

Received: April 21, 1986; accepted: May 18, 1986

REAKTIONEN VON TRIFLUORMETHYLSULFENYLFLUORID MIT OLEFINEN
UND FLUOROLEFINENWILLY GOMBLER^{*} und GERD BOLLMANNRuhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II,
D-4630 Bochum (B.R.D.)

SUMMARY

Trifluoromethylsulfenylfluoride, CF_3SF , adds to the carbon-carbon double bond of olefins to form partially fluorinated thioethers. The reaction of CF_3SF with $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ gives the two isomers $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{SCF}_3$ (85-94 %) and $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SCF}_3)\text{CH}_2\text{F}$ (6-15 %) while the addition of CF_3SF to $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ yields only one product, $\text{CF}_3\text{CH}(\text{SCF}_3)\text{CH}_2\text{F}$. In contrast, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ does not react with CF_3SF at temperatures up to 20 °C. The new compounds are stable liquid materials which have been characterized by ^{19}F , ^{13}C , ^1H NMR, IR, and mass spectroscopy.

ZUSAMMENFASSUNG

Trifluormethylsulfenylfluorid, CF_3SF , läßt sich an C=C-Doppelbindungen von Olefinen unter Bildung partiell fluorierter Thioether anlagern. Die Reaktion von CF_3SF mit $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ führt zu den zwei Isomeren $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{SCF}_3$ (85-94 %) und $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SCF}_3)\text{CH}_2\text{F}$ (6-15 %), während die Addition von CF_3SF an $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ nur ein Produkt liefert, $\text{CF}_3\text{CH}(\text{SCF}_3)\text{CH}_2\text{F}$. Dagegen reagiert $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ nicht mit CF_3SF bei Temperaturen bis +20 °C. Die neuen Verbindungen sind stabile Flüssigkeiten, die durch ^{19}F -, ^{13}C -, ^1H -NMR-, IR- und Massenspektroskopie charakterisiert wurden.

^{*}Neue Hauptanschrift: Fachhochschule Ostfriesland, Fachbereich Naturwissenschaftliche Technik, D-2970 Emden (B.R.D.)

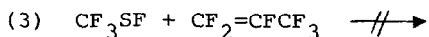
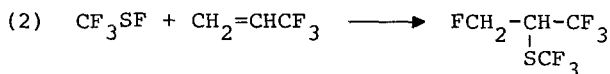
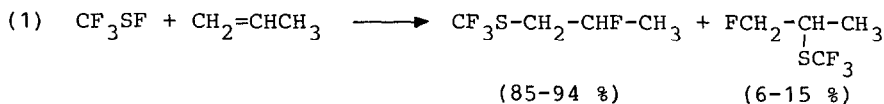
EINLEITUNG

Sulfensäurefluoride, R-S-F, stellen eine bisher sehr wenig bekannte Verbindungsklasse dar. Die Anzahl der synthetisierten und charakterisierten Sulfensäurefluoride ist gering [1]. Als Gründe dafür sind die starke Hydrolyseempfindlichkeit und teilweise auch thermische Zersetzlichkeit zu nennen. Über die Nutzung von Sulfensäurefluoriden für synthetische Zwecke ist bisher sehr wenig publiziert worden. Während CH_3SF als intermediär gebildete Verbindung für die Darstellung neuer Substanzen eingesetzt wurde [2, 3], konnten CF_3SF , CF_2ClSF [4], sowie das mit monomerem CF_3SF im Gleichgewicht stehende Dimere $\text{CF}_3\text{SF}_2\text{SCF}_3$ [5] unmittelbar präparativ genutzt werden. Insbesondere CF_3SF und sein Dimeres $\text{CF}_3\text{SF}_2\text{SCF}_3$, das in den meisten Fällen wie zwei Moleküle CF_3SF reagiert, hat sich als vielseitig anwendbare reaktive Verbindung erwiesen und kann als mildes Fluorierungsmittel dienen [6]. Das chemische Gleichgewicht zwischen CF_3SF und $\text{CF}_3\text{SF}_2\text{SCF}_3$ wurde eingehend beschrieben [7]. Ferner findet sich in der Literatur eine Arbeit über die Reaktion von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NSF}$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ und CF_3NO [8]. In der vorliegenden Arbeit wird über die Addition von CF_3SF an C=C-Doppelbindungen berichtet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Untersuchung der Reaktionsbereitschaft von CF_3SF gegenüber C=C-Doppelbindungen wurden die einfachen Olefine $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ und $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ ausgewählt. Die Reaktivität des Propens nimmt erwartungsgemäß mit zunehmendem Fluorierungsgrad wegen der Desaktivierung der C=C-Doppelbindung stark ab. Bei der Addition von CF_3SF an Propen werden zwei Isomere gebildet. Bei Raumtemperatur reagiert $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ heftig, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ langsam und $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ überhaupt nicht. Die Addition von CF_3SF an eine olefinische Doppelbindung erlaubt somit die Darstellung von partiell fluorierten Thioethern. Die Ausbeuten sind hoch. Bei Verwendung eines Überschusses an CF_3SF wird Propen nach Reaktion (1) quantitativ und Trifluorpropen nach Gleichung (2) zu etwa 90 % umgesetzt,

