

Journal of Organometallic Chemistry, 71 (1974) 49–55
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON O-(DIMETHYLARSINO)-OXIMEN

J. KAUFMANN und F. KOBER

Fachbereich 8 der Technischen Hochschule Darmstadt (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Oktober 1973)

Summary

The reaction of dimethylaminodimethylarsine $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ with oximes results in the formation of *O*-(dimethylarsino)-oximes $\text{RR}'\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$. 14 new compounds of this type are described. The reaction mechanism and the IR and ^1H -NMR-spectral data are discussed.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Dimethylaminodimethylarsin $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ mit Oximen entstehen die *O*-(Dimethylarsino)-oxime $\text{RR}'\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$. 14 neue Verbindungen dieses Typs werden beschrieben. Der Reaktionsmechanismus und die IR- und ^1H -NMR-Spektren werden diskutiert.

1. Einleitung und Problemstellung

Eine häufig eingesetzte Methode zur Darstellung von Arsinen X_2AsY ist die Spaltung der As–N-Bindung in Aminoarsinen des Typs $\text{X}_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit Säuren HY [1–17]. Bei starken Säuren wird nach Gl. (1) das entwickelte Dimethylamin als Ammoniumsalz gebunden [1, 4, 11, 12, 14]; bei schwachen Säuren HY wird nach Gl. (2) das Amin freigesetzt [1–3, 5–17].



($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CF}_3$; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J. OR}, \text{SR}, \text{SeR}, \text{NR}_2$).

Bei einigen Spaltungen lagert sich das X_2AsY um, wobei Gemische von X_2AsY , XAsY_2 , AsX_3 und AsY_3 entstehen [14]. Als Säure HY wurden die verschiedensten H-aciden Verbindungen eingesetzt; beschrieben sind Umsetzungen mit Halogenwasserstoffen [1, 4, 11, 12], mit Wasser und Alkoholen [1, 2, 4, 7–12, 15, 17], mit Thiolen und Selenolen [2, 10, 11, 12] und mit Aminen [3, 5, 6, 11, 12, 13, 15]. Nicht untersucht sind Spaltungen der As–N-Bindung mit

Oximen, wobei *O*-(Dimethylarsino)-oxime $(RR'C=N-O)_m AsR_n$ mit $m+n=3$ entstehen sollten.

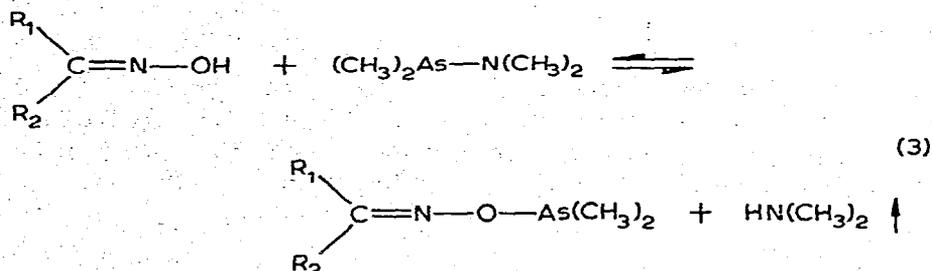
Einige Vertreter dieser Stoffklasse waren durch Umsetzung von Arsenhalogeniden mit Oximen in Anwesenheit tertiärer Amine dargestellt worden [18–21].

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Ausdehnung des Reaktionsprinzips von Gl. (2) auf Oxime. Im Vordergrund des Interesses standen die Frage, ob die Spaltung der As–N-Bindung mit Oximen eine präparative Methode zur Darstellung der *O*-(A¹:ylarsino)-oxime ist und wie die Reste R der Oxime sterische oder kinetische Einflüsse auf den Reaktionsmechanismus und die Produktverteilung ausüben.

2. Umsetzungen

Die Umsetzungen der Oxime $RR'C=N-OH$ mit Dimethylaminodimethylarsin $(CH_3)_2N-As(CH_3)_2$ nahmen den nach Gl. (2) erwarteten Verlauf. Beim Eintropfen des gelösten Oxims in eine am Rückfluss siedende Lösung des Arsins tritt spontan unter Dimethylamin-Entwicklung die Spaltung der As–N-Bindung ein.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels werden die Produkte durch Vakuumdestillation in guter Ausbeute und hoher Reinheit isoliert. Gl. (3) beschreibt den Reaktionsverlauf und zeigt die Molekelstruktur der neuen Verbindungen:



Bei den *O*-(Dimethylarsino)-oximen handelt es sich um wasserklare Flüssigkeiten, die in organischen Solventien unzersetzt löslich sind. Sie sind wenig hydrolyse- oder luftempfindlich und können an der Luft gehandhabt werden.

