

Received: July 28, 1974

TRANSAMINIERUNGEN AM DIMETHYLAMINO-BIS-(TRIFLUORMETHYL)- ARSIN UND -PHOSPHIN

O. ADLER und F. KOBER

Eduard Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt, Darmstadt (Bundesrepublik
Deutschland)

ÜBERSICHT

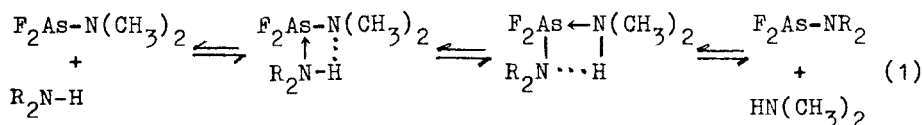
Die Arsine und Phosphine $(\text{CF}_3)_2\text{E-N}(\text{CH}_3)_2$ (E= P oder As) setzten sich mit sekundären Aminen zu $(\text{CF}_3)_2\text{E-NR}_2$ und $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ um. Mechanistische und sterische Effekte der Transaminierung werden diskutiert. Der Einfluß der Gruppen $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ auf die E-N-Bindung und auf den Reaktionsverlauf wird untersucht.

SUMMARY

The arsines and phosphines $(\text{CF}_3)_2\text{E-N}(\text{CH}_3)_2$ (E= P or As) react with secondary amines with the formation of $(\text{CF}_3)_2\text{E-NR}_2$ and $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$. Mechanistic and steric effects associated with these reactions are discussed. The influence of the groups $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ on the E-N-bonding and the reaction is examined.

EINLEITUNG

Bei der Umsetzung von Dimethylaminodifluorarsin $F_2As-N(CH_3)_2$ mit sekundären Aminen HNR_2 greift das freie Elektronenpaar des Stickstoffs nucleophil am Arsen an. Die dadurch bedingte Acidifizierung des Amin-Protons führt zur Bildung eines cyclischen Addukts, das in F_2As-NR_2 und $HN(CH_3)_2$ zerfällt¹.



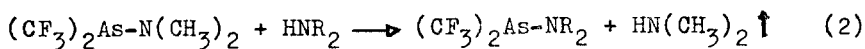
Eine sterische Hinderung durch die Reste R macht bei einigen aliphatischen Aminen die Ausbildung des Addukts (1) und damit die ganze Umsetzung unmöglich. Bei den aromatischen Aminen verhindert die zu geringe Basizität des freien Elektronenpaares die Adduktbildung und Umsetzung¹.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob der für die Transaminierungen am $F_2As-N(CH_3)_2$ postulierte Mechanismus (1) auf die analogen Reaktionen der Perfluorarsine und -phosphine $(CF_3)_2E-N(CH_3)_2$ (mit $E=As$ und P) und auf die Reaktionen des $F_2P-N(CH_3)_2$ übertragen werden kann und wie sich die bei P und As verschiedene $N_{2p} \rightarrow E_{nd} - \pi$ - Bindung auswirkt.

ERGEBNISSE

Umsetzung des $(CF_3)_2As-N(CH_3)_2$

Die Umsetzungen des $(CF_3)_2As-N(CH_3)_2$ mit den Aminen HNR_2 verlaufen nach Gl. (2).



Der NR_2 -Rest verbindet sich unter Dimethylamin-Entwicklung mit dem $(\text{CF}_3)_2\text{As}$ zu $(\text{CF}_3)_2\text{As-NR}_2$. Einige Vertreter dieser Stoffklasse ($\text{NR}_2 = \text{NH}_2$, NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NHC_2H_5) waren durch Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{AsCl}$ mit HNR_2 bzw. H_2NR erhalten worden². Die nach Gleichung (2) präparierten Aminoarsine sowie die Ausbeuten und NMR-Daten sind in Tabelle 1 angegeben. Dabei geht das $(\text{CF}_3)_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$ im Gegensatz zum $\text{F}_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$ auch mit Di-iso-propyl- und Dibutyl-2-amin eine Umsetzung ein, aber die Ausbeuten liegen weit unter denen der isomeren Amine. Hier besteht eine Analogie zu den Transaminierungen am $(\text{CH}_3)_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$, bei denen der isomere Effekt ebenfalls nur zu einer Verminderung der Ausbeute und nicht zu einem völligen Ausbleiben der Reaktion führt³.

