Darstellung und Reaktionen von zweikernigen Platin(II)-Komplexen; Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines Tetrakis(difluorophosphonato)-Palladat(II)-Komplexes

Preparation and Reactions of Binuclear Platinum(II) Complexes.

Single Crystal X-Ray Diffraction Study of a Tetrakis(difluorophosphonato)palladate(II) Complex

Hans-Jürgen Plinta, Robert Gereke, Axel Fischer, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Braunschweig, Hagenring 30, D-W-3300 Braunschweig

Gewidmet Professor Armand Blaschette zu seinem 60. Geburtstag

Z. Naturforsch. **48b**, 737–746 (1993); eingegangen am 4. Dezember 1992

Tetrakis(difluorophosphonato)palladate(II) Complex,
Tetrakis(chlorodifluorophosphine)- μ -dichlorodiplatinum(II) Chloride,
Cleavage Reactions, NMR Spectra, X-Ray

o-Methylbenzylidifluorophosphite **2** was obtained by the reaction of *o*-methylbenzyltrimethyl silyl ether **1** with chlorodifluorophosphine PF_2Cl . The reaction of **2** with the palladium(II) complex **3** led to the tetrakis(difluorophosphonato)palladate(II) complex **7**. The X-ray structure analysis of **7** confirmed the nearly exact square planar structure at the metal atom of the tetrakis(difluorophosphonato)palladate(II) dianion. Minimal deviations from the ideal geometry at palladium and phosphorus are mainly the result of thermal motion or disorder phenomena in the crystal. In the reaction of the platinum(II) complex **8** with chlorodifluorophosphine the binuclear tetrakis(chlorodifluorophosphine)platinum(II)chloro complex **9** was obtained. In acetonitrile, **9** was cleaved to form the mononuclear complex **10**. Similar results were obtained in the oxidative addition reactions of the platinum(0) complex **11** with sulfuryl chloride fluoride, **12**, sulfuryl fluoride, **13**, and phosphorus pentafluoride. Tetrakis(triphenylphosphine)- μ -dichlorodiplatinum(II) hexafluorophosphate **14** was isolated. In acetonitrile the mononuclear acetonitrile-bis(triphenylphosphine)chloroplatinum(II) hexafluorophosphate complex **15** was isolated.

Einleitung

In früheren Arbeiten [1–3] wurde über Tetrakis(difluorophosphonato)platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe des Typs

berichtet. Röntgenstrukturanalysen der Anionen $[\text{M}(\text{PF}_2\text{O})_4]^{2-}$ wurden bisher nicht beschrieben. Neben der Difluorophosphonatgruppe $[\text{POF}_2]^-$ sind schon andere zu ihr isoelektronische P(III)-Liganden, wie beispielsweise PF_3 [4–6], $\text{PF}_2(\text{OR})$ [6], $\text{PF}(\text{OR})_2$ [6], PF_2Cl [7, 8] in bezug auf ihre Koordination zu weichen Metallzentren untersucht worden. Eine Koordination von Chlordifluor-

phosphin, PF_2Cl , an Platin ist in der Literatur bisher nicht erwähnt worden; ihre Überprüfung war daher von Interesse. Ein weiteres Ziel der Arbeit war festzustellen, ob auch die harte isoelektronische S(IV)-Species Fluorsulfinat $[\text{FSO}_2]^-$ eine Koordination zum weichen Platinzentrum ausbildet. Die Problematik bei Umsetzungen von weichen Säuren mit harten Basen ist, daß Oxidationsprozesse am Metallzentrum ohne Koordination eines Ligandenfragments stattfinden können [9, 10]. Eine strukturelle Untersuchung des $[\text{FSO}_2]^-$ -Ions hat bisher nicht stattgefunden [11, 12]. Iodsulfinate konnten dagegen synthetisiert und kristallographisch charakterisiert werden [13]. Komplexverbindungen mit Organosulfinatliganden sind bekannt und die Koordinationsmöglichkeiten (S-Sulfinato, O-Sulfinato, S,O-Sulfinato, O,O-Sulfinato) wurden ausführlich untersucht, wobei das Pearson-Konzept bestätigt wurde [16–20]. Des weiteren gibt es zahlreiche Beispiele für den über Sauerstoff koordinierten Fluorsulfonatliganden $[\text{FSO}_3]^-$ [19]. Allerdings befinden sich die Me-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Schmutzler.

talle hier in hohen positiven Oxidationsstufen, was die „hart-hart“-Kombination begünstigt.

Diskussion der Ergebnisse

Darstellung von *o*-Methylbenzyltrimethylsilylether **1** und *o*-Methylbenzylidifluorophosphit (**2**)

Die Darstellung von **1** erfolgt aus *o*-Methylbenzylalkohol und Hexamethyldisilazan in sehr guter Ausbeute [20]. Durch Spaltung der Si–O-Bindung in **1** mit Chlordifluorophosphin läßt sich **2** problemlos nach Gl. (1) in guter Ausbeute darstellen [3].

Die hohen Bindungsenergien der neu gebildeten Si–Cl- und P–O-Bindungen erklären die Triebkraft der Reaktion [21].

Darstellung des Tetrakis(difluorophosphonato)-palladat(II)-Komplexes (**7**)

Die Darstellung von **7** erfolgte durch Umsetzung von *trans*-Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid **3** mit **2** in vierfachem Überschuß. Aufgrund der Reaktionsträgheit von **3** war es möglich, ionische Zwischenkomplexe FAB-massenspektrometrisch zu beobachten, wodurch ein Substitutions-Mechanismus, bis zur Quaternisierung, postuliert werden konnte.

