

Helmut Junge, Hans Musso und Uwe Ingomar Zahorszky

Organische Metallkomplexe, III<sup>1, 2)</sup>

## Synthesen und $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungskonstanten von isotop substituierten Acetylacetonaten

Aus der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg<sup>3)</sup>

(Eingegangen am 31. August 1967)

Es werden Acetylaceton und daraus Metallkomplexe (Li, Na, K, Be, Mg, Al, Cu, Pd) hergestellt, die in 1-, 1.5-, 2.4-, 3- und 1.3.5-Stellung mit  $^{13}\text{C}$ , im Sauerstoff mit  $^{18}\text{O}$  sowie in 3-Stellung und in den Methylgruppen mit  $^2\text{H}$  hochprozentig angereichert sind. Der Isotopengehalt läßt sich den Massenspektren entnehmen. — Die je nach Bindungszustand des wasserstofftragenden und markierten C-Atoms verschiedenen  $^{13}\text{C}\rightarrow\text{H}$ -Kopplungskonstanten über eine, zwei und drei Bindungen in den NMR-Spektren von Enol- und Ketoform des Acetylacetons und einigen Metallkomplexen werden mitgeteilt.

Um die IR-Spektren von  $\beta$ -Dicarbonyl-Metallchelaten eindeutig interpretieren zu können, benötigt man Molekeln, die möglichst in allen Atomen wechselweise durch schwere Isotope hochprozentig substituiert sind. Über die IR-spektroskopischen Ergebnisse solcher Versuche an Acetylacetonaten wurde bereits kurz berichtet<sup>1, 2)</sup>. In der vorliegenden Mitteilung sei zuerst die Herstellung dieser isotop substituierten Verbindungen und deren massenspektrometrische Analyse beschrieben; anschließend werden die NMR-Spektren diskutiert.

### Synthesen

[1- $^{13}\text{C}$ ]Acetylaceton erhält man aus [2.2'- $^{13}\text{C}_2$ ]Essigsäureanhydrid und Acetessigsäureäthylester in Gegenwart von Magnesiumoxid und Kupferacetat bei 160°<sup>4)</sup>. Setzt man analog Malonester um, so entsteht [1.5- $^{13}\text{C}_2$ ]Acetylaceton, wenn das Essigsäureanhydrid 2.2'- $^{13}\text{C}_2$ -markiert ist, und [3- $^{13}\text{C}$ ]Acetylaceton, wenn [2- $^{13}\text{C}$ ]Malonester mit unmarkiertem Acetanhydrid kombiniert wird.

[2.4- $^{13}\text{C}_2$ ]- und [1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ ]Acetylaceton lassen sich aus [1.1'- $^{13}\text{C}_2$ ]- bzw. [2.2'- $^{13}\text{C}_2$ ]-Essigsäureanhydrid durch Selbstkondensation mit Bortrifluorid<sup>5)</sup> zum Diacetessigsäureanhydrid-BF<sub>3</sub>-Komplex und dessen Hydrolyse gewinnen.

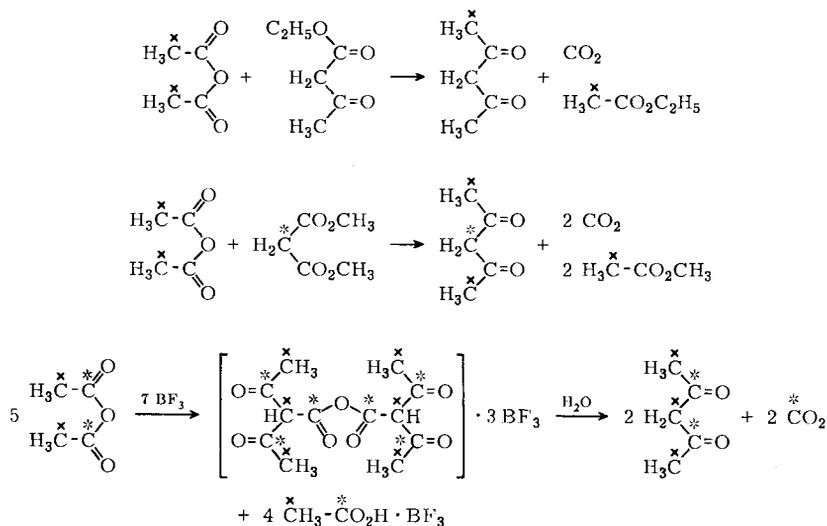
<sup>1)</sup> I. Mittel.: H. Musso und H. Junge, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 1403.

