

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ZUR KENNTNIS DER ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN, XXI¹ Darstellung von Organobromphosphanen aus R_2PCl_2 und R_2PCl durch Halogen austausch

Axel Hinke^a; Wilhelm Kuchen^{ab}

^a Institut für Anorganische Chemie I der, Universität Düsseldorf, Düsseldorf ^b Teil der Dissertation A. Hinke, Universität Dusseldorf,

To cite this Article Hinke, Axel and Kuchen, Wilhelm(1983) 'ZUR KENNTNIS DER ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN, XXI¹ Darstellung von Organobromphosphanen aus R_2PCl_2 und R_2PCl durch Halogen austausch', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 15: 1, 93 – 98

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308073282

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073282>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ZUR KENNTNIS DER ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN, XXI¹ Darstellung von Organobromphosphanen aus R₂PCl₂ und R₂PCl durch Halogenaustausch

AXEL HINKE² und WILHELM KUCHEN*

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der
Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf*

(Received November 2, 1982)

Several methods for the preparation of organobromophosphanes from R₂PCl₂ and R₂PCl by halogen exchange are described. In case of aryl compounds optimal results are obtained by equilibration of the chlorophosphanes with PBr₃ followed by distillation or crystallization, while gaseous HBr proved to be most efficient for converting the alkyl phosphanes. The isomeric composition of X—C₆H₄PCl₂ (X = F, Cl, Br, CH₃O, (CH₃)₂N) obtained by Friedel-Crafts reaction is investigated by ³¹P-NMR. Pure p-Cl—C₆H₄PBr₂ and p-Br—C₆H₄PBr₂ can be isolated from the isomeric mixture by crystallization.

Verschiedene Methoden zur Darstellung von Organobromphosphanen aus R₂PCl₂ und R₂PCl durch Halogenaustausch werden beschrieben. Im Falle der Arylverbindungen liefert die Äquilibrierung der Chlorphosphane mit PBr₃ bei anschließender Destillation oder Kristallisation die besten Ergebnisse, während die Umwandlung der Alkylphosphane zweckmäßigerweise mit Bromwasserstoffgas erfolgt. Die isomere Zusammensetzung der durch Friedel-Crafts-Synthese hergestellten Verbindungen X—C₆H₄PCl₂ (X = F, Cl, Br, CH₃O, (CH₃)₂N) wird ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht. Reines p-Cl—C₆H₄PBr₂ und p-Br—C₆H₄PBr₂ kann aus den Isomerengemischen durch Umkristallisieren gewonnen werden.

Zur Darstellung von Organocyclophosphanen und Tetraorganodiphosphanen durch Dehalogenierung von R_nPX_{3-n} (X = Cl, Br; n = 1, 2) mit Magnesium verwendet man zweckmäßigerweise die Bromphosphane.³ Bei der partiellen Dehalogenierung von Aryldibromphosphanen in Ether/Benzol erhält man in glatter Reaktion 1,2-Diaryl-1,2-dibromdiphosphane,^{2,4} die aus der hierbei entstehenden Reaktionslösung (MgBr₂ bleibt im Gegensatz zu MgCl₂ in Lösung!) meist als schwerstlösliche Komponenten in reiner Form ausfallen. Bei diesen Umsetzungen erweist sich u.a. die größere Reaktivität der Phosphor-Brom-Bindung als vorteilhaft. So gelang es z.B. nicht, Dichlorcyclohexylphosphan mit Magnesium in THF zu dehalogenieren,⁵ während mit dem entsprechenden Bromphosphan in guter Ausbeute (C₆H₁₁P)₄ entsteht.²

Will man, wie von uns beabsichtigt, darüber hinaus auch *koordinierte* Halogenphosphane dehalogenieren, so ist die Verwendung der Bromphosphane erst recht angezeigt. Denn erfahrungsgemäß ist die Reaktivität komplexgebundener Phosphane deutlich geringer als die der freien Liganden.^{2,6-8}

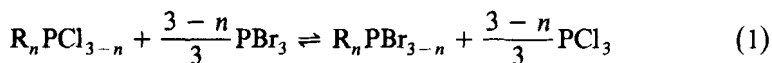
Für unsere Untersuchungen galt es nun, eine Reihe von Organobromphosphanen möglichst einfach und in guter Ausbeute herzustellen.

