

UMSETZUNG BIFUNKTIONELLER OXIME MIT AMINOARSINEN

J KAUFMANN und F KOBER

*Fachbereich 8 der Technischen Hochschule Darmstadt, E Zintl Institut
 61 Darmstadt, Hochschulstrasse 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 8. Mai 1974)

Summary

The reactions of the arsines $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ and $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ with bifunctional oximes yield *O*-(dimethylarsino)oximes. The reaction mechanism and the IR and ^1H NMR spectral data are discussed.

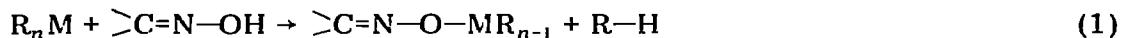
Zusammenfassung

Die Reaktionen der Arsine $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit bifunktionalen Oximen führen zu *O*-(Dimethylarsino)-oximen. Der Reaktionsmechanismus und die IR- und ^1H -NMR-Daten werden diskutiert.

1. Einleitung

Die Substitution des OH-Protons in den Oximen $\text{RR}'\text{C}=\text{NOH}$ durch einen metallorganischen Rest führt zu Verbindungen des Typs $\text{RR}'\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{MR}_n''$ (M = Element; R , R' und R'' = organische Reste). Zur Knüpfung der O-M-Bindung sind fünf Reaktionstypen bekannt, die durch Gl. 1 bis 7 beschrieben werden.

Umsetzung einer Elektronenmangelverbindung R_nM mit Oximen nach Gl. 1 [1–7]:



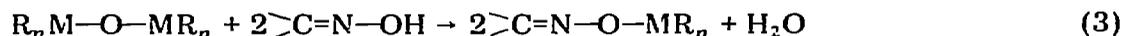
(M = Li, Be, Zn, B, Al, Ga, In, Tl)

Umsetzung einer Element-Halogen-Bindung mit Oximen nach G. 2 [2, 8–34]:



(M = B, Si, Ge, Sn, Pb, As; X = Cl, Br)

Umsetzung von Organometall-Oxiden, -Alkoxiden und -Hydroxiden mit Oximen nach Gl. 3 bis 5 [2,9,16,17,21,31,32,34–48]:



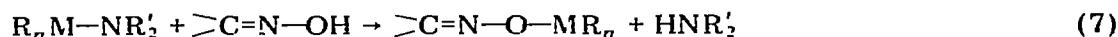
(M = B, Al, Si, Ge, Sn, Pb, As)

Umsetzung von Organometall-Hydriden mit Oximen nach Gl. 6 [9,10,15, 49–53]:



(M = Si, B)

Spaltung einer Element-Amin-Bindung mit Oximen nach Gl. 7 [2,49,50, 54–56]:



(M = B, Si, Sn, As)

Durch Umsetzung des Dimethylaminodimethylarsins $(CH_3)_2As-N(CH_3)_2$ mit Oximen entstehen nach Gl. 7 die O-(Dimethylarsino)-oxime $RR'C=N-O-As(CH_3)_2$ [56]. Verbindungen dieses Typs wurden ausserdem durch Umsetzung der Halogenarsine mit Oximen nach Gl. 2 erhalten [18–21,31,32].

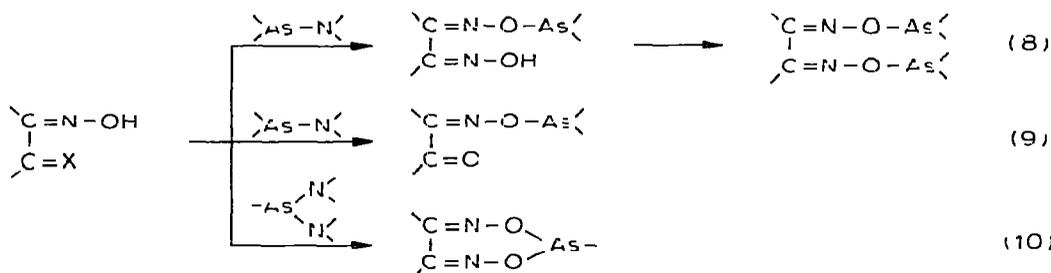
Bei der Reaktion zwischen Aminoarsin und Oxim nach Gl. 7 wird ein vielseitiges Reaktionsprinzip angewendet, nämlich die Spaltung einer As-N-Bindung mit einem H-aciden Molekül [56–83]. Dieses Reaktionsprinzip sollte sich auf Oxime mit weiteren funktionellen Gruppen wie Dioxime, Diketomonooxime oder Hydroxioxime übertragen lassen und bei den verschiedenen Typen von Aminoarsinen $R_nAs(NR'_2)_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$) Verbindungsklassen mit neuen Molekülstrukturen ergeben. Ausserdem sollten aus der Produktverteilung Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus und die Reaktivität der verschiedenen funktionellen Gruppen möglich sein.

2. Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit werden die Umsetzungen bifunktionaler Oxime mit Aminoarsinen beschrieben und der Reaktionsmechanismus und die Spektren der neuen Verbindungen diskutiert. Die Ergebnisse werden in einer Einteilung nach funktionellen Gruppen besprochen.

2.1 Reaktionen der Diketooxime mit Aminoarsinen

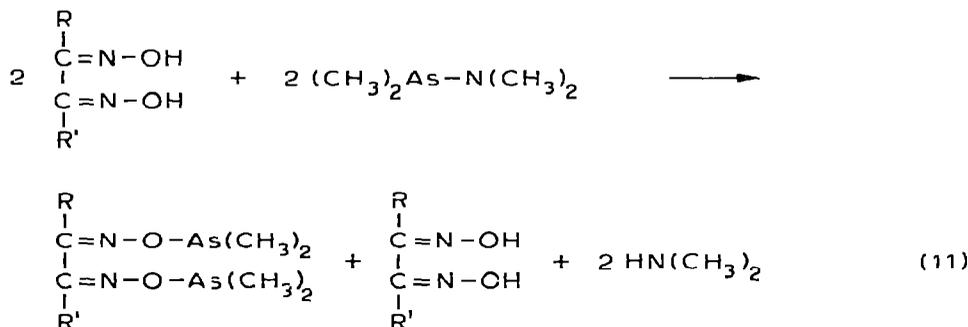
Die Gl. 8 bis 10 fassen die Probleme und Ergebnisse der Umsetzungen von Diketooximen mit Aminoarsinen zusammen:



Die Umsetzung der Dioxime mit $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nach Gl. 8 mit $\text{X} = \text{NOH}$ führt im Molverhältnis 1/2 zu den zweifach-substituierten Dion-bis-[O-dimethylarsino-oximen] $\text{RC}[\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2]\text{C}[\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2]\text{R}'$. Folgende Oxime wurden eingesetzt: $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$, $\text{HC}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{H}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_2\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$, Cyclohexan-1,2-diondioxim.

Bei der Darstellung der Arsinomonooxime $\text{RR}'\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ wurde eine hohe Reaktivität aller Oxime mit Ausnahme des Benzophenonoxims festgestellt [56]. Dieser Befund bestätigt sich wieder bei den Dioximen. Auch hier bleibt Reaktion 8 beim Benzöldioxim aus und kann trotz Variation der Reaktionsbedingungen nicht erzwungen werden. Da die Phenylgruppen sterisch wenig anspruchsvoll sind, sollte es sich um einen mesomeren oder induktiven Effekt handeln.