<sup>2)</sup> II. Mittel.: H. Junge und H. Musso, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 1409.

<sup>3)</sup> Derzeitige Anschrift: 355 Marburg/Lahn, Bahnhofstr. 7.

<sup>4)</sup> A. Brandström, Ark. Kemi **4**, 9 (1951).

<sup>5)</sup> H. Meerwein und D. Vossen, J. prakt. Chem. [2] **141**, 149 (1934); H. Musso und K. Figge, Liebigs Ann. Chem. **668**, 1 (1963).



Die Einführung des schweren Sauerstoffs und des Deuteriums in 3-Stellung erfolgt durch Austausch von Acetylaceton mit  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ . Die Synthese des nur in den Methylgruppen deuterierten  $[1.5\text{-}^2\text{H}_6]\text{Acetylacetons}$  erreicht man durch Kondensation von  $[^2\text{H}_3]\text{Essigsäure-äthylester}$  und  $[^2\text{H}_6]\text{Aceton}$  mit Natriumhydrid, wobei das Deuterium aus der mittleren  $\text{CD}_2$ -Gruppe durch die Aufarbeitung in Wasser wieder entfernt wird.

Die  $^{13}\text{C}$ -markierten Acetylacetone wurden zunächst als Kupferkomplex isoliert, daraus wieder freigesetzt und nach bekannten Methoden in die Komplexe der anderen Metalle übergeführt.

