

Received. July 3, 1984, accepted September 12, 1984

PERFLUORORGANOCADMIUM-VERBINDUNGEN ALS SEHR WIRKSAME PERFLUOR-
ALKYLIERUNGS- UND PERFLUORPHENYLIERUNGSMITTEL ZUR DARSTELLUNG
VON PERFLUORORGANOZINN- UND -BLEI-VERBINDUNGEN [1]

HORST LANGE und DIETER NAUMANN*

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

ZUSAMMENFASSUNG

Perfluororganozinn- und -blei-Verbindungen sind in hohen Ausbeuten durch die Reaktionen von Trimethylzinn- und -bleitri-
fluoracetat mit Perfluororganocadmium-Komplexen darstellbar. Trimethylsiliziumtrifluoracetat reagiert mit $(CF_3)_2Cd$ -Komplexen - vermutlich über die Zwischenstufe $(CH_3)_3SiCF_3$ unter Difluorcarbenabspaltung - zu $(CH_3)_3SiF$ und $CF_3CdOCOCF_3$ -Komplexen. Während bei der Umsetzung von $(CF_3)_2Cd \cdot D$ mit $(CH_3)_3SnONO_2$ als einziges flüchtiges Produkt CF_3NO entsteht, reagieren $(R_f)_2Cd \cdot D$ ($R_f = C_2F_5, 1-C_3F_7$) zu $R_fCdONO_2 \cdot D$ und $(CH_3)_3SnR_f$. Die Darstellungen und Eigenschaften der z.T. neuen Verbindungen sowie die NMR-Spektren werden beschrieben.

SUMMARY

Perfluoroorgano tin and lead compounds can be prepared in high yields from the reactions of $(CH_3)_3SnOCOCF_3$ and $(CH_3)_3Pb(OCOCF_3)$ with perfluoroorgano cadmium complexes. $(CH_3)_3SiOCOCF_3$ reacts with $(CF_3)_2Cd$ complexes - probably via the intermediate $(CH_3)_3SiCF_3$ and CF_2 elimination - to form $(CH_3)_3SiF$ and $CF_3CdOCOCF_3$ complexes. While the reaction of $(CF_3)_2Cd \cdot D$ with $(CH_3)_3SnONO_2$ yields CF_3NO as the only volatile

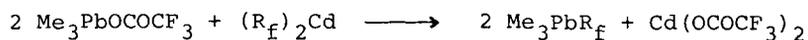
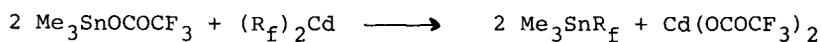
product, $(R_f)_2Cd \cdot D$ ($R_f = C_2F_5, i-C_3F_7$) forms $R_fCdONO_2 \cdot D$ and $(CH_3)_3SnR_f$. The preparations and properties of the partly new compounds as well as the n.m.r. spectra are described.

EINLEITUNG

$(CF_3)_2Cd$ -Komplexe sind unter geeigneten Bedingungen sehr gute Trifluormethylierungsmittel [2]. Nachdem es uns gelungen war, ein einfaches Darstellungsverfahren für Perfluororgano-cadmium- und -zink-Verbindungen zu entwickeln [3], haben wir auch die chemischen Eigenschaften untersuchen können. Die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen bauen auf folgenden Überlegungen auf: bei den Ausgangsverbindungen handelt es sich um Perfluororgano-Derivate elektropositiver Elemente, in denen eine starke Polarisierung und damit bei Reaktionen ein carb-anionischer Charakter der perfluorierten organischen Reste zu erwarten ist. Diese Reaktionsweise sollte besonders bei Umsetzungen mit Organo-Element-Verbindungen mit einem hinreichend elektrophilen Zentralatom auftreten. Hierfür schienen uns zunächst die Trimethyl-Element-Trifluoracetate und -Nitrate der Elemente der 4. Hauptgruppe geeignet zu sein. In dieser Arbeit berichten wir über die Ergebnisse der Reaktionen von $(CH_3)_3E(OCOCF_3)$ und $(CH_3)_3E(ONO_2)$ ($E = Sn, Pb$) mit $(R_f)_2Cd \cdot D$ ($R_f = CF_3, C_2F_5, i-C_3F_7, C_6F_5$).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die in der Einleitung formulierten Überlegungen wurden in allen Fällen durch die Experimente bestätigt. Die Umsetzungen von $Me_3SnOCOCF_3$ und $Me_3PbOCOCF_3$ mit $(R_f)_2Cd$ -Komplexen verlaufen primär unter Substitution der Trifluoracetatgruppe gegen eine Perfluororganogruppe zu $R_fCdOCOCF_3 \cdot D$, wie durch ^{19}F - und 1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen leicht nachgewiesen werden kann. Werden $Me_3E(OCOCF_3)$ und $(R_f)_2Cd \cdot D$ im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 bei $70^\circ C$ in Lösung umgesetzt, so können die gemäß



