

Received July 3, 1984, accepted September 12, 1984

(CF₃)₂Cd·D UND (CF₃)₂Zn·D: NEUE REAGENZIEN FÜR DIFLUORCARBEN-REAKTIONEN [1]

HORST LANGE und DIETER NAUMANN*

Anorganische Chemie, Universität Dortmund, Postfach 500 500,
D-4600 Dortmund 50 (BRD)

SUMMARY

During the thermal decomposition of (CF₃)₂Cd and (CF₃)₂Zn complexes primarily difluorocarbene is eliminated. The formation of CF₂ is unambiguously proved by matrix i.r. spectroscopy. Both (CF₃)₂Cd·D and (CF₃)₂Zn·D are excellent CF₂ sources, which can easily be prepared and handled, and which undergo CF₂ reactions even at low temperature. CF₂ insertion was found during the reaction of (CF₃)₂Te with (CH₃)₂Cd via the intermediate formation of a CF₃Cd compound to form CH₃TeCF₂CH₃. (CF₃)₂Cd·glyme reacts with (CH₃)₃Si(OCOFC₃) to CF₃Cd(OCOFC₃)·glyme; during this reaction CF₂ is also eliminated.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der thermischen Zersetzung von (CF₃)₂Cd- und (CF₃)₂Zn-Komplexen erfolgt primär eine Difluorcarbenabspaltung. Die CF₂-Bildung wird eindeutig mit Hilfe der Matrix-IR-Spektroskopie bewiesen. (CF₃)₂Cd·D und (CF₃)₂Zn·D sind ausgezeichnete, leicht darstellbare und leicht handhabbare CF₂-Quellen, die schon bei tiefer Temperatur CF₂-Reaktionen ermöglichen. Eine CF₂-Insertionsreaktion wird bei der Umsetzung von (CF₃)₂Te mit (CH₃)₂Cd über die intermediäre Bildung einer CF₃Cd-Verbindung zu CH₃TeCF₂CH₃ gefunden. Bei der Reaktion von (CF₃)₂Cd·Glyme mit (CH₃)₃Si(OCOFC₃) zu CF₃Cd(OCOFC₃)·Glyme wird ebenfalls CF₂ eliminiert.

EINLEITUNG

Trifluormethyl-Verbindungen einiger elektropositiver Elemente neigen zum Zerfall unter Difluorcarben-Bildung. So entsteht CF_2 z.B. bei der Reaktion von CF_3I mit CH_3Li schon bei tiefer Temperatur über die postulierte Zwischenstufe CF_3Li [2]. Auch bei den Reaktionen von CF_3I mit Mg, bei der primär CF_3MgI gebildet wird, erfolgt leicht CF_2 -Abspaltung [3].

Da es sich bei den kürzlich erstmals isolierten Komplexen von $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}$ ebenfalls um CF_3 -Verbindungen elektropositiver Elemente handelt, ist zu vermuten, daß auch diese Komplexe bei der thermischen Behandlung unter Bildung des jeweiligen Metallfluorids und Difluorcarben zerfallen. Krause und Morrison [4] hatten bei ihren Untersuchungen einiger $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ -Komplexe nur bei den Reaktionen mit Acylhalogeniden eine CF_2 -Bildung beobachtet. Dagegen findet bei den Reaktionen mit SnI_4 , GeI_4 und PI_3 eine Trifluormethylierung statt. Daraus ist zunächst zu folgern, daß die $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ -Komplexe je nach Reaktionspartner entweder als Trifluormethylierungsmittel oder als Difluorcarbenquelle reagieren können. Liu [5] dagegen beschrieb bei seinen Untersuchungen des $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}\cdot 2\text{Pyridin}$ -Komplexes keine Hinweise auf eine Difluorcarbenbildung. Bei der thermischen Zersetzung des Festkörpers bei 100°C entsteht als flüchtiges Zersetzungsprodukt CF_3H . Eine Lösung des Komplexes ist bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil; bei 50°C erfolgt langsame, bei 80°C innerhalb 2 Stunden vollständige Zersetzung zu CF_3H .