Die Stabilisierung der ionischen Zwischenprodukte kann, wie beim Tetrakis(difluorophosphonato)palladat(II)-Anion, durch das Benzyltriphenylphosphonium-Kation erfolgen (s. o.). Eine mögliche Erklärung für den obigen Mechanismus ist das Auftreten des ionischen Zwischenkomplexes **4** (Schema 1). Aufgrund der *trans*-Stellung der Triphenylphosphinliganden in **3** kann sich deren *trans*-Effekt nicht auf einen Chlorsubstituenten auswirken. Erst nach der Abstrahierung eines Phosphinliganden unter Bildung von **4** laufen alle Folgeschritte nach dem erwarteten Mechanismus (HSAB-Konzept nach Pearson [22]) ab. Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten von Tetrakis(difluorophosphonato)-Komplexen sind bekannt und sind bereits diskutiert worden [1–3]. Da die Verbindungen **4–6** (Schema 1) nicht als Reinsub-

Schema 1. Umsetzung von *trans*-Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid (**3**) mit *o*-Methylbenzylidifluorophosphit (**2**).

stanzen isoliert werden konnten, wurden die Gemische massenspektrometrisch untersucht. Der massenspektrometrische Nachweis der Kationen und Anionen in den ionischen Komplexen **4–7** erfolgte durch FAB-Massenspektrometrie in Nitrobenzylalkohol (NBA). Der Hauptvorteil der schonenden Ionisierung ist, daß die Fragmentierung in den Massenspektren sehr gering ist. So konnten in allen Fällen die ionischen Komplexe als Anionen und Kationen nachgewiesen werden. In den positiven FAB-Massenspektren gehen die Basispeaks jeweils auf das Kation zurück. Die Fragmentierung in den Massenspektren der Kationen ist literaturbekannt [23, 24]. Fragmentierungen in den Massenspektren der Anionen resultieren in der Regel aus dem Abbau der PF₂O- und PPh₃-Gruppen. Im Falle des Tetrakis(difluorophosphonato)-Komplexes **7** entspricht der Peak mit der höchsten Masse einer Kombination aus Kation und Anion. Verschiedene Spektrensimulationen, die aufgrund der auftretenden signifikanten Isotopie von Palladium [25] sinnvoll waren, zeigten eindeutig die Existenz der Produkte **4–7**. Die Fragmentierungen sind in Tab. I angegeben.

Tab. I. FAB-massenspektrometrische Untersuchung der ionischen Palladium(II)-Komplexe **4–7** in Nitrobenzylalkohol (NBA).

4	FAB, NBA 525(20%, A ⁻), 488(7%, A ⁻ -Cl), 383(100%, Kat ⁺), 226(54%, A ⁻ -Cl-PPh ₃)
5	FAB, NBA 573(94%, A ⁻), 367(100%, Kat ⁺), 311(10%, A ⁻ -PPh ₃)
6	FAB, NBA 623(40%, A ⁻), 367(100%, Kat ⁺), 361 (50%, A ⁻ -PPh ₃), 276(10%, A ⁻ -PPh ₃ -PF ₂ O)
7	FAB, NBA 813(13%, [Kat+A] ⁻), 447(72%, A ⁻ +H), 367(100%, Kat ⁺), 361(100%, A ⁻ -PF ₂ O), 276(19%, A ⁻ -2 PF ₂ O), 191(10%, A ⁻ -3 PF ₂ O)

Abb. 1. Die Formeleinheit von Verbindung **7** im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt, nur die asymmetrische Einheit des Anions ist numeriert.

Diskussion der Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung von Verbindung **7**

Die Verbindung **7** besteht aus *o*-Methylbenzyltriphenylphosphonium-Kationen und Tetrakis(di-2-methylphenylphosphono)palladat(II)-Dianionen. Für das Anion besteht kristallographische Inversionssymmetrie; das Palladiumatom besetzt das Symmetriezentrum. Die Koordination am Palladium ist erwartungsgemäß nahezu exakt quadratisch-planar; die Planarität wird von der Punktlage gefordert, nicht jedoch die quadratische Anordnung. Der Bindungswinkel P1–Pd–P2 beträgt 89,3(1)°, der Winkel P1–Pd–P2' zeigt, der Symmetrie entsprechend, den komplementären Wert von 90,7(1)°. Die Palladium-Phosphor-Bindungsabstände lie-

gen mit 229,9(2) (Pd–P1) bzw. 230,3(1) pm (Pd–P2) im üblichen Bereich [26] und deuten darauf hin, daß keine π -Rückbindungsanteile vorliegen. Die Phosphor-Fluor- sowie die Phosphor-Sauerstoff-Bindungsabstände zeigen sich mit Werten von 151,6(4) bis 157,0(2) pm bzw. 143,5(3) und 146,6(2) pm recht variabel, wobei aber die Werte mit denen bekannter Strukturen in etwa übereinstimmen [26]. Aufgrund hoher Thermalparameter (trotz Tieftemperaturmessung) ist es möglich, daß eine Unordnung der Sauerstoff- bzw. Fluoratome besteht. Die Koordinationsgeometrie an den Phosphoratomen P1 und P2 ist verzerrt tetraedrisch. Die Bindungswinkel an den Phosphoratomen liegen im Intervall von 94,7(2)° [F1–P1–F2] bis 121,4(1)° [Pd–P1–O1]. Die größten Winkel werden hierbei von den sterisch anspruchsvollsten Substituenten, Palladium und Sauerstoff, die kleinsten von den Fluoratomen gebildet.

Auch das Phosphoratom des Kations ist tetraedrisch konfiguriert. Aufgrund marginaler Ligandenunterschiede zeigen sich hier nur geringfügige Winkelverzerrungen [108,0(1), C7–P3–C13 bis 110,5(1), C13–P3–C19]. Die Bindungslängen innerhalb der Phenylgruppen zeigen keine Anomalien, sie sind um etwa 30° gegeneinander verdreht.