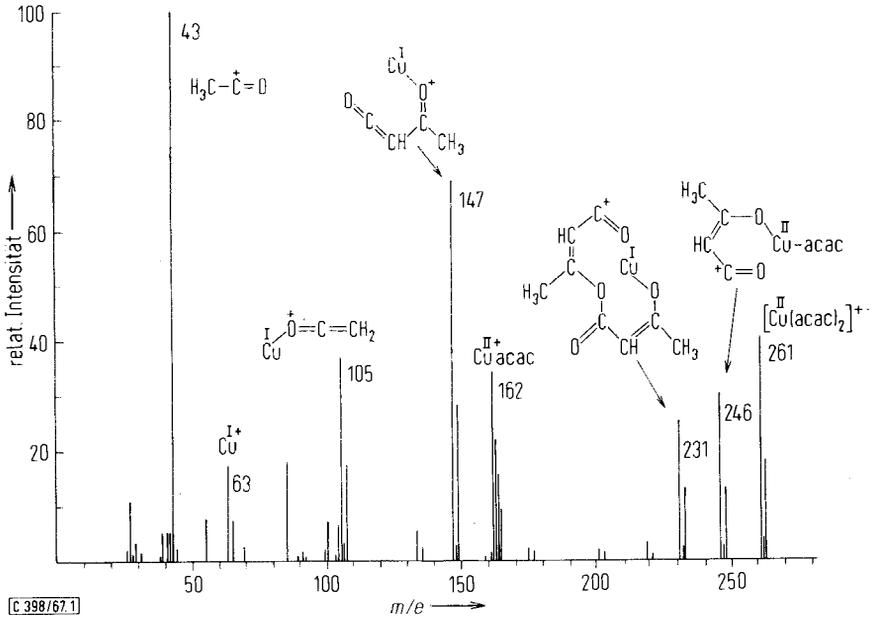
## Massenspektren

Obwohl in den Massenspektren des Kupfer(II)-acetylacetonates das Molekel-Ion einen intensiven Peak bei  $m/e$  261 verursacht<sup>6)</sup> (Abbild. 1), ist es zweckmäßig, den  $^{13}\text{C}$ -Gehalt in 1-, 2-, 4- und 5-Stellung sowie den  $^{18}\text{O}$ -Gehalt aus dem Intensitätsverhältnis der Acetyl-Ionen bei  $m/e$  43/44 bzw. 43/45 zu ermitteln, denn der  $\text{M}^+$ -Peak wird durch die z.T. große Zahl isotoper isomerer Molekeln kompliziert aufgespalten (Abbild. 2). Nur der Anreicherungsgrad in den 3- $^2\text{H}$ - und 3- $^{13}\text{C}$ -substituierten Komplexen muß aus der Intensität der Peaks bei den Massenzahlen  $m/e$  261, 262, 263, 264 und 265 errechnet werden.

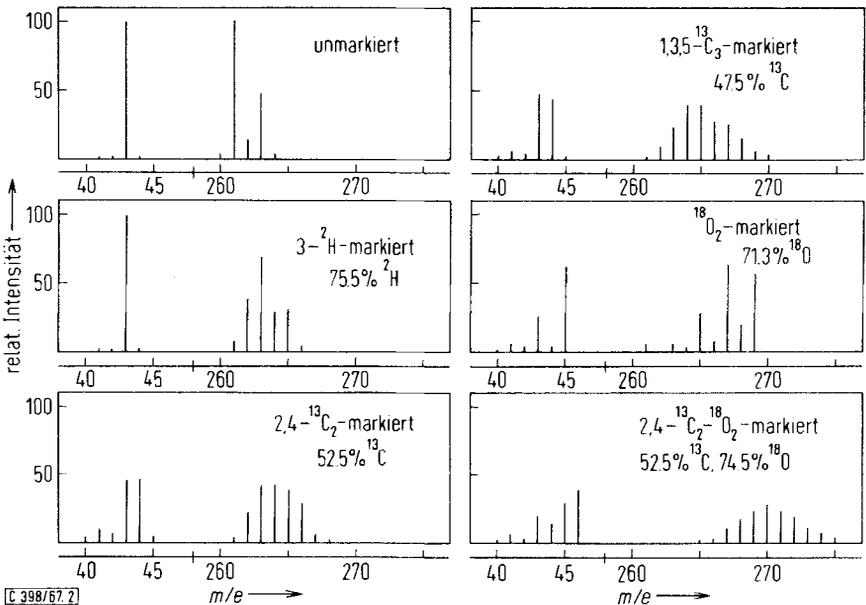
Die Identifizierung der übrigen häufigen Bruchstücke bei  $m/e$  246, 231, 162, 147, 105 und 63 entspricht der inzwischen in der Literatur angegebenen<sup>7)</sup> und wird durch die Spektren der isotopen Komplexe bestätigt.

<sup>6)</sup> Natürliches Kupfer enthält ca. 69%  $^{63}\text{Cu}$  und 31%  $^{65}\text{Cu}$ .

<sup>7)</sup> C. G. McDonald und J. S. Shannon, Austral. J. Chem. **19**, 1545 (1966); J. Maklin und G. Dudek, Inorg. Nuclear Chem. Letters [London] **2**, 403 (1966); S. Sasaki, T. Kurokawa A. Kasahara, Y. Itagaki und K. Nakanishi, Bull. chem. Soc. Japan **40**, 76 (1967).