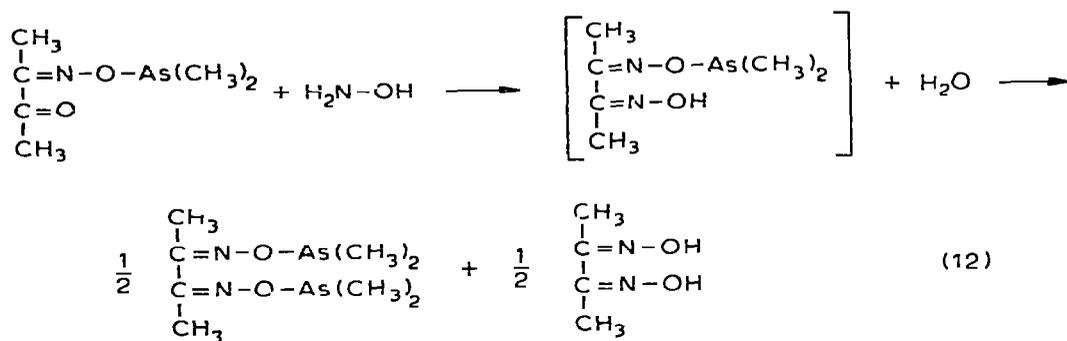
Bei Umsetzung der Dioxime mit $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ im Molverhältnis 1/1 führt die Reaktion nicht zu den erwarteten monosubstituierten Dion-[O-dimethylarsino-oxim]-oximen $\text{RC}(\text{NOH})\text{C}[\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2]\text{R}'$, sondern nach Gl. 11 zu einem Gemisch von disubstituiertem und nicht-umgesetztem Dioxim:



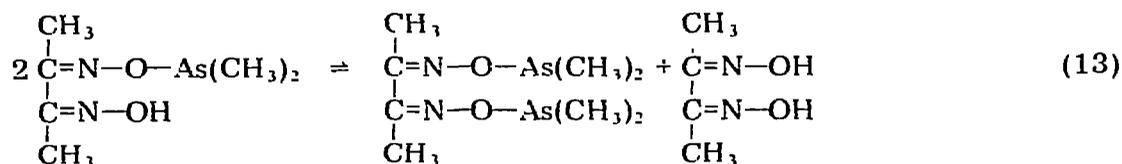
Oxim = $\text{HC}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{H}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})-\text{CH}_3$,



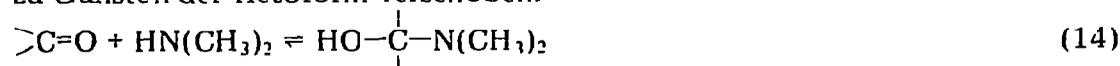
Die bei Reaktion 11 beobachtete, hohe Bildungstendenz der disubstituierten Dioxime bestätigt sich beim Versuch, das Butandion-mono-[O-dimethylarsino-oxim] $\text{CH}_3\text{COC}[\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_3$ mit Hydroxylamin zum Butandion-[O-dimethylarsino-oxim]-oxim $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}[\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_3$ umzusetzen. Als Reaktionsprodukte treten das Dioxim selbst und das disubstituierte Dioxim auf. Der Reaktionsverlauf wird durch Gl. 12 beschrieben:



Möglicherweise liegt das stark auf die Seite des Disubstitutionsprodukts verschobene Gleichgewicht 13 vor, wobei das Abdestillieren des leichterflüchtigen Arsinooxims zu einer Trennung der Komponenten führt.



Die Diketomonooxime $\text{RCOC}(\text{NOH})\text{R}'$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, und $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$ reagieren nach Gl. 9 zu den Di-oxim- $[O$ -dimethylarsino-oximen] $\text{RCOC}[\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2]\text{R}'$. Die α -ständige CO-Gruppe beeinflusst den Reaktionsverlauf in keiner Weise. Umsetzungen an dieser Gruppe wurden noch nicht untersucht. Das sich einstellende Gleichgewicht 14 wird durch Austragen des Amins zu Gunsten der Ketoform verschoben.

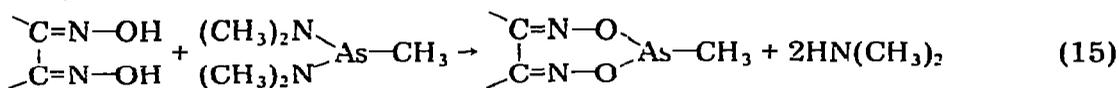


Ähnlich wie bei Gl. 8 bleibt die Reaktion beim aromatischen Benzilmono-oxim $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{NOH})\text{C}_6\text{H}_5$ aus, während das $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{NOH})\text{CH}_3$, in dem die Oximgruppe nicht in direkter Nachbarschaft zum Phenylrest steht, mit guter Ausbeute reagiert. Dieser Befund bestätigt die Hinderung der Umsetzung durch eine benachbarte Phenylgruppe.

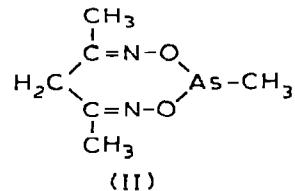
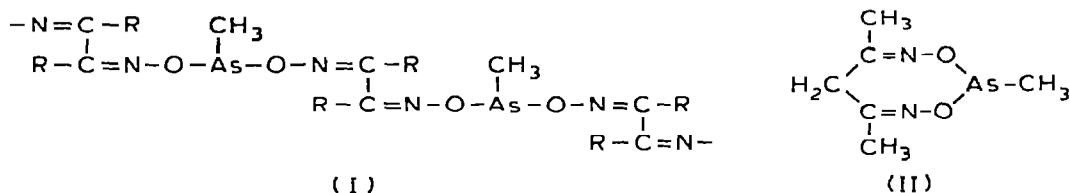
Im Acetophenono-xim scheint der Einfluss der Phenylgruppe durch die ebenfalls benachbarte Methylgruppe kompensiert zu werden, so dass dieses Oxim mit guten Ausbeuten reagiert [56].

Bei den aldehydischen Dicarboxylmono-oximen $\text{RCOC}(\text{NOH})\text{H}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 , tritt ein völlig anderer Reaktionsverlauf ein als bei den ketonischen. Die erwarteten Derivate $\text{RCOC}[\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2]\text{H}$ werden in keinem Fall gefunden. Die Ergebnisse der Elementaranalysen und der spektroskopischen Untersuchungen ermöglichen bisher keine eindeutige Angabe der Molekülstruktur der Produkte.

Das Bis-(dimethylamino)-methylarsin $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ sollte bei Umsetzungen mit Dio-ximen nach Gl. 15 bzw. 10 die Dioxadiazarsepine bilden.



Bei allen Ansätzen tritt eine, an der Dimethylaminentwicklung beobachtbare, heftige Reaktion ein; sie führt aber wie häufig bei der Umsetzung polyfunktionaler Verbindungen zu in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Polymeren, wobei hier Molekülstruktur I wahrscheinlich ist. Bestätigt wird diese Annahme durch die IR-Spektren der Rohprodukte.



Eine thermische Depolymerisierung bleibt erfolglos; ebenso der Versuch, durch Variation der Zulaufbedingungen die Umsetzung in Richtung der Ringbildung zu steuern. Nur bei der Umsetzung von Acetylaceton-dioxim (Gl. 15 und 10) wurde eine lösliche Verbindung gefunden, bei der nach den IR- und NMR-Spektren ein 3,6,8-Trimethyl-7H-[2,4,1,5,3] dioxadiazarsepin mit Molekülstruktur II vorliegt. Da sich die Verbindung beim Erhitzen explosionsartig zersetzt, wurde nur das Rohprodukt untersucht. Es erweist sich als genügend rein für eine spektroskopische Untersuchung.

2.2 Reaktion des $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit Oximen

Die Säurelabilität der As-N-Bindung nimmt mit ihrer Haufung im gleichen Molekül zu [57,59]. Deshalb sollte das Bis-(dimethylamino)-methylarsin $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit Oximen besonders gut reagieren.

Bei einem stöchiometrischen Verhältnis Arsin/Oxim 1/2 verlaufen die Reaktionen unter Substitution beider Amingruppen durch die Oximreste. Nach Gl. 16 entstehen die Bis-(alkylidenaminooxy)-methylarsine $\text{CH}_3\text{As}(\text{ONCRR}')_2$.