Auch das Dicyclohexylamin-Derivat $(\text{CF}_3)_2\text{As-N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ entsteht wegen der sterischen Hinderung durch die großen Kohlenwasserstoff-Reste nur mit einer Ausbeute < 10%. Die aromatischen Amine Pyrrol, Carbazol und Diphenylamin können sogar unter verschärften Bedingungen nicht nach Gleichung (2) umgesetzt werden. Nach einer Reaktionszeit von 30h liegen die Ausgangskomponenten unverändert vor. Beim Pyrrol tritt dabei Zersetzung ein.

Ein beim $\text{F}_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$ möglicher Reaktionsweg der Amin-Übertragung, nämlich die intermediäre Bildung von $\text{FAsN}(\text{CH}_3)_2\text{NR}_2$ und HF mit anschließender Spaltung der $\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$ -Bindung durch das HF, scheidet beim $(\text{CF}_3)_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$ mit Sicherheit aus¹.

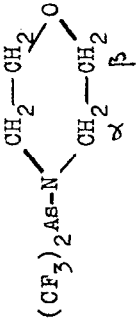
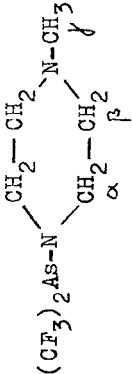
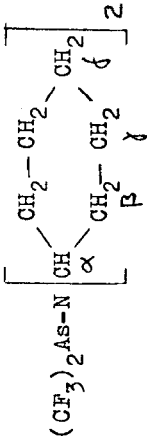
TABELLE 1: Aminoarsine, Ausbeuten und NMR-Daten

Aminoarsin	Ausbeute %	$^1\text{H-NMR}$	$^{19}\text{F-NMR}$
$(\text{CF}_3)_2\text{As-N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ $\alpha \quad \beta$	60	$\delta(\alpha) = 3.3$ Quartett $\delta(\beta) = 0.9$ Triplett	$\delta = 54.5$
$(\text{CF}_3)_2\text{As-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ $\alpha \quad \beta \quad \gamma$	95	$\delta(\alpha) = 2.9$ Triplett $\delta(\beta) = 1.3$ Multiplett $\delta(\gamma) = 0.8$ Triplett	$\delta = 53.9$
$(\text{CF}_3)_2\text{As-N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ $\alpha \quad \beta$	5	$\delta(\alpha) = 2.9$ Multiplett $\delta(\beta) = 0.9$ Dublett	$\delta = 54.0$
$(\text{CF}_3)_2\text{As-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ $\alpha \quad \beta \quad \gamma \quad \delta$	70	$\delta(\alpha) = 3.1$ Triplett $\delta(\beta) = 1.4$ Multiplett $\delta(\gamma) = 1.4$ Multiplett $\delta(\delta) = 0.9$ Multiplett	$\delta = 54.5$
$(\text{CF}_3)_2\text{As-N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ $\alpha \quad \beta \quad \gamma$	80	$\delta(\alpha) = 2.3$ Dublett $\delta(\beta) = 1.6$ Multiplett $\delta(\gamma) = 0.9$ Multiplett	$\delta = 54.0$