((R_f)₂Cd als Diglyme - oder Acetonitril-Komplexe, R_f = CF₃, C₂F₅, i-C₃F₇, C₆F₅) gebildeten Perfluororganozinn- und -blei-Verbindungen in hohen Ausbeuten isoliert werden (Tab. 1).

Als Lösungsmittel eignen sich Acetonitril und Diglyme. Die Wahl des Lösungsmittels orientiert sich am Siedepunkt der zu erwartenden Zinn- und Blei-Derivate, um eine einfache destillative

TABELLE 1

Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Me₃ER_f (E = Sn, Pb; R_f = CF₃, C₂F₅, i-C₃F₇, C₆F₅)

(R _f) ₂ Cd·D	Solvens; T[°C]	Produkt (Ausbeute)
Umsetzungen mit Me ₃ SnOCOCF ₃		
(CF ₃) ₂ Cd·Dgl.	Dgl. ; 70	Me ₃ SnCF ₃ (80%)
(C ₂ F ₅) ₂ Cd·Dgl.	Dgl. ; 70	Me ₃ SnC ₂ F ₅ (63,7%)
(i-C ₃ F ₇) ₂ Cd·Dgl.	CH ₃ CN ; 70	Me ₃ Sn(i-C ₃ F ₇) (75%)*
(C ₆ F ₅) ₂ Cd·Dgl.	CH ₃ CN ; 70	Me ₃ SnC ₆ F ₅ (60,2%)
Umsetzungen mit Me ₃ PbOCOCF ₃		
(CF ₃) ₂ Cd·Dgl.	CH ₃ CN ; 70	Me ₃ PbCF ₃ (85,1%)
(C ₂ F ₅) ₂ Cd·Dgl.	CH ₃ CN ; 70	Me ₃ PbC ₂ F ₅ (91,2%)
(i-C ₃ F ₇) ₂ Cd·Dgl.	CH ₃ CN ; 70	Me ₃ Pb(i-C ₃ F ₇) (70%)*
(C ₆ F ₅) ₂ Cd·2CH ₃ CN	CH ₃ CN ; 70	Me ₃ PbC ₆ F ₅ (65,2%)

Ausbeuten bezogen auf Me₃EOCOCF₃; Dgl. = Diglyme;

*Ausbeuten ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Trennung zu ermöglichen. Aus den NMR-Spektren während der Reaktionen zeigt sich, daß die Umsetzungen nach spätestens 24 Stunden nahezu quantitativ verlaufen sind (die Ausbeuteangaben beziehen sich auf die isolierten und gereinigten Substanzen bezogen auf die eingesetzten Trifluoracetate).

Die NMR-spektroskopische Identifizierung gelingt aufgrund der $^{117,119}\text{Sn}$ - und ^{207}Pb -Satelliten schnell und eindeutig. Lediglich die beiden $1\text{-C}_3\text{F}_7$ -Derivate ließen sich bisher nicht in Reinsubstanz isolieren, da sie sich während der destillativen Trennung zersetzten. Bei der Aufarbeitung von $\text{Me}_3\text{Sn}(i\text{-C}_3\text{F}_7)$ entsteht auch $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$; dies läßt auf eine temperaturabhängige Redistributionsreaktion schließen. Die NMR-Daten sind in Tab. 2 und Tab. 3 zusammengefaßt.

