

# Protonenkatalysierte Synthese von Fluorochloro- und Fluorobromophosphiten

Synthesis of Fluorochloro- and Fluorobromophosphites by Proton Catalysis

Herbert Binder\* und Rudi Fischer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Z. Naturforsch. **34b**, 794–798 (1979); eingegangen am 5. März 1979

Fluorochlorophosphites, Fluorobromophosphites, Proton Catalysis

Dialkylmonofluorophosphites react with  $\text{PCl}_3$  or  $\text{PBr}_3$  to yield the title compounds **6** and **7**. These reactions take place only in the presence of protic catalysts. As a working hypothesis, it is assumed that phosphorus is quinquevalent in the transition state. The  $^{31}\text{P}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR data are tabulated.

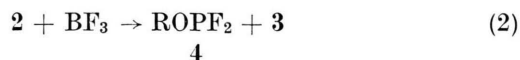
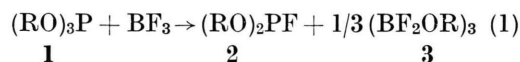
## Einleitung

Von den Dihalogenophosphiten sind sowohl die Dichloro- als auch die Difluorophosphite seit langem bekannt und mehrfach beschrieben worden [1, 2, 3]. Hingegen ist bisher nur ein gemischtes Dihalogenophosphit bekannt geworden,  $\text{CH}_3\text{OPFCl}$ , das in geringer Ausbeute bei der partiellen Fluorierung von  $\text{CH}_3\text{OPCl}_2$  mit  $\text{SbF}_3$  entsteht [4]. Nach dieser Methode war es jedoch nicht möglich, weitere Alkylfluorochlorophosphite darzustellen, da die Tendenz zur Bildung der entsprechenden Alkyldifluorophosphite überwiegt [5].

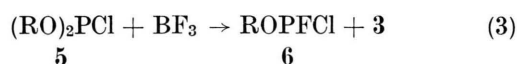
Die überraschende Stabilität des  $\text{CH}_3\text{OPFCl}$ , hinsichtlich eines Ligandenaustausches, veranlaßte uns, nach einem Darstellungsverfahren zu suchen, um die Eigenschaften weiterer Derivate dieser Verbindungsklasse näher kennenzulernen.

## Die Reaktion zwischen Dialkylmonochlorophosphiten und $\text{BF}_3$

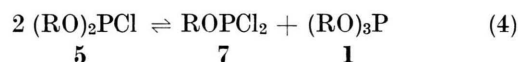
In früheren Untersuchungen konnten wir zeigen, daß bei der Reaktion zwischen tertiären Phosphiten und  $\text{BF}_3$  Mono- und Difluorophosphite nacheinander gebildet werden [2], Gl. (1, 2):



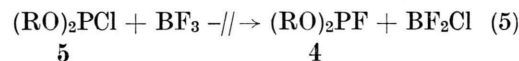
Analog dieser Umsetzung versuchten wir, aus Monochlorophosphiten (**5**) und  $\text{BF}_3$  die gesuchten Fluorophosphite darzustellen, Gl. (3):



$^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen zeigten jedoch, daß diese Reaktion nicht eintrat. Vielmehr bildeten sich **2**, **4**,  $\text{PF}_3$  und  $\text{ROPCL}_2$ . Die Ursache liegt in der leichten Ligandenaustauschreaktion von **5** (wobei **7** und **1** entstehen), das in der Folge mit  $\text{BF}_3$  die Reaktionen nach den Gl. (1, 2) liefert; Gl. (4):



Die Lewis-Säure  $\text{BF}_3$  greift demnach nur an der stärkeren Lewis-Base  $(\text{RO})_3\text{P}$  an. Ein Chlor-Fluor-Austausch, z. B. nach Gl. (5):



tritt offensichtlich nicht ein, was in Übereinstimmung ist mit dem Verhalten des  $\text{PCl}_3$  gegenüber  $\text{BF}_3$ , wo ebenfalls keine Liganden ausgetauscht werden.