In Tabelle 1 sind die präparierten Oxime und ihre Siedepunkte nebst ¹H-NMR- und IR-Daten zusammengefasst.

Die Umsetzung mit den Oximen bestätigt den bei anderen Säuren HY postulierten Reaktionsmechanismus [5, 10, 13, 16, 22, 23]. Das freie Elektronen-paar am O-Atom bildet eine dative Bindung zum Arsen unter gleichzeitiger Ausbildung einer H-Brückenbindung zum N-Atom:

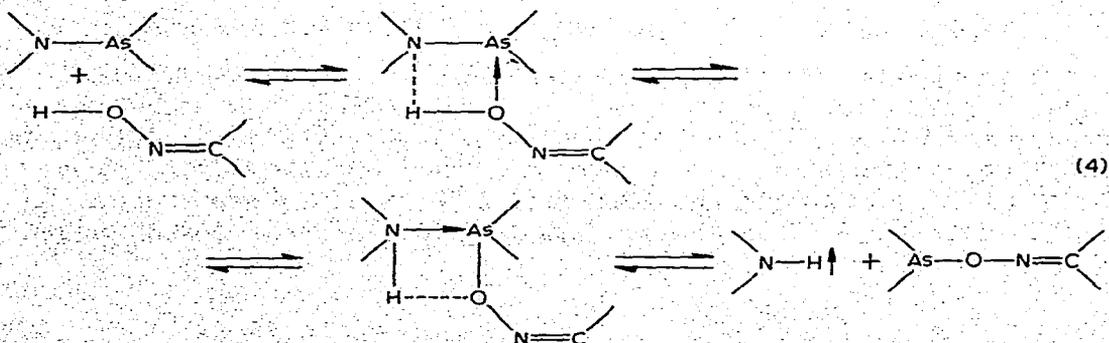
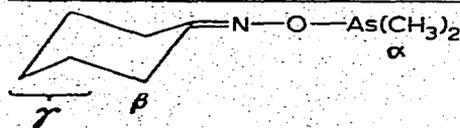


TABELLE 1

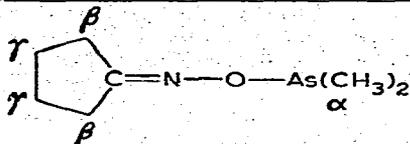
SIEDEPUNKTE, AUSBEUTEN UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER ARSINOXIME