wie aus den ^1H -NMR-Spektren zu ersehen ist. Beide Reaktionen laufen auch schon bei -50°C langsam ab.



Bei kleinen Ansätzen von 4 bis 5 mmol CF_3SF und stöchiometrischer Menge des Olefins lassen sich die reinen Produkte (bei Reaktion (1) als Gemisch der beiden Isomere) zu 85 bis 90 % isolieren. Die Verbindungen sind bei Raumtemperatur stabile, farblose Flüssigkeiten.

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren erlauben eine ausführliche Charakterisierung der neuen Verbindungen (Tab. I, Abb. 1-3). Insbesondere die ^{19}F -NMR-Spektren sind zur raschen Identifizierung gut geeignet. Die Signale der CH_2F - bzw. CH_3CHF -Gruppen sind an der relativ starken Hochfeldverschiebung und die der CF_3S -Gruppen an der charakteristischen Lage von etwa -40 ppm (bez. auf CCl_3F) leicht erkennbar. Die ^{19}F -Abschirmung von CF_3S -Gruppen ist deutlich geringer als die von CF_3C -Gruppen, was durch den höheren partiellen C-F-Doppelbindungscharakter in CF_3S -Verbindungen zu verstehen ist [9]. Die Kopplungskonstante $^1\text{J}(\text{FC})$ wird ebenfalls stark vom C-F-Doppelbindungscharakter geprägt [10]. Die relativ hohe ^{19}F -Abschirmung und die relativ kleine C-F-Kopplungskonstante von CH_2F -Gruppen sind auf einen relativ geringen C-F-Doppelbindungscharakter und relativ hohen p-Charakter des an der C-F-Bindung beteiligten C-Orbitals zurückzuführen.

Auch die ^{13}C -NMR-Spektren sind sehr wertvoll zur Identifizierung der Verbindungen und zur Unterscheidung der Isomeren I und II. Die ^{13}C -Abschirmung der CF_3S -Gruppe ist geringer als die der CF_3 -Gruppe. Aus den gekoppelten ^{13}C -Spektren wurden außer den Kopplungskonstanten des Kohlenstoffs mit den direkt gebundenen F- und H-Atomen auch entsprechende Kopplungskonstanten über zwei Bindungen erhalten, über die bisher wenig

TABELLE 1

^1H -, ^{13}C - und ^{19}F - NMR-Daten von $\text{F}_3\text{CS-CH}_2\text{-CHF-CH}_3$ (I),
 $\text{FCH}_2\text{-CH(SCF}_3\text{)-CH}_3$ (II) und $\text{FCH}_2\text{-CH(SCF}_3\text{)-CF}_3$ (III)