## Untersuchung des Systems $\text{PCl}_3/(\text{RO})_2\text{PF}$

Mischungen von Verbindungen des Phosphors der Koordinationszahl 3 neigen in vielen Fällen zu Ligandenaustauschreaktionen.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß sich die Gleichgewichtseinstellungen oft schon bei Zimmertemperatur vollziehen [6]. Eine Ligandenaustauschreaktion nach Gl. (6):



findet aber selbst nach tagelangem Kochen der Mischung nicht statt. Die Ursache dürfte in der starken Elektronenanziehung des Fluoratoms liegen, wodurch die Alkoxigruppen stärker an den Phosphor gebunden werden.

\* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. H. Binder.

### Die protonenkatalysierte Reaktion zwischen $\text{PCl}_3/(\text{RO})_2\text{PF}$

Moedritzer *et al.* [7] fanden, daß die Gleichgewichtseinstellung des Systems  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$  in Gegenwart von Spuren HCl etwa  $2 \cdot 10^3$ -mal schneller erfolgt als ohne HCl. Es zeigte sich im vorliegenden System, daß ebenfalls Spuren protonenliefernder Substanzen ausreichen, um den Ligandenaustausch zu katalysieren. Hierbei entstehen neben der gesuchten Verbindung **6** auch  $\text{ROPCl}_2$ ,  $(\text{RO})_2\text{PCl}$ ,  $(\text{RO})_2\text{PF}$ ,  $\text{ROPF}_2$  und  $\text{PF}_3$ . Als protonenliefernde Substanzen eignen sich  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und HCl. Theoretisch ließe sich zwar nach Gl. (6) eine optimale Ausbeute an **6** aus einem 1:1 Mischungsverhältnis der beiden Komponenten erreichen. Da aber eine Reihe von Nebenreaktionen gleichzeitig ablaufen, konnte dieses Ziel in keinem Falle erreicht werden.

Der katalysierte Ligandenaustausch verläuft im Rahmen einer Kettenreaktion, bei der stets Protonen nachgebildet werden:

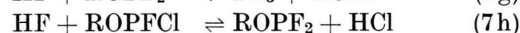
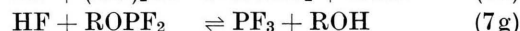
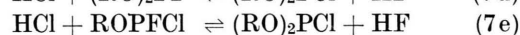
Start:



Kette:

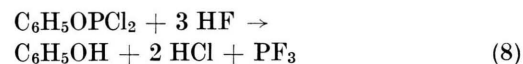


Durch Entfernen von HCl im Vakuum läßt sich ein Kettenabbruch erreichen. Folgende Konkurrenzreaktionen führen zu einer Ausbeuteverminderung an **6**:



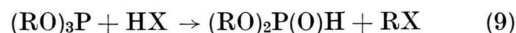
Die besten Ausbeuten an **6** erhält man in vielen Fällen, wenn das Verhältnis  $(\text{RO})_2\text{PF}/\text{PCl}_3$  1,6 beträgt. Im Falle  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  ist die vollständige Umwandlung von  $\text{PCl}_3$  wichtig, da sich dieses bei der Destillation nur schwer von **6** abtrennen läßt.

Daß Fluorwasserstoff mit Chlorphosphiten zu Alkohol, HCl und  $\text{PF}_3$  reagiert, fand auch Ivanova [8] bei der Umsetzung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OPCl}_2$  mit HF:



Die Gleichgewichtsreaktionen (7e) und (7h) machen es erforderlich, die Reaktion zu beenden, sobald das

Monofluorophosphit vollständig umgesetzt ist, was sich anhand eines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums kontrollieren läßt. Aus der Tatsache, daß  $\text{PF}_3$  mit HX ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) nicht reagiert, andererseits aber Trialkylphosphite mit HX zu sekundären Phosphorigsäureestern reagieren [9], Gl. (9):



schließen wir, daß Monofluorophosphite, **2**, leichter als Difluorophosphite (**4**) mit HX die in den Gln. (7a–7h) aufgeführten Reaktionen ergeben.