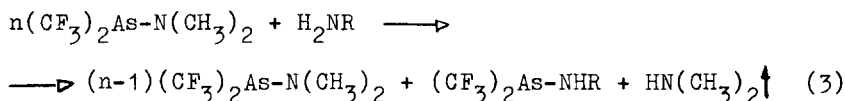
1. Fortsetzung von Tabelle 1

Aminoarsin	Ausbeute %	$^1\text{H-NMR}$	$^{19}\text{F-NMR}$
$(\text{CF}_3)_2\text{As-N}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_2$ $\alpha \quad \delta \quad \beta \quad \gamma$	10	$\delta(\alpha) = 2.5$ Multiplett $\delta(\beta) = 1.0$ Multiplett $\delta(\gamma) = 1.0$ Multiplett $\delta(\delta) = 1.0$ Multiplett	$\emptyset = 54.1$
$(\text{CF}_3)_2\text{As-N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ $\alpha \quad \beta \quad \gamma$	70	$\delta(\alpha) = 3.6$ Multiplett $\delta(\beta) = 5.7$ Multiplett $\delta(\gamma) = 5.0$ Multiplett	$\emptyset = 54.5$
$(\text{CF}_3)_2\text{As-N}$ CH_2-CH_2 CH_2-CH_2 $\alpha \quad \beta$	60	$\delta(\alpha) = 3.5$ Multiplett $\delta(\beta) = 1.6$ Multiplett	$\emptyset = 54.1$
$(\text{CF}_3)_2\text{As-N}$ CH_2-CH_2 CH_2-CH_2 $\alpha \quad \beta \quad \gamma$	70	$\delta(\alpha) = 3.2$ Multiplett $\delta(\beta) = 1.4$ Multiplett $\delta(\gamma) = 1.4$ Multiplett	$\emptyset = 53.9$

2. Fortsetzung von Tabelle 1

Aminoarsin	Ausbeute %	$^1\text{H-NMR}$	$^{19}\text{F-NMR}$
 $(\text{CF}_3)_2\text{As-N} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \alpha \quad \beta \end{array}$	65	$\delta(\alpha) = 2.8$ Multiplett $\delta(\beta) = 3.3$ Multiplett	$\delta = 53.0$
 $(\text{CF}_3)_2\text{As-N} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \alpha \quad \beta \quad \gamma \end{array}$	75	$\delta(\alpha) = 3.1$ Multiplett $\delta(\beta) = 2.7$ Multiplett $\delta(\gamma) = 2.7$ Multiplett	$\delta = 53.1$
 $(\text{CF}_3)_2\text{As-N} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \alpha \quad \beta \quad \gamma \quad \delta \end{array} \right]_2$	5	$\delta(\alpha) = 2.5$ Multiplett $\delta(\beta) = 0.9$ Multiplett $\delta(\gamma) = 0.9$ Multiplett $\delta(\delta) = 0.9$ Multiplett	$\delta = 54.0$

Die Umsetzung einiger primärer Amine mit $(\text{CF}_3)_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$ nach Gleichung (3) führt auch im Überschuß der Arsin=komponente nicht zur Substitution beider Protonen.



Das $(\text{CF}_3)_2\text{As-NHR}$ ist für eine weitere Umsetzung mit $(\text{CF}_3)_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$ nicht reaktiv genug.

Dieser Befund bestätigt die Annahme, daß die Spaltung der As-N-Bindung durch einen nucleophilen Angriff der NH-Gruppe eingeleitet wird, der aber ausbleibt, wenn das freie Elektronenpaar am Stickstoff zu wenig basisch ist. Die Absenkung der Basizität wird im $(\text{CF}_3)_2\text{As-NHR}$ verursacht durch eine $\text{N}_{2p} \rightarrow \text{As}_{4d} - \pi$ -Bindung, die wegen der hohen Elektronegativität der CF_3 -Gruppe besonders stark ist^{2,4-14}.

Beim $(\text{CH}_3)_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$, in dem keine $(p \rightarrow d) - \pi$ -Bindung vorliegen dürfte, führt die Umsetzung mit primären Aminen unter Substitution beider Protonen zum $\text{RN} [\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ ¹⁵. Mit sekundären Aminen HNR_2 reagiert das $(\text{CH}_3)_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$ ebenfalls unter Transaminierung zu $(\text{CH}_3)_2\text{As-NR}_2$, aber auch hier wird wegen des Fehlens einer $(p \rightarrow d) - \pi$ -Bindung eine höhere Reaktivität beobachtet als beim $(\text{CF}_3)_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{F}_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$ ³.