δ/ppm J/Hz	I	II	III
$\delta(\text{H1A})$	2,73	4,18	4,50
$\delta(\text{H1B})$	2,66	4,08	4,38
$\delta(\text{H2})$	4,51	3,20	3,48
$\delta(\text{H3})$	1,10	1,15	
$\delta(\text{C1})$	131,5	85,3	79,9
$\delta(\text{C2})$	35,2	39,9	46,9
$\delta(\text{C3})$	88,1	16,9	124,6
$\delta(\text{C4})$	19,3	131,3	130,0
$\delta(\text{F1})$	-42,1	-217,2	-223,7
$\delta(\text{F2})$	-172,5	-40,3	-69,4
$\delta(\text{F3})$			-41,6
$^1\text{J}(\text{C1-H1})$		153,5	157,5
$^1\text{J}(\text{C2-H2})$		144,0	141,6
$^1\text{J}(\text{C3-H3})$		127,8	
$^1\text{J}(\text{C4-H3})$	127,8		
$^1\text{J}(\text{C2-H1})$	141,1		
$^1\text{J}(\text{C3-H2})$	154,5		
$^1\text{J}(\text{C1-F1})$	305,2	175,5	179,2
$^1\text{J}(\text{C3-F2})$	171		280
$^1\text{J}(\text{C4-F2})$		305,2	
$^1\text{J}(\text{C4-F3})$			306,5
$^2\text{J}(\text{C1-H2})$			3,86
$^2\text{J}(\text{C2-F1})$		22	20,0
$^2\text{J}(\text{C2-F2})$	22,9		31,4
$^2\text{J}(\text{C4-F2})$	21,9		
$^2\text{J}(\text{F1-H1})$		47,3	46,3
$^2\text{J}(\text{F2-H2})$	48,2		
$^2\text{J}(\text{H1A-H1B})$	14,4	9,4	10,5
$^2\text{J}(\text{H1A-F1})$		46,7	46,9
$^2\text{J}(\text{H1B-F1})$		47,1	45,9
$^3\text{J}(\text{C1-F2})$			2,1
$^3\text{J}(\text{C2-F1})$	2,4		

(fortgesetzt)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

δ/ppm J/Hz	I	II	III
$^3\text{J}(\text{C2-F3})$			2,5
$^3\text{J}(\text{C3-F1})$		3,7	
$^3\text{J}(\text{C4-H2})$			7,3
$^3\text{J}(\text{H1A-H2})$	6,6	4,7	3,85
$^3\text{J}(\text{H1B-H2})$	4,5	6,4	5,13
$^3\text{J}(\text{H1A-F2})$	17,5		
$^3\text{J}(\text{H1B-F2})$	23,7		
$^3\text{J}(\text{F1-H2})$		17,6	23,7
$^3\text{J}(\text{F2-H3})$	23,2		
$^3\text{J}(\text{H2-H3})$	6,3	7,1	
$^4\text{J}(\text{F1-H1})$	5,7		
$^4\text{J}(\text{F1-F2})$			8,1
$^4\text{J}(\text{F1-H3})$		1,0	
$^4\text{J}(\text{F2-H2})$		2	
$^4\text{J}(\text{F3-H2})$			2,8
$^5\text{J}(\text{F1-F2})$	3,1	2,8	
$^5\text{J}(\text{F1-F3})$			2,2
$^5\text{J}(\text{F2-F3})$			3,1

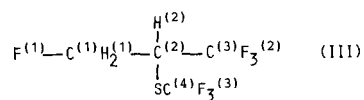
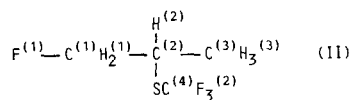
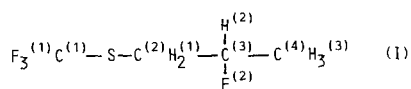


Abb. 1. Numerierung der NMR-aktiven Kerne in den Verbindungen I, II und III.