Zur Erklärung der katalytischen Wirkung von HCl nehmen wir an, daß im Übergangszustand am Phosphor die Koordinationszahl 5 entsteht und anschließend ROH abgespalten wird, Gl. (10):



Nach dem gleichen Mechanismus sollten auch alle anderen Austauschreaktionen im System  $(\text{RO})_2\text{PF}/\text{PCl}_3/\text{HCl}$  ablaufen, d. h. über ein instabiles Hydrid mit fünfbindigem Phosphor.

Kurze Reaktionszeiten lassen sich für die Darstellung von **6** einfach dadurch erreichen, daß man durch die Mischung der Komponenten  $(\text{RO})_2\text{PF}/\text{PCl}_3$  so lange HCl-Gas einleitet, bis das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kein  $(\text{RO})_2\text{PF}$  mehr erkennen läßt. Nach beendeter Umsetzung werden zunächst zur Entfernung von HCl die Reaktionsprodukte im Vakuum überdestilliert. Anschließend kann dann zur Reindarstellung von **6** eine fraktionierte Destillation durchgeführt werden.

Um Aufschluß über den Konzentrationsverlauf der Reaktionsprodukte zu erhalten, untersuchten wir in Abhängigkeit von der Reaktionszeit mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren das System  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PF}/\text{PCl}_3$ , das wegen der Schwer-

Tab. I. Konzentrationen (mol%) der Reaktionsprodukte im System  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PF}/\text{PCl}_3$  bei verschiedenen Reaktionszeiten (min).

mol%	min				
	0	20	35	50	70
$\text{PCl}_3$	50	19,1	12,9	9,7	6,9
$(\text{RO})_2\text{PF}^a$	50	42,4	25,0	13,9	10,7
ROPFCl		14,4	23,7	29,2	30,0
ROPCl <sub>2</sub>		9,6	15,9	20,7	23,7
$(\text{RO})_2\text{PCl}$		9,1	14,3	15,9	15,0
ROPF <sub>2</sub>		5,4	8,2	10,6	13,7

<sup>a</sup>  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ .

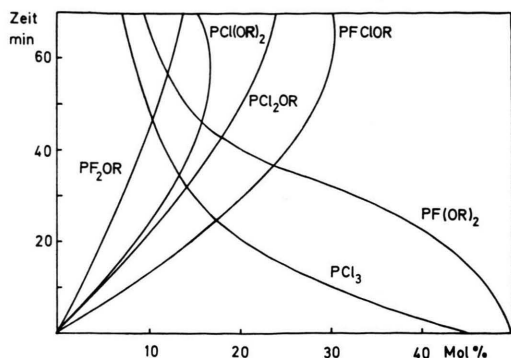


Abb. 1. Konzentrationsverlauf (Mol%) der Ligandenaustauschprodukte im System  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PF}/\text{PCl}_3/\text{HCl}$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

flüchtigkeit des Difluorophosphits hierfür besonders geeignet erschien. Die Ergebnisse sind in Tab. I und Abb. 1 wiedergegeben. Abb. 1 zeigt, daß zwischen 50 bis 70 min HCl-Einheiten die Konzentration an **6d** nicht weiter zunimmt. Dies rührt daher, daß nach dieser Zeit die Nebenreaktionen nach den Gln. (7e und 7h) ebensoviel **6d** verbrauchen, wie durch Gl. (7a) erzeugt wird. Analoges gilt auch für die anderen Systeme.

Während Dialkylmonofluorophosphite im System  $(\text{RO})_2\text{PF}/\text{PCl}_3/\text{HCl}$  relativ kurze Reaktionszeiten erfordern, verlaufen die entsprechenden Umsetzungen mit Diarylmonofluorophosphiten sehr viel langsamer. Im Falle des Diphenylmonofluorophosphits zeigte sich außerdem, daß die Tendenz zur Bildung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OPF}_2$  und  $\text{PF}_3$  sehr groß ist, was auf Kosten des darzustellenden Fluorochlorophosphits geht. **6e** wurde nicht isoliert.