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Darstellungen und Eigenschaften von Perfluororgano-Element-Verbindungen konnten wir inzwischen einfache Darstellungsverfahren für Bis(perfluororgano)cadmium- und -zink-Verbindungen entwickeln [6,7], durch die wir u.a. auch zahlreiche $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ - und $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}$ -Komplexe in quantitativer Ausbeute darstellen können. Um entscheiden zu können, ob bei der thermischen Behandlung der Reinsubstanzen $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}\cdot\text{D}$ primär der Komplexbildner abgespalten wird und die nichtkomplexierten Trifluormethylmetall-Verbindungen entstehen oder primär eine CF_3 -Gruppenabspaltung oder eine CF_2 -Abspaltung erfolgt, haben

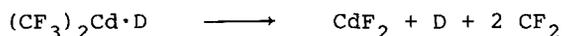
wir die thermische Zersetzung mittels DTA/TG untersucht und beschreiben erste Folgereaktionen, die eine Difluorcarbenbildung beweisen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die thermogravimetrischen Untersuchungen der $(CF_3)_2Cd \cdot D$ -Komplexe (D = Diglyme, Glyme, 2 Pyridin, 2 CH_3CN) und des $(CF_3)_2Zn \cdot Diglyme$ -Komplexes beweisen, daß primär schon bei recht niedriger Temperatur ein Difluorcarben abgespalten wird. In keinem Fall erfolgt primär eine Abspaltung des Komplexbildners, so daß die nichtkomplexierten Verbindungen durch thermische Behandlung der Komplexe nicht zugänglich sind. Während bei den Glyme-, Pyridin- und Acetonitril-Komplexen in der 1. Zersetzungsstufe neben einem Difluorcarben auch die Komplexbildner gleichzeitig abgespalten werden, lassen sich bei den Diglyme-Komplexen diese beiden Stufen getrennt beobachten; erst in einer 2. Zersetzungsstufe erfolgt die Abspaltung von Diglyme, so daß die thermische Zersetzung durch folgende Gleichungen zu formulieren ist (M = Zn, Cd):



Am Beispiel des $(CF_3)_2Cd \cdot Diglyme$ wurde versucht, die Zersetzung auf der 1. bzw. 2. Stufe zu unterbrechen und $CF_3CdF \cdot D$ bzw. CF_3CdF zu erhalten. Dies gelang nicht. Während beim kontinuierlichen Aufheizen der Probe die einzelnen Zersetzungs-schritte separiert werden können, zeigt sich bei isothermer Zersetzung bei $60^\circ C$ eine kontinuierliche, weitgehend konstante Gewichtsabnahme während mehrerer Stunden. Massekonstanz wird erst nach vollständiger Zersetzung zu CdF_2 erreicht:



Diese Ergebnisse beweisen schon, daß $(CF_3)_2Cd \cdot D$ und $(CF_3)_2Zn \cdot D$ gute thermische Difluorcarbenquellen schon bei niedriger Temperatur sind. Um die Difluorcarbenbildung eindeutig nachzuweisen, haben wir versucht, CF_2 als flüchtiges Zersetzungsprodukt in einer Ar-Matrix zu kondensieren und IR-spektroskopisch zu identifizieren. Da sich bei den thermischen Zersetzungen gezeigt hatte, daß nur die Diglyme-Kom-

plexe in 1. Stufe nur CF_2 und noch nicht den Komplexbildner abspalten, haben wir für diese Untersuchungen die Diglyme-Komplexe eingesetzt. Es wurden verschiedene Zerfallstemperaturen zwischen -20 und $+50^\circ\text{C}$ gewählt. Optimale Ergebnisse haben wir bei $30-40^\circ\text{C}$ und einem Kondensationsdruck von ca. 10^{-5} Torr erzielt. Das IR-Spektrum des bei 10 K in einer Ar-Matrix kondensierten CF_2 ist identisch mit dem Literaturspektrum von CF_2 [8]. Neben den schwachen Banden von C_2F_4 sind lediglich die drei erwarteten Schwingungen von CF_2 bei 1220 cm^{-1} s (ν_s), 1102 cm^{-1} s (ν_{as}) und 668 cm^{-1} vw (δCF_2) vorhanden. Die beiden intensitätsstarken Banden zeigen eine Feinaufspaltung, die auf einen Matrixeffekt zurückzuführen ist. Wird die Matrix getempert, verschwindet zunächst die Feinaufspaltung, und die Intensität der CF_2 -Banden wird geringer. Gleichzeitig nimmt die Intensität der C_2F_4 -Banden zu [9]. Durch ständige Kontrolle des $\nu(\text{CH})$ -Bereichs im Schwingungsspektrum ist gesichert, daß der Komplexbildner bei diesen Bedingungen nicht abgespalten wurde. Bei diesen Untersuchungen zeigen $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}\cdot\text{Diglyme}$ völlig analoges Verhalten. Damit ist der unmittelbare Beweis erbracht, daß beide Verbindungen schon bei geringer thermischer Behandlung ausgezeichnete Difluorcarbenquellen sind, und daß Difluorcarben ohne sonstige flüchtige Produkte in reiner Form entsteht. Gegenüber den bisher gebräuchlichen Difluorcarbenquellen [10] besitzen sie zwei wesentliche Vorteile:

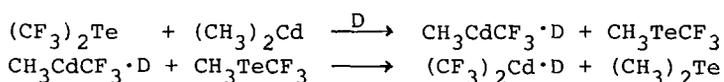
- Die Komplexe sind auf einfache Weise in quantitativer Ausbeute erhältliche, gut handhabbare Festkörper.
- Difluorcarbenreaktionen sind schon bei sehr milden Reaktionsbedingungen ohne Zusatz von anderen Reagenzien, z.B. NaI , und ohne Bestrahlung möglich.

Bei unseren Untersuchungen der chemischen Eigenschaften der $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ - und $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}$ -Komplexe haben wir bei einigen Umsetzungen Difluorcarben-Reaktionen nachgewiesen. Weitere Reaktionen werden derzeit untersucht.

$(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Glyme}$ reagiert mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCOCF}_3)$ zu $\text{CF}_3\text{Cd}(\text{OCOCF}_3)\cdot\text{Glyme}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ sowie den Folgeprodukten von CF_2 [7,11]. Wird diese Reaktion in Gegenwart von Cyclohexen durchgeführt, so wird schon bei -20°C CF_2 an die Doppelbindung addiert unter Bildung von 7,7-Difluornorcaran.

Da bei dieser Umsetzung keine Zwischenprodukte identifizierbar sind, kann nicht eindeutig geklärt werden, ob Difluorcarben aus $(CF_3)_2Cd \cdot Glyme$ abgespalten wird, oder ob primär $(CH_3)_3SiCF_3$ gebildet wird, das rasch unter CF_2 -Eliminierung zu $(CH_3)_3SiF$ zerfällt [12]. Da bei den Umsetzungen von Perfluoralkylcadmium-Komplexen mit $Me_3SnOCOCF_3$ und $Me_3PbOCOCF_3$ die entsprechenden Trimethyl(perfluoralkyl)zinn- und -blei-Verbindungen entstehen [7], vermuten wir, daß $(CH_3)_3SiCF_3$ intermediär gebildet wird.

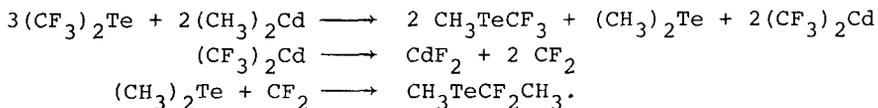
Bei einer weiteren Reaktion haben wir dagegen direkte CF_2 -Insertion beobachtet. Die Umsetzung von $(CF_3)_2Te$ mit $(CH_3)_2Cd$ in Gegenwart eines Komplexbildners verläuft in zwei Stufen [13]:



In Abwesenheit eines Komplexbildners ist diese Reaktion bei Raumtemperatur sehr heftig und kann nur bei $0^\circ C$ in einem inerten Lösungsmittel kontrollierbar durchgeführt werden. Dabei entstehen CdF_2 , $(CH_3)_2Te$ und CH_3TeCF_3 sowie $CH_3TeCF_2CH_3$; die Bildung einer CF_3Cd -Verbindung haben wir nicht nachweisen können, sie muß aber aus mehreren Gründen intermediär formuliert werden:

- Es hat ein Methylgruppenaustausch zwischen $(CF_3)_2Te$ und $(CH_3)_2Cd$ stattgefunden, wie die Bildung von CH_3Te -Verbindungen beweist.
- CF_3Cd -Verbindungen scheinen nur in komplexierter Form stabil zu sein, wie wir bei mehreren anderen Reaktionen festgestellt haben. Es ist uns bisher nicht gelungen, nichtkomplexierte CF_3Cd -Verbindungen zu isolieren.
- Da als Rückstand CdF_2 entsteht, muß die intermediär entstandene CF_3Cd -Verbindung unter CF_2 -Eliminierung zerfallen sein.
- Als flüchtige Reaktionsprodukte sind nur $(CH_3)_2Te$, CH_3TeCF_3 und $CH_3TeCF_2CH_3$ entstanden. Die Bildung von $CH_3TeCF_2CH_3$ ist nur durch eine CF_2 -Insertion in die $Te-CH_3$ -Bindung zu erklären. Bei allen bisherigen Untersuchungen der Eigenschaften von $(CF_3)_2Te$ haben wir keine Difluorcarbenreaktionen gefunden [14]; daher kann CF_2 nur aus einer CF_3Cd -Verbindung stammen.

Vereinfacht läßt sich der Reaktionsverlauf durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:



Diese wenigen ersten Beispiele demonstrieren, daß die $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}$ - und $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ -Komplexe schon bei recht milden Reaktionsbedingungen als ausgezeichnete Difluorcarbenquellen wirken, deren Anwendungsmöglichkeiten noch eingehender untersucht werden.

EXPERIMENTELLES

Die Komplexe von $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}$ wurden nach dem von und beschriebenen Verfahren hergestellt [6,7]. DTA/TG: Vacuum-Thermoanalyzer TA 1 der Fa. Mettler Instrumente A.G.; Referenzmaterial Al_2O_3 ; Referenztemperatur 25°C ; alle Messungen unter N_2 ; Heizrate $6^\circ\text{C}/\text{min}$. ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät R32; interne Standards CCl_3F bzw. TMS. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 580B; Matrix-Isolationsapparatur nach R. Minkwitz [15]. Massenspektren: Varian-Gerät MATCH 7.

Thermische Zersetzungen von $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$ (D = Diglyme, Glyme, 2 Pyridin, 2 CH_3CN) und $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}\cdot\text{Diglyme}$

Der Verlauf der thermischen Zersetzungen wurde thermogravimetrisch verfolgt.

$(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$: Einwaage 30,58 mg; ΔG_1 ($44-100^\circ\text{C}$) = 3,9 mg = 12,8 % (ber. für CF_2 13,0 %); ΔG_2 ($100-178^\circ\text{C}$) = 10,0 mg = 32,7 % (ber. für Diglyme 34,9 %). Zur Überprüfung, ob die thermische Zersetzung auf der 1. Stufe $\text{CF}_3\text{CdF}\cdot\text{Diglyme}$ unterbrochen werden kann, wurde eine Probe bis zur Gewichtskonstanz bei 60°C gehalten; Einwaage: 62,51 mg; es zeigte sich ein konstanter Gewichtsverlust von ca. 3,8 mg/h; Gewichtskonstanz stellte sich nach 9 Stunden ein; ΔG = 34,7 mg = 55,5 %; aus der Rückwaage des Tiegels ergab sich ein ΔG = 62,8 % (ber. für $2 \text{CF}_2 + \text{Diglyme}$ 60,9 %). Analyse des Rückstands 71,4 % Cd

(ber. für CdF_2 74,7 %; das Ergebnis liegt bei der geringen Einwaage von 23,25 mg innerhalb der Fehlergrenze). Bei konstanter Temperatur erfolgt also vollständige Zersetzung zu CdF_2 .

$(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Glyme}$: Einwaage 41,37 mg; ΔG_1 (30-106°C) = 17,3 mg = 41,8 % (ber. für CF_2 + Glyme 41,1 %); ΔG_2 (106-170°C) = 5,9 mg = 14,3 % (ber. für CF_2 14,7 %); $\Delta G_1 + \Delta G_2 = 23,2$ mg = 56,1 % (ber. für 2 CF_2 + Glyme 55,8 %).