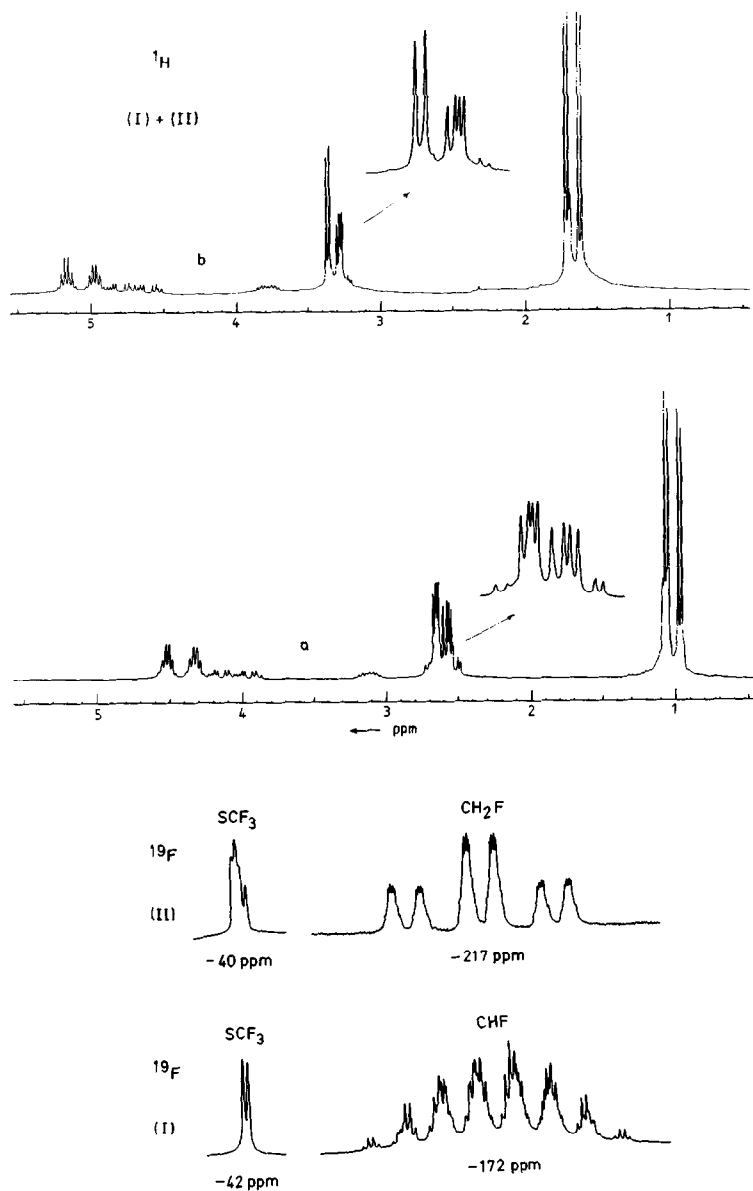


Abb. 2. Oben: ^1H -NMR-Spektrum der Isomeren I und II; a) Gemisch der Isomeren mit ca. 10 % C_6D_6 ; b) Gemisch der Isomeren ohne Lösungsmittel; Locksubstanz C_6D_6 intern bzw. extern, im C_6D_6 enthaltenes C_6H_6 diente als Standard mit $\delta = 7,16$ ppm. Unten: Gespreizte Signale des ^{19}F -NMR-Spektrums der Isomeren I und II.

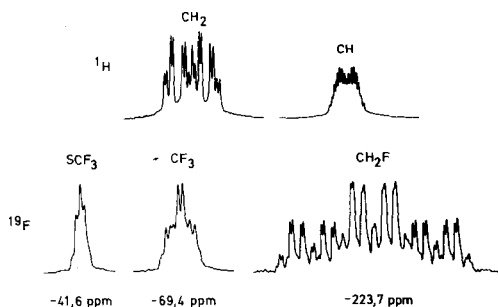


Abb. 3. Gespreizte Signale der ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindung III.

bekannt ist. Beispielsweise ist die Kopplungskonstante $^2J(\text{FC})$ in den Strukturelementen $^{13}\text{C}-\text{CF}_2-^{19}\text{F}$ (31,4 Hz) und $^{13}\text{C}-\text{CH}_2-^{19}\text{F}$ (20,0 Hz) der Verbindung III deutlich voneinander verschieden. Dies ist damit zu erklären, daß F-Atome einen relativ hohen p-Charakter der C-Orbitale beanspruchen, wodurch ein relativ hoher s-Charakter in das C-Orbital gelenkt wird, welches die Bindung mit dem zweiten C-Atom eingeht. Der hohe s-Charakter in den Bindungen, die die Spin-Spin-Kopplung vermitteln, ergibt einen hohen Beitrag zur dominierenden Fermi-Kontakt-Wechselwirkung. Die exakte Zuordnung aller ^{13}C -Signale und die Ermittlung der Kopplungskonstanten wurde durch selektive ^{19}F - und ^1H -Spinentkopplung erreicht.