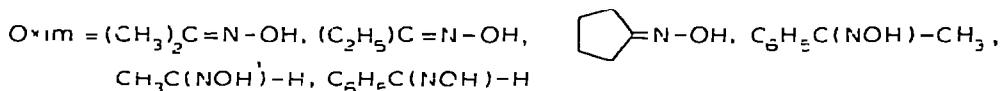
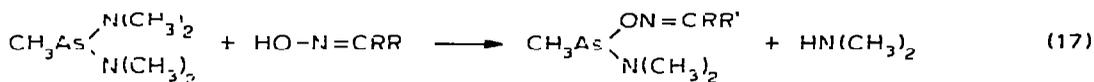
Oxim = $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$,



Wie bei den in Abschnitt 2.1 beschriebenen Umsetzungen verhalten sich Aldoxime und Ketoxime völlig verschieden. Die Ketoxime reagieren nach Gl. 16 glatt und mit guten Ausbeuten; die Aldoxime $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{H}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{H}$ reagieren zu Produkten, deren Molekülstruktur mit Hilfe der angewendeten spektroskopischen Methoden nicht eindeutig zu klären ist.

Das Vorliegen von zwei As-N-Bindungen im $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ legt eine stufenweise Oximolyse des Arsins nahe, die bei einer Stöchiometrie Arsin/Oxim 1/1 zu den Dimethylaminoalkylidenaminoxy-methylarsinen $\text{CH}_3\text{AsN}(\text{CH}_3)_2\text{-ONCRR}'$ führen sollte. Ähnliche Umsetzungen am Tris-(dimethylamino)-arsin $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ mit Alkoholen führen zu einem Gleichgewichtssystem, in dem die Komponenten AsX_3 , AsX_2Y , AsXY_2 und AsY_3 [$\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Y} = \text{OR}$] vorliegen [78].

Die bei der Oximolyse des $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ nach Gl. 17 entstehenden Arsine $\text{CH}_3\text{AsN}(\text{CH}_3)_2\text{ONCRR}'$ kommutieren bei Raumtemperatur und bei der Destillation nicht.



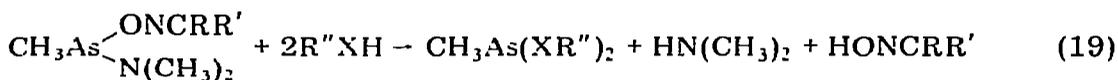
Diese Arsine enthalten ausser der relativ stabilen As—O- die saurelabile As—N-Bindung, die bei Umsetzungen mit Protonensäuren HX leicht gespalten werden kann. Im Verlauf dieser Spaltung wird Dimethylamin frei und der Rest X an das Arsenatom übertragen.

Gleichung 18 beschreibt den Reaktionsverlauf allgemein; die erhaltenen Arsine sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Reaktivität der aciden Komponente geht parallel mit der Acidität: Thiole und Alkohole reagieren beim Zu-



sammengeden der Komponenten; zur Umsetzung der Amine müssen höhere Reaktionstemperaturen eingestellt werden. Dieser Befund bestätigt einen vielfach vorgeschlagener Mechanismus für die Spaltung der As—N-Bindung mit Protonensäuren [57,60,61,63,68,71,74–78] (Siehe auch Abschnitt 2.3).

Mit einem Überschuss an Alkohol oder Thiol wird unter Spaltung der As—O-Bindung auch der Oximrest substituiert. Diese Reaktionen werden durch Gl. 19 allgemein beschrieben. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengefasst.



2.3. Reaktionen von Hydroxioximen mit Aminoarsinen

Für die Spaltung der As—N-Bindung durch Säuren HX wird allgemein Mechanismus 20 diskutiert [57, 60, 61, 63, 68, 71, 74–83]. Ein freies Elektronenpaar am Atom X bildet mit einem der leeren 4d-Orbitale des Arsenatoms eine ($np \rightarrow 4d$)- π -Bindung. Die dadurch bedingte Acidifizierung der X—H-Bindung führt zu einer Protonierung des Amin-Stickstoffatoms. Durch Bindungsabbruch und Bindungsneubildung entstehen aus dem cyclischen Übergangszustand $\text{As} \cdots \text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{X}$ und $\text{H}-\text{H}$. Den stärksten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeuten haben die Acidität von HX, die Nucleophilie des Elektronenpaares an X und sterische Hinderungen durch die Reste an X.

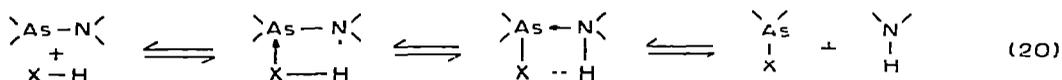
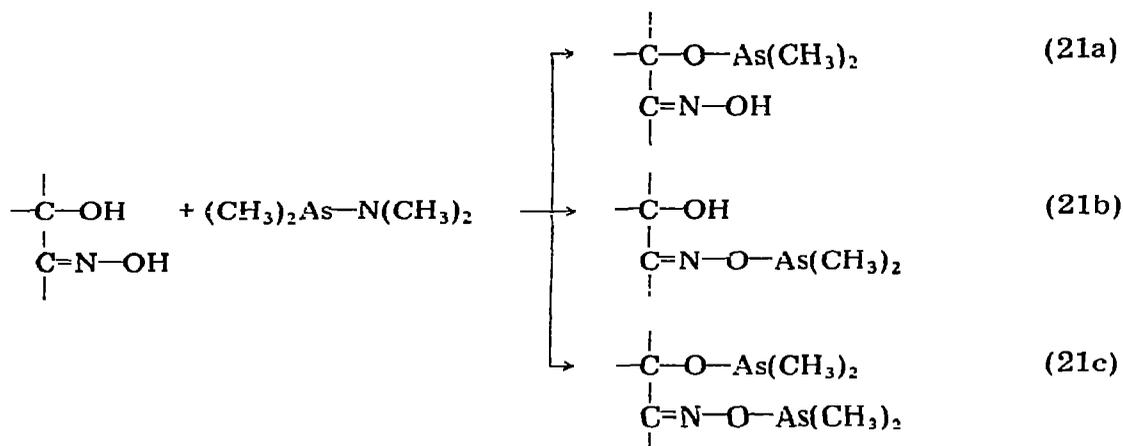


TABELLE 1

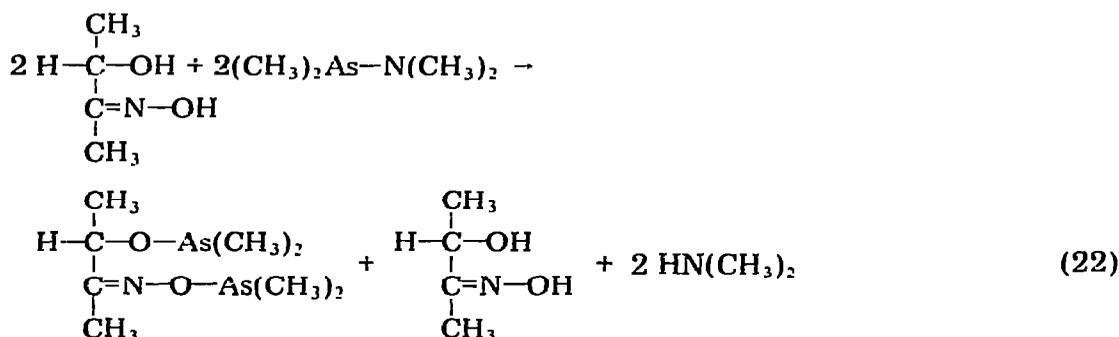
UMSETZUNGEN DER DIMETHYLAMINO ALKYLIDENAMINOXY-METHYL-ARSINE MIT HX

Ars_nooxim	HX	Verhältnis der Reaktanden	Produkt
		1/1	
		1/1	
		1/1	
		1/1	
		1/1	
		Überschuss an HX	
		1/1	
		Überschuss an HX	

Da in diesen Punkten Oxime und Alkohole durchaus vergleichbar sind, war von Interesse, ob die Reaktion eines Hydroxioxims mit einem Aminoarsin nach Gl. 21a oder 21b verläuft, d.h. ob zuerst Kakodylierung der alkoholischen oder oximischen OH-Gruppe eintritt.