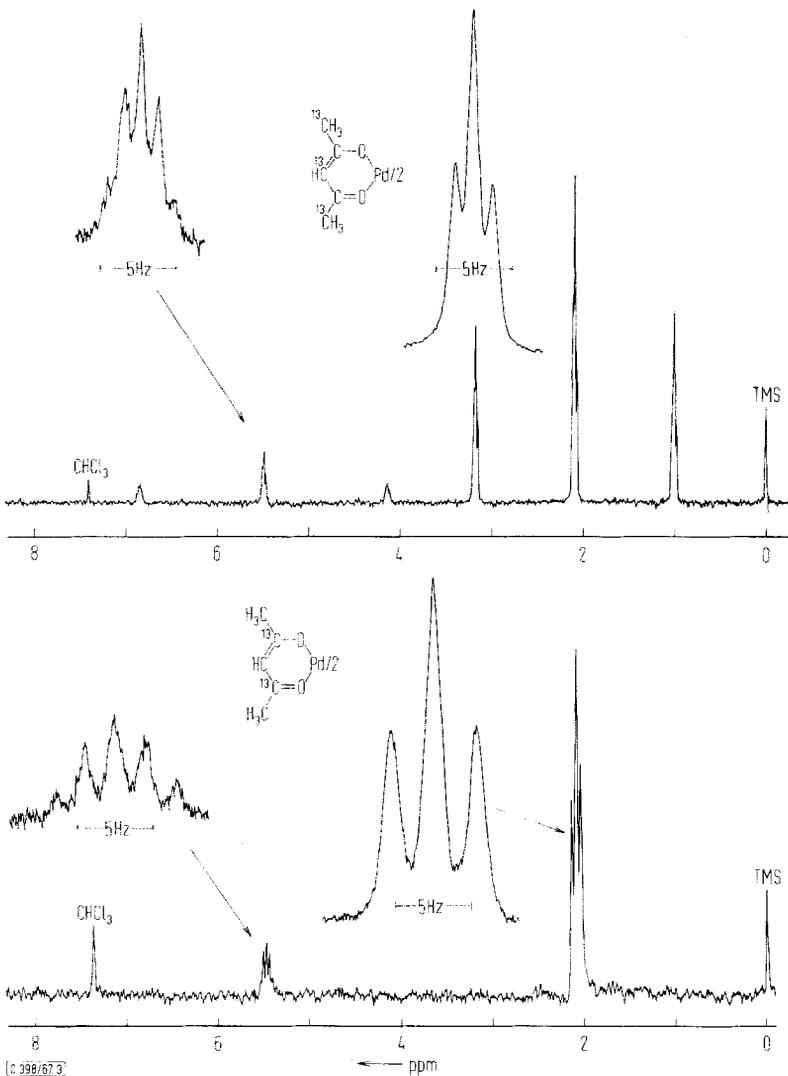
Abbild. 1. Massenspektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat



Abbild. 2. Ausschnitte aus den Massenspektren isotop markierter Kupfer(II)-acetylacetonate

**$^{13}\text{C}$ —H-Kopplungskonstanten**

Auf Grund des Kernspins  $1/2$  von Kohlenstoff-13 werden bei der Kernresonanzspektroskopie die Wasserstoffsignale in Dubletts aufgespalten; die in den Spektren (Abbild. 3) erkennbare 1:2:1-Triplettaufspaltung beruht auf der nur ca. 50proz.  $^{13}\text{C}$ -Anreicherung der markierten Substanzen.



Abbild. 3. NMR-Spektren von 1.3.5- $^{13}\text{C}_3$ - und 2.4- $^{13}\text{C}_2$ -markiertem Palladium-acetylacetonat in  $\text{CDCl}_3$ ; die Präparate sind Gemische aus unmarkierten, 39,2%  $^{13}\text{C}$ , 35,6%  $^{13}\text{C}_2$  und 10,7%  $^{13}\text{C}_3$  bzw. unmarkierten, 49,5%  $^{13}\text{C}$  und 30,7%  $^{13}\text{C}_2$ -markierten Molekeln



von Karabatsos<sup>9)</sup> einzusetzen. Somit ist es nicht entschieden, ob die größere Kopplungskonstante der Methylwasserstoffatome durch den  $sp^2$ -Zustand des  $^{13}C$ -Atoms oder den  $sp^3$ -Zustand der Methylgruppe verursacht wird.