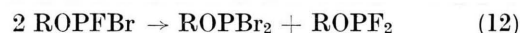
Sämtliche dargestellten Fluorochlorophosphite sind farblose, stechend riechende Flüssigkeiten, die bei Normaldruck destilliert werden können und einen scharfen Siedepunkt besitzen. An Stabilität übertreffen sie Mono- und Dichlorophosphite und lassen sich wochenlang bei Raumtemperatur ohne Zersetzung aufbewahren. Schon eine Spur Feuchtig-

keit genügt jedoch, um **6** in kurzer Zeit nach Gl. (11) umzuwandeln:



#### Die protonenkatalysierte Reaktion zwischen $(\text{RO})_2\text{PF}/\text{PBr}_3$

Fluorobromophosphite,  $\text{ROPFBr}$  (**7**) sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Sie lassen sich zwar in  $\text{ROPFCl}/\text{PBr}_3$ -Gemischen erzeugen, nicht aber hieraus isolieren. In solchen Systemen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{PBrCl}_2$ ,  $\text{ROPFBr}$  und  $\text{ROPFCl}$  ein. Es werden nur Chlor- gegen Bromatome ausgetauscht, nicht aber Fluor und RO-Gruppen. Hierfür sind wiederum Protonen als Katalysator erforderlich. Zur Darstellung von **7a** und **7b** ist es vorteilhafter, man kocht ein  $\text{PBr}_3/(\text{RO})_2\text{PF}$ -Gemisch am Rückfluß, dem eine Spur phosphoriger Säure als Katalysator zugesetzt wurde. Die eintretenden Reaktionen sind identisch mit denen in den Gln. (7a–7h). Verbindungen vom Typ **7** werden in geringeren Ausbeuten gewonnen als jene von **6**. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich Fluorobromophosphite leichter nach Gl. (12) umwandeln:



So zeigte z. B. das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **7b**, daß nach 10-tägigem Stehen bei Raumtemperatur etwa 10% der Verbindung nach Gl. (12) umgewandelt waren. Die Zersetzungsprozesse werden in der Wärme noch beschleunigt. Kocht man **7b** 20 h am Rückfluß, so tritt vollständige Zersetzung ein. Neben einem orangefarbenen Festkörper bilden sich  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OPF}_2$  und  $\text{PF}_3$ .

Fluorobromophosphite sind farblose Flüssigkeiten von stechendem Geruch. Sie rauchen an der Luft und färben sich braun. Die Stabilität von **7** ist geringer als die von **6**, was sich bereits bei der Zersetzung bei Raumtemperatur zu erkennen gibt. In Tab. II sind die chemischen Verschiebungen, die

Tab. II. Chemische Verschiebungen,  $\delta$  [ppm], Kopplungskonstanten,  $J$  [Hz], sowie Siedepunkte und Ausbeuten.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] <sup>a</sup>	$\delta_{19}\text{F}$ [ppm] <sup>b</sup>	$^1J(^{31}\text{P}-^{11}\text{F})$ [Hz]	Sdp. [°C/Torr]	Ausbeuten [%]
<b>6a</b> $(\text{CH}_3\text{O})\text{PFCl}$	+ 159,1	+ 24,8	1253	38,5/760	45,5
<b>6b</b> $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PFCl}$	+ 157,3	+ 27,2	1253	65/760	57,8
<b>6c</b> $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PFCl}$	+ 157,2	+ 27,9	1253	70–75/155–157	56,3
<b>6d</b> $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{PFCl}$	+ 157,3	+ 27,8	1259	75–78/20	33,8
<b>7a</b> $(\text{CH}_3\text{O})\text{PFBr}$	+ 176,0	+ 25,3	1250	68/760	28,3
<b>7b</b> $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PFBr}$	+ 173,5	+ 28,3	1250	53/180	28,0

<sup>a</sup> Bez. auf 85-proz. wäßrige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern; <sup>b</sup> bez. auf  $\text{CF}_3\text{COOH}$  extern.