Umsetzung des $(\text{CF}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{F}_2\text{P-N}(\text{CH}_3)_2$

Die Umsetzung des $(\text{CF}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_3)_2$ sollte den Einfluß der bei P und As verschiedenen $\text{N}_{2p} \rightarrow \text{E}_{nd} - \pi$ -Bindung zeigen ($\text{E} = \text{P}$, $n = 3$; $\text{E} = \text{As}$, $n = 4$). Diese Rückbindung ist entsprechend der Geometrie und Energie der beteiligten Orbitale

TABELLE 2 : Aminophosphine, Ausbeuten und NMR-Daten

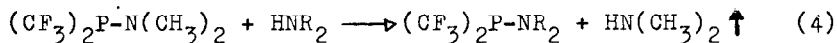
Aminophosphin	Ausbeute %	$^1\text{H-NMR}$	$^{19}\text{F-NMR}$
$(\text{CF}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ $\alpha \quad \beta$	10	$\delta(\alpha) = 2.5$ Quartett $\delta(\beta) = 1.0$ Triplett	$\phi = 60.2$
$(\text{CF}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ $\alpha \quad \beta \quad \gamma$	30	$\delta(\alpha) = 2.5$ Triplett $\delta(\beta) = 1.4$ Multiplett $\delta(\gamma) = 0.9$ Triplett	$\phi = 60.6$
$(\text{CF}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ $\alpha \quad \beta \quad \gamma \quad \delta$	8	$\delta(\alpha) = 2.5$ Triplett $\delta(\beta) = 1.1$ Multiplett $\delta(\gamma) = 1.1$ Multiplett $\delta(\delta) = 0.9$ Multiplett	$\phi = 60.5$
$(\text{CF}_3)_2\text{P-N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ $\alpha \quad \beta \quad \gamma$	25	$\delta(\alpha) = 2.3$ Dublett $\delta(\beta) = 1.5$ Multiplett $\delta(\gamma) = 0.9$ Dublett	$\phi = 60.4$
$(\text{CF}_3)_2\text{P-N}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_2$ $\alpha \quad \beta \quad \gamma \quad \delta$	5	$\delta(\alpha) = 2.5$ Multiplett $\delta(\beta) = 0.9$ Multiplett $\delta(\gamma) = 0.9$ Multiplett $\delta(\delta) = 0.9$ Multiplett	$\phi = 60.4$

Fortsetzung von Tabelle 2

Aminophosphin	Ausbeute %	$^1\text{H-NMR}$	$^{19}\text{F-NMR}$
$(\text{CF}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ $\alpha \quad \beta \quad \gamma$	5	$(\alpha) = 3.1$ Multiplett $(\beta) = 5.6$ Multiplett $(\gamma) = 5.0$ Multiplett	$\phi = 60.0$
$(\text{CF}_3)_2\text{P-N}$ <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \alpha \quad \beta \end{array}$ </div>	20	$(\alpha) = 2.8$ Multiplett $(\beta) = 1.6$ Multiplett	$\phi = 59.8$
$(\text{CF}_3)_2\text{P-N}$ <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \gamma \\ \alpha \quad \beta \end{array}$ </div>	35	$(\alpha) = 2.7$ Multiplett $(\beta) = 1.4$ Multiplett $(\gamma) = 1.4$ Multiplett	$\phi = 59.7$
$(\text{CF}_3)_2\text{P-N}$ <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N-CH}_3 \\ \alpha \quad \beta \quad \gamma \end{array}$ </div>	20	$(\alpha) = 2.6$ Multiplett $(\beta) = 2.1$ Multiplett $(\gamma) = 2.1$ Multiplett	$\phi = 60.0$

beim Phosphor stärker als beim Arsen, was sich in einer geringeren Reaktivität der Phosphine zeigen muß ⁶⁻¹⁴.

Die Transaminierungen bestätigen diese Vorstellungen. Die Phosphine reagieren zwar nach Gleichung (4),

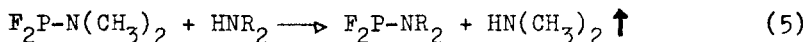


aber die Ausbeuten sind auch bei höheren Reaktionstemperaturen kleiner als bei den analogen Umsetzungen des $(\text{CF}_3)_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{F}_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$.