Es ist auffallend, daß die Resonanzsignale der Methyl- und der Methylen-Gruppe der Keto-Form des Acetylacetons nur sehr geringe  $^{13}C-C-C-H$ -Kopplungen erkennen lassen, während das Signal der Methylgruppen der Enol-Form deutlich aufgespalten ist. Die  $^{13}C-C-C-H$ -Kopplungskonstanten der  $=CH-$  und  $-CH_3$ -Gruppen des Beryllium- und Aluminium-acetylacetonates konnten nur abgeschätzt werden, weil die Auflösung in diesen Spektren geringer war.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* danken wir für finanzielle Unterstützung. Das NMR-Spektrophotometer wurde mit Mitteln der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* erworben und von Herrn *H. Schneider* bedient, wofür wir ebenfalls herzlich danken.

## Beschreibung der Versuche

Für die Synthesen standen folgende angereicherte Verbindungen zur Verfügung:  $[1-^{13}C]$ - und  $[2-^{13}C]$ Natriumacetat mit 55.2% und 56.5%  $^{13}C$  sowie  $[2-^{13}C]$ Malonsäure mit 53.4%  $^{13}C$  von Merck, Sharp & Dohme, Montreal;  $[2H_4]$ Essigsäure mit 99%  $^2H$  von C. Roth, Karlsruhe;  $[2H_6]$ Aceton mit 99% und  $^2H_2O$  mit 99.7%  $^2H$  von Merck, Darmstadt;  $^2H_2^{18}O$  mit 99%  $^2H$  und 95%  $^{18}O$  sowie  $H_2^{18}O$  mit 98%  $^{18}O$  von Yeda, Rehovoth.

Die Proben wurden in das Massenspektrometer Atlas CH-4 über das Direkteinlaßsystem eingeführt. Das Gerät befand sich im ungeheizten Zustand.

$[^{13}C]$ Essigsäureanhydrid: 5.32 g  $[^{13}C]$ Natriumacetat (48 Stdn. bei 1 Torr und  $140^\circ$  getrocknet) wurden mit 14.7 g *p*-Toluolsulfonchlorid zunächst 30 Min. auf  $170^\circ$ , dann auf  $180-230^\circ$  erhitzt. Dabei destillierte das Acetanhydrid in eine mit Methanol/Kohlensäure gekühlte Vorlage. Ausb. 2.86 g (86%).

*Bis*-( $[1-^{13}C]$ acetylaceton)-kupfer(II): 81 mg (0.8 mMol)  $[2,2'-^{13}C_2]$ Essigsäureanhydrid wurden mit 104 mg (0.8 mMol) Acetessigsäure-äthylester, 1.5 mg Magnesiumoxid und 0.8 mg Kupfer(II)-acetat auf  $160-170^\circ$  erhitzt. Nach 5 Stdn. wurde bei 1 Torr und  $100^\circ$  bis zur Trockne abgedampft, das Destillat mit 1.0 ccm 0.2 *n* wäbr. Schwefelsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und nach Neutralisieren mit 0.5 *n*  $Na_2CO_3$  3.5 ccm Kupferacetat-Lösung (12.5 g Kupferacetat  $\cdot H_2O$  und 50 g Natriumacetat  $\cdot 3H_2O$  in 500 ccm Wasser) zugegeben. Der abgeschiedene Kupferkomplex wurde abfiltriert und die wäbr. Lösung dreimal mit je 2 ccm  $CHCl_3$  ausgeschüttelt. Die gewaschenen und über  $Na_2SO_4$  getrockneten Auszüge wurden zur Trockne gebracht, das Rohprodukt mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend bei 1 Torr und  $120^\circ$  sublimiert. Ausb. 34 mg (32.4%) Kupfer(II)-Komplex mit einem  $^{13}C$ -Gehalt von 47.5%. Der Komplex zersetzte sich oberhalb  $230^\circ$ .