Darstellung von Tetrakis(chlordifluorosphin)- μ -dichlorodiplatin(II)chlorid (**9**) und von *cis*-Bis(chlordifluorosphin)-bis(acetonitril)platin(II)chlorid (**10**)

Durch Umsetzung von *cis*-Bis(benzonitril)platin(II)chlorid (**8**) mit einem zweifachen Überschuß von Chlordifluorosphin in Dichlormethan wurde der zweikernige ionische Platin(II)-Komplex **9** erhalten, der in Acetonitril in den ionischen ein-kernigen Komplex **10** überführt wurde:

Schema 2. Umsetzung von *cis*-Bis(benzonitril)platin(II)-chlorid (**8**) mit PF₂Cl.

Pd-P(1)	229,9(2)	Pd-P(2)	230,3(1)
P(1)-F(1)	157,0(2)	P(1)-F(2)	154,7(3)
P(1)-O(1)	143,5(3)	P(2)-F(3)	151,6(4)
P(2)-F(4)	154,5(4)	P(2)-O(2)	146,6(2)
P(3)-C(7)	180,2(3)	P(3)-C(13)	179,6(3)
P(3)-C(19)	179,7(2)	P(3)-C(25)	181,5(3)
C(1)-C(25)	151,5(5)	C(6)-C(26)	150,4(5)
P(1)-Pd-P(2)	89,3(1)	P(1)-Pd-P(2')	90,7(1)
Pd-P(1)-F(1)	112,0(1)	Pd-P(1)-F(2)	110,3(1)
F(1)-P(1)-F(2)	94,7(2)	Pd-P(1)-O(1)	121,4(1)
F(1)-P(1)-O(1)	106,7(2)	F(2)-P(1)-O(1)	108,4(2)
Pd-P(2)-F(3)	116,1(1)	Pd-P(2)-F(4)	110,6(1)
F(3)-P(2)-F(4)	99,2(2)	Pd-P(2)-O(2)	116,6(1)
F(3)-P(2)-O(2)	106,0(2)	F(4)-P(2)-O(2)	106,7(2)
C(7)-P(3)-C(13)	108,0(1)	C(7)-P(3)-C(19)	109,6(1)
C(13)-P(3)-C(19)	110,5(1)	C(7)-P(3)-C(25)	109,9(2)
C(13)-P(3)-C(25)	108,9(1)	C(19)-P(3)-C(25)	109,8(1)
C(2)-C(1)-C(25)	118,1(2)	C(6)-C(1)-C(25)	120,8(3)
C(1)-C(6)-C(26)	122,8(3)	C(5)-C(6)-C(26)	119,6(3)
P(3)-C(7)-C(8)	118,3(2)	P(3)-C(7)-C(12)	121,4(2)
P(3)-C(13)-C(14)	120,4(2)	P(3)-C(13)-C(18)	119,7(2)
P(3)-C(19)-C(20)	121,8(2)	P(3)-C(19)-C(24)	117,9(2)
P(3)-C(25)-C(1)	111,7(2)		

Tab. II. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für Verbindung 7.

Die Koordinationsverbindung **10** wurde in nahezu quantitativer Ausbeute (94%) erhalten. Eine Isolierung von **9** im Reinzustand war wegen der leichten thermischen Zersetzlichkeit dieses hochempfindlichen Komplexes nicht möglich.

*Darstellung von Tetrakis(triphenylphosphin)- μ -dichlorodiplatin(II)-hexafluorophosphat (**14**) und Acetonitril-bis(triphenylphosphin)-chloroplatin(II)-hexafluorophosphat (**15**)*

Bei der Reaktion von η^2 -Ethylen-bis(triphenylphosphin)platin(0) **11** mit einem äquimolaren Ge-

misch von Sulfurylchloridfluorid **12** oder Sulfurylfluorid **13** und Phosphorpentafluorid in Dichlormethan wurde der ionische zweikernige Komplex **14** erhalten. In Acetonitril wurde Verbindung **15** in mäßiger Ausbeute erhalten.

Die Bildung der zweikernigen ionischen Komplexe **9** und **14** (Schema 2 und 3) ist in ihrer thermodynamischen Stabilität begründet. Verbindung **14** wird durch Umsetzung des Platin(0)-Komplexes **11** mit Sulfurylchloridfluorid **12** oder Sulfurylfluorid **13** und PF_5 erhalten. Dabei entstehendes Schwefeldioxid wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen [25].

Schema 3. Umsetzungen von (η^2 -Ethylen)-bis(triphenylphosphin)platin(0) (**11**) mit Sulfurylchloridfluorid (**12**) und Sulfurylfluorid (**13**) in Gegenwart von Phosphorpentafluorid.

Durch Zusatz der Lewis-Säure Phosphor-pentafluorid zu Sulfurylchloridfluorid **12** oder Sulfurylfluorid **13** sollte die Bildung der intermediären Chlorsulfinat- bzw. Fluorsulfinatverbindung (Schema 3) initiiert werden. Der vorgeschlagene Reaktionsablauf nach Schema 3 macht die Annahme dieser Zwischenstufen verständlich. Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß Fluorid-Akzeptoren mit Fluorid-Donatoren stabile salzartige Verbindungen bilden (vgl. z. B. die Umsetzung von BF_3 mit SF_4 zu $[\text{SF}_3]^+ [\text{BF}_4]^-$ [27]). Die intermediären Chlorsulfinat- und Fluorsulfinatverbindungen (Schema 3) konnten allerdings nicht nachgewiesen werden, da sie unter Verlust von Schwefeldioxid sofort zu **14** zerfallen. Dieser Vorgang ist entropiebegünstigt und somit entscheidend für die Bildung der charakterisierten Folgeprodukte. Es ist noch zu klären, wie die chlorverbrückte Struktur **14** aus der Fluorsulfinatverbindung entstehen kann. Man muß annehmen, daß die Bildung in dem betrachteten Reaktionssystem nur durch Chlorabstraktion aus dem Lösungsmittel Dichlormethan möglich war; denn eine Chloranalyse des getrockneten Extraktionsrückstandes, bevor er in Dichlormethan gelöst wurde, ergab erwartungsgemäß einen Cl-Gehalt von $<0,5\%$. Ähnliches ist für die Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PMePh}_2)_4$ mit PF_5 beschrieben worden [28]. Die Kristallisation des Reaktionsproduktes aus Dichlormethan ergab $[\text{Pt}(\text{PMePh}_2)_3\text{Cl}]^+ [\text{PF}_6]^-$.