$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ $\beta \qquad \qquad \qquad \alpha$	Sdp. 130°C/390 mmHg. Ausbeute 60%. ¹ H-NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$, 1,2 Singulett; $\delta(\beta)$, 1,8 Singulett. IR-Spektrum: 2990m, 2950(sh), 2915s, 1430m, 1370s, 1265m, 1065m, 910s, 840m, 815m, 725s, 580s.
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ $\gamma \quad \beta \qquad \qquad \alpha$	Sdp. 138°C/760 mmHg. Ausbeute 60%. ¹ H-NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$, 1,3 Singulett; $\delta(\beta_1)$, 6,7 Quartett, J 5 Hz; $\delta(\beta_2)$, 7,3 Quartett, J 5 Hz; $\delta(\gamma)$, 1,8 Dublett, J 5 Hz. IR-Spektrum: 2990m, 2910s, 1630m, 1420s, 1370m, 1305m, 1250m, 972m, 885s, 852s, 815s, 770m, 718m, 680w, 585s, 535s.
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ $\delta \quad \gamma \quad \beta \qquad \qquad \alpha$	Sdp. 156°C/760 mmHg. Ausbeute 65%. ¹ H-NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$, 1,3 Singulett; $\delta(\beta_1)$, 6,6 Triplett, J 5 Hz; $\delta(\beta_2)$, 7,3 Triplett, J 5 Hz; $\delta(\gamma)$, 2,1 Multiplett; $\delta(\delta)$, 1,0 Triplett, J 7 Hz. IR-Spektrum: 2975s, 2940m, 2905s, 2880m, 1610s, 1460s, 1420s, 1280w, 1250s, 1230(sh), 1200w, 1070w, 1025s, 920ss, 900ss, 880ss, 850m, 820s, 780w, 730(sh), 710s, 585ss.
$(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ $\gamma \quad \beta \qquad \qquad \alpha$	Sdp. 106°C/63 mmHg. Ausbeute 70%. ¹ H-NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$, 1,2 Singulett; $\delta(\beta)$, 2,2 Multiplett; $\delta(\gamma)$, 1,0 Triplett, J 7 Hz. IR-Spektrum: 2970s, 2935m, 2880(sh), 1460s, 1420(sh), 1250m, 900ss, 830m, 805(sh), 710s, 580s.
$(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ $\gamma \quad \gamma \quad \beta \qquad \qquad \alpha$	Sdp. 134°C/55 mmHg. Ausbeute 80%. ¹ H-NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$, 1,3 Singulett; $\delta(\beta)$, 2,1 Multiplett; $\delta(\gamma)$, 1,5 Multiplett; $\delta(\delta)$, 0,9 Multiplett. IR-Spektrum: 2965s, 2935m, 2905(sh), 2875m, 1460m, 1420w, 1380m, 1250m, 1110w, 930s, 900(sh), 880m, 810m, 785(sh), 750m, 720(sh), 700w, 585s.
$\begin{array}{c} \gamma \quad \delta \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \quad \alpha \\ \beta \end{array}$	Sdp. 98°C/65 mmHg. Ausbeute 60%. ¹ H-NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$, 1,2 Singulett; $\delta(\beta)$, 1,7 Singulett; $\delta(\gamma)$, 2,1 Quartett, J 8 Hz; $\delta(\delta)$, 1,0 Multiplett. IR-Spektrum: 2975s, 2940m, 2910(sh), 2880(sh), 1460m, 1420m, 1360m, 1250m, 1220w, 1195w, 1170w, 960m, 900ss, 830m, 810(sh), 715s, 680m, 585s.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \beta \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \gamma \quad \alpha \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Sdp. 118°C/94 mmHg. Ausbeute 70%. ¹ H-NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$, 1,2 Singulett; $\delta(\beta)$, 1,7 Singulett; $\delta(\gamma)$, 1,1 Singulett. IR-Spektrum: 2970s, 2910m, 2870w, 1480m, 1420m, 1405s, 1250w, 1150w, 1035w, 905s, 815m, 780m, 660s, 580s.
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ $\gamma \quad \beta \qquad \qquad \alpha$	Sdp. 114°C/4 mmHg. Ausbeute 70%. ¹ H-NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$, 1,3 Singulett; $\delta(\beta)$, 8,0 Singulett; $\delta(\gamma_1)$, 7,5 Multiplett; $\delta(\gamma_2)$, 7,2 Multiplett. IR-Spektrum: 3060w, 3020w, 2980m, 2910m, 1600m, 1495s, 1420m, 1330m, 1250w, 1210w, 1070w, 940s, 915(sh), 885s, 820m, 755s, 705(sh), 695s, 585s, 510m, 560m.
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \gamma \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \beta \\ \alpha \end{array}$	Sdp. 98°C/0,6 mmHg. Ausbeute 90%. ¹ H-NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$, 1,3 Singulett; $\delta(\beta)$, 2,1 Singulett; $\delta(\gamma)$, 7,4 Multiplett. IR-Spektrum: 3080(sh), 3060m, 3020(sh), 2990s, 2905s, 1950w, 1890w, 1600m, 1570w, 1495s, 1440s, 1420s, 1370s, 1305s, 1250s, 1075w, 1035m, 990s, 910ss, 820s, 795(sh), 760ss, 700ss, 585(sh), 570ss, 555s.

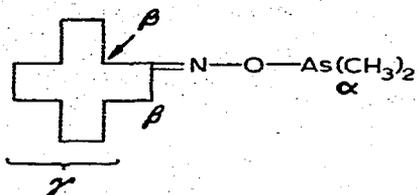
TABELLE 1 (Fortsetzung)



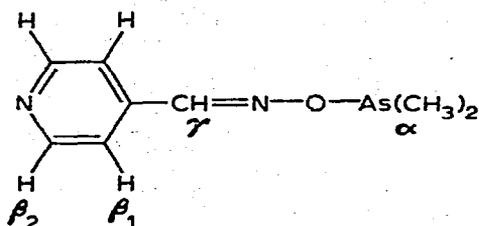
Sdp. 112°C/10 mmHg. Ausbeute 80%.
¹H-NMR-Spektrum: δ(α), 1,2 Singulett; δ(β₁), 2,4 Multi-
 plett; δ(β₂), 2,1 Multiplet; δ(γ), 1,5 Multiplet.
 IR-Spektrum: 2985(sh), 2930ss, 2860s, 1635m, 1450ss,
 1430s, 1405(sh), 1420m, 1135m, 1105m, 990s, 930s,
 918s, 890ss, 875(sh), 855m, 840s, 820s, 780w, 720ss,
 680m, 635s, 585s, 575s.