*Bis*-( $[3-^{13}C]$ acetylaceton)-kupfer(II): 260 mg (2.5 mMol)  $[2-^{13}C]$ Malonsäure wurden in 2.0 ccm 90proz. Methanol bei Raumtemp. mit äther. Diazomethan-Lösung im Überschuß versetzt. Überschüss. Reagenz wurde im schwachen Vak. entfernt, der Ansatz zweimal mit je 5 ccm Wasser gewaschen und über  $Na_2SO_4$  getrocknet (12 Stdn.). Der Äther wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 5 ccm  $CHCl_3$  versetzt, die anschließend auf dem Wasserbad abgedampft wurden. Der erhaltene  $[2-^{13}C]$ Malonsäure-dimethylester (340 mg = 100%) wurde ohne weitere Reinigung mit 2.5 mg Magnesiumoxid, 1.0 mg Kupfer(II)-acetat und 510 mg (5.0 mMol) Essigsäureanhydrid im Ölbad auf  $160-170^\circ$  erhitzt. Nach 7 Stdn. wurde

bei 1 Torr und 150° bis zur Trockne destilliert, das Destillat mit 0.2 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 2.5 ccm Wasser versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde bei Raumtemp. mit 2*n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert und unter Rühren mit 10 ccm *Kupferacetat*-Lösung versetzt. Nach 2stdg. Rühren wurde zunächst mit 10 ccm, dann dreimal mit je 3 ccm CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Die gewaschenen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Auszüge wurden i. Vak. zur Trockne gebracht. Nach mehrmaligem Waschen mit *n*-Hexan sublimierte man bei 1 Torr und 120° und erhielt 172 mg (52.4%) zu 58% an <sup>13</sup>C angereicherten Komplex.

*Bis*-([1.5-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]acetylaceton)-*kupfer(II)*: Analog wurden 122 mg (1.2 mMol) [2.2'-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]Essigsäureanhydrid mit 84 mg Malonsäure-dimethylester (0.6 mMol) umgesetzt und 25 mg (31.6%) mit einem <sup>13</sup>C-Gehalt von 47.5% erhalten.

*Bis*-([2.4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]acetylaceton)-*kupfer(II)*: Das aus 5.31 g [1-<sup>13</sup>C]Natriumacetat mit 14.7 g *p*-Toluolsulfochlorid erhaltene *Acetanhydrid* wurde in 35 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff unter kräftigem Rühren bei 0° langsam mit *Bortrifluorid* gesättigt. Nach 48stdg. Stehenlassen bei -2° unter BF<sub>3</sub>-Atmosphäre wurde i. Vak. bei 0° das Lösungsmittel, anschließend bei 1 Torr und 65° der [1-<sup>13</sup>C]Essigsäure·BF<sub>3</sub>-Komplex abdestilliert. Der trockene, bräunliche Rückstand wurde mit trockenem Äther versetzt, abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen: 1408 mg (45.8%) ([1.1'-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]Diacetyl-1-<sup>13</sup>C]essigsäure)-anhydrid-*Bortrifluorid*-Addukt vom Schmp. 193–194° (im zugeschmolzenen Röhrchen, Lit.<sup>5)</sup>: 194–195°).

1378 mg *Bortrifluorid*-Addukt wurden mit 15 ccm *Wasser* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das entstehende <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> wurde im Stickstoffstrom in gesättigter *Barytlaug*e aufgefangen. Man erhielt 1.07 g (93.7%) Ba<sup>13</sup>CO<sub>3</sub>. Nach dem Abkühlen wurden zunächst 8 ccm 3*n* NaO<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>, darauf unter Rühren 40 ccm *Kupferacetat*-Lösung zugefügt. Nach 8stdg. Stehenlassen wurde mit 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die wäbr. Lösung dreimal mit je 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden mit 20 ccm *Wasser* gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15 Stdn.) und nach Abdampfen 702 mg (92.7% bzw. 42.5%) isoliert. Der aus Äthanol umkristallisierte oder bei 1 Torr und 120° sublimierte *Komplex* zersetzt sich oberhalb 230°; <sup>13</sup>C-Gehalt: 52.5%.