Die hohe Reaktivität von **9** und **14** (Schema 2 und 3) ist leicht verständlich; denn aufgrund der chlorverbrückten Struktur reagieren diese Spezies leicht mit nucleophilen Reagenzien wie Acetonitril. So wurden schon häufig derartige Reaktionen

mit anionischen und neutralen Liganden beobachtet [29, 30]. Solche Komplexe, die kinetisch labil und thermodynamisch stabil sind, sind in der Komplexchemie schon seit langem bekannt [31]. Die Gültigkeit des HSAB-Konzeptes nach Pearson [22] ist bei allen Reaktionen bestätigt worden.

Der Nachweis der ionischen Komplexe **9**, **10** und **15** erfolgte IR- und NMR-spektroskopisch. Verbindung **14** ist als $[\text{BF}_4]^-$ -Salz bereits beschrieben worden und läßt sich durch Einwirkung von Bortrifluorid auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ leicht darstellen [32]. In den Tabellen III und IV sind die NMR-spektroskopischen Daten von **9**, **10** und **15** zusammengefaßt.

Die ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren von **9** und **10** sind nicht erster Ordnung [34]. In Abb. 2 ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **15** dargestellt.

Als wichtigstes Ergebnis der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist festzuhalten, daß man die *cis*-Geometrie der Verbindungen aus der Größe der $^1J(\text{P-Pt})$ -Kopplungskonstanten (6278 Hz für **9**, 6334 Hz für **10**, 3501 Hz bzw. 3834 Hz für **15**) und $^2J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten (25,7 Hz für **9**, 29,2 Hz für **10** und 18,8 Hz für **15**) ableiten kann (siehe Tab. III und IV). Der schwache *trans*-

Tab. III. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von **10** und **15**^[a] (Aufnahme der Spektren in CD_3CN).

Nr.	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$
10 ^[a]	1,95 (s, CH_3).	1,71 (s, CH_3); 118,28 (s, CN).
15 ^[a]	2,30 (s, CH_3); 7,40 (m, C_6H_5).	1,92 (s, CH_3); 119,12 (s, CN); 129,11 (m, C_6H_5).

Nr.	$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{31}\text{P}$
9 ^[a]	-41,38 (d), $^{11+31}J(\text{PF}) = 1236 \text{ Hz}$; $^2J(\text{FPt}) = 619 \text{ Hz}$.	50,96 (t), $^{11+31}J(\text{PF}) = 1235 \text{ Hz}$; $^1J(\text{PPt}) = 6278 \text{ Hz}$; $^2J(\text{PP}) = 25,7 \text{ Hz}$.
10 ^[b]	-20,44 (d), $^{11+31}J(\text{PF}) = 1160 \text{ Hz}$; $^2J(\text{FPt}) = 634 \text{ Hz}$.	8,13 (t), $^{11+31}J(\text{PF}) = 1160 \text{ Hz}$; $^1J(\text{PPt}) = 6334 \text{ Hz}$; $^2J(\text{PP}) = 29,2 \text{ Hz}$.
15 ^[b]	-74,0 (d), $^1J(\text{P(3)F}) = 731 \text{ Hz}$.	5,9 (d, P(2)), 13,5 (d, P(1)), $^2J(\text{P(1)P(2)}) = 18,8 \text{ Hz}$; $^1J(\text{P(1)Pt}) = 3501 \text{ Hz}$; $^1J(\text{P(2)Pt}) = 3834 \text{ Hz}$; -143,0 (h, P(3)), $^1J(\text{P(3)F}) = 708 \text{ Hz}$.

Tab. IV. ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von **9**, **10** und **15**

^[a] Aufnahme der Spektren in CD_2Cl_2 ;

^[b] Aufnahme der Spektren in CD_3CN ; Kennzeichnung der P-Positionen siehe Schema 3.

Abb. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCCH}_3)\text{Cl}]^+ [\text{PF}_6]^-$ **15** im Bereich von -12 ppm bis $+30$ ppm.

Effekt und die geringe π -Akzeptorfähigkeit der Chlor- und Acetonitrilliganden legen einen σ/π -Synergismus nahe. Dieser führt primär zur Verstärkung der σ -Bindungen, wodurch die Pt–P-Bindungsabstände merklich verkürzt und die großen $^1J(\text{P}–\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten erklärt werden. Ähnliche Befunde wurden für *cis*-konfigurierte Aryldifluorosphin-Platin(II)-Komplexe [34] und *cis*-Trialkylphosphin-Platin(II)-Komplexe [35] gemacht. In **15** ist die synergetische Wechselwirkung wesentlich schwächer als in **9** und **10**, da Chlordifluorosphin als Ligand einen starken negativen I-Effekt auf Platin ausübt. Dadurch wird dessen Rückbindungsfähigkeit zum Phosphor merklich erhöht. Dieser Effekt erklärt die großen $^1J(\text{P}–\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten (s. Tab. IV) in **9** und **10**.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet [36].

Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: *trans*-Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid [37], *cis*-Bis(benzonitril)platin(II)chlorid [37], Chlordifluorosphin [3], η^2 -Ethylen-bis(triphenylphosphin)platin(0) [38], Sulfurylchloridfluorid [39], Sulfurylfluorid [39].

Schmelzpunkte wurden in abgeschlossenen Glaskapillaren mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät Büchi 510 ermittelt.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf den FT-Kernresonanzspektrometern Bruker

AC 200 (^{31}P : 81,0 MHz, ^{19}F : 188,3 MHz, ^1H : 200,1 MHz, ^{13}C : 50,3 MHz) und Varian CFT 20 (^{31}P : 32,4 MHz, ^{19}F : 75,2 MHz, ^1H : 80,0 MHz). Die Werte der chemischen Verschiebung sind in $\delta(\text{ppm})$ gegen Tetramethylsilan (TMS) (^1H , ^{13}C), 85% Phosphorsäure (^{31}P) bzw. Trichlorfluormethan (CFCl_3) (^{19}F) angegeben. Hochfeldverschiebungen sind mit negativem, Tieffeldverschiebungen mit positivem Vorzeichen, relativ zum Standard, angegeben. ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt aufgenommen.

Die Infrarotspektren (Angaben in cm^{-1}) wurden auf einem Beckman IR 4260 Spektrometer an Lösungen in 0,1 mm KBr-Küvetten mit Kompensation des Lösungsmittels, an KBr-Preßlingen oder in 10 cm KBr-Gasküvetten aufgenommen. Massenspektren wurden auf dem Gerät Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Die Signalintensitäten sind in Prozent, bezogen auf den Basispeak (100%), angegeben. Elementaranalysen wurden von der Firma Beller, Mikroanalytisches Laboratorium Göttingen, sowie im Analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Umsetzung von *o*-Methylbenzylalkohol mit Hexamethyldisilazan: Darstellung von *o*-Methylbenzyltrimethylsilylether (**1**)

In einem 200 ml Zweihalskolben, versehen mit einem Rückflußkühler, wurden 12,22 g (0,1 mol) *o*-Methylbenzylalkohol in 30 ml Aceton vorgelegt. Anschließend wurden unter magnetischem Rühren 8,88 g (0,055 mol) Hexamethyldisilazan mit einer Spritze zugegeben. Als Katalysator wurde etwa 1 ml Trimethylchlorsilan zugefügt. Nachdem die exotherme Reaktion abgeklungen war, wurde noch 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Ammoniumchlorid wurde über eine Umkehrfritte abgetrennt. Überschüssiges Silylierungsmittel sowie Aceton wurden im Vakuum abkondensiert und **1** fraktioniert destilliert.

Ausb.: 17,88 g (92%), Kp.: 48 °C (0,3 mm Hg). – ^1H -NMR (CDCl_3 , 200,1 MHz): δ = 0,29 ppm (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 2,42 ppm (s, *o*- CH_3), 4,80 ppm (s, CH_2), 7,36 ppm (m, C_6H_4). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50,3 MHz): δ = –0,4 ppm (s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 18,6 ppm (s, *o*- CH_3), 62,9 ppm (s, CH_2), 132,3 ppm (6s, Aromaten-C).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{OSi}$ (194,38)

Ber. C 67,97 H 9,38%,
Gef. C 68,14 H 9,38%.

Umsetzung von o-Methylbenzyltrimethylsilylether (1) mit Chlordifluorosphin: Darstellung von o-Methylbenzylidifluorophosphit (2)

Ein 250 ml Bombenrohr mit TEFLON®-Spindelhorn wurde im Vakuum ausgeflammt und mit trockenem Stickstoff belüftet. Mit einer Spritze wurden 9,72 g (50,0 mmol) **1** eingefüllt und im Vakuum auf -196°C gekühlt. Anschließend wurden aus einer Steckfalle 5,74 g (55,0 mmol) Chlordifluorosphin hinzukondensiert. Mit einem Kryostat wurde für 12 h die Reaktionstemperatur auf -30°C gehalten. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit einem Kältebad aus Chloroform und flüssigem Stickstoff auf -65°C abgekühlt und im Vakuum (0,05 mm Hg) alle flüchtigen Nebenprodukte entfernt. Die fraktionierende Destillation der verbleibenden Flüssigkeit ergab **2**.

Ausb.: 8,27 g (87%), K.p.: 45°C (2 mm Hg). – ^1H -NMR (CDCl_3 , 200,1 MHz): δ = 2,51 ppm (s, $o\text{-CH}_3$), 5,24 ppm (d, CH_2), $^3J(\text{PH})$ = 6,3 Hz, 7,41 ppm (m, C_6H_4). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50,3 MHz): 18,5 ppm (s, $o\text{-CH}_3$), 63,1 ppm (d, CH_2 , $^2J(\text{PC})$ = 3,6 Hz), 128,4 ppm (4s, Aromaten-C), 133,7 ppm (s, $o\text{-C}$), 136,8 ppm (s, *ipso*-C). – ^{19}F -NMR (CDCl_3 , 188,3 MHz): δ = $-48,6$ ppm (d, $^1J(\text{PF})$ = 1291 Hz). – ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 81,0 MHz): δ = 112,9 ppm (t, $^1J(\text{PF})$ = 1291 Hz).