Mit diesen Reaktionen können die Trimethyl(perfluororgano)zinn- und -blei- Verbindungen auf wesentlich einfachere Weise und in besseren Ausbeuten dargestellt werden als bisher beschrieben. Die Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PbCF}_3$ hat gegenüber der von Eujen und Lagow [4] beschriebenen Methode die Vorteile der wesentlich kürzeren Reaktionszeit und leichteren Isolierung. Gegenüber den von Kaesz et al. [5] beschriebenen Verfahren werden bei unseren Reaktionen wesentlich höhere Ausbeuten erzielt.

Während die Reaktionen der Sn- und Pb-Trifluoracetate befriedigend schnell bei höherer Temperatur verlaufen, ist die entsprechende Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Glyme}$ mit $\text{Me}_3\text{SiOCOCF}_3$ schon bei niedriger Temperatur sehr heftig. Dabei entsteht - sicherlich über die nicht direkt nachweisbare Zwischenstufe $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{SiF}$; die Difluorcarbenabspaltung kann in Gegenwart von Cyclohexen leicht nachgewiesen werden [6]. In guter Ausbeute ist bei dieser Reaktion $\text{CF}_3\text{CdOCOCF}_3\cdot\text{Glyme}$ isolierbar, das durch Analyse und Spektren eindeutig identifiziert ist.

Werden die Umsetzungen von $(R_f)_2Cd$ -Komplexen mit Me_3SnONO_2 durchgeführt, so ergeben sich z.T. überraschende Effekte. $(CF_3)_2Cd \cdot Diglyme$ reagiert mit Me_3SnONO_2 selbst in Lösung bei Raumtemperatur sehr heftig unter Bildung von CF_3NO [3]. Die höheren homologen $(C_2F_5)_2Cd$ - und $(i-C_3F_7)_2Cd$ -Komplexe verhalten sich dagegen 'normal'. Die Reaktionen sind vergleichbar mit denen der Trifluoracetate, und es entstehen neben den R_fCdONO_2 -Komplexen in guten Ausbeuten $Me_3SnC_2F_5$ und $Me_3Sn(i-C_3F_7)$.

TABELLE 2

Die chemischen Verschiebungen* $\delta(^1H)$ und $\delta(^{19}F)$ in Me_3ER_f
(E = Sn, Pb)

Verbindung	$\delta(CH_3)$	$\delta(CF_3)$	$\delta(CF_2)$	$\delta(CF)$
$Me_3SnOCOFCF_3^a$	0,62	-75,8	-	-
$Me_3SnCF_3^a$	0,40	-47,8	-	-
$Me_3SnC_2F_5^a$	0,45	-83,8 (s)	-122,8 (s)	-
$Me_3Sn(i-C_3F_7)^a$	0,46	-70,3 (d)	-	-218,0 (sept)
$Me_3PbOCOFCF_3^a$	1,44	-76,0	-	-
$Me_3PbCF_3^a$	1,10	-43,0	-	-
$Me_3PbC_2F_5^a$	1,14	-83,7 (s)	-119,8 (s)	-
$Me_3Pb(i-C_3F_7)^a$	1,22	-70,1 (d)	-	-216,0 (sept)
$Me_3SnC_6F_5^b$	0,50	F_O -122,1	F_m -160,6	F_p -152,0
$Me_3PbC_6F_5^b$	1,22	F_O -120,0	F_m -162,3	F_p -155,3

*chemische Verschiebung in ppm gegen TMS bzw. CCl_3F ; Lösungsmittel ^a CD_3CN , ^b $CDCl_3$

TABELLE 3

Die Kopplungskonstanten $^2J(^{117/119}\text{Sn}, ^1\text{H})$, $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H})$,
 $^2J(^{117/119}\text{Sn}, ^{19}\text{F})$, $^2J(^{207}\text{Pb}, ^{19}\text{F})$, $^3J(^{117/119}\text{Sn}, ^{19}\text{F})$,
 $^3J(^{207}\text{Pb}, ^{19}\text{F})$ und $^3J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$