Darstellungsweisen für R_nPBr_{3-n} (n = 1, 2)

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Bromphosphane verwendeten wir die präparativ leichter zugänglichen⁹ bzw. im Handel erhältlichen entsprechenden

Chlorverbindungen. Zur Umwandlung wandten wir die folgenden drei Verfahren an, deren Zweckmäßigkeit jeweils von der Art des Substituenten R abhing:

1. Äquilibrierung des Chlorphosphans mit PBr_3 gemäß



und destillative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

2. Halogenaustausch durch "Umkristallisieren" des Chlorphosphans aus PBr_3 .
3. Umsetzung der Chlorphosphane mit wasserfreiem HBr gemäß



Verfahren 1, bei dem PCl_3 als leichtestflüchtige Komponente aus dem entstehenden Gleichgewichtsgemisch kontinuierlich abdestilliert wird, wurde bereits von uns beschrieben.³ Verfahren 2 ist praktisch eine Modifizierung dieser Methode, die dann anwendbar ist, wenn das entstandene Bromphosphan beim Abkühlen des aus Chlorphosphan und PBr_3 erhaltenen Äquilibrierungsgemisches als schwerstlösliche Komponente ausfällt. Dies war bei der Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{PBr}_2$ sowie einiger bifunktioneller Bromphosphane¹⁰ der Fall.

Über den Halogenaustausch in Dichlorphenylphosphan mit HBr nach Verfahren 3 bei Reaktionstemperaturen von 170–270°C wurde bereits berichtet.^{11–13} Wir fanden, daß diese Umsetzung generell bereits dann sehr glatt und schonend verläuft, wenn man gasförmiges HBr bei tiefer Temperatur auf das Organochlorphosphan kondensiert und das Gemisch sodann langsam auf Raumtemperatur bringt. Entstandenes HCl und überschüssiges HBr werden hierbei verflüchtigt, das als Rückstand verbleibende Organobromphosphan kann zur Reinigung destilliert bzw. umkristallisiert werden. Verfahren 3 ist dann vorzuziehen, wenn die destillative Auftrennung des nach Verfahren 1 erhaltenen Äquilibrierungsgemisches infolge ähnlicher Siedepunkte von Edukten und Produkten oder aber deren thermischer Instabilität schwierig ist. Ersteres ist z.B. bei den Phosphanen mit kurzkettigem Alkylrest 9–14 der Fall.

Für das nach Verfahren 2 hergestellte Dibrom(4-N,N-dimethylaminophenyl)-phosphan 8 waren die beiden anderen Methoden nicht anwendbar, da es sich bei höheren Temperaturen zersetzt bzw. durch Halogenwasserstoff eine Spaltung der P—C-Bindung erfolgt.¹⁴

Eine Übersicht über die nach Verfahren 1–3 hergestellten Verbindungen gibt Tabelle I. Sie fallen als farblose bzw. schwach gelb gefärbte, im Falle der Arylverbindungen viskose Flüssigkeiten an, von denen 2 und 14 bei Raumtemperatur erstarren. 8 bildet tiefgelb gefärbte Kristalle.

Erwähnt sei noch folgendes: Setzt man $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{PCl}$ nach Verfahren 3 um, so erhält man ein farbloses kristallines, sehr luftempfindliches Produkt, das sich bereits bei gelindem Erwärmen schnell zersetzt. Es läßt sich bei Raumtemperatur im geschlossenen Vakuum leicht sublimieren und löst sich nur in polaren organischen Lösungsmitteln. Die bei der Umsetzung beobachtete Gewichtszunahme sowie die analytische Zusammensetzung des Produktes lassen auf die Entstehung des Phosphoniumsalzes $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{H})\text{Br}]^+\text{Br}^-$ 17 schliessen. Analog