Umsetzung von o-Methylbenzylidifluorophosphit (2) mit trans-Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid (3): Darstellung des Tetrakis(difluorophosphonato)palladat(II)-Komplexes (7)

In einem ausgeflamten und mit Stickstoff belüfteten Schlenkrohr wurden 0,8 g (1,14 mmol) **3** vorgelegt. Anschließend wurde noch 15 min evakuiert und dann 15 ml Benzol hinzugefügt. Zu der Suspension wurden 3,04 g (16,0 mmol) **2** mit einer Spritze zugegeben. Die Lösung wurde 3 d bei R.T. gerührt, wobei im Abstand von ca. 3 h Proben entnommen wurden, die massenspektrometrisch untersucht wurden (siehe Tab. I). Der während der Reaktionszeit von 3 d ausfallende weiße Feststoff wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert, mit Petrolether (Fraktion 30– 40°C) gewaschen und im Vakuum (0,05 mm Hg) getrocknet.

Ausb.: 1,09 g (81%), F.p.: 212°C (Zers.). – IR-Spektrum (KBr-Preßling): ν = 1238 cm^{-1} (P=O), 800 cm^{-1} (PF), 380 cm^{-1} (PPd), 520, 720, 1100, 1440 cm^{-1} (PPh), 3080 cm^{-1} (CH), 1590 cm^{-1} (C=C). ^1H -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 200,1 MHz): δ = 1,66 ppm (s, CH_3), 5,04 ppm (d, CH_2 , $^2J(\text{P(1)H})$ = 15,0 Hz), 7,11 ppm (m, C_6H_4), 7,77 ppm (m, $\text{P(C}_6\text{H}_5)$). – ^{19}F -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 188,3 MHz): δ =

$-7,7$ ppm (d, $^{11+31}J(\text{P(2)F})$ = 1114 Hz). – ^{31}P -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 81,0 MHz): δ = 23,3 ppm (s, P(1)), 77,7 ppm (m, P(2)).

$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{F}_8\text{O}_4\text{P}_6\text{Pd}$ (1181,24)

Ber. C 52,87 H 4,10 P 15,73%,

Gef. C 53,11 H 4,20 P 15,41%.

Röntgenstrukturbestimmung von Verbindung 7:

Kristalldaten: $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{F}_8\text{O}_4\text{P}_6\text{Pd}$, M = 1181,1, triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, a = 967,2(5), b = 1099,3(5), c = 1387,8(5) pm, α = $105,88(3)^{\circ}$, β = $104,21(3)^{\circ}$, γ = $101,68(3)^{\circ}$, U = $1,317\text{ nm}^3$, Z = 1, D_x = $1,489\text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ = $71,069\text{ pm}$, μ = $0,60\text{ mm}^{-1}$, $F(000)$ = 600, T = -95°C .

Tab. V. Atomkoordinaten ($\times 10^5$) und äquivalente Thermalparameter [pm^2] für Verbindung 7.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
Pd	50000	0	50000	345(1)
P(1)	63358(10)	13856(8)	43604(6)	457(3)
P(2)	69932(10)	7180(9)	65296(6)	496(4)
P(3)	69205(7)	62424(7)	79283(5)	285(3)
F(1)	80570(24)	17773(28)	49364(20)	919(14)
F(2)	64131(33)	5983(23)	32742(18)	1001(14)
F(3)	67884(35)	1164(31)	73646(20)	1383(17)
F(4)	83152(30)	2363(30)	63096(21)	1160(15)
O(1)	59924(30)	25770(24)	42954(21)	709(13)
O(2)	75750(26)	21495(22)	70804(20)	670(10)
C(1)	55437(31)	79506(27)	88995(22)	349(11)
C(2)	40580(33)	72636(33)	86104(28)	515(15)
C(3)	33396(49)	73807(45)	93482(45)	822(26)
C(4)	40888(67)	81974(54)	103821(45)	920(32)
C(5)	55527(55)	89002(43)	106572(29)	722(22)
C(6)	63187(37)	87906(32)	99298(25)	482(14)
C(7)	83033(28)	62790(27)	72631(19)	313(10)
C(8)	85923(33)	51060(29)	68208(23)	405(12)
C(9)	97353(34)	51160(33)	63850(23)	454(14)
C(10)	105588(32)	62936(34)	63788(22)	441(13)
C(11)	102545(33)	74479(32)	67964(23)	483(13)
C(12)	91310(33)	74613(29)	72446(22)	412(12)
C(13)	77581(28)	61926(25)	92184(20)	304(10)
C(14)	68873(31)	59629(28)	98499(21)	367(11)
C(15)	75722(33)	60785(32)	108857(23)	451(13)
C(16)	91035(34)	64335(33)	112966(24)	472(13)
C(17)	99587(33)	66472(35)	106705(24)	501(14)
C(18)	92993(30)	65321(31)	96365(23)	429(13)
C(19)	53504(28)	48088(26)	71812(20)	310(10)
C(20)	51442(33)	36880(29)	74651(24)	423(12)
C(21)	39377(39)	26033(33)	68618(28)	571(15)
C(22)	29419(37)	26320(36)	59700(28)	610(15)
C(23)	31554(37)	37325(37)	56687(26)	589(15)
C(24)	43629(34)	48324(32)	62755(23)	457(13)
C(25)	63222(32)	77261(27)	80712(22)	377(12)
C(26)	79280(40)	95773(39)	102737(34)	792(19)

Datensammlung und -reduktion: Ein farbloses Prisma *ca.* 0,5×0,4×0,3 mm wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R 3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz). Bis $2\theta_{\max}$ 50° wurden 7626 Reflexe gemessen, von denen 4664 unabhängig und 3892 signifikant ($F > 4\sigma(F)$) waren. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im Bereich 2θ 20–23° verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Programmsystem „Siemens SHELXTL PLUS“ wurde verwendet. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop auf einen *R*-Wert 0,033 (*wR* 0,041) verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0002F^2$. 325 Parameter; *S* 1,7; max. Δ/σ 0,001; max. $\Delta\rho$ 0,53×10⁻⁶ e pm⁻³.