Die ^1H -NMR-Spektren der C_6D_6 enthaltenden Proben zeigen erwartungsgemäß die Nichtäquivalenz der Protonen der CH_2 -Gruppen in den Verbindungen I, II und III, da jede CH_2 -Gruppe an ein Chiralitätszentrum gebunden ist [11, 12]. In Verbindung I bilden H1A, H1B, H2 und F2, in den Verbindungen II und III H1A, H1B, H2 und F1 jeweils ein ABMX-Spinsystem. Die aus den Multipletts entnommenen NMR-Daten wurden durch Spektrensimulation bestätigt.

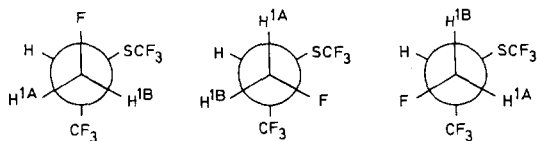
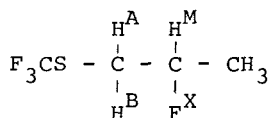


Abb. 4. Nichtäquivalenz der CH_2 -Protonen H1A und H1B in den verschiedenen Rotationsisomeren am Beispiel der Verbindung II.

Bemerkenswert ist der große Unterschied der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Isomeren I und II, wenn diese ca. 10 % C_6D_6 enthalten oder ohne Lösungsmittel vermessen werden (Abb. 2). Einerseits sind alle Signale bei Vermessung mit internem C_6D_6 -Lock und Bezug auf enthaltenes C_6H_6 um ca. 0,65 ppm zu kleineren δ -Werten verschoben. Dies läßt auf einen relativ großen Unterschied zwischen den Suszeptibilitäten der Isomeren und C_6D_6 und/oder eine starke Wechselwirkung zwischen den Verbindungen und C_6D_6 schließen. Andererseits ist die mittlere Signalgruppe der Verbindung (I) deutlich verschieden. Sie stellt den AB-Teil eines ABMX-Spinsystems dar, das folgendermaßen definiert ist:



Die wesentlichen Unterschiede sind, daß in dem reinen Isomerengemisch die Kopplungskonstante $J(\text{AM}) = 0$ ist, und daß die Größenverhältnisse der Kopplungskonstanten $J(\text{AX})$ und $J(\text{BX})$ umgekehrt sind wie in der mit C_6D_6 versetzten Probe. Folgende Kopplungskonstanten wurden für Verbindung I ermittelt (C_6D_6 -haltige/reine Substanzen):

$$\begin{array}{ll} J(\text{AB}) = 14,4/14,4 \text{ Hz} & J(\text{AX}) = 17,5/21,5 \text{ Hz} \\ J(\text{AM}) = 6,6/0 \text{ Hz} & J(\text{BX}) = 23,7/18,6 \text{ Hz} \\ J(\text{BM}) = 4,5/5,1 \text{ Hz} & \end{array}$$

Die IR-Spektren wurden von den gasförmigen Verbindungen aufgenommen. Dazu wurde die Dampfphase über dem Gemisch der Isomeren I und II, die in der Flüssigkeit im Verhältnis 85:15 vorlagen, verwendet. Verbindung III lag rein vor.

I(+II): 2995 (s), 2946 (m), 1457 (m), 1387 (s), 1257 (m),
1176 (vs), 1129 (vs), 1075 (s), 1027 (s), 929 (s),
875 (m), 823 (m), 759 (s), 467 (m), 439 (m) cm^{-1} .