TABELLE I

Daten zu Synthese und Eigenschaften von R_nPBr_{3-n}

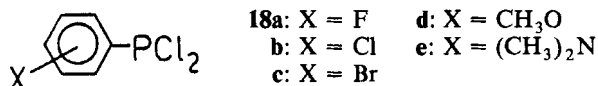
	R =	n =	Verfahren	Ausbeute (%)	Sdp. (°C/Torr)	δ_P (ppm) ^a	El-MS: M ⁺ (%)
1	C ₆ H ₅ ³	1	1	86	127–128/10 ^b	152.5 ^b	266 (46)
2	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	1	1	93	124–127/0.01 ^c	152.5 ^d	296 (34)
3	FC ₆ H ₄	1	1	95	105–106/5	143.8 ^e	248 (37)
4	ClC ₆ H ₄	1	1	97	144–146/6 ^f	148.6 ^e	300 (38)
5	BrC ₆ H ₄	1	1	95	98–101/0.01 ^g	148.9 ^e	344 (35)
6	C ₆ H ₁₁	1	1	94	108–109/5 ^h	190.5	272 (11)
7	C ₆ H ₅ ³	2	1	87	111/0.02 ^b	72.9 ^b	264 (40)
8	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	1	2	74	Smp. 104.5–106	156.1 ^d	309 (32)
9	CHCl ₂	1	3	85	108/36	142.5 ⁱ	272 (34)
10	CH ₂ Cl	1	3	87	98/53	150.6 ^j	238 (62)
11	CH ₃	1	3	89	137–140/760 ^b	184.3 ^{b,k}	204 (95)
12	C ₂ H ₅	1	3	94	160–165/760 ^b	194.7 ^{b,l}	218 (79)
13	i-C ₃ H ₇	1	3	89	88/40	201.5 ^m	232 (17)
14	t-C ₄ H ₉	1	3	90	105/57 ⁿ	203.8 ^{d,o}	246 (15)
15	(–)Menthyl	1	3	70 ^p	Smp. 35	214.0 ^d	328 (10)
16	i-C ₃ H ₇	2	3	67	92/37	126.9 ^q	196 (53)

^aFalls nicht anders vermerkt, ohne Lösungsmittel. ^bVgl. Lit.⁹ ^cSmp. 30–32°C. ^dIn Benzol. ^ep-Isomer. ^fSmp. des reinen p-Isomeren: 16.5–18°C. ^gSmp. des reinen p-Isomeren: 15–16.5°C. ^hVgl. Lit.¹⁹ ⁱ²J_{PH} = 14 Hz. ^j²J_{PH} = 18 Hz. ^k²J_{PH} = 20 Hz. ^l²J_{PH} = 19 Hz; ³J_{PH} = 15 Hz. ^m²J_{PH} = 20 Hz; ³J_{PH} = 15 Hz. ⁿSmp. 39.5–40°C. ^o³J_{PH} = 15 Hz. ^pNach Umkristallisieren des Rohproduktes aus n-Pentan. ^qIn Pentan.

reagiert, wie wir kürzlich berichteten, die bifunktionelle Verbindung i-C₃H₇(Br)P—(CH₂)₂—P(Br)i-C₃H₇ mit HBr.¹⁰ Zur Freisetzung von Bromdiisopropylphosphan **16** erhitzt man **17** in Benzol und vertreibt das entstehende HBr durch Einleiten eines Inertgasstromes.

Untersuchungen zum Isomerengehalt der kernsubstituierten Aryldihalogenphosphane

Die für den Halogenaustausch als Ausgangsstoffe benötigten kernsubstituierten Aryldichlorphosphane



werden vorwiegend durch eine Friedel–Crafts-Reaktion zwischen PCl₃ und dem entsprechenden Aromaten hergestellt.⁹ Hierbei entstehen zumeist Gemische von Stellungsisomeren, deren Zusammensetzung IR-spektroskopisch bzw. gaschromatographisch^{15–17} oder aber über eine Derivatisierung¹⁸ ermittelt wurde. Die so erhaltenen Resultate sind jedoch z.T. widersprüchlich.

Wir untersuchten diesen Sachverhalt mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie und gelangten für **18a–c** zu ähnlichen Ergebnissen wie Schindlbauer.¹⁷ Wie Tabelle II zeigt, enthalten die Isomerengemische in diesen Fällen überwiegend die p-Substitutionsprodukte. Die prozentuale Zusammensetzung ergab sich jeweils aus der relativen Intensität der Resonanzsignale, deren Zuordnung durch Kopplungsexperimente (J_{PH}, J_{PF}) erfolgte. Im Falle des Dichlor(4-methoxyphenyl)- bzw. Dichlor(4-

TABELLE II

NMR-Daten von $X-C_6H_4PY_2$ (δ_{19F} —Werte bezogen auf C_6F_6)