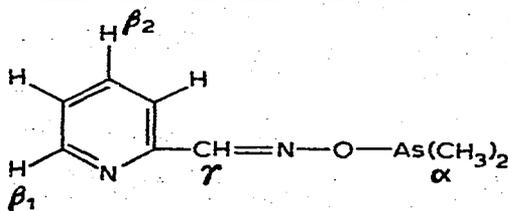
Sdp. 110°C/20 mmHg. Ausbeute 90%.
¹H-NMR-Spektrum: δ(α), 1,2 Singulett; δ(β), 2,3 Multi-
 plett; δ(γ), 1,6 Multiplet.
 IR-Spektrum: 2970ss, 2910s, 2870m, 2840(sh), 1650w,
 1460(sh), 1430s, 1250m, 1210m, 955m, 905ss, 890(sh),
 880s, 840s, 815s, 715s, 585s.



Sdp. 113°C/0.5 mmHg. Ausbeute 80%.
¹H-NMR-Spektrum: δ(α), 1,2 Singulett; δ(β), 2,2 Multi-
 plett; δ(γ), 1,3 Multiplet.
 IR-Spektrum: 2930s, 2870s, 2850(sh), 1470s, 1450s,
 1350w, 1250m, 935m, 905s, 850w, 810s, 755w, 725m,
 712m, 690m, 645m, 585s.



Sdp. 80°C/0.2 mmHg. Ausbeute 70%.
¹H-NMR-Spektrum: δ(α), 1,4 Singulett; δ(β₁), 7,4 Multi-
 plett; δ(β₂), 8,5 Multiplet; δ(γ), 8,0 Singulett.
 IR-Spektrum: 3080(sh), 3030w, 2990m, 2910m, 1600ss,
 1580m, 1540m, 1410s, 1340m, 1320m, 1305m, 1250m,
 1235m, 1215m, 990m, 955m, 930s, 895m, 820s, 708s,
 665w, 645m, 580s, 535s, 455m.



Sdp. 80°C/1.5 mmHg. Ausbeute 70%.
¹H-NMR-Spektrum: δ(α), 1,6 Singulett; δ(β₁), 8,6 Multi-
 plett; δ(β₂), 7,4 Multiplet; δ(γ), 8,3 Singulett.
 IR-Spektrum: 3060m, 2990m, 2910m, 1600m, 1580ss,
 1560s, 1460s, 1430s, 1390m, 1325m, 1305(sh), 1295m,
 1250m, 1215w, 1150m, 1090m, 1045w, 995s, 950s,
 885s, 820s, 775s, 745s, 670w, 620w, 585s, 518m, 475s.

Durch "Umordnung" der Bindungen in dem zyklischen Übergangskomplex (Gl. 4) entstehen die Arsinooxime und Dimethylamin. Im offenen System entweicht das Amin und das Gleichgewicht (4) verschiebt sich im Sinn der Umsetzung.

Beim Benzophenonoxim bleibt die Reaktion (3) aus und kann auch durch längeres Kochen in verschiedenen Lösungsmitteln nicht erzwungen werden. Das Ausbleiben der Reaktion bei diesem Oxim ist auf eine zu geringe Acidität der OH-Gruppe bzw. auf sterische Hinderung durch die Reste R und R' (R = R' = C₆H₅) zurückzuführen.