$(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot 2\text{Pyridin}$: Einwaage 43,02 mg; ΔG_1 (44-114°C) = 21,8 mg = 50,7 % (ber. für CF_2 + 2Pyridin 51,0 %); ΔG_2 (114-480°C) = 5,3 mg = 12,3 % (ber. für CF_2 12,2 %).

$(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$: Einwaage 71,47 mg; ΔG (44-104°C) = 28,45 mg = 39,81 % (ber. für CF_2 + 2 CH_3CN 39,7 %).

$(\text{CF}_3)_2\text{Zn}\cdot\text{Diglyme}$: Einwaage 32,24 mg; ΔG_1 (57-110°C) = 3,7 mg = 11,5 % (ber. für CF_2 14,8 %); ΔG_2 (110-150°C) = 11,5 mg = 35,7 % (ber. für Diglyme 39,7 %); ΔG (57-236°C) = 17,3 mg = 53,7 % (ber. für CF_2 + Diglyme 54,5 %). Die Zersetzungsstufen sind nicht ganz eindeutig, lassen sich aber innerhalb der Genauigkeit der Methode befriedigend zuordnen.

Matrix-IR-Nachweis von Difluorcarben

Die thermische Zersetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}\cdot\text{Diglyme}$ wurde bei -20°C , -10°C , 0°C , $+20^\circ\text{C}$, $+30^\circ\text{C}$, $+40^\circ\text{C}$ und $+50^\circ\text{C}$ im Hochvakuum (ca. 10^{-5} Torr) untersucht. Flüchtige Zerfallsprodukte wurden in einer Ar-Matrix bei 10 K isoliert und IR-spektroskopisch identifiziert. Bei $+20^\circ\text{C}$ beginnt die Zersetzung unter CF_2 -Abspaltung; die besten Ergebnisse werden bei einer Zersetzungstemperatur von 30-40°C, einer Kondensationszeit von 30-45 Minuten bei Kondensationsdrücken von $1\cdot 10^{-5}$ bis $4\cdot 10^{-5}$ Torr erzielt; Fenstertemperatur 10 K, Flugstrecke 25-40 mm.

Das IR-Spektrum zeigt neben intensitätsschwachen Banden von C_2F_4 ausschließlich die drei charakteristischen Schwingungen von CF_2 bei 668 (vw), 1102 (s) und 1220 (s) cm^{-1} . Beim Tempern der Matrix werden die CF_2 -Banden schwächer und die Intensität der C_2F_4 -Banden nimmt zu. Durch ständige Kontrolle des $\nu(\text{CH})$ -Bereichs wird bewiesen, daß der Komplexbildner bei diesen Bedingungen nicht abgespalten wird.

Reaktion von $(CF_3)_2Cd \cdot Glyme$ mit $(CH_3)_3Si(OCO CF_3)$ in Gegenwart von Cyclohexen

850 mg (2,5 mmol) $(CF_3)_2Cd \cdot Glyme$ wurden unter Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluß bei $-20^\circ C$ langsam zu 5 ml $(CH_3)_3Si(OCO CF_3)$ [16] gegeben. Nach Abkühlen der Lösung auf $-70^\circ C$ wurde 1 ml Cyclohexen zugetropft. $(CF_3)_2Cd \cdot Glyme$ hatte nach 24 stündigem Rühren bei $-20^\circ C$ vollständig zu $CF_3Cd(OCO CF_3) \cdot Glyme$ [7] reagiert (^{19}F -NMR-spektroskopische Kontrolle); daneben entstanden $(CH_3)_3SiF$ und 7,7-Difluornorcaran: ^{19}F -NMR: $\delta(CF_2) = -149,6$ ppm (Dublett), $^2J(F,F) = 158$ Hz (vgl. [17]).