820 mg [1-<sup>13</sup>C]Natriumacetat wurden mit 190 mg Natriumacetat verdünnt und analog umgesetzt. Es wurden 103 mg (32.1%) mit einem <sup>13</sup>C-Gehalt von 43.9% erhalten.

*Bis*-([1.3.5-<sup>13</sup>C<sub>3</sub>]acetylaceton)-*kupfer(II)*: 5.06 g [2-<sup>13</sup>C]Natriumacetat ergaben analog 644 mg (40.9%) *Kupfer(II)*-komplex mit 47.5% <sup>13</sup>C.

[2.4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]Acetylaceton: 265.6 mg (1.0 mMol) *Bis*-([2.4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]acetylaceton)-*kupfer(II)* wurden mit 10.0 ccm 22proz. Schwefelsäure 2 Stdn. geschüttelt. Nach fünfmaligem Extrahieren mit je 2.0 ccm Äther trocknete man die vereinigten Auszüge mit Natriumsulfat (12 Stdn.) und destillierte den nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibenden öligen Rückstand bei 1 Torr und 50°: 168 mg (84.0%).

[1.3.5-<sup>13</sup>C<sub>3</sub>]Acetylaceton wurde analog mit 85.3% Ausb. erhalten.

*Bis*-([<sup>18</sup>O<sub>2</sub>]acetylaceton)-*kupfer(II)*: 20.0 mg (0.20 mMol) *Acetylaceton* wurden mit 66.5 mg (3.0 mMol) <sup>2</sup>H<sub>2</sub><sup>18</sup>O 2 Stdn. auf 70° erwärmt, dann wurden 2.0 ccm *Methanol* zugefügt und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Zugabe von 35.3 mg (0.11 mMol) *Tetramminkupfer(II)*-perchlorat wurde 2 Stdn. gerührt, i. Vak. zur Trockne gebracht, mehrmals mit wenig CHCl<sub>3</sub> extrahiert und der nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand bei 1 Torr und 120° sublimiert: 22.0 mg (82.4%) mit einem <sup>18</sup>O-Gehalt von 76.5%.

*Bis*-([2.4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-<sup>18</sup>O<sub>2</sub>]acetylaceton)-*kupfer(II)*: 101 mg (1.0 mMol) [2.4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]Acetylaceton wurden mit 308 mg (14 mMol) <sup>2</sup>H<sub>2</sub><sup>18</sup>O 3 Stdn. auf 70° erwärmt. Ausäthern, Trocknen und Destillation bei 1 Torr und 50° ergaben 81.2 mg (76.6%).

21.0 mg (0.20 mMol) dieses [ $2,4\text{-}^{13}\text{C}_2\text{-}^{18}\text{O}_2\text{-}3\text{-}^2\text{H}_2$ ]Acetylacetons wurden in 0.5 ccm Methanol über Nacht stehengelassen. Nach Zugabe von 35.6 mg (0.11 mMol) Tetramminkupfer(II)-perchlorat wurde 2 Stdn. lang gerührt, i. Vak. zur Trockne abgedampft und der Komplex wie oben isoliert. 20.6 mg (76.4%). Isotopengehalt: 52.5%  $^{13}\text{C}$ , 74.5%  $^{18}\text{O}$ .

Bis-([ $3\text{-}^2\text{H}_2$ ]acetylaceton)-kupfer(II): 100 mg (1.0 mMol) Acetylaceton wurden in 0.5 ccm  $\text{D}_2\text{O}$  über Nacht stehengelassen und das [ $3\text{-}^2\text{H}_2$ ]Acetylaceton wie oben ausgeäthert und destilliert: 89 mg (87.4%).