TABELLE 2
 ERGEBNISSE DER C, H, N-ANALYSEN IN %

Arsinooxim	C		H		N	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
$\text{CH}_3\text{CH}-\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2$	30.1	29.4	6.1	6.1	8.6	8.5
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2$	34.0	33.8	6.9	6.8	8.0	7.9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2$	33.2	33.8	6.7	6.7	7.2	7.9
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2$	41.3	41.0	7.8	7.8	6.6	6.8
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}=\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2$	46.4	46.3	8.7	8.6	5.9	6.0
$\text{C}_3\text{H}_8\text{C}=\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2$	37.5	37.7	7.3	7.3	6.8	7.3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2$	48.1	48.0	5.3	5.3	6.0	6.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}=\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2$	50.3	50.1	5.9	5.8	5.8	5.8
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2$	44.9	44.2	7.3	7.3	6.3	6.4
$\text{C}_5\text{H}_8\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2$	41.7	41.3	7.2	6.9	6.8	6.9
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2$	56.1	55.8	9.5	9.3	4.6	4.6
$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{AsN}_2\text{O}$ (2-oxim)	42.5	42.5	4.9	4.8	12.9	12.5
$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{AsN}_2\text{O}$ (4-oxim)	42.5	42.5	4.7	4.8	12.6	12.5
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_3\text{C}=\text{NOAs}(\text{CH}_3)_2$	43.8	43.8	8.1	8.2	6.1	6.4

3. Molekelstruktur und spektroskopische Untersuchungen

Zusammensetzung und Molekelstruktur wurden durch Elementaranalysen, IR- und ^1H -NMR-Spektren gesichert. Die Elementaranalysen wurden auf einem automatischen Gerät Elemental Analyzer 240 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Gefundene und berechnete Werte stimmen bei allen Verbindungen gut überein. Tabelle 2 zeigt die gefundenen und berechneten C, H und N-Werte.

Die ^1H -NMR-Werte bestätigen die in Gl. (3) formulierte Molekelstruktur: Die Signale der Gruppen R und R' aus den Oximen und das Singulett der $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe bleiben in den Arsinooximen erhalten. Die Signale der OH- bzw. $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen der Ausgangsverbindungen fehlen im Spektrum der Arsinooxime. Die Integration der Signale bzw. der Signalgruppen bestätigt die Zuordnung zu bestimmten funktionellen Gruppen und die Molekelstruktur.

In den Spektren der Arsinooxime zeigt sich das Vorliegen von *syn-anti*-Isomeren durch das Auftreten von zwei Signalen für das Aldehyd-Proton. Durch Kopplung mit benachbarten CH_n -Gruppen ist das Signal in Multipletts aufgespalten. Die Integration der Signale zeigt eine Änderung des Konzentrationsverhältnisses der *syn-anti*-Isomeren nach der Einführung der Kakodylgruppe. Dieser Effekt dürfte darauf zurückzuführen sein, dass diese Substitution den Energiegehalt der Isomeren ändert. Das Multiplett des *syn*-Konformeren wird wie im freien Oxim bei tieferem Feld liegen [24]. Das Isomerenverhältnis *syn-anti* verschiebt sich von 1/1.36 beim Acetaldoxim bzw. 1/0.87 beim Propionaldoxim zu 1/1.69 bzw. 1/0.65. Fig. 1 zeigt schematisch das Spektrum des *O*-(Dimethylarsino)-acetaldoxims mit Integration.

Die IR-Spektren wurden auf einem Gerät 337 der Firma Perkin-Elmer als dünne Filme zwischen KBr-Platten aufgenommen. Alle festen Verbindungen wurden als Nujol- bzw. Hexachlorbutadien-suspensionen gemessen.

In den Spektren aller Arsinooxime fehlt die breite, intensive Bande der OH-Valenzschwingung aus dem Spektrum der Oxime. Allen Spektren gemeinsam sind die As-O-Bande und die CH-Deformations- und Valenzschwingungen. In Tabelle 1 sind alle IR-Daten zusammengefasst.