Di-iso-propyl-, Dibutyl-2-, Di-cyclo-hexylamin und die aromatischen Amine reagieren in Übereinstimmung mit Mechanismus (1) nicht. Überraschend ist die geringe Reaktivität des Morpholins; das $(\text{CF}_3)_2\text{P-NC}_4\text{H}_8\text{O}$ kann nicht sicher nachgewiesen werden.

Alle präparierten Phosphine sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Noch weniger reaktiv für eine Aminolyse als das $(\text{CF}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_3)_2$ ist das $\text{F}_2\text{P-N}(\text{CH}_3)_2$. Hier bleibt unter den gleichen Bedingungen wie bei den Arsinen bzw. beim $(\text{CF}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_3)_2$ die Transaminierung aus. Wird die Reaktion bei 180°C in einer geschlossenen Ampulle durchgeführt, läßt sich ein Produkt $\text{F}_2\text{P-NR}_2$ isolieren, das in einer Transaminierungsreaktion nach Gleichung (5) entstanden sein muß.



Daneben liegen noch Ammoniumsalze und das disubstituierte $\text{FP}(\text{NR}_2)_2$ vor. Ein dem $(\text{RHN})_2\text{PF}_2\text{H}^{16}$ analoges $(\text{R}_2\text{N})_2\text{PF}_2\text{H}$ wird nicht gefunden. Da für die Darstellung der Phosphine $\text{X}_2\text{P-NR}_2$ bzw. $\text{XP}(\text{NR}_2)_2$ und $\text{P}(\text{NR}_2)_3$ bessere Methoden bekannt sind als die Transaminierung (5) ¹⁷⁻²⁵ und da die Bedingungen,

unter denen Umsetzung (5) erzwungen wird, einen Vergleich mit den besprochenen Transaminierungen wenig sinnvoll erscheinen läßt, wurde Reaktion (5) nicht weiter untersucht.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Amine HNR_2 verhalten sich bei einer Transaminierung mit $\text{F}_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{E-N}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E} = \text{P}$ und As) bezüglich Reaktivität und Ausbeute analog. Dabei läßt sich der beobachtete Einfluß der Molekülstruktur der Amine am besten durch Mechanismus (1) deuten. Die Zunahme der Reaktivität der E-N-Bindung von $\text{E} = \text{P}$ zu $\text{E} = \text{As}$ kann durch eine Abnahme der Stabilität der $\text{N}_{2p} \rightarrow \text{E}_{\text{nd}} - \tilde{\text{N}}$ -Bindung erklärt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Bestimmung der Molekülstruktur: Die Molekülstrukturen wurden durch Aufnahme der ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren bestimmt. Das NMR-Spektrum des $(\text{CF}_3)_2\text{As-N}(\text{CH}_3)_2$ zeigt ein Singulett bei $\delta = 2.8\text{ppm}$ für die Protonen und ein Singulett bei $\delta = 55\text{ppm}$ für die Fluoratome. Im Spektrum des $(\text{CF}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_3)_2$ werden beide Signale durch Kopplung mit dem Phosphor in Dubletts aufgespalten; $\delta = 2.8\text{ppm}$, $J_{\text{HP}} = 9\text{hz}$; $\delta = 61\text{ppm}$, $J_{\text{PF}} = 87\text{hz}$. Durch die Transaminierung verschwindet das Signal der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe; an seine Stelle treten die Signale der NR_2 -Protonen. Dabei liegen in den $(\text{CF}_3)_2\text{E-NR}_2$ -Verbindungen die α - CH_n -Signale deutlich zu tieferem Feld verschoben als in den Spektren der freien Amine. Bei den Phosphinen führt die Kopplung der α - CH_n -Protonen mit dem Phosphor

zu einer Dublett-Aufspaltung der Signale, die aber nur bei hoher Auflösung gut zu erkennen ist.

Das Signal der CF_3 -Gruppe wird durch die Substitution kaum verschoben.