Salicyldoxim reagiert bei der Stöchiometrie Arsin/Oxim 1/1 nach Gl. 21a, d.h. es tritt Substitution des phenolischen Protons ein. Dieser Reaktionsverlauf wird sicher durch die hohe Acidität der phenolischen OH-Gruppe bestimmt. Bei der Stöchiometrie 2/1 verläuft die Umsetzung unter Substitution beider Protonen nach Gl. 21c. Während beim Salicyldoxim die Reaktivität der OH- und NOH-Gruppe so verschieden ist, dass die Umsetzung spezifisch an einer funktionellen Gruppe eintritt, verläuft beim Acetinoxim $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$ die Reaktion im Molverhältnis Oxim/Arsin 1/1 unter Substitution beider OH-Gruppen. Ein monosubstituiertes Produkt tritt nicht auf. Der Reaktionsverlauf wird durch Gl. 22 wiedergegeben. Die in Gl. 22 gezeigte Äquiva-



lenz der OH-Gruppen im Acetinoxim bestätigt sich auch im NMR-Spektrum durch das Auftreten nur eines OH-Signals

Bei vergleichbarer Acidität der OH-Gruppe in Hydroxioximen verläuft die Spaltung der As-N-Bindung also unspezifisch; die hohe Reaktivität der Komponenten führt, wie bei Gl. 11 und 22, zu einer Substitution beider OH-Gruppen.

3. Aufklärung der Molekülstruktur

Die Molekülstrukturen wurden soweit möglich, durch Aufnahme und Interpretation der Elementaranalysen, der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gesichert.

3.1. Elementaranalysen

Der C, H, N-Gehalt aller Verbindungen wurde auf einem automatischen Gerät Elemental Analyzer 240 der Firma Perkin—Elmer aufgenommen. Die Mittelwerte von je zwei Analysen sind in Tabelle 2 angegeben.

3.2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden auf einem Modell T60 der Fa. Varian gemessen. Alle Angaben sind in ppm bzw. Hz und beziehen sich auf TMS als inneren Standard.

Die Spektren der Arsinooxime zeigen die Signale der Oximreste, die sich von denen der freien Oxime kaum unterscheiden. Das Signal des durch die Kakodylgruppe substituierten Protons der OH bzw. NOH-Gruppe fehlt im Spektrum der Arsinooxime, dafür tritt im Bereich der AsCH_3 -Protonen ein scharfes Singulett auf. Eine Kopplung der CH_3 -As-Protonen mit Protonen anderer funktioneller Gruppen wird in keinem Fall beobachtet.

TABELLE 2
ERGEBNISSE DER C H N-ANALYSEN (%)

Arsinooxim	C		H		N	
	gef	ber	gef	ber	gef	ber
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{As}_2\text{N}_2\text{O}_2$	24.3	24.3	4.85	4.73	9.46	9.48
$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_2\text{O}_2$	30.2	29.6	5.86	5.6	9.34	9.90
$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{As}_2\text{N}_2\text{O}_2$	31.8	32.0	5.96	5.92	8.27	8.30
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{As}_2\text{N}_2\text{O}_2$	34.8	34.3	5.73	5.72	8.32	8.00
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{AsNO}_2$	35.6	35.1	6.04	5.85	6.77	6.85
$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{AsNO}_2$	49.32	49.4	5.27	5.24	5.14	5.24
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{AsNO}_2$	44.35	44.8	5.01	4.98	5.64	5.81
$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{As}_2\text{NO}_2$	38.74	38.25	4.92	4.93	4.26	4.05
$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{As}_2\text{NO}_2$	30.5	30.9	5.90	6.10	4.65	4.50
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{AsN}_2\text{O}_2$	35.8	35.9	6.23	6.41	12.06	11.98
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{AsN}_2\text{O}_2$	46.8	47.1	7.60	7.93	9.55	9.65
$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{AsN}_2\text{O}_2$	46.1	46.1	6.54	6.62	9.77	9.78
$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{AsN}_2\text{O}_2$	49.4	49.7	7.09	7.32	8.84	8.91
$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{AsN}_2\text{O}_2$	57.1	57.0	5.45	5.31	7.68	7.82
$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{AsN}_2\text{O}$	34.5	35.0	6.90	7.28	13.46	13.60
$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{AsN}_2\text{O}$	40.3	41.0	7.80	8.12	12.09	11.95
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{AsN}_2\text{O}$	41.1	41.3	7.74	7.32	12.35	12.05
$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{AsN}_2\text{O}$	31.2	31.3	6.63	6.77	14.31	14.60
$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{AsN}_2\text{O}$	48.8	49.3	6.41	6.44	10.44	10.45
$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{AsN}_2\text{O}$	47.1	47.2	5.85	5.90	10.88	11.00
$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{AsN}_2\text{O}_2$	41.3	41.5	6.59	6.54	10.67	10.77
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{AsN}_2\text{O}_2$	32.2	32.7	6.00	5.91	11.96	12.70
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{AsN}_2\text{O}_2$	43.2	43.5	7.30	7.60	10.10	10.15
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{AsNO}_2$	46.8	47.1	5.45	5.49	5.61	5.49

Im Spektrum des $\text{CH}_3\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{ONCHCH}_3$ und $\text{CH}_3\text{As}(\text{ONCHCH}_3)\text{-ONC}(\text{CH}_3)_2$ liefert das aldehydische Proton zwei Quartetts mit einem Abstand von 0.8 bzw. 0.9 ppm. Ähnlichen wie bei den Arsinooximen $\text{HRC}=\text{N}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ wird diese Signalverdopplung durch die *syn-anti*-Isomerie an der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung verursacht [56]. Wie in den freien Aldoximen liegt das Signal des *syn*-Konformeren bei tieferem Feld [84].

In den Verbindungen des Typs $\text{CH}_3\text{As}(\text{ONCRR}')_2$ und $\text{CH}_3\text{AsN}(\text{CH}_3)_2\text{-ONCRR}'$ liefern die Protonen der Reste R und R' in einigen Fällen zwei Signale. Dieser Effekt könnte durch die sterische Hinderung der Reste $=\text{CRR}'$ bewirkt werden, die zu einer Aufhebung der freien Rotation um die $\text{As}-\text{O}$ -Bindung führt.

Bei allen Spektren bestätigt die Integration der Signale die Molekülstruktur. Die Figur 1 zeigt exemplarisch die Spektren einiger Derivate des $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$. In Tabelle 3 sind u.a. alle $^1\text{H-NMR}$ -Daten zusammengefasst und die Kopplungstypen bzw. Zahl der Signale angegeben.

3.3. IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden auf einem Gerät 377 der Firma Perkin-Elmer

(Fortsetzung S 76)

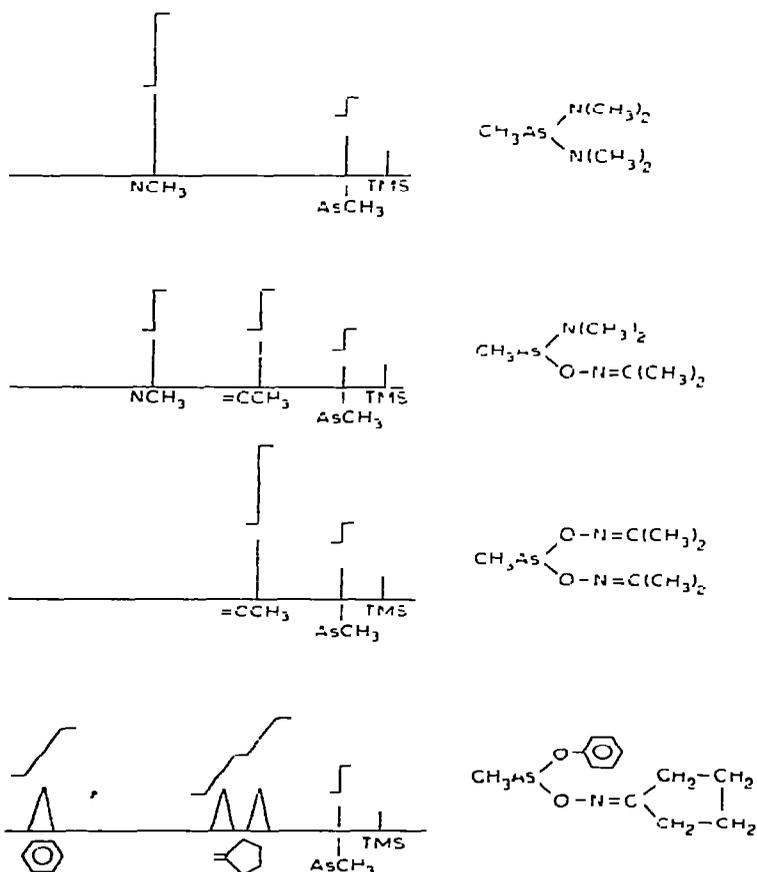
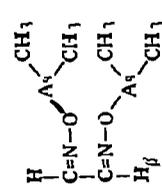
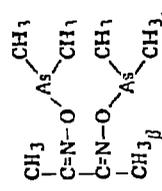
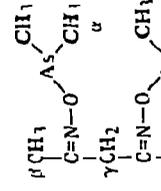
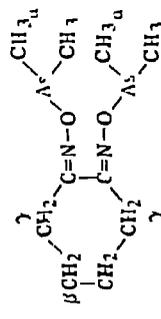


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Derivate des $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$.