22 mg (0.20 mMol) davon wurden mit 2.0 ccm einer 0.1 m Lösung von Kupfer(II)-sulfat in  $\text{D}_2\text{O}$  und 82 mg (1.0 mMol) Natriumacetat versetzt. Der Niederschlag wurde am nächsten Tage abgesaugt, mit  $\text{D}_2\text{O}$  gewaschen und bei  $100^\circ$  getrocknet. Sublimation bei  $120^\circ$  und 1 Torr ergab 23.4 mg (89.0%);  $^2\text{H}$ -Anreicherung: 75.5%.

Bis-([ $1,1,1,5,5\text{-}^2\text{H}_6$ ]acetylaceton)-kupfer(II): Aus 128 mg [ $^2\text{H}_4$ ]Essigsäure wurden nach Nolin<sup>11)</sup> über Silber-[ $^2\text{H}_3$ ]acetat mit 304 mg Äthyljodid 123 mg (71.2%) [ $^2\text{H}_3$ ]Essigsäure-äthylester erhalten; Sdp.  $77^\circ$  (Lit.<sup>11)</sup>:  $77.1^\circ$ ).

Zu 2.8 mMol NaH (50proz. Suspension in Öl) und 123 mg (1.4 mMol) [ $^2\text{H}_3$ ]Essigsäure-äthylester wurden unter Stickstoff-Atmosphäre 90 mg (1.4 mMol) [ $^2\text{H}_6$ ]Aceton in 4.0 ccm Äther tropfenweise unter Rühren zugefügt. Es wurde 3 Stdn. gerührt, wobei der Äther beim ruhigen Sieden gehalten wurde. Anschließend verdünnte man mit 25.0 ccm Äther, säuerte mit 2n HCl an, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßr. Lösung noch zweimal mit je 3 ccm Äther. Nach Trocknen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 12 Stdn.) wurde der Äther bei  $0^\circ$  und 100 Torr abdestilliert, zum Rückstand 5.0 ccm Kupfer(II)-acetat-Lösung unter Rühren zugefügt und nach 2stdg. Rühren mit 5 ccm, anschließend noch dreimal mit je 2 ccm  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Abdampfen der Chloroformlösung wurden 92.5 mg (48.3%) erhalten, die man bei  $120^\circ$  und 1 Torr sublimierte.

Die Darstellung der  $^{13}\text{C}$ -markierten Acetylacetonate (Li, Na, K, Be, Mg, Al, Pd) erfolgte aus [ $^{13}\text{C}$ ]Acetylaceton nach bekannten Methoden<sup>12)</sup>. Die  $^{18}\text{O}$ -substituierten Komplexe (Li, Pd) wurden aus [ $^{18}\text{O}$ ]Acetylaceton und Lithiummethylat bzw. Palladiumchlorid/Natriummethylat in  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  hergestellt. Bis-([ $3\text{-}^2\text{H}\text{-}^{18}\text{O}_2$ ]acetylaceton)-beryllium erhielt man aus [ $3\text{-}^2\text{H}\text{-}^{18}\text{O}_2$ ]Acetylaceton und wasserfreiem Berylliumchlorid in  $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Die Synthese der am C-3 deuterierten Komplexe (Li, Be, Pd) erfolgte, indem man Acetylaceton in einem großen Überschuß von  $\text{D}_2\text{O}$  löste und den markierten Komplex durch Zugabe der entsprechenden Metallsalzlösungen in  $\text{D}_2\text{O}$  ausfällte.

<sup>11)</sup> B. Nolin, Canad. J. Chem. **31**, 1257 (1953).

<sup>12)</sup> Li, Na, K: R. West und R. Riley, J. inorg. nuclear Chem. **5**, 295 (1958); Be, Mg: A. Arch und R. C. Young, Inorg. Syntheses **2**, 17 (1945); Al: R. C. Young, ebenda **2**, 25 (1946); Pd: A. A. Grinberg und I. K. Simonova, Zhur. Priklad. Khim. **26**, 880 (1953), C. A. **1953**, 11060.