Verbindung	$^2J(\text{Sn}, \text{H})$	$^2J(\text{Sn}, \text{F})$	$^3J(\text{Sn}, \text{F})$	$^3J(\text{F}, \text{F})$
$\text{Me}_3\text{SnOCOCF}_3$	65/67			
Me_3SnCF_3	60/62	280/293		
$\text{Me}_3\text{SnC}_2\text{F}_5$	59/60	181/191	-	0
$\text{Me}_3\text{Sn}(i\text{-C}_3\text{F}_7)$	60/62	*	*	13,2
$\text{Me}_3\text{SnC}_6\text{F}_5$	60/62	-	-	-
	$^2J(\text{Pb}, \text{H})$	$^2J(\text{Pb}, \text{F})$	$^3J(\text{Pb}, \text{F})$	
$\text{Me}_3\text{PbOCOCF}_3$	78			
Me_3PbCF_3	73	176	-	
$\text{Me}_3\text{PbC}_2\text{F}_5$	72	211	12,2	0
$\text{Me}_3\text{Pb}(i\text{-C}_3\text{F}_7)$	74	188	13,2	13,2
$\text{Me}_3\text{PbC}_6\text{F}_5$	76	-	-	-

J in Hz, alle Substanzen in CD_3CN ; * nicht aufgelöst

EXPERIMENTELLES

Alle Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Perfluororganocadmium-Komplexe wurden nach dem von uns beschriebenen Verfahren [3], $\text{Me}_3\text{SiOCOCF}_3$ nach [7], $\text{Me}_3\text{SnOCOCF}_3$ durch Umsetzung von Me_3SnCl mit AgOCOCF_3 in Methanol, $\text{Me}_3\text{PbOCOCF}_3$ nach [8] und $\text{Me}_3\text{SnONO}_2$ nach [9] hergestellt. ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät R32; interne Standards CCl_3F bzw. TMS.

Reaktionen von $\text{Me}_3\text{EOCOCF}_3$ (E = Sn, Pb) mit $(\text{R}_f)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$

Zur Synthese von Me_3SnR_f und Me_3PbR_f wurden jeweils 30 mmol $(\text{R}_f)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$ mit 60 mmol $\text{Me}_3\text{SnOCOCF}_3$ bzw. $\text{Me}_3\text{PbOCOCF}_3$ in 80 ml Lösungsmittel gelöst und unter kräftigem Rühren 24 h auf 70°C erwärmt (s. Tab. 1). Die Reaktionsgemische wurden destillativ aufgearbeitet. Die Ausbeuten sind jeweils auf ein-gesetztes $\text{Me}_3\text{SnOCOCF}_3$ bzw. $\text{Me}_3\text{PbOCOCF}_3$ bezogen.

Me_3SnCF_3 : Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum; Ausbeute 11,17 g = 80 % d.Th.; Kp. $100^\circ\text{C}/760$ Torr [5]; klare, farblose Flüssigkeit; Sn-Bestimmung: gef. 51,35 %, ber. 51,01 %.

$\text{Me}_3\text{SnC}_2\text{F}_5$: Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum; Ausbeute 10,80 g = 63,7 % d.Th.; Kp. $107^\circ\text{C}/760$ Torr [5]; klare, farblose Flüssigkeit; Sn-Bestimmung: gef. 41,50 %, ber. 41,99 %.

$\text{Me}_3\text{Sn}(i\text{-C}_3\text{F}_7)$: Bei Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum Zersetzung; Ausbeute durch Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ca. 75 %; bei der Zersetzung Bildung von $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$; die Lösung von $(\text{Me})_3\text{Sn}(i\text{-C}_3\text{F}_7)$ und $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ in CH_3CN läßt sich durch Vakuumdestillation nicht trennen; Destillation bei Normaldruck führt zu Zersetzung von $\text{Me}_3\text{Sn}(i\text{-C}_3\text{F}_7)$, eine Isolierung gelang bisher nicht.