X	Isomeren-Anteil in %		δ_{31P} (ppm) ^a Y = Cl	Y = Br
F	o	2	147.9	135.9 ^e
	m	1	151.8 ^{b,c}	141.7 ^f
	p	97	153.5 ^{b,c}	143.8 ^g
Cl	o	3	151.8	144.0
	m	4	156.9 ^c	146.7
	p	93	158.3 ^{c,d}	148.6
Br	o	7	153.6	146.7
	m	9	157.0	147.2
	p	84	158.4 ^d	148.9

^a Ohne Lösungsmittel im Isomerengemisch. ^b Vgl. Lit.²⁰ ^c Vgl. Lit.²¹ ^d Vgl. Lit.²² ^e $^3J_{PF} = 85$ Hz; $\delta_{19F} = 15.6$ ppm. ^f $\delta_{19F} = 10.5$ ppm. ^g $^5J_{PF} = 5.4$ Hz; $^4J_{FH} = 5.4$ Hz; $^3J_{FH} = 8.5$ Hz; $\delta_{19F} = 9.1$ ppm.

N,N-dimethylaminophenyl)phosphans **18d** bzw. **e** bestand das Reaktionsprodukt dem ^{31}P -NMR-Spektrum zufolge ausschließlich aus dem p-Isomeren.

Die für die Chlorphosphane ermittelte Isomerenzusammensetzung lag erwartungsgemäß nach erfolgtem Halogenaustausch auch in den Bromphosphanen vor. Durch wiederholte Umkristallisation aus Pentan gelang es uns jedoch im Falle der Bromphosphane **4** und **5**, das p-Isomere ohne größeren Ausbeuteverlust rein zu erhalten. Daß dieses Reinigungsverfahren bei den entsprechenden Chlorphosphanen erfolglos blieb, führen wir auf die bessere Kristallisationsfähigkeit der Bromverbindungen zurück.

Bisher konnten reine p-substituierte Organodihalogenphosphane aus dem Isomerengemisch nur auf sehr umständliche Weise rein erhalten werden. Hierzu wurden diese nämlich zunächst zu den Phosphonigsäuren hydrolysiert, bei deren Umkristallisation die reine p-substituierte Säure resultierte, die anschließend mit PCl_3 wieder in das nunmehr isomerenreine Dichlorphosphan übergeführt wurde.^{23,24}

EXPERIMENTELLER TEIL

Siede- und Schmelzpunkte (geschlossenes Röhrchen) sind nicht korrigiert.— ^{31}P - und ^{19}F -NMR (FT): HX 90 R, Bruker Physik.—MS: Varian Mat 311A (Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 60–100 μA , Quelltemperatur 170°C, Proben temperatur 25–100°C).—Alle Operationen wurden unter Schutzgas (N_2 , Ar) und in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Ausgangsverbindungen $CHCl_2PCl_2$,²⁵ CH_2ClPCl_2 ,²⁶ $C_2H_5PCl_2$,²⁷ $t-C_4H_9PCl_2$,²⁸ $F-C_6H_4PCl_2$,¹⁷ $Cl-C_6H_4PCl_2$,²³ $Br-C_6H_4PCl_2$,²³ $CH_3O-C_6H_4PCl_2$,²⁹ $(CH_3)_2N-C_6H_4PCl_2$,³⁰ und (–)-Menthylchlorid³¹ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. $C_6H_{11}PCl_2$,¹⁹ $i-C_3H_7PCl_2$ ³² und $(i-C_3H_7)_2PCl_2$ ³³ wurden aus $RMgCl$ und PCl_3 in Ether bei $-60^\circ C$ bereitet.²

Dichlor[(–)-menthyl]phosphan. 0.33 mol (–)-Menthylmagnesiumchlorid^{34,2} in 300 ml THF werden innerhalb von 2 h bei $-50^\circ C$ zu 0.40 mol PCl_3 in 300 ml Ether getropft. Bei Raumtemperatur werden anschließend 30 ml Pyridin zugegeben, $MgCl_2$ wird abfiltriert und das Filtrat im Vak. destilliert. Sdp. $95^\circ C/0.3$ Torr; Ausb. 78%. $\delta_P = 209.0$ ppm (s); 1H -NMR: vgl. Lit.;³⁵ EI-MS: 240 (M^+ , 9%). $C_{10}H_{19}Cl_2P$ (241.2). Ber.: P 12.84, Cl 29.40; Gef.: P 12.61, Cl 29.40.

