Darstellung neuer Monofluorophosphine und einiger ihrer Übergangsmetallkomplexe; Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines Platin(II)-Komplexes

Preparation of New Monofluorophosphines and Some of their Transition Metal Complexes;
Single Crystal X-Ray Diffraction Study of a Platinum(II) Complex

Thomas G. Meyer, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Hagenring 30, D-38023 Braunschweig

Z. Naturforsch. **48b**, 875–885 (1993); eingegangen am 16. Februar 1993

Dichlorofluorophosphine, Monofluorophosphines, Transition Metal Complexes, X-Ray

The reaction of lithiated precursors with PCl_2F led to a number of monofluorophosphines, including the known di-*tert*-butylmonofluorophosphine, **1**. Bis(phenylethynyl)monofluorophosphine (**2**) was accessible only *via* this route (the classical method of synthesizing **2** by chlorine/fluorine exchange is impossible, because the corresponding chlorophosphine is unknown). Bis(2-methoxyphenyl)fluorophosphine (**5**) was prepared *via* the organolithium/ PCl_2F route. The NMR results for **5** thus prepared were inconsistent with previous reports, implying that the previously reported synthesis of **5** is in error. From **5** a *cis*-dichloroplatinum(II) complex (**6**) was synthesized and subjected to a single crystal X-ray structure analysis, confirming the expected planar coordination. From bis(2,3-dimethoxynaphthyl)monofluorophosphine (**7**) a rhodium(I) (**8**) and an iron(0)tetracarbonyl complex (**9**) were prepared. An iron(0)tetracarbonyl complex (**11**) was synthesized from bis(9-anthryl)monofluorophosphine (**10**) which was found to be stable to redox disproportionation.

Einleitung

Nahezu alle in der Literatur beschriebenen Synthesen von Organofluorophosphinen beruhen auf dem Chlor-Fluor-Austausch an entsprechenden Chlorverbindungen.

Eine Methode, bei der die Synthese der Chlorverbindung als Vorstufe entfällt, ist durch Verwendung von metallorganischen Reagenzien (besonders Lithiumorganylen) und deren Umsetzung mit PF_2X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) gegeben. So konnten Alkyl-, Alkenyl- und Alkinyldifluorophosphine sowie Aryldifluorophosphine dargestellt werden [1–5].

Einen frühen Erfolg in der Synthese von Mono- und Difluorophosphinen stellt die bereits zu Beginn der 60er Jahre mitgeteilte Darstellung von Fluorophosphinen mit halogenierten aliphatischen Resten dar [6]. Diese sind aufgrund der verlangsamen Redox-Disproportionierung der PF -Gruppierung, hervorgerufen durch den $-I$ -Effekt der perfluorierten oder perchlorierten Substituenten, besonders stabil. Die Redox-Disproportionierung

führt bei Difluorophosphinen zu Tetrafluorophosphoranen und Polyphosphinen (Gl. (1)), bei Monofluorophosphinen zu Trifluorophosphoranen und Tetraorganodiphosphinen (Gl. (2)) [7, 8]:

R = organischer Rest

Die Neigung zur Disproportionierung geht in erster Linie konform mit den elektronischen Eigenschaften der Substituenten. So disproportionieren alkylsubstituierte Fluorophosphine leicht, insbesondere Dialkylfluorophosphine. Durch elektronegative Substituenten am Phosphor, z. B. F_3C -Gruppen, wird die Neigung zur Disproportionierung herabgesetzt. Da Arylsubstituenten leicht elektronenziehende Eigenschaften besitzen, ist erklärbar, daß Diphenylfluorophosphin nur langsam disproportioniert [9] und Phenyldifluorophosphin sogar über Wochen stabil ist [10].

Neben den elektronischen Eigenschaften der Substituenten spielt auch deren sterischer Effekt eine wichtige Rolle. Monofluorophosphine und Difluorophosphine mit räumlich anspruchsvollen Substituenten, z. B. *tert*-Butyl- oder in 2,6-Stel-

* Sonderdruckanforderungen an R. Schmutzler.

lung substituierten Phenylgruppen, neigen weniger zur Disproportionierung [11, 12]. Es wurde beobachtet, daß die Disproportionierung von Organo-fluorphosphinen in Gegenwart von tertiären Aminen verzögert wird [4, 13].