Kopplungskonstanten,  $^1J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F})$ , sowie die Siedepunkte und Ausbeuten zusammengestellt.

### Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der NMR-Spektren dienten die Kernresonanzspektrometer HFX-90 der Firma Bruker-Physik AG, Karlsruhe sowie NMC-60HL der Firma Jeol, Japan. Positive  $\delta$ -Werte bedeuten in allen Fällen Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken relativ zur Bezugssubstanz.

Die Dialkylmonofluorophosphite wurden nach [2] hergestellt.

#### Darstellung von 6a

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr mit G3-Frittenboden, Rückflußkühler mit aufgesetztem  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Trockenrohr, Thermometer und Magnetrührer befindet sich eine Mischung aus 112 g (1,0 mol)  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PF}$  und 113 g (0,82 mol)  $\text{PCl}_3$ . In diese Mischung leitet man unter Rühren 70 min lang  $\text{HCl}$ -Gas ein, welches über ein  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Trockenrohr getrocknet wurde. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf  $40^\circ\text{C}$ . Anschließend werden die Reaktionsprodukte bei  $25^\circ\text{C}/13$  mm über eine Einstichkolonne in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Falle überdestilliert. Das Destillat wird dann nochmals bei Normaldruck fraktioniert destilliert. Ausbeute: 53,0 g (45,5%). Sdp.  $38,5^\circ\text{C}/760$  mm.

#### $\text{CH}_3\text{OPFCl}$ (116,5)

Ber.	C 10,30	H 2,57	P 26,61	Cl 30,47,
Gef.	C 10,02	H 2,65	P 26,59	Cl 30,41.

#### Darstellung von 6b

In einer Apparatur analog Darst. 6a befindet sich eine Mischung aus 130 g (0,93 mol)  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PF}$  und 78 g (0,57 mol)  $\text{PCl}_3$ . Unter Rühren leitet man 25 min lang über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  vorgetrocknetes  $\text{HCl}$ -Gas ein, wobei sich die Reaktionsmischung auf  $40^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Reaktionsprodukte werden dann bei  $20^\circ\text{C}/50$  mm über eine Einstichkolonne in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Falle einkondensiert. Das Kondensat wird nochmals einer fraktionierten Destillation unterworfen. Ausbeute: 70,0 g (57,8%). Sdp.  $65^\circ\text{C}/760$  mm.

#### $\text{C}_2\text{H}_5\text{OPFCl}$ (130,5)

Ber.	C 18,39	H 3,83	P 23,75	Cl 27,20,
Gef.	C 18,01	H 4,08	P 23,99	Cl 27,05.

#### Darstellung von 6c

In einer Apparatur analog Darst. 6a befindet sich eine Mischung aus 110 g (0,56 mol)  $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PF}$  und 45 g (0,33 mol)  $\text{PCl}_3$ . Unter Rühren leitet man 25 min lang über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  vorgetrocknetes  $\text{HCl}$ -Gas ein, wobei die Temperatur auf  $35^\circ\text{C}$  ansteigt. Danach wird das Reaktionsgemisch im Wasserstrahlvakuum bei einer Badtemperatur von  $95^\circ\text{C}$  in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Falle überdestilliert

Siedebereich  $30\text{--}72^\circ\text{C}$ . Das Kondensat wird nochmals fraktioniert destilliert. Ausbeute: 50,0 g (56,3%). Sdp.  $70\text{--}75^\circ\text{C}/155\text{--}157$  mm.

#### $\text{C}_4\text{H}_9\text{OPFCl}$ (158,5)

Ber.	C 30,28	H 5,68	P 19,56	Cl 22,40,
Gef.	C 30,60	H 5,75	P 19,78	Cl 22,17.