TABELLE III

Analytische Daten für die Organobromphosphate

	Summenformel (Molmasse)	P		Br		Cl	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
2	C ₇ H ₇ Br ₂ OP (297.9)	10.40	10.50	53.64	53.92		
3	C ₆ H ₄ Br ₂ FP (285.9)	10.83	10.87	55.90	55.93		
4	C ₆ H ₄ Br ₂ ClP (302.3)	10.24	10.14	52.86	52.94	11.73	11.66
5	C ₆ H ₄ Br ₃ P (346.8)	8.93	8.99	69.12	69.03		
8	C ₈ H ₁₀ Br ₂ NP (311.0)	9.96	10.08	51.39	51.55		
9	CHBr ₂ Cl ₂ P (274.7)	11.28	11.38	58.17	58.30	25.81	25.99
10	CH ₂ Br ₂ ClP (240.3)	12.85	12.79	66.52	66.44	14.75	14.51
13	C ₃ H ₇ Br ₂ P (233.9)	13.24	13.26	68.33	68.38		
14	C ₄ H ₉ Br ₂ P (247.9)	12.49	12.49	64.47	64.46		
15	C ₁₀ H ₁₉ Br ₂ P (330.1)	9.38	9.53	48.42	48.42		
16	C ₆ H ₁₄ BrP (197.1)	15.72	15.79	40.55	40.44		

Organobromphosphate.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Verfahren 1. In einem Kolben mit verspiegelter Vigreux-Kolonne (30 cm) wird eine Mischung aus Organochlorphosphan und der doppelten molaren Menge PBr₃ allmählich erwärmt und das entstehende PCl₃ bei Kolonnenkopftemperaturen von 70–100°C langsam abdestilliert, bis bei einer Badtemperatur von ca. 220°C kein Destillat mehr übergeht. Nach dem Abkühlen wird bei ca. 30–70 Torr überschüssiges PBr₃ entfernt und der Rückstand im Vak. fraktioniert.

Verfahren 2, aufgezeigt an der Darstellung von Dibrom(4-N,N-dimethylaminophenyl)phosphan **8**: 0.15 mol 4-(CH₃)₂N—C₆H₄PCl₂ werden durch gelindes Erwärmen in 50 ml (0.53 mol) PBr₃ gelöst, die Lösung sodann auf –40°C abgekühlt und einige Stunden bei dieser Temperatur belassen. Hierbei scheiden sich tiefgelbe Nadeln von **8** ab, die man abtrennt und mehrfach mit wenig PBr₃ wäscht. Die vereinigten Filtrate werden mit ca. 50 ml Ligroin (30/50) versetzt, wobei sich weiteres **8** abscheidet. Das so erhaltene Rohprodukt **8** wird mit 10 ml PBr₃ auf ca. 60°C erwärmt und bei dieser Temperatur zur Mischung solange langsam Cyclohexan zugefügt, bis eine klare Lösung entstanden ist, aus der sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur erneut **8** kristallin abscheidet. Nach Waschen mit wenig Ligroin trocknet man die Kristalle im Vak.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Verfahren 3. Auf das mit flüssigem Stickstoff gekühlte Organochlorphosphan wird etwa die doppelte stöchiometrische Menge Bromwasserstoff kondensiert. Anschließend bringt man die Mischung durch Entfernung des Kühlbades auf Raumtemperatur, wobei Halogenwasserstoff verdampft. Dieser Vorgang wird mit der stöchiometrischen Menge HBr wiederholt und der Rückstand sodann unter den in Tabelle I genannten Bedingungen destilliert bzw. im Falle von **15** umkristallisiert.

Anmerkungen: Wegen des langsamer verlaufenden Halogen austauschs bei der Verbindung **9** wird das Reaktionsgemisch nach Aufkondensieren des Bromwasserstoffs in ein Kältebad von ca. –80°C getaucht und innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur gebracht. Im Falle von **14** wird die Reaktion in Toluol durchgeführt.