III: 3995 (m), 3975 (m), 3920 (m), 1475 (m), 1395 (s),
1355 (s), 1323 (s), 1281 (s), 1255 (vs), 1225 (s),
1186 (vs), 1146 (vs), 1120 (vs), 1086 (s), 1043 (s),
1000 (s), 950 (w), 865 (m), 841 (m), 796 (m), 760 (s),
690 (s), 655 (m), 590 (m), 520 (m), 455 (m) cm^{-1} .

Die Massenspektren der Isomeren I und II, die nach gaschromatographischer Trennung mittels einer Kapillarsäule OV 1 erhalten werden konnten, unterscheiden sich sehr stark voneinander. Das Isomere I ergibt einen sehr starken Molekülionen-Peak, der fast ebenso intensitätsstark wie der Basispeak $115 \text{ CF}_3\text{SCH}_2^+$ ist. Beim Isomeren II sind diese beiden Signale sehr viel kleiner, und als Basispeak tritt überraschenderweise $m/e = 84$ auf. Diese Fragmentation kann als CF_3CH_3^+ oder als $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ interpretiert werden. Verbindung III liefert neben dem Basispeak 69 CF_3^+ auch einen relativ starken Molekülionen-Peak. Im folgenden sind die wichtigsten Signale der 70 eV-Massenspektren der Verbindungen I, II und III wiedergegeben (m/e , Ion, rel. Intensität).

I: 162 M^+ (99), $147 [\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (10), $129 [\text{M}-\text{CH}_2\text{F}]^+$ (11),
 $115 \text{ CF}_3\text{SCH}_2^+$ (100), $93 [\text{M}-\text{CF}_3]^+$ (14), 69 CF_3^+ (39),
 $61 [\text{M}-\text{CF}_3\text{S}]^+$ (43), $59 \text{ C}_3\text{H}_4\text{F}^+$ (30), $47 \text{ C}_2\text{H}_4\text{F}^+$ (46),
 $45 \text{ C}_2\text{H}_2\text{F}^+$ (25), $41 \text{ C}_3\text{H}_5^+$ (72).

II: 162 M^+ (9), $115 \text{ CF}_3\text{SCH}_2^+$ (24), $84 \text{ C}_4\text{H}_4\text{S}^+$ (100),
 $82 \text{ C}_2\text{H}_2\text{S}^+$ (15), 69 CF_3^+ (27), $56 \text{ C}_4\text{H}_8^+$ (29),
 $54 \text{ C}_4\text{H}_6^+$ (30), $52 \text{ C}_4\text{H}_4^+$ (29), $47 \text{ C}_2\text{H}_4\text{F}^+$ (58),
 $45 \text{ C}_2\text{H}_2\text{F}^+$ (24), $42 \text{ C}_3\text{H}_6^+$ (32), $41 \text{ C}_3\text{H}_5^+$ (34).

III: 216 M^+ (17), $183 [\text{M}-\text{CH}_2\text{F}]^+$ (12), $147 [\text{M}-\text{CF}_3]^+$ (26),
 $96 \text{ CF}_3\text{CHCH}_2^+$ (13), $82 \text{ CF}_2\text{S}^+$ (9), 69 CF_3^+ (100),
 50 CF_2^+ (27).

EXPERIMENTELLES

CF_3SF , welches in der flüssigen Phase im Gleichgewicht mit dem Dimeren $\text{CF}_3\text{SF}_2\text{SCF}_3$ existiert, wurde nach [7] hergestellt. Dabei ist auf den sorgfältigen Ausschluß von Feuchtigkeit geachtet worden. Propen und Trifluorpropen wurden als käufliche Produkte ohne weitere Reinigung für die Reaktionen eingesetzt.