Neben diesen Umwandlungsreaktionen wurden auch Scrambling-Reaktionen [7], thermische Umlagerungen [7] oder katalytische Redox-Disproportionierungen [7, 8] von Fluorphosphinen beobachtet.

Ergebnisse und Diskussion

Analog zur Darstellung von Aryldifluorphosphinen aus lithiierten Aromaten und PClF_2 [5] sollten Monofluorphosphine, die im Vergleich zu Difluorphosphinen generell weniger stabil sind, dargestellt werden. Dazu wurden die lithiierten Edukte im Lösungsmittel vorgelegt und PCl_2F bei -196°C aufkondensiert. Während des Erwärmens erfolgte die Umsetzung, die beim Erreichen von Raumtemperatur abgebrochen wurde. Da Dichlorfluorphosphin zur Bildung von PF_3 , PF_2Cl und PCl_3 neigt [14], sollten so bei Raumtemperatur eintretende Nebenreaktionen vermieden werden.

Anschließend wurde das gebildete Lithiumchlorid abgetrennt.

Die Durchführung der Lithiierungsreaktionen erfolgte nach Lit. [15, 16] oder in Analogie zu den dort beschriebenen Umsetzungen.

Reaktionsschema:

R = organischer Rest

X = H, Br

Durch Umsetzung einer 15-proz. *t*-BuLi-Lösung mit PCl_2F wurde *t*-Bu₂PF (**1**) erhalten. Während auf diese Weise **1** in 52% Ausbeute erhalten wurde, lag die Ausbeute bei der Darstellung durch Fluorierung von Di-*tert*-butylchlorphosphin mit NaF in Sulfolan mit 63–91% [11, 12] deutlich höher. Die NMR-Daten von Verbindung **1** (siehe Tab. I) stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen überein [11, 17].

Durch Lithiierung von Phenylacetylen und anschließende Umsetzung mit PCl_2F war Bis(phenylethynyl)fluorphosphin (**2**) zugänglich (Gl. (5)). Das

Nr.	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{19}\text{F}$	$\delta^{31}\text{P}$
1	1,10 (dd) (H_3C) ₃ C– $^3J_{\text{PH}}$ 11,5, $^4J_{\text{FH}}$ 1,8	–216,6 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 870,7	213,7 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 871,1
2	7,63–7,25 (m) Aryl-H	–178,4 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 997,3	104,1 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 997,0
3	7,22–6,96 (m) Aryl-H δ 2,43 (s) H_3C –	–199,6 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 866,4	173,8 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 865,6
4	7,03 (m) Aryl-H 2,55 (s) <i>o</i> - H_3C – 2,40 (s) <i>p</i> - H_3C –	–198,8 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 862,4	174,5 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 861,8
5	7,30–6,60 (m) Aryl-H 3,60 (s) H_3CO –	–205,4 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 868,3	150,2 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 870,0
6	7,75–6,90 (m) Aryl-H 3,70 (s) H_3CO –	–131,5 („d“) $^{11+31}J_{\text{PF}}$ 921,4 $^2J_{\text{PF}}$ 449,7	120,6 („d“) $^{11+31}J_{\text{PF}}$ 921,1 $^1J_{\text{PF}}$ 4491,1
7	8,00–7,15 (m) Aryl-H 3,78 bzw. 3,59 (s) H_3CO –	–196,9 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 836,3	158,6 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 836,3
9	7,71–7,19 (m) Aryl-H 3,91 bzw. 3,32 (s) H_3CO –	–101,8 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 880,7	207,7 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 880,7
10	8,81–7,32 (m) Aryl-H	–193,8 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 881,6	175,7 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 881,6
11	9,05–7,15 (m) Aryl-H	–98,1 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 894,5	202,6 (d) $^1J_{\text{PF}}$ 894,2
12	8,05–7,75 (m) Aryl-H	–91,2 (dsep) $^1J_{\text{PF}}$ 1227,9 $^5J_{\text{FF}}$ 15,2 –55,2 (dt) $^4J_{\text{PF}}$ 47,4 $^5J_{\text{FF}}$ 15,2	193,5 (tsep) $^1J_{\text{PF}}$ 1227,6 $^4J_{\text{PF}}$ 47,5

Tab. I. ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten von **1–7** und **9–12**.