Umsetzung von *cis*-Bis(benzonitril)platin(II)-chlorid (8) mit Chlordifluorophosphin:

Darstellung von Tetrakis(chlordifluorophosphin)- μ -dichlorodiplatin(II)-chlorid (9)

In einem Bombenrohr wurden 0,5 g (1,35 mmol) **8** in 10 ml Dichlormethan gelöst und im Vakuum (0,05 mm Hg) mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Anschließend wurden 0,57 g (5,41 mmol) Chlordifluorophosphin einkondensiert. Die Reaktionslösung wurde dann 4 d bei R.T. gerührt. Es bildete sich eine farblose Lösung. Überschüssiges Chlordifluorophosphin wurde im Vakuum abkondensiert. Mit Hilfe der Diffusionsmethode [34] kristallisierte **9** nach 10 Tagen aus einem Dichlormethan/Toluol-Gemisch in Form von farblosen Platten aus. Das Lösungsmittelgemisch wurde mit einer Spritze entfernt und der Feststoff im Vakuum (200 mm Hg) getrocknet.

Ausb.: 0,31 g (48%), F.p.: 144 °C (Zers.). – Wichtige Banden im IR-Spektrum in CH₂Cl₂: ν = 820 cm⁻¹ (PF), 315 cm⁻¹ (PtCl). Cl₈F₈P₄Pt₂ (949,64).

Darstellung von *cis*-Bis(chlordifluorophosphin)-bis(acetonitril)platin(II)-chlorid (10)

In einem Schlenkrohr wurden 0,20 g (0,21 mmol) **9** in 4 ml Acetonitril (3,14 g, 17,5 mmol) gelöst und 4 h bei R.T. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit einem Gemisch aus Pentan/Diethylether 1:1 (*ca.* 15 ml) versetzt. Der dabei ausfallende farblose Feststoff wurde über eine Umkehrfritte abgetrennt und im Vakuum (14 mm Hg) getrocknet.

Ausb.: 0,22 g (94%), F.p.: 184 °C (Zers.). – Wichtige Banden im IR-Spektrum in CH₂Cl₂: ν = 810 cm⁻¹ (PF), 310 cm⁻¹ (PtCl), 2260 cm⁻¹ (CN).

C₄H₆Cl₄F₄N₂P₂Pt (556,94)

Ber. C 8,63 H 1,09 N 5,03%,

Gef. C 9,36 H 1,26 N 5,08%.

Umsetzung von η^2 -Ethylen-bis(triphenylphosphin)platin(0) **11 mit einem äquimolaren Gemisch von Sulfurylchloridfluorid **12**(A) bzw. Sulfurylfluorid **13**(B) und Phosphorpentafluorid: Darstellung von Tetrakis(triphenylphosphin)- μ -dichlorodiplatin(II)-bis(hexafluorophosphat) (**14**)**

A:

In einem Bombenrohr wurden 0,46 g (0,62 mmol) **11** in 10 ml Toluol vorgelegt und im Vakuum mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Anschließend wurden 0,50 g (4,20 mmol) **12** und 0,57 g (4,50 mmol) Phosphorpentafluorid einkondensiert. Die Lösung wurde mit einem Methanol/Stickstoff-Kältebad auf –78 °C gebracht und 1 h gerührt. Es bildeten sich ein gelber Feststoff und eine nahezu farblose Lösung. Überschüssiges PF₅, SO₂FCl und gebildetes SO₂ wurden bei –50 °C abkondensiert und das Reaktionsgemisch auf R.T. erwärmt. Die flüchtigen Anteile wurden im Vakuum abgezogen und der cremige gelbe Feststoff fünfmal mit je 20 ml Toluol extrahiert. Das hellgelbe Extraktionsprodukt wurde verworfen, der Extraktionsrückstand mit Diethylether und Pentan gewaschen und 5 h bei 70 °C im Vakuum (10 mm Hg) getrocknet.

Ausb.: 0,38 g (69%).

B:

In einem Bombenrohr wurden 0,8 g (1,07 mmol) **11** in 15 ml Toluol vorgelegt und im Vakuum mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Anschließend wurden 0,19 g (1,90 mmol) **13** auf 0,24 g (1,90 mmol) Phosphorpentafluorid kondensiert. Die Lösung wurde 12 h bei –78 °C gerührt. Es bildete sich eine gelborange Suspension. Überschüssiges PF₅ und SO₂F₂ wurden bei dieser Temperatur abkondensiert. Beim Erwärmen auf –10 °C setzte eine heftige Gasentwicklung unter Bildung eines roten öligen Feststoffes und einer nahezu farblosen Lösung ein. Das Gas wurde durch sein IR-Spektrum als Schwefeldioxid identifiziert.

Die Reaktionsmischung wurde auf R.T. erwärmt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgetrennt. Der rote Rückstand, der sich bei fortschreitender Trocknung gelb verfärbte, wurde fünfmal mit je 10 ml Toluol extrahiert. Der Ex-

trakt wurde nicht weiter untersucht. Der Extraktionsrückstand wurde getrocknet und eine Chloranalyse durchgeführt ($\text{Cl} < 0,5\%$). Anschließend wurde das Reaktionsprodukt in 10 ml Dichlormethan gelöst und bei -20°C fiel sofort ein gelber Feststoff aus, der über eine Umkehrfritte abgetrennt und im Vakuum (10 mm Hg) getrocknet wurde.

Ausb.: 0,5 g (52%), F.p.: $236-240^\circ\text{C}$ (Zers.). – Wichtige Banden im IR-Spektrum (KBr-Preßling): $\nu = 840\text{ cm}^{-1}$ (PF), 310 cm^{-1} (PtCl).