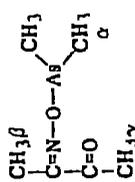
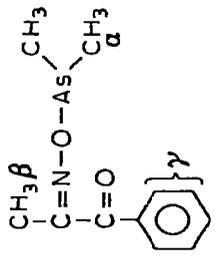
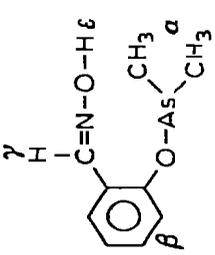
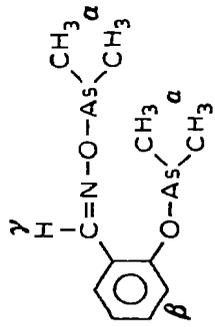
TABELLE 3

SIEDEPUNKTE, AUSBEUTEN UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER ARSINOOXIME

Verbindung	Bruttoformel	Sdp (°C/mm Hg)	Ausbeute (%)	Schmp (°C)	NMR-Spektrum	IR-Spektrum
 <p>Äthandien bis [O-dimethylarsino-oxim]</p>	$C_6H_{14}As_2N_2O_2$	130/4	70	55	$\delta(\alpha)$ 1,1 Singulett $\delta(\beta)$ 7,8 Singulett	2920 m, 2850 (sh), 1610 m, 1560 s, 1400 w, 1265 (sh), 1250 s, 1235 m, 1150 m, 900 s, 815 s, 760 s, 735 m, 580 s, 470 m
 <p>Butandionbis [O-dimethylarsino-oxim]</p>	$C_{10}H_{18}As_2N_2O_2$	117/1	60	22	$\delta(\alpha)$ 1,1 Singulett $\delta(\beta)$ 2,0 Singulett	2980 m, 2910 s, 1670 m, 1420 s, 1360 s, 1250 m, 1135 m, 975 s, 900 s, 815 s, 775 s, 735 m, 585 s, 540 m
 <p>Acetylaceton bis-[O-dimethylarsino-oxim]</p>	$C_{17}H_{26}As_2N_2O_2$	101/0,9	75		$\delta(\alpha)$ 1,3 Singulett $\delta(\beta)$ 1,8 Singulett $\delta(\gamma)$ 3,0 Singulett	2990 m, 2910 s, 1130 m, 1375 s, 1300 w, 1250 m, 1235 w, 1045 s, 950 s, 880 s, 815 w, 815 m, 745 s, 585 s, 575 (sh), 520 m
 <p>Cyclohexandion-(1,2)-[O-dimethylarsino-oxim]</p>	$C_{10}H_{20}As_2N_2O_2$	121/0,05	10		$\delta(\alpha)$ 1,3 Singulett $\delta(\beta)$ 1,6 Multiplett $\delta(\gamma)$ 2,5 Multiplett	2980 m, 2940 s, 2910 s, 2860 m, 1600 w, 1460 (sh), 1420 s, 1330 w, 1250 s, 1230 (sh), 1150 w, 950 w, 900 m, 860 s, 815 s, 770 w, 720 w, 615 s, 580 s

(Fortgesetzt)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

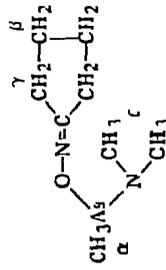
Verbindung	Brutto Formel	Sdp (°C/mm Hg)	Ausbeute (%)	Schmp (°C)	NMR-Spektrum	IR-Spektrum
 <p>Butandion mono [O-dimethylarsino-oxim]</p>	C ₆ H ₁₂ AsNO ₂	109/30	80		<p>δ(α) 1,4 Singulett δ(β) 1,9 Singulett δ(γ) 2,3 Singulett</p>	<p>2980 m, 2910 m, 1700 vs, 1590 m, 1480 (sh), 1360 s, 1300 s, 1255 w, 1122 s, 1015 s, 965 s, 933 s, 830 s, 680 (sh), 665 s, 610 (sh), 590 s, 575 m</p>
 <p>1-Phenylpropandion-1,2-[O-dimethylarsino-oxim]</p>	C ₁₁ H ₁₇ AsNO ₂	112/0,1	80		<p>δ(α) 1,3 Singulett δ(β) 2,1 Singulett δ(γ) 7,6 Multiplett</p>	<p>3060 w, 2960 m, 2010 m, 1660 s, 1600 s, 1580 (sh), 1450 s, 1420 m, 1410 (sh), 1360 s, 1320 s, 1300 (sh), 1250 w, 1185 m, 1175 s, 1070 w, 1030 (sh), 1015 s, 880 s, 930 w, 900 s, 820 m, 790 m, 710 s, 695 s, 610 s, 580 s, 550 m</p>
 <p>2-Dimethylarsinooxy-benzaldehyd-oxim</p>	C ₉ H ₁₂ AsNO ₂	118/0,1	55		<p>δ(α) 1,4 Singulett δ(β) 7,0 Multiplett δ(γ) 8,1 Singulett δ(c) 10,0 Singulett</p>	<p>3300 (br), 2910 m, 1615 s, 1600 s, 1565 m, 1490 s, 1465 m, 1400 m, 1335 w, 1310 w, 1265 s, 1195 m, 1155 m, 970 s, 905 s, 825 m, 795 m, 755 s, 690 s, 600 (sh), 590 s, 575 (sh), 565 s, 470 m, 435 m</p>
 <p>2-Dimethylarsinooxy-benzaldehyd-[O-dimethylarsino-oxim]</p>	C ₁₁ H ₁₇ As ₂ NO ₂	68/1	60		<p>δ(α) 1,2 Singulett δ(β) 7,5 Multiplett δ(γ) 8,8 Singulett</p>	<p>3080 w, 2990 s, 2010 s, 1610 s, 1510 s, 1480 m, 1470 m, 1450 m, 1430 s, 1410 (sh), 1345 s, 1300 m, 1265 (sh), 1255 s, 1230 s, 1175 m, 1140 m, 1115 m, 1005 w, 935 s, 905 (sh), 885 s, 840 s, 755 s, 730 s, 620 w, 605 s, 580 s, 520 w, 490 w</p>