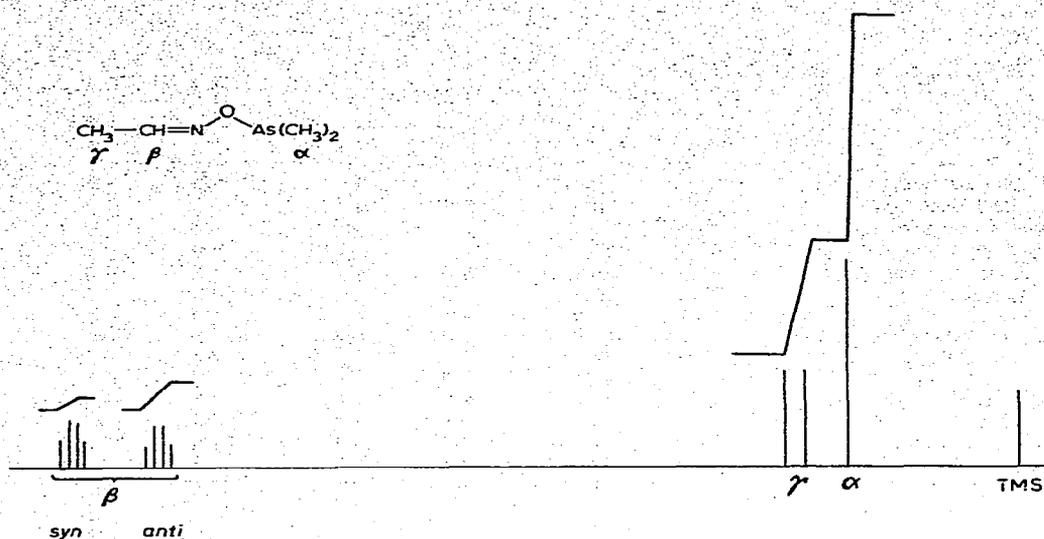


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *O*-(Dimethylarsino)-acetaldoxim mit Integration der Signale.

4. Experimenteller Teil

Dimethylaminodimethylarsin $(\text{CH}_3)_2\text{N-As(CH}_3)_2$ wird durch Umsetzung von Kakodylchlorid mit Dimethylamin in Äther gewonnen. Das Kakodylchlorid wird durch Reduktion von Kakodylsäure mit Natriumhypophosphit in Salzsäure erhalten [25].

Die Oxime werden aus den entsprechenden Ketonen und Aldehyden gewonnen [26].

Zur Umsetzung wird das Arsin in Benzol vorgelegt und in die am Rückfluss siedende Lösung das Oxim zugetropft. Im Verlauf von etwa 24 h ist die Aminentwicklung beendet, das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt durch Vakuumdestillation gereinigt. Während der Umsetzung wird trockener Stickstoff als Schutzgas und zum Austragen des Dimethylamins eingeleitet.

5. Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Grobe für seine Anregungen und Unterstützung der Arbeit durch Mittel des Institutes. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 K. Moedritzer, Chem. Ber., 92 (1958) 2637.
- 2 H.G. Schick und G. Schrader, Chem. Abstr., 55 (1961) 25744.
- 3 H.J. Vetter und H. Nöth, Angew. Chem., 74 (1962) 943.
- 4 T. Tzschach und W. Lange, Z. Anorg. Allg. Chem., 326 (1964) 280.
- 5 H.J. Vetter, H. Nöth und U. Hayduck, Z. Anorg. Allg. Chem., 331 (1964) 35.
- 6 H.J. Vetter und H. Nöth, Z. Naturforsch. B, 19 (1964) 166.
- 7 K. Irgolic, R.A. Zingaro und R.N. Smith, J. Organometal. Chem., 6 (1966) 17.
- 8 C.F. McBrearty, K. Irgolic und R.A. Zingaro, J. Organometal. Chem., 12 (1968) 377.

- 9 R.H. Anderson und R.H. Cragg, *Chem. Commun.*, 7 (1970) 425.
- 10 L.S. Sagan, R.A. Zingaro und K. Irgolic, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 301.
- 11 F. Kober, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 397 (1973) 97.
- 12 F. Kober, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 13 F. Kober, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 400 (1973) 285.
- 14 F. Kober, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 398 (1973) 115.
- 15 F. Kober und W. Rühl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 16 O. Adler und F. Kober, *J. Fluorine Chem.*, im Druck.
- 17 F. Kober und W.J. Rühl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 18 G. Kamai, R.G. Miftakhova und L.A. Karumaya, *Zh. Obshch. Khim.*, 38 (1968) 1565.
- 19 G. Kamai und R.G. Miftakhova, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 2001.
- 20 R.G. Miftakhova, S.G. Maksimenko und Y. Kusov, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 1969.
- 21 R.G. Miftakhova, F.A. Akhmetova und R. Sultanova, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 1966.
- 22 R.J. Singer, M. Eisenhut und R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.*, 1 (1971/72) 193.
- 23 K. Sommer, W. Lauer und M. Becke-Goehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 379 (1970) 48.
- 24 B. Fox, J. Reboulet, R.E. Rondeau und H.U. Rosenberg, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 4234.
- 25 E. Krause und A. von Grosse, *Die Chemie der metallorganischen Verbindungen*, M. Ständig, Wiesbaden, 1937.
- 26 H. Metzger in *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie*, Bd. 10/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968.