Elementaranalysen: Der C, H, N-Gehalt wurde auf einem automatischen Gerät "Elemental Analyzer" der Firma Perkin-Elmer bestimmt. Bei allen Analysen stimmen die berechneten und gefundenen Werte mit genügender Genauigkeit überein. Wegen der geringen Substanzmengen, die eingesetzt wurden, konnten die Siedepunkte nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Sie sind deshalb nicht angegeben.

Umsetzungen: Kleine Ampullen werden mit $(\text{CF}_3)_2\text{E-N}(\text{CH}_3)_2$, HNR_2 und Benzol als Lösungsmittel beschickt und über ein T-Stück mit Stickstoff begast. Durch Eintauchen in ein Ölbad von 80°C wird die Transaminierung eingeleitet.

Der Ampullenhals dient als Rückflußkühler; der Stickstoff trägt das entwickelte $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ aus und wirkt als Schutzgas. Die Ausbeuten werden vor der Destillation durch Auswertung der integrierten NMR-Spektren bestimmt.

Ausgangsverbindungen: Durch Umsetzung von CF_3J mit gepulvertem As bzw. rotem P bei 220°C wird das $(\text{CF}_3)_2\text{EJ}$ ($\text{E} = \text{P}$ und As) erhalten^{27,28}, das in ätherischer Lösung mit Dimethylamin zu $(\text{CF}_3)_2\text{E-N}(\text{CH}_3)_2$ umgesetzt wird^{2,6}. Durch Umsetzung der $(\text{CF}_3)_2\text{E-NR}_2$ -Verbindungen mit HCl und erneuter Reaktion des erhaltenen $(\text{CF}_3)_2\text{ECl}$ mit $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ wird das $(\text{CF}_3)_2\text{E-N}(\text{CH}_3)_2$ zurückgewonnen. Die Amine werden durch Destillation über KOH getrocknet und gereinigt.

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.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 O. Adler und F. Kober, J. Fluorine Chem., 4 (1974) 73.
- 2 W. R. Cullen and H. J. Emeleus, J. Chem. Soc., 1959 (1959) 372.
- 3 F. Kober, Z. anorg. allg. Chem., 400 (1973) 285.
- 4 J. Lagowski, Quart. Rev. Chem. Soc. (London), 13 (1962) 233.
- 5 J. E. Griffiths and A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 3442.
- 6 G. S. Harris, J. Chem. Soc., 1958 (1958) 512.
- 7 A. B. Burg and G. Brendel, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 3198.
- 8 L. R. Grant and A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 1834.
- 9 A. B. Burg and J. Hennes, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 3092.
- 10 A. B. Burg and J. Singh, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 1213.
- 11 A. B. Burg and K. Gosling, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 2113.
- 12 J. Singh and A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 718.
- 13 R. C. Cavell and R. C. Dobbie, J. Chem. Soc., 1968 (1968) 1406.
- 14 O. Adler und F. Kober, J. organomet. Chem., 72 (1974) 351.
- 15 F. Kober, Z. anorg. allg. Chem., 401 (1973) 243.
- 16 J. S. Harman and D. W. Sharp, J. Chem. Soc., 1970 (1970) 1935.
- 17 A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem., 326 (1903) 129.
- 18 A. B. Burg and P. J. Slota, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 1107.
- 19 K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber., 92 (1959) 2681.

- 20 R. G. Cavell, J. Chem. Soc., 1964 (1964) 1992.
- 21 R. Schmutzler, Inorg. Chem., 3 (1964) 415.
- 22 H. Nöth und H. J. Vetter, Chem. Ber., 96 (1963) 1109.
- 23 C. G. Barlow and J. F. Nixon, J. Chem. Soc., 1966 (1966) 2286.
- 24 J. F. Nixon, J. Chem. Soc., 1968 (1968) 2689.
- 25 E. A. Dietz and D. R. Martin, Inorg. Chem., 12 (1973) 241.
- 26 R. G. Parry and R. C. Montemayor, Inorg. Chem., 12 (1973) 244.
- 27 E. G. Walaschewski, Chem. Ber., 86 (1959) 272.
- 28 F. W. Bennet, H. J. Emeleus and R. N. Haszeldine,
J. Chem. Soc., 1953 (1953) 1565.