Reaktion von CF_3SF mit $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

2,0 g (16,7 mmol) CF_3SF und 0,7 g (16,7 mmol) Propen wurden in einer Vakuumapparatur mittels flüssigen Stickstoffs in ein

Glasgefäß kondensiert, welches ein Volumen von etwa 10 ml aufwies und mit einem 15 cm langen Glasrohr mit 6 mm Außendurchmesser versehen war. Das Reaktionsgefäß war dabei am Ende des Glasrohres über einen "Ampullenschlüssel" [13] mit der Vakuumpumpe verbunden. Das Glasrohr wurde unterhalb des Ampullenschlüssels unter Vakuum abgeschmolzen. Der Inhalt der Ampulle wurde nun in einem Kältebad von ca. -80°C verflüssigt, durch Schütteln gut gemischt und unter weiterem Schütteln auf Umgebungstemperatur gebracht. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde die Ampulle unter Kühlung auf -196°C mit Hilfe des Ampullenschlüssels an der Vakuumpumpe geöffnet. Dazu wurde das 6 mm-Glasrohr der Ampulle mit einem Glasschneider angeritzt, in den Ampullenschlüssel gesteckt und durch leichtes Drehen abgebrochen. Dann wurde das Reaktionsgemisch bei -50°C von den Verunreinigungen (CF_3SSCF_3 , $\text{CF}_3\text{S(O)F}$, CF_3SCl , Propen), die alle leichter flüchtig als das gewünschte Produkt sind, durch Abpumpen befreit. Es wurde in Intervallen abgepumpt, um immer wieder das Gleichgewicht zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase einstellen zu lassen. Sobald sich ein Gleichgewichtsdampfdruck von etwa 0,5 mbar bei -50°C eingestellt hatte, wurde die Reinigung beendet und das Produkt ^{19}F -NMR-spektroskopisch auf Reinheit untersucht. Die Ausbeute betrug 2,42 g (89,6 %) an Isomerenmisch I und II. Die Isomeren waren im Verhältnis 85 % I/15 % II vorhanden. (Bei weiteren Ansätzen unter etwas veränderten Reaktionsbedingungen entstanden Gemische mit bis zu 94 % I/6 % II.) Der Dampfdruck des Gemischs 85/15 beträgt bei 20°C 89 mbar (-30°C /4 mbar, $-15/11$, $0/28$).

Analyse $\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_4\text{S}$ (162,15) Ber. C 29,63 H 3,73 S 19,77

Gef. C 29,75 H 3,75 S 18,9

Reaktion von CF_3SF mit $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

Die Reaktion von CF_3SF mit 3,3,3-Trifluorpropen wurde ähnlich wie in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Das Produkt wurde verdampft und in zwei U-Rohren bei -70°C und -196°C aufgefangen. Das bei -70°C kondensierte Produkt wurde anschließend bei -65°C von noch in geringen Mengen vorhandenen

leichter flüchtigen Verunreinigungen befreit. Das gereinigte Produkt III wies bei Umgebungstemperatur einen Dampfdruck von etwa 65 mbar auf. Die Ausbeute betrug etwa 90 %.

Analyse $C_4H_3F_7S$ (216,12) Ber. C 22,23 H 1,40 S 14,84

Gef. C 22,55 H 1,32 S 14,2

DANK

Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für materielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 J.M. Shreeve, in Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. 4 (A. Senning, Ed.), Marcel Dekker, New York, 1982, S. 131.
- 2 W. Gombler und R. Budenz, J. Fluorine Chem., 7, (1976) 115.
- 3 W. Gombler, Z. Naturforsch., 31b (1976) 727.
- 4 W. Gombler, Z. anorg. allg. Chem., 439 (1978) 207.
- 5 W. Gombler, Angew. Chem., 89 (1977) 740.
- 6 W. Gombler, Habilitationsschrift, Bochum 1982.
- 7 W. Gombler, A. Haas und H. Willner, Z. anorg. allg. Chem., 469 (1980) 135.
- 8 J. Varwig und R. Mews, J. Chém. Res. [S], (1977) 245.
- 9 W. Gombler, Z. Naturforsch., 36b (1981) 535.
- 10 W. Gombler, Spectrochim. Acta, 37A (1981) 57.
- 11 J.A. Pople, Mol. Phys., 1 (1958) 3.
- 12 M.L. Martin und G.J. Martin, Bull. Soc. Chim. France, (1966) 2117.
- 13 W. Gombler und H. Willner, DE-OS 3 138 815 (1983).