	$C_8H_{19}As_2NO_2$	75/0 1	60	<p>δ(α) 1,2 Singulett δ(β) 1,3 Dublett, J 5 Hz δ(γ) 4,2 Quartett, J 6 Hz δ(ε) 1,8 Singulett</p>	<p>2990 s, 2910 s, 1 130 m, 1 370 m, 1260 m, 1 110 (sh), 1 070 s, 1 040 m, 1 020 m, 976 m, 930 m, 890 s, 820 m, 710 s, 580 s</p>
<p>3-Dimethylarsinoxy-butan-2-on [O-dimethylarsino-oxim]</p>	$C_7H_{15}AsN_2O_2$	110/12	80	<p>δ(α) 1,3 Singulett δ(β) 1,8 Singulett</p>	<p>2940 m, 2950 (sh), 2820 s, 1 440 m, 1 410 (sh), 1 370 s, 1 280 m, 1 240 (sh), 1 060 s, 890 s, 840 m, 810 m, 726 s, 585 m, 500 m</p>
<p>Bis-(isopropylidenaminoxy)-methylarsin</p>	$C_{11}H_{23}As_2N_2O_2$	70/0 02	65	<p>δ(α) 1,3 Singulett δ(β) 1,0 Triplett, J 8 Hz δ(γ) 2,2 Quartett, J 8 Hz</p>	<p>2980 s, 2940 m, 2890 w, 1 460 m, 1 410 (sh), 1 380 w, 1 320 w, 1 100 m 950 w, 890 s, 830 s, 810 (sh), 705 s, 585 s, 505 m</p>
<p>Bis-(isopentylidenaminoxy)-methylarsin</p>	$C_{11}H_{19}As_2N_2O_2$	118/0 1	70	<p>δ(α) 1,3 Singulett δ(β) 1,7 Multiplett δ(γ) 2,3 Multiplett</p>	<p>2950 s, 2910 s, 1 630 w, 1 410 s, 1 240 m, 1 205 s, 1 000 w, 950 (sh), 880 s, 810 s, 780 (sh), 740 (sh), 710 s, 585 s</p>
<p>Bis-(cyclopentylidenaminoxy)-methylarsin</p>					

(Fortgesetzt)

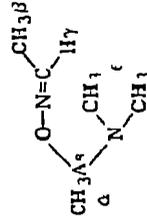
TABELLE J (Fortsetzung)

Verbindung	Brutto Formel	Sdp (°C/mm Hg)	Ausbeute (%)	Schmp (°C)	NMR-Spektrum	IR-Spektrum
	$C_{13}H_{23}AsN_2O_2$	130/0.6	60	51	$\delta(\alpha)$ 1,4 Singulett $\delta(\beta)$ 2,3 Multipllett $\delta(\gamma)$ 1,6 Multipllett	2980 (sh), 2930 s, 2850 s, 1450 s, 1440 (sh), 1410 (sh), 1350 w, 1320 m, 1250 m, 1215 m, 1135 w, 1105 w, 985 s, 935 s, 915 s, 880 s, 835 m, 815 s, 715 s, 630 s, 590 s, 480 m
Bis(cyclohexylideneaminoxy)-methyl-arsin	$C_{17}H_{19}AsN_2O_2$	148/0.3	75		$\delta(\alpha)$ 1,1 Singulett $\delta(\beta)$ 2,2 Singulett $\delta(\gamma)$ 7,3 Multipllett	3050 m, 2920 m, 1600 m, 1550 m, 1500 s, 1450 s, 1360 s, 1305 s, 1245 w, 1075 w, 1035 m, 990 s, 900 s, 820 s, 805 (sh), 760 s, 695 s, 580 m
Bis(1-phenyläthylideneaminoxy)-methyl-arsin	$C_6H_{15}AsN_2O$	110/100	70		$\delta(\alpha)$ 1,1 Singulett $\delta(\beta)$ 1,8 Singulett $\delta(\gamma)$ 2,7 Singulett	2990 m, 2930 s, 2880 (sh), 2840 m, 2790 s, 1110 m, 1370 s, 1260 m, 1245 m, 1175 m, 1060 s, 950 s, 905 s, 835 m, 805 m, 710 s, 585 m, 565 m
Dimethylamino isopropylideneaminoxy-methyl-arsin	$C_8H_{19}AsN_2O$	95/11	60		$\delta(\alpha)$ 1,1 Singulett $\delta(\beta)$ 1,0 Tripllett, J 8 Hz $\delta(\gamma)$ 2,2 Quartett, J 8 Hz $\delta(\epsilon)$ 2,7 Singulett	2980 (sh), 2970 s, 2910 s, 2920 (sh), 2880 s, 2810 s, 2790 s, 1460 s, 1450 (sh), 1380 w, 1240 s, 1175 s, 1100 w, 1060 m, 950 s, 900 s, 825 s, 805 (sh), 700 s, 585 s, 565 s
Dimethylamino isopropylideneaminoxy-methyl-arsin						



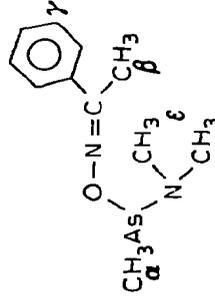
Dimethylamino cyclopentylidenaminoxy-methyl-arsin

$C_9H_{17}AsN_2O$	88/10	70	$\delta(\alpha)$ 1,1 Singulett $\delta(\beta)$ 1,7 Multipllett $\delta(\gamma)$ 2,3 Multipllett $\delta(\epsilon)$ 2,7 Singulett
$C_9H_{17}AsN_2O$	106/105	60	$\delta(\alpha)$ 1,2 Singulett $\delta(\beta)$ 1,8 Dublett J b H/ $\delta(\gamma)$ 6,7 Quartett, J 6 Hz $\delta(\gamma_2)$ 7,3 Quartett, J 6 Hz $\delta(\epsilon)$ 2,7 Singulett



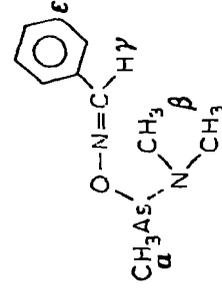
Dimethylamino-ethylidenaminoxy-methyl-arsin

$C_{11}H_{17}AsN_2O$	101/04	60	$\delta(\alpha)$ 1,3 Singulett $\delta(\beta)$ 2,3 Singulett $\delta(\gamma)$ 7,6 Multipllett $\delta(\epsilon)$ 3,0 Singulett
----------------------	--------	----	---



Dimethylamino-1-phenylethylidenaminoxy-methyl-arsin

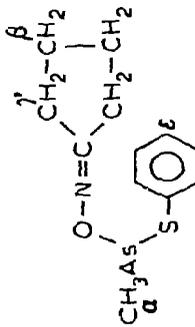
$C_{10}H_{15}AsN_2O$	98/04	60	$\delta(\alpha)$ 1,1 Singulett $\delta(\beta)$ 2,7 Singulett $\delta(\gamma)$ 8,1 Singulett $\delta(\epsilon)$ 7,4 Multipllett
----------------------	-------	----	---



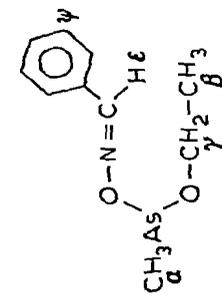
Dimethylamino-phenylmethylidenaminoxy-methyl-arsin

TABELLE 3 (Fortsetzung)

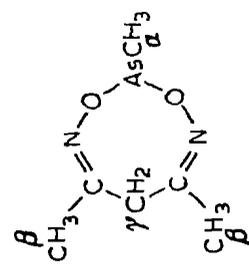
Verbindung	Brutto Formel	Sdp (°C/mm Hg)	Abbeute (%)	Schmp (°C)	NMR-Spektrum	IR-Spektrum
	$C_9H_{17}AsN_2O_2$	115/4	50		$\delta(\alpha)$ 1,3 Singulett $\delta(\beta)$ 1,7 Multiplett $\delta(\gamma)$ 2,3 Multiplett $\delta(\epsilon)$ 1,8 Singulett	2990 (sh), 2060 s, 2920 s, 1490 s, 1360 s, 1260 m, 1240 (sh), 1210 w, 1060 s, 950 w, 890 s, 835 m, 810 m, 740 (sh), 715 s, 685 s, 600 m
Isopropylidenaminoxy-cyclopentyliden aminoxy-methyl-arsin						
	$C_8H_{13}AsN_2O_2$	98/6	50		$\delta(\alpha)$ 1,1 Singulett $\delta(\beta)$ 1,7 Singulett $\delta(\gamma)$ 1,7 Dublett, J 6 Hz $\delta(\epsilon_1)$ 6,8 Quartett, J 6 Hz $\delta(\epsilon_2)$ 7,7 Quartett, J 6 Hz	2990 m, 2950 m, 2920 s, 1440 m, 1400 w, 1370 s, 1260 m, 1210 m, 1060 m, 970 m, 900 s, 840 m, 810 m, 720 s, 700 (sh), 665 m, 500 m
Athyldenaminoxy-isopropylidenaminoxy-methyl-arsin						
	$C_{10}H_{21}AsN_2O_2$	82/0 06	60		$\delta(\alpha)$ 1,2 Singulett $\delta(\beta)$ 2,2 Quartett, J 8 Hz $\delta(\gamma)$ 1,0 Triplet, J 8 Hz $\delta(\epsilon)$ 3,1 Triplet, J 6 Hz $\delta(\phi)$ 3,5 Triplet, J 6 Hz	2970 s, 2950 (sh), 2920 m, 2880 m, 2850 s, 2730 m, 1630 w, 1460 s, 1440 (sh), 1370 (sh), 1360 s, 1316 w, 1285 m, 1255 s, 1160 m, 1140 w, 1115 s, 1100 (sh), 1065 m, 1060 m, 930 s, 900 s, 830 m, 700 s, 765 m, 725 w, 685 m, 540 m
Morpholin-isopropylidenaminoxy-methyl-arsin						
	$C_{12}H_{16}AsNO_2$	95/1	55		$\delta(\alpha)$ 1,3 Singulett $\delta(\beta)$ 1,7 Multiplett $\delta(\gamma)$ 2,3 Multiplett $\delta(\epsilon)$ 7,0 Multiplett	3050 (sh), 3020 m, 2960 s, 2920 (sh), 2870 m, 1600 s, 1590 s, 1500 w, 1275 (sh), 1220 s, 1160 m, 1070 w, 990 w, 950 m, 895 (sh), 890 s, 810 m, 810 s, 755 s, 695 s, 650 w, 580 s
Phenol-cyclopentylidenaminoxy-methyl-arsin						