Reaktion von $(CF_3)_2Te$ mit $(CH_3)_2Cd$ in Abwesenheit eines Komplexbildners

Die Reaktion von $(CF_3)_2Te$ und $(CH_3)_2Cd$ ist bei Abwesenheit eines Komplexbildners bei Raumtemperatur sehr heftig und muß daher bei $0^\circ C$ in Lösung unter Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

Zu 3,98 g (2,04 ml, 15 mmol) $(CF_3)_2Te$ [18] in CCl_3F wurden bei $0^\circ C$ unter kräftigem Rühren langsam 1,98 g (1 ml, 13,9 mmol) $(CH_3)_2Cd$ getropft. Dabei entstand ein weißer Festkörper (CdF_2) und die Eigenfarbe des $(CF_3)_2Te$ verschwand langsam. Im ^{19}F - und 1H -NMR-Spektrum war neben CH_3TeCF_3 und $(CH_3)_2Te$ das Vorliegen einer dritten Substanz erkennbar; eine CF_3 -Cd-Verbindung war nicht nachweisbar. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abdestilliert, bei $-196^\circ C$ kondensiert und durch NMR sowie GC/MS als $(CH_3)_2Te$, CH_3TeCF_3 und $CH_3TeCF_2CH_3$ identifiziert. $(CH_3)_2Te$: 1H -NMR $\delta(CH_3)$ 1,88 ppm (s), MS 160 (79 %, $(CH_3)_2Te^+$), 145 (100 %, CH_3Te^+). CH_3TeCF_3 : 1H -NMR $\delta(CH_3)$ 2,44 ppm (s), ^{19}F -NMR $\delta(CF_3)$ $-26,9_\alpha$ ppm (s) $_\beta$ [19], MS 214 (86 %, $CH_3TeCF_3^+$), 145 (100 %, CH_3Te^+). $CH_3TeCF_2CH_3$: 1H -NMR $\delta(\alpha-CH_3)$ 2,22 ppm (s), $\delta(\beta-CH_3)$ 2,11 ppm (t); ^{19}F -NMR $\delta(CF_2)$ $-58,7$ ppm (q), $^3J(F,H)$ 19,7 Hz; MS 210 (88 %, $CH_3TeCF_2CH_3^+$), 145 (78 %, CH_3Te^+). Massenangaben beziehen sich auf ^{130}Te , alle Fragmente zeigen das Isotopengatter von Te.

DANKSAGUNG

Dem Fonds der chemischen Industrie sei für die Unterstützung unserer Arbeiten gedankt. Herrn Prof. Dr. R. Minkwitz und Herrn Dipl.-Chem. R. Naß, Universität Dortmund, danken wir für die Hilfe bei der Aufnahme der Matrix-IR-Spektren. Herrn cand.chem. W. Dukat danken wir für die Mitarbeit bei den DTA/TG-Messungen.

LITERATUR

- 1 Teil der Dissertation von H. Lange, Universität Dortmund, 1983.
- 2 O.R. Pierce, E.T. McBee und G.F. Judd, J. Am. Chem. Soc. 76, 474 (1954).
- 3 R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1954) 1273.
- 4 L.J. Krause und J.A. Morrison, J. Am. Chem. Soc. 103, 2995 (1981).
- 5 E.K.S. Liu, Inorg. Chem. 19, 266 (1980).
- 6 H. Lange und D. Naumann, J. Fluorine Chem., 26 (1984) 93.
- 7 H. Lange und D. Naumann, in Vorbereitung.
- 8 D.E. Milligan, D.E. Mann, M.E. Jacox und T.A. Mitch, J. Chem. Phys. 41, 1199 (1964).
- 9 J.R. Nielsen, H.H. Claassen und D.C. Smith, J. Chem. Phys. 18, 812 (1950).
- 10 M. Hudlicky, Chemistry of Organic Fluorine Compounds, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1976, S. 443 f.
- 11 vgl. auch K.P. Gundlach, Dissertation, Universität Dortmund, 1982.
- 12 R.D. Chambers, Fluorine in Organic Chemistry, John Wiley, New York, S. 365.
- 13 S. Herberg, H. Lange und D. Naumann, in Vorbereitung.
- 14 J. Kischkewitz, D. Naumann und B. Wilkes, unveröffentlicht.
- 15 R. Minkwitz, Habilitationsschrift, FU Berlin, 1977.
- 16 C.S. Wang, K.E. Pullen und J.M. Shreeve, Inorg. Chem. 9, 90 (1970).
- 17 R.A. Moss und D.J. Smudin, J. Org. Chem. 41, 611 (1976).

- 18 S. Herberg und D. Naumann, Z. anorg. allg. Chem. 492, 95 (1982).
- 19 M.L. Denniston und D.R. Martin, J. Inorg. Nucl. Chem. 37 1871 (1975).