigi Sacconi[*]

Im sandwichartigen *cyclo*-Triphosphor-Komplex (1)^[1] ist das zentrale Cobaltatom an sechs Phosphoratome gebunden, von denen drei zur η^3 -P₃-Einheit gehören und die übrigen drei zum dreizähligen Phosphan CH₃C(CH₂PPh₂)₃ (triphos). Wir haben jetzt gefunden, daß die Phosphoratome des P₃-Ringes in dieser Verbindung noch Donoreigenschaften besitzen und (1) deshalb als Lewis-Base mit Cr(CO)₆ im Molverhältnis 1:1 oder 1:2 zum zweikernigen (2) bzw. zum dreikernigen Komplex (3) reagieren kann.



Mehr als zwei Cr(CO)₅-Gruppen lassen sich auch bei Verwendung eines Überschusses an Hexacarbonylchrom nicht an den P₃-Ring von (1) addieren – wahrscheinlich verhindert die Sperrigkeit dieser Koordinationseinheiten die weitere Umsetzung zu einem stabilen Vierkernkomplex.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse von (3) zeigt (Abb. 1), bleibt der „Donorkomplex“ (1) bei der Bindung an die beiden Cr(CO)₅-Reste fast unverändert. Die Chromatome sind verzerrt-oktaedrisch von einem P-Atom und fünf CO-Liganden umgeben. Mit CrPCo- und CrPP-Winkeln zwischen 123,3 und 165,4° liegen die Cr—P-Bindungen außerhalb der Ebene des P₃-Rings; ihre Länge von 2,42 Å entspricht der Cr—P-Bindungslänge in Ph₃PCr(CO)₅^[2]. Somit kommen die Koordina-

tionseigenschaften der P-Atome des bereits η^3 -gebundenen *cyclo*-Triphosphors denen des P-Atoms in Triphenylphosphan nahe.

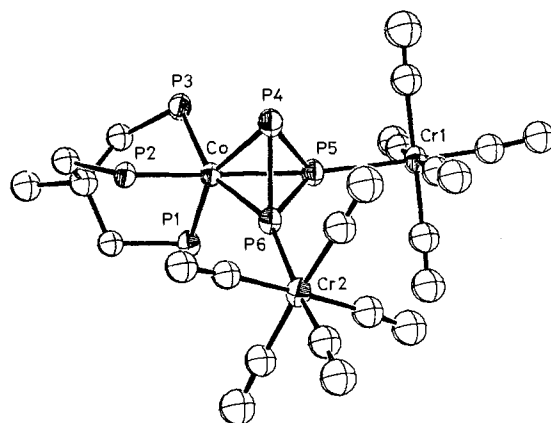


Abb. 1. Inneres Gerüst des Komplexes (3) [ORTEP-Zeichnung]. Automatisches Diffraktometer Philips PW 1100; Kristalldaten: $a = 36,48(2)$, $b = 13,45(1)$, $c = 26,59(1)$ Å, $\beta = 105,0(1)^\circ$; monoklin, Raumgruppe C2/c, $Z = 8$. Bestimmung der Struktur mit 3725 Strukturfaktoren [$I \geq 3\sigma(I)$] und Verfeinerung bis $R = 0,08$. Bindungslängen: P—P(Ring) = 2,14, Cr—P = 2,42 Å (Mittelwert); Bindungswinkel: Cr1—P5—P6 = 132,8, Cr1—P5—P4 = 123,3, Cr1—P5—Co = 165,4, Cr2—P6—P5 = 138,1, Cr2—P6—P4 = 129,6, Cr2—P6—Co = 157,1°.

Die IR-Spektren (CHCl₃-Lösung) der neuen Komplexe (2) und (3) sind im ν CO-Bereich sehr ähnlich; die Banden bei 2058 (w), 1990 (vw), 1945 (s) und 1917 (m) cm^{-1} [A_1^1 , B_1 , E , A_2^1 für (2)] sind für einen Komplex LCr(CO)₅ zu erwarten, in dem die lokale Symmetrie durch die niedrigere Symmetrie des Liganden L beeinträchtigt wird^[3].

Formal behält das Co-Atom in (3) drei Elektronen von den drei P-Atomen des μ_3 -gebundenen P₃-Rings, und jedes Cr-Atom übernimmt ein Elektronenpaar von einem P-Atom. So haben alle Metallatome des dreikernigen Komplexes 18 Valenzelektronen, was durch den Diamagnetismus der Verbindung bestätigt wird.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 300 mg (0,39 mmol) (1) in 40 ml Tetrahydrofuran wird unter N₂-Schutz zu 600 mg (2,7 mmol) festem Cr(CO)₆ in ein Quarzgefäß gegeben und das Gemisch unter Rückfluß erhitzt 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Man engt die rotbraune Lösung ein und entfernt unverbrauchtes Cr(CO)₆ durch Sublimation. Aus dem Rückstand lassen sich durch Lösen in THF, Zugabe von Dibutylether und Einengen 150 mg (3) isolieren. – Die analoge Umsetzung mit 87 mg (0,39 mmol) Cr(CO)₆ ergibt den zweikernigen Komplex (2).

Eingegangen am 31. Juli,
gekürzt am 6. September 1978 [Z 70]

[*] Prof. Dr. L. Sacconi, Dr. S. Midollini, Dr. A. Orlandini
Istituto di Chimica Generale e Inorganica
dell'Università, Laboratorio CNR
Via J. Nardi 39, I-50132 Firenze (Italien)

- [1] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, J. Am. Chem. Soc. 100, 2550 (1978).
- [2] H. J. Plastas, J. M. Stewart, S. O. Grim, Inorg. Chem. 12, 265 (1973).
- [3] G. R. Dobson, I. W. Stolz, R. K. Sheline, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 8, 1 (1966).