Thiophenol-cyclopentylideneaminooxy-methyl-arsin



Allyloxyphenylmethylidenaminooxy-methyl-arsin



3,6,8-Trimethyl-7H-[2,1,5]dioxadiazepine

$C_{12}H_{16}AsNOS$	80/0 2	50	$\delta(\alpha)$ 1 J Singulett $\delta(\beta)$ 1,7 Multiplett $\delta(\gamma)$ 2,3 Multiplett $\delta(\epsilon)$ 7,2 Multiplett	3060 (sh), 2960 s, 2910 (sh), 2870 s, 1690 m, 1660 m, 1240 m, 1210 m, 1170 m, 1185 w, 1126 m, 948 m, 895 s, 800 (sh), 635 (sh), 820 s, 715 s, 695 s, 590 s
$C_{10}H_{14}AsNO_2$	88/0 02	60	$\delta(\alpha)$ 1 J Singulett $\delta(\beta)$ 1,2 Triplett, J 8 Hz $\delta(\gamma)$ 4,0 Quartett, J 8 Hz $\delta(\epsilon)$ 8,1 Singulett $\delta(\phi)$ 7,5 Multiplett	3060 m, 3020 m, 2970 s, 2920 m, 1600 m, 1490 m, 1410 s, 1380 m, 1310 w 1240 w, 1205 m, 1090 m, 1040 s, 930 s, 905 (sh), 880 s, 820 m, 755 s, 695 s, 585 s, 610 m, 460 s
$C_6H_{11}AsN_2O_2$	100 (expl Zurs.)	60	$\delta(\alpha)$ 1 2 Singulett $\delta(\beta)$ 1,8 Singulett $\delta(\gamma)$ 1 5 Singulett	3080 (sh), 3030 m, 2990 (sh), 2920 s, 2460 w, 1960 w, 1820 m, 1620 s, 1560 m, 1480 m, 1410 s, 1370 s, 1300 m, 1260 (sh), 1240 s, 1215 m, 1170 m, 1040 s 940 s, 870 s, 740 s, 680 s, 590 s, 515 s, 480 (sh)

als dünne Filme zwischen KBr-Platten gemessen. Allen IR-Spektren gemeinsam ist: (a) die OH-Valenzschwingung bei 3500 cm^{-1} entfällt nach der Substitution der OH-Gruppe durch die Kadodylreste; (b) die Bande der As—N Schwingung der Aminoarsine verschwindet nach Spaltung der As—N-Bindung durch die NOH- bzw. OH-Gruppe; dafür tritt die As—O-Schwingungsbande auf und (c) im Bereich zwischen 700 und 1200 cm^{-1} treten die stärksten Abweichungen zwischen den Spektren der Arsinooxime und der Ausgangsverbindungen auf. Die Bereich der CH-Valenz- und Deformationsschwingungen sind in den Spektren der Ausgangsverbindungen und der Produkte recht ähnlich.

Bei den Dimethylamino-alkylidenaminoxy-methyl-arsinen $\text{CH}_3\text{AsN}(\text{CH}_3)_2\text{ONCRR}'$ liegt die CH-Valenzschwingung der an den Amin-Stickstoff gebundenen Methylgruppen zwischen 2780 und 2990 cm^{-1} . Nach Abspaltung der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe verschwindet diese Bande. Ausserdem zeigen diese Verbindungen zwei deutlich getrennte Banden der As—O- und As—N-Valenzschwingungen bei 580 bzw. 560 cm^{-1} . Alle IR-Daten sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

4. Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter N_2 -Schutzgas, Feuchtigkeitsausschluss und in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt

4.1 Ausgangsverbindungen

Die Oxime wurden aus den Ketonen bzw. Aldehyden nach entsprechenden Vorschriften gewonnen [85]. $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ wurden durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ bzw. CH_3AsCl_2 mit Dimethylamin in Äther präpariert [62, 86]. Die Methylarsinchloride wurden durch Reduktion der Methylarsonsäuren $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ mit SO_2 oder Natriumhypophosphit in salzsaurer Lösung erhalten [87, 88].

4.2 Umsetzungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Eine benzolische oder ätherische Lösung des Oxims wird vorgelegt und eine Lösung des Arsins unter Rühren und leichtem Begasen mit N_2 zugetropft. Meist setzt sofort eine Dimethylaminentwicklung ein, durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluss wird die Umsetzung vervollständigt. Die Reaktion ist beendet, wenn mit dem Schutzgas kein Dimethylamin mehr ausgetragen wird. Bei schwerlöslichen Oximen wird in einer Suspension gearbeitet, die aber wegen der guten Löslichkeit der Arsinooxime im Verlauf der Reaktion in eine Lösung übergeht. Nach beendeter Umsetzung wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert; die Produkte werden durch Vakuumdestillation isoliert.

Tabelle 3 fasst die Reaktionsbedingungen und physikalischen Eigenschaften aller beschriebenen Arsinooxime zusammen. Die Arsinooxime sind meist wasserklare Flüssigkeiten, die in aprotischen, organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Sie sind nicht luftempfindlich und können ohne Schutzgas gehandhabt werden.