$\text{Me}_3\text{SnC}_6\text{F}_5$: Fraktionierung zunächst im Wasserstrahlvakuum, dann im Ölpumpenvakuum; Ausbeute 11,95 g = 60,2 % d.Th.; Kp. $35\text{-}38^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr [10]; klare, farblose Flüssigkeit; Sn-Bestimmung: gef. 36,12 %, ber. 35,89 %.

Me_3PbCF_3 : Zunächst Destillation bei Normaldruck, dann im Wasserstrahlvakuum; Ausbeute 16,40 g = 85,1 % d.Th.; Kp. $128^\circ\text{C}/760$ Torr [4]; klare, farblose Flüssigkeit, die sich beim Kp. langsam zersetzt.

Me₃PbC₂F₅: Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum; Ausbeute 20,30 g = 91,2 % d.Th.; Kp. 138° (Zers. bei Destillation unter Normaldruck) [5]; klare, farblose Flüssigkeit; Pb-Bestimmung: gef. 55,47 %, ber. 55,82 %.

Me₃Pb(1-C₃F₇): Bei der Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum Zersetzung; Ausbeute durch Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums ca. 70 %. Eine Isolierung der Reinsubstanz gelang bisher nicht.

Me₃PbC₆F₅: Fraktionierung zunächst im Wasserstrahlvakuum, dann im Ölpumpenvakuum; Ausbeute 16,41 g = 65,2 % d.Th.; Kp. 40-43°C/10⁻² Torr [11]; klare, farblose Flüssigkeit; Pb-Bestimmung: gef. 49,17 %, ber. 49,43 %.

Reaktionen von Me₃SnONO₂ mit (R_f)₂Cd·D (R_f = C₂F₅, i-C₃F₇; D = Diglyme)

a) 1,453 g (=3mmol) (C₂F₅)₂Cd·Diglyme werden mit 0,677 g (=3mmol) Me₃SnONO₂ in 3 ml CH₃CN 37 h auf 75°C erwärmt; bei Raumtemperatur wird keine Reaktion beobachtet. Die NMR-Spektren zeigen neben nicht vollständig umgesetzten Ausgangssubstanzen die Bildung von Me₃SnC₂F₅ (Ausbeute ca. 75 % d.Th.) und C₂F₅CdONO₂·Diglyme an; Produktverteilung 1:1. ¹⁹F-NMR von C₂F₅CdONO₂·Diglyme: δ(CF₃) -84,4ppm (t), ³J(¹¹¹,¹¹³Cd, ¹⁹F) = 31Hz; δ(CF₂) -122,8ppm (q), ²J(¹¹¹,¹¹³Cd, ¹⁹F) = 284,299 Hz, ³J(¹⁹F, ¹⁹F) = 2,1Hz.

b) 2,05 g (= 3,5mmol) (i-C₃F₇)₂Cd·Diglyme wurden mit 0,791g (= 3,5 mmol) Me₃SnONO₂ in 3 ml CH₃CN 15 h auf 80°C erwärmt. Es entsteht ein weißer Niederschlag; die überstehende Lösung ist braungelb gefärbt. Die Auswertung der NMR-Spektren zeigt eine vollständige Umsetzung von Me₃SnONO₂; als Produkte sind neben Me₄Sn noch (i-C₃F₇)CdONO₂·Diglyme und Me₃Sn(i-C₃F₇) (Ausbeute ca. 75 % d.Th.) entstanden; Produktverteilung Me₃Sn(i-C₃F₇): (i-C₃F₇)CdONO₂·Diglyme 1:0,95. ¹⁹F-NMR von (i-C₃F₇)CdONO₂·Diglyme: δ(CF₃) -70,7ppm (d), ³J(¹¹¹,¹¹³Cd, ¹⁹F) = 50,8 Hz; δ(CF) -224ppm (sept); ²J(¹¹¹,¹¹³Cd, ¹⁹F) wegen zu geringer Signalintensität nicht bestimmbar, ³J(¹⁹F, ¹⁹F) = 12,2 Hz.