$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{P}_6\text{Pt}_2$ (1800,18)

Ber. C 48,04 H 3,36 Cl 3,94%,
Gef. C 48,56 H 3,73 Cl 3,79%.

Darstellung von Acetonitril-bis(triphenylphosphin)chloroplatin(II)-hexafluorophosphat (15)

In einem Schlenkrohr wurden 0,38 g (0,21 mmol) **14** mit 5 ml Acetonitril (3,93 g, 21,9 mmol) versetzt. Dabei entfärbte sich die gelbe Suspension unter Auflösung des Feststoffes in wenigen Minuten. Nach Versetzen der farblosen Lösung mit 35 ml Toluol und langsamer Verdampfung des Lösungsmittels im Stickstoffstrom kristallisierte **15** nach einigen Tagen in Form farbloser Nadeln. An-

schließend wurden die restlichen Lösungsmittelanteile mit einer Spritze entfernt und die verbleibenden Nadeln im Vakuum (0,05 mm Hg) getrocknet.

Ausb.: 0,2 g (50%), F.p.: 249°C (Zers.). – Wichtige Banden im IR-Spektrum (KBr-Preßling): $\nu = 840\text{ cm}^{-1}$ (PF), 310 cm^{-1} (PtCl), 2265 cm^{-1} (CN).

$\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{ClF}_6\text{NP}_3\text{Pt}$ (941,14)

Ber. C 48,49 H 3,53 F 12,11 Cl 3,77 P 9,87%,
Gef. C 48,86 H 3,61 F 12,00 Cl 3,83 P 10,01%.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe, der BASF AG, der BAYER AG, der HOECHST AG und der U.S. Agrichemicals, Inc., Decatur, Ga., U.S.A. für die Bereitstellung von Chemikalien, und Herrn Dr. H.-M. Schiebel vom hiesigen Institut für die Durchführung der FAB-Untersuchungen.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56861, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] J. Große und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **28b**, 515 (1973).
- [2] J. Große und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 405.
- [3] W. Krüger, M. Sell und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1074 (1983).
- [4] J. Chatt und A. A. Williams, *J. Chem. Soc.* **1951**, 3061.
- [5] J. F. Nixon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **13**, 379 (1970).
- [6] C. Crocker und P. L. Goggin, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 36; (M) **1981**, 701.
- [7] O. Glemser, E. Niecke und A. Müller, *Angew. Chem.* **78**, 593 (1966).
- [8] E. A. V. Ebsworth, R. O. Gould, N. T. McManus, D. W. H. Rankin, M. D. Walkinshaw und J. D. Whitelock, *J. Organomet. Chem.* **249**, 227 (1983).
- [9] J. B. Bibler und A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4862 (1966).
- [10] M. A. Englin und M. D. Vorob'ev, *Zh. Obshch. Khim.* **42**, 146 (1972).
- [11] D. F. Barrow, *Inorg. Chem.* **11**, 573 (1972).
- [12] E. A. Robinson, D. S. Lavery und S. Water, *Spectrochim. Acta* **25**, 151 (1969).
- [13] P. G. Eller und G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **17**, 894 (1978).
- [14] G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.* **83**, 315 (1971).
- [15] E. Lindner und G. Vitzthum, *Chem. Ber.* **102**, 4053 (1969).
- [16] M. R. Churchill und J. Wormald, *Inorg. Chem.* **10**, 572 (1971).
- [17] E. Lindner und G. Vitzthum, *Chem. Ber.* **102**, 4062 (1969).
- [18] E. König, E. Lindner, I. P. Lorenz und G. Ritter, *Inorg. Chim. Acta* **6**, 123 (1972).
- [19] K. C. Lee und F. Aubke, *J. Fluor. Chem.* **19**, 501 (1982).
- [20] S. H. Langer, S. Connell und I. Wender, *J. Org. Chem.* **1958**, 23.
- [21] R. C. Weast, M. J. Astle und W. H. Beyer, *Handbook of Chemistry and Physics*; 66th Edition, F 168, F 175; CRC Press, Boca Raton, Florida (1985–1986).
- [22] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45**, 581 (1968).
- [23] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 3. Aufl., S. 35f., Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1987).
- [24] M. Sell, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig (1982).
- [25] E. Pretsch, Th. Clerc, J. Seibl und W. Simon, „Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden“, 3. Aufl., M 70, B 40; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (1986).
- [26] J. Große, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (1974).
- [27] F. Seel und O. Detmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **301**, 113 (1959).
- [28] B. C. Cockburn und R. Schmutzler, unveröffentlichte Ergebnisse (1971).

- [29] H. C. Clark und L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **59**, 411 (1973).
- [30] G. K. Underson, H. C. Clark und J. A. Davies, *Inorg. Chem.* **20**, 944 (1981).
- [31] F. Kober, „Grundlagen der Komplexchemie“, 1. Aufl., S. 12ff., Verlag Salle und Sauerländer, Frankfurt/Main (1979).
- [32] H. C. Clark, K. R. Dixon und W. J. Jacobs, *Chem. Commun.* **1968**, 93.
- [33] J. F. Nixon und A. Pidcock, *Ann. Rev. NMR-Spectrosc.* **2**, 345 (1969).
- [34] L. Heuer, Dissertation, Technische Universität, Braunschweig (1989).
- [35] P. S. Pregosin und R. W. Kunz, „ ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes“, in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (eds): *NMR, Basic Principles and Progress*, Vol. 16, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979).
- [36] D. D. Perrin und W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto (1988).
- [37] F. R. Hartley, *Organomet. Chem. Rev. A* **6**, 119 (1970).
- [38] U. Nagel, *Chem. Ber.* **115**, 1998 (1982).
- [39] C. W. Tullock und D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **25**, 2017 (1960).