Aus dem bei der Umsetzung von Chlordiisopropylphosphan primär erhaltenen Phosphoniumsalz **17** wird **16** folgendermaßen hergestellt: 12 g **17** werden in einem Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler mit 25 ml Benzol versetzt und auf 70–80°C erhitzt. Bei dieser Temperatur leitet man unter Rühren einen kräftigen Argonstrom ein, bis eine homogene Phase entstanden ist und praktisch kein HBr mehr entweicht (ca. 4 h). Anschließend wird über eine Vigreux-Kolonne (10 cm) destilliert.

DANK

Dem Fonds der Chemie danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe, der Fa. Bayer AG für eine Chemikalienspende.

LITERATUR

1. XX. Mitteilung: K. Diemert, W. Kuchen und J. Kutter, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.
2. Teil der Dissertation A. Hinke, Universität Düsseldorf 1981.
3. W. Kuchen und W. Grünewald, *Chem. Ber.* **98**, 480 (1965).
4. W. Kuchen und A. Hinke, Veröffentlichung in Vorbereitung.
5. M. Baudler, C. Pinner, C. Gruner, J. Hellmann, M. Schwamborn und B. Kloth, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1244 (1977).
6. K. Diemert, W. Kuchen und J. Kutter, *J. Organomet. Chem.*, **238**, 113 (1982).
7. A. Bohne, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1981.
8. C. S. Kraihanzel, *J. Organomet. Chem.* **73**, 137 (1974).
9. M. Fild und R. Schmutzler, in: G. M. Kosolapoff/L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 4, Wiley Interscience, New York 1972, S. 75 ff.
10. K. Diemert, W. Kuchen, J. Kutter, *Chem. Ber.* **115**, 1947 (1982).
11. A. Michaelis und H. Köhler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **9**, 519 (1876).
12. J. Goubeau und D. Langhardt, *Z. anorg. allg. Chem.* **338**, 163 (1965).
13. P. Nannelli, G. R. Feistel und T. Moeller, *Inorg. Synth. Coll. Vol.* **9**, 73 (1967).
14. A. Michaelis und A. Schenk, *Liebigs Ann. Chem.* **260**, 1 (1890).
15. R. A. Baldwin, K. A. Smitheman und R. M. Washburn, *J. Org. Chem.* **26**, 3547 (1961).
16. E. L. Gefter, *Zh. Obshch. Khim.* **32**, 3401 (1962).
17. H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.* **96**, 1936 (1965).
18. G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4119 (1952).
19. K. Issleib und W. Seidel, *Z. anorg. allg. Chem.* **303**, 155 (1960).
20. R. De Ketelaere, E. Muylle, W. Vanermen, E. Claeys und G. P. van der Kelen, *Bull. Soc. Chim. Belges* **78**, 219 (1969).
21. E. Muylle und G. P. van der Kelen, *Spectrochim. Acta* **32A**, 599 (1976).
22. V. V. Vasil'ev, V. B. Lebedev und N. A. Razumova, *Zh. Obshch. Khim.* **46**, 1739 (1976).
23. F. M. Kharrasova, Gil'm Kamai, R. B. Sultanov und G. I. Matveeva, *Zh. Obshch. Khim.* **37**, 902 (1967).
24. A. I. Bokanov und V. A. Plakhov, *Zh. Obshch. Khim.* **35**, 350 (1965).
25. V. A. Shokol, V. F. Gamaleya und G. I. Derkach, *Zh. Obshch. Khim.* **39**, 856 (1969).
26. M. Wieber und B. Eichhorn, *Chem. Ber.* **106**, 2733 (1973).
27. M. S. Kharasch, E. V. Jensen und S. Weinhouse, *J. Org. Chem.* **14**, 429 (1949).
28. M. Fild, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Inorg. Synth. Coll. Vol.* **14**, 4 (1973).
29. J. A. Miles, M. T. Beeny und K. W. Ratts, *J. Org. Chem.* **40**, 343 (1975).
30. H. Goetz und D. Probst, *Liebigs Ann. Chem.* **715**, 1 (1968).
31. J. G. Smith und G. F. Wright, *J. Org. Chem.* **17**, 1116 (1952).
32. F. Guichard, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **32**, 1572 (1899).
33. W. Voskuil und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas* **82**, 302 (1963).
34. H. W. Krause und A. Kinting, *J. prakt. Chem.* **322**, 485 (1980).
35. M. Feigel, G. Hägele, A. Hinke und G. Tossing, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 1661 (1982).