Reaktion von $\text{Me}_3\text{SiOCOCF}_3$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Glyme}$, Darstellung von $\text{CF}_3\text{CdOCOCF}_3\cdot\text{Glyme}$

0,85 g (= 2,5mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Glyme}$ werden bei -20°C zu 5 ml $\text{Me}_3\text{SiOCOCF}_3$ gegeben, auf 0°C erwärmt und 24 h gerührt; dabei erfolgt vollständige Umsetzung der Ausgangssubstanzen; es entstehen $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$, die Folgeprodukte von CF_2 (in Gegenwart von Cyclohexen 7,7-Difluornorcaran [6]) und $\text{CF}_3\text{CdOCOCF}_3\cdot\text{Glyme}$. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile bei -10°C werden 800 mg $\text{CF}_3\text{CdOCOCF}_3\cdot\text{Glyme} = 83,3\%$ d.Th. als weißer, kristalliner, sehr hydrolyseempfindlicher, leicht zersetzlicher Festkörper isoliert. Optischer Zersetzungspunkt in abgeschmolzener Kapillare 168°C ; Cd-Bestimmung: gef. 28,96 %, ber. 29,24 %. Analoge Reaktionen mit $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$ (D = Diglyme, $2\text{CH}_3\text{CN}$), keine Reaktionen mit $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$ (D = 2 Pyridin, TMED). ^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3)$ für $\text{CF}_3\text{CdOCOCF}_3\cdot\text{D}$ (D = Glyme): $-57,9\text{ppm}$, $^2J(^{111,113}\text{Cd}, ^{19}\text{F}) = 357,375\text{ Hz}$; D = $2\text{CH}_3\text{CN}$: $-57,9\text{ppm}$, $^2J(^{111,113}\text{Cd}, ^{19}\text{F}) = 370,419\text{ Hz}$; D = Diglyme: $-57,9\text{ppm}$; $^2J(^{111,113}\text{Cd}, ^{19}\text{F}) = 313,326\text{ Hz}$.

Zur Untersuchung des thermischen Zerfalls wurde $\text{CF}_3\text{CdOCOCF}_3$ in Glyme-Lösung 2 Tage bei 40°C gehalten. Aus der NMR-spektroskopischen Auswertung der Lösung zeigt sich, daß sich langsam ein Gleichgewicht zwischen $\text{CF}_3\text{CdOCOCF}_3$ und $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ sowie $\text{Cd}(\text{OCOCF}_3)_2$ einstellt; gleichzeitig wird $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ abgespalten, und es tritt ein neues Signal im CF_3Cd -Bereich bei $-37,5\text{ppm}$, $^2J(^{111,113}\text{Cd}, ^{19}\text{F}) = 529,555\text{ Hz}$ (vgl. $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ $-36,2\text{ppm}$) auf, das wir vorläufig einem Oxid $(\text{CF}_3\text{Cd})_2\text{O}$ zuordnen. Der entgültige Beweis gelang jedoch noch nicht.

DANKSAGUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- 1 Teil der Dissertation von H. Lange, Universität Dortmund, 1983.
- 2 L.J. Krause und J.A. Morrison, J. Am. Chem. Soc. 103, 2995 (1981).
- 3 H. Lange und D. Naumann, J. Fluorine Chem., 26 (1984) 93.
- 4 R. Eujen und R.J. Lagow, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1978) 541.
- 5 H.D. Kaesz, J.R. Phillipps und F.G.A. Stone, J. Am. Chem. Soc. 82, 6228 (1960).
- 6 H. Lange und D. Naumann, in Vorbereitung.
- 7 C.S. Wang, K.E. Pullen und J.M. Shreeve, Inorg. Chem. 9, 90 (1970).
- 8 F. Huber, H. Horn und H.J. Haupt, Z. Naturforsch. 22b, 918 (1967).
- 9 H.C. Clark und R.J. O'Brien, Inorg. Chem. 2, 740 (1963).
- 10 R.D. Chambers und T. Chivers, J. Chem. Soc. (1964) 4782.
- 11 D.E. Fenton und A.G. Massey, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 329 (1965).