Die Umsetzung des Butandion-mono-[O-dimethylarsino-oxims] mit Hydroxylamin wird in benzolischer Lösung durchgeführt und das im Verlauf der Reaktion entwickelte Wasser durch einen Wasserabscheider abgetrennt.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Grobe für seine Anregungen und Diskussionen sowie die Unterstützung der Arbeit durch Mittel des Institutes.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 J R Jennings und K Wade, *J Chem Soc A*, (1967) 1333
- 2 P G Harrison und J J Zuckerman, *Inorg Chem*, 9 (1970) 175
- 3 D F Menard und A G Aston, *J Amer Chem Soc*, 56 (1934) 1601
- 4 G E Coates und R Ridley, *J Chem Soc A*, (1966) 1064
- 5 G E Coates und A F Fishwick *J Chem Soc A*, (1968) 640
- 6 I Pattison und K Wade, *J Chem Soc A* (1968) 2618
- 7 J G Noltes und J Boersma, *J Organometal Chem*, 12 (1968) 425
- 8 K C Pande und R E Ridenour *Fr Pat*, 1506185, 1967, *Chem Abstr*, 69 (1968) 106868
- 9 K C Pande und R E Ridenour, *Chem Ind*, (1970) 56
- 10 R A Murphy, *Fr Pat*, 1462725, 1966, *Chem Abstr*, 67 (1967) 54258
- 11 O Smrekar und U Wannagat, *Monatsh Chem*, 100 (1969) 760
- 12 B N Dolgov, Z I Sergeeva, N A Zubkova, Z M Mateeva und M G Voronkov, *Izv Akad Nauk SSSR, Otd Khim, Nauk*, (1960) 951
- 13 B N Dolgov, Z I Sergeeva, N A Zubkova und M G Voronkov, *Zh Obshch Khim*, 30 (1960) 3347
- 14 Z I Sergeeva, Z M Mateeva und M G Voronkov, *Zh Obshch Khim*, 31 (1961) 2017
- 15 E Lukevics und M G Voronkov, *Khim, Geterotsikl Soedin* (1965) 36
- 16 P G Harrison und J J Zuckerman *Inorg Nucl Chem Lett*, 6 (1970) 5
- 17 A Singh, A K Rai und R C Mehrotra, *J Organometal Chem*, 57 (1973) 301
- 18 G Kamai und R G Miftakhova, *Zh Obshch Khim*, 53 (1965) 2001
- 19 G Kamai, R G Miftakhova und N G Gazetdinova, *Zh Obshch Khim*, 39 (1969) 1798
- 20 G Kamai, R G Miftakhova und L A Karunnava, *Zh Obshch Khim*, 38 (1968) 1565
- 21 G Kamai, R G Miftakhova und L M Frenkel *Izv Vyssh Zaved Khim Khim Tekhnol*, 12 (1969) 522
- 22 K C Pande *Fr Pat* 1506186, 1967 *Chem Abstr*, 69 (1968) 106878
- 23 R E Banks, R N Haszeldine und D L Hyde, *Chem Commun*, (1967) 413
- 24 H J Emeleus, J M Shreeve und P M Spaziant, *Chem Commun*, (1968) 1252
- 25 H J Emeleus, J M Shreeve und P M Spaziant, *J Chem Soc A*, (1969) 431
- 26 H J Emeleus, J M Shreeve und P M Spaziant, *J Inorg Nucl Chem*, 31 (1969) 3417
- 27 H J Emeleus, P M Spaziant und S M Williamson, *J Inorg Nucl Chem*, 32 (1970) 3219
- 28 U Wannagat und J Pump *Monatsh. Chem*, 94 (1963) 141
- 29 U Wannagat in H J Emeleus und A G Sharpe (Hrsg), *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, Vol. VI, Academic Press, New York London, 1964 S. 251.
- 30 U Wannagat und O Smrekar *Monatsh Chem*, 100 (1969) 750
- 31 R. Miftakhova, F V Akhmetova und R Sultanova, *Zh Obshch Khim*, 42 (1972) 1966
- 32 R Miftakhova, S G. Makamenko und Y Kusov, *Zh Obshch Khim*, 42 (1972) 1969
- 33 K Uhle und K Hahnfeld, *Z Chem*, 13 (1973) 376
- 34 R C Mehrotra und G Srivastava, *J Chem Soc*, (1962) 1032
- 35 B Serafin und M Makosza, *Tetrahedron*, 19 (1963) 821
- 36 L P Kuhn und M Inatome, *J Amer Chem Soc* 85 (1963) 1206
- 37 H J Roth und B Miller, *Arch. Pharm*, 297 (1964) 744
- 38 H Mohrle, B B Gusowski und R Feil, *Tetrahedron*, 27 (1971) 221
- 39 A Singh, A K Rai und R C Mehrotra, *Indian J Chem*, 11 (1973) 478
- 40 A G Farbenfabriken Bayer, *Chem Abstr*, 60 (1964) 12051
- 41 G Weissenberger, *Chem Abstr*, 65 (1966) 20164
- 42 G Weissenberger, *Chem Abstr*, 66 (1967) 28891.
- 43 M Nakanishi und S Inamasu *Chem Abstr*, 69 (1968) 44022.
- 44 M Nakanishi und S. Inamasu, *Chem Abstr*, 69 (1968) 52304
- 45 P.G Harrison, *J Organometal Chem*, 38 (1972) C5
- 46 G P Mack und F Parker, *U.S. Pat*, 2727917, 1955, *Chem Abstr*, 50 (1956) 10761.
- 47 P Harrison und S Stobart, *J Chem Soc*, (1973) 940
- 48 A Singh, A K Rai und R C Mehrotra, *Inorg Chim Acta*, 7 (1973) 450

- 49 E Fraunet und F Duboudin, C R Acad Sci, Ser C, 262 (1966) 1693
- 50 E Fraunet und F Duboudin, Int Symp Organosilicon Chem Sci Commun, Prag, 1965.
- 51 T.C. Bissot, D.H Campbell und R.W. Parray, J Amer Chem Soc., 80 (1958) 1868
- 52 D H Campbell, T C Bissot und R W. Parray, J. Amer. Chem Soc., 80 (1958) 1549.
- 53 H Feuer, B.F Vincent und R S Bartlett, J Org Chem, 30 (1965) 2877
- 54 E. Fraunet, F Duboudin, C. Jarry und F Dabescate, C R Acad Sci Paris, Ser C, 270 (1970) 240
- 55 K Witke, P. Reich und H. Kreigsmann, J Organometal. Chem., 15 (1968) 37.
- 56 J Kaufmann und F Kober, J Organometal Chem., 71 (1974) 49
- 57 K Modrtzner, Chem Ber, 92 (1959) 2637
- 58 H G Schick und G Schrader, Chem Abstr, 55 (1961) 25714
- 59 H J Vetter und H Noth, Angew Chem, 74 (1962) 943
- 60 H J Vetter und H Nöth, Z Anorg Allgem Chem, 330 (1964) 233
- 61 H J Vetter und H Nöth, Z Naturforsch B, 19 (1964) 166
- 62 T Tzschach und W Lange, Z Anorg. Allgem Chem, 326 (1964) 280
- 63 H J Vetter, H Noth und U Hayduk, Z Anorg Allgem Chem, 331 (1964) 35
- 64 K Irgolic R A Zingaro und R M Smith J Organometal Chem, 6 (1966) 17
- 65 K Sommer und Becke-Goehring, Z. Anorg. Allgem Chem., 355 (1967) 182.
- 66 J Singh und A B Burg, J Amer Chem. Soc., 88 (1966) 718
- 67 K Sommer und M Becke-Goehring Z Anorg Allgem Chem., 355 (1967) 192
- 68 K Sommer, W Lauer und M Becke-Goehring, Z Anorg Allgem Chem, 379 (1970) 84
- 69 R H Anderson und R H Cragg, Chem Commun., 7 (1970) 425
- 70 K Sommer, Z Anorg Allgem Chem, 383 (1971) 136
- 71 L S Sagan, R A Zingaro und K J Irgolic, J Organometal Chem, 39 (1972) 301
- 72 P Maroni Y Madaule und I G Wolf Bull Soc Chim Fr, 2 (1973) 668
- 73 J G Morse und W. Karen, Inorg Chem, 12 (1973) 2119
- 74 F Kober, Z Anorg Allgem Chem, 397 (1973) 97
- 75 F Kober, Z Anorg Allgem Chem 398 (1973) 115
- 76 F Kober Z Anorg Allgem Chem, 400 (1973) 285
- 77 F Kober, Z Anorg Allgem Chem, 401 (1973) 243
- 78 K. Kober und W.J Rübl, Z Anorg. Allgem Chem, 403 (1974) 56
- 79 F Kober und W.J Ruhl Z Anorg Allgem Chem, im Druck.
- 80 F. Kober und W J Ruhl, J Fluorine Chem, 4 (1974) 65
- 81 O Adler und F Kober, J Fluorine Chem, 4 (1974) 73
- 82 O Adler und F Kober, J Organometal. Chem 72 (1974) 351
- 83 F Kober, Z Naturforsch, im Druck.
- 84 B Fox, J Reboulet, R E Rondeau und H U Rosenberg, J Org. Chem, 35 (1970) 4234
- 85 H Metzger in Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 10/4, Stuttgart, 1963
- 86 O J Scherrer und M Schmidt Angew Chem, 76 (1954) 787
- 87 E Krause und A von Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, M Standig, 1937
- 88 H L Long, H J Emelius und I V H Briscoe, J Chem. Soc (1946) 1123