#### Darstellung von 6d

In einer Apparatur analog Darst. 6a befindet sich eine Mischung aus 30 g (0,144 mol)  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PF}$  und 13,35 g (0,097 mol)  $\text{PCl}_3$ . Unter Rühren leitet man 90 min über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  vorgetrocknetes  $\text{HCl}$ -Gas ein, wobei sich die Reaktionsmischung auf  $40^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei  $62^\circ\text{C}/10$  mm in eine eisgekühlte Vorlage überdestilliert. Das Destillat wird nochmals einer fraktionierten Destillation unterworfen. Ausbeute: 8,0 g (33,8%). Sdp.  $75\text{--}78^\circ\text{C}/20$  mm.

#### $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OPFCl}$ (165,0)

Ber.	C 14,54	H 2,42	P 18,79	Cl 43,03,
Gef.	C 14,71	H 2,46	P 18,55	Cl 42,89.

#### Darstellung von 7a

In einem 250 ml Einhalskolben mit Rückflußkühler, der ein  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Trockenrohr trägt, wird eine Mischung aus 32 g (0,286 mol)  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PF}$  und 52 g (0,192 mol)  $\text{PBr}_3$  mit 0,5 g phosphoriger Säure  $(\text{H}_3\text{PO}_3)$  als Katalysator 6 h am Rückfluß gekocht. In der Reaktionsmischung ist teilweise ein orangefarbener Feststoff entstanden, von dem die Reaktionsprodukte bei  $40^\circ\text{C}/7$  mm in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage überdestilliert werden. Die fraktionierte Destillation des Kondensats ergibt 13,0 g (28,3%). Sdp.  $68^\circ\text{C}/760$  mm.

#### $\text{CH}_3\text{OPFBr}$ (160,91)

Ber.	C 7,46	H 1,86	P 19,26	Br 49,66,
Gef.	C 7,50	H 2,00	P 18,95	Br 50,10.

#### Darstellung von 7b

In einem 100 ml Einhalskolben mit Rückflußkühler, der ein  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Trockenrohr trägt, wird eine Mischung aus 20 g (0,143 mol)  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PF}$  und 39 g (0,144 mol)  $\text{PBr}_3$  mit 0,5 g phosphoriger Säure 4 h am Rückfluß gekocht. In der Reaktionsmischung entsteht ein orangefarbener Feststoff, von dem die Reaktionsprodukte bei  $40^\circ\text{C}/15$  mm in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage überdestilliert werden. Die anschließende fraktionierte Destillation liefert 7,0 g (28,0%). Sdp.  $53^\circ\text{C}/180$  mm.

#### $\text{C}_2\text{H}_5\text{OPFBr}$ (174,91)

Ber.	C 13,72	H 2,86	P 17,72	Br 45,69,
Gef.	C 13,43	H 2,90	P 17,30	Br 44,70.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. E. Fluck gebührt unser Dank für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln.

- [1] R. Schmutzler, in M. Stacey, J. C. Tatlow und A. G. Sharpe (Herausg.): *Advances in Fluorine Chemistry*, Vol. 5, Butterworth, London 1965.
- [2] H. Binder und R. Fischer, *Z. Naturforsch.* **27b**, 753 (1972).
- [3] H. Binder und R. Fischer, *Chem. Ber.* **107**, 205 (1974).
- [4] D. R. Martin und P. J. Pizzolato, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4584 (1950); *Inorg. Synth.* **4**, 141 (1953).
- [5] D. R. Martin, W. D. Cooper, D. R. Spessart und H. S. Booth, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 809 (1952).
- [6] E. Fluck, F. L. Goldmann und K.-D. Rümpler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **338**, 52 (1965).
- [7] K. Moedritzer, G. M. Burch, J. R. Van Wazer und K. H. Hofmeister, *Inorg. Chem.* **2**, 1152 (1963).
- [8] Zh. M. Ivanova, *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 858 (1964).
- [9] L. Horner, *Fortschr. Chem. Forsch.* **7**, 1 (1966).