Produkt wurde als braunes, außerordentlich zähes Öl in einer Ausbeute von 97% erhalten. Das analoge (Phenylethynyl)difluorphosphin aus der Umsetzung von lithiiertem Phenylacetylen mit PClF_2 entstand lediglich in einer Ausbeute von 10% [5].

Die NMR-spektroskopischen Daten sind in Tab. I aufgeführt.

Massenspektrometrisch wurden für Verbindung **2** neben dem Molekülion charakteristische Fragmente registriert. So wurde, neben $[(\text{PhCC})_2]^+$ als Basispeak, auch $[\text{PhCC}]^+$ beobachtet.

Bis(phenylethynyl)fluorophosphin **2** kann nicht durch Chlor-Fluor-Austausch aus Bis(phenylethynyl)chlorphosphin dargestellt werden, da dieses nicht bekannt ist. Bei allen Versuchen, es aus lithiiertem Phenylacetylen und PCl_3 darzustellen, wurde Tris(phenylethynyl)phosphin erhalten [18].

Die Diarylfluorophosphine **3** und **4** waren durch Lithiierung von 1-Brom-2,6-dimethylbenzol bzw. 1-Brom-2,4,6-trimethylbenzol und Umsetzung mit PCl_2F zugänglich (Gl. (6)). Sie wurden als im Vakuum destillierbare Flüssigkeiten erhalten. **4** war mit wenig 2,4,6-Trimethylphenyldifluorphosphin verunreinigt.

Wie erwartet sind die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **3** und **4** sehr ähnlich. Ein Einfluß der *para*-ständigen Methylgruppe in **4** auf die ^{19}F - und ^{31}P -chemischen Verschiebungen ist nicht feststellbar (siehe Tab. I).

Zur Darstellung von Bis(2-methoxyphenyl)fluorophosphin (**5**) wurde 2-Bromanisol 90 h mit *n*-BuLi gerührt und anschließend mit PCl_2F umgesetzt. Es wurde ein trübes Öl erhalten, in dem neben **5** auch 2-Methoxyphenyldifluorophosphin nachgewiesen werden konnte, das durch Vergleich der ^{19}F - und

³¹P-NMR-spektroskopischen Daten mit den in der Literatur angegebenen Werten identifiziert wurde [7, 19].

L. Heuer nahm an, die hier dargestellte Verbindung **5** bereits durch eine ‚scrambling reaction‘ von 2-Methoxyphenyldifluorphosphin in einer Ausbeute von 5% erhalten zu haben [7]. Das Produkt aus der bei 70 °C in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr untersuchten Umwandlung wurde lediglich ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen (δ_P 204,7(d), $^1J_{PF}$ 1107,0).

Durch Vergleich der NMR-Daten von **5** und des von Heuer erhaltenen Produkts wird deutlich, daß es sich nicht um die gleiche Substanz handeln kann. Möglicherweise handelte es sich bei der von ihm beobachteten Umsetzung um eine partielle Halogenaustauschreaktion von 2-Methoxyphenyl-difluorphosphin mit dem Lösungsmittel CDCl_3 (Gl. (7)):

Die Vermutung, daß es sich bei der Heuerschen Verbindung um das Chlorfluorphosphin handeln könnte, wird durch einen Vergleich der $^1\text{J}_{\text{PF}}$ -Kopplungskonstanten mit denen einiger literaturbekannter Chlorfluorphosphine gestützt [18].

Das Rohprodukt **5** wurde in CH_2Cl_2 mit (cod)PtCl₂ umgesetzt. Nach 10 d wurden farblose Kristalle von Bis[bis(2-methoxyphenyl)fluorosphin]dichloroplatin(II) (**6**) erhalten (Gl. (8)).

¹H-NMR-spektroskopisch wurden lediglich ein Multiplett im Aromatenbereich und ein Singulett bei δ_{H} 3,7 für die Methoxy-Gruppe gefunden.

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren von **6** sind nicht von erster Ordnung. Daher ist in Tab. I für die P–F-Kopplung jeweils der Betrag einer Summe von Kopplungskonstanten angegeben [20]. Die für einen Platin(II)-Komplex erwartete Hochfeld-

Verschiebung der Phosphoresonanz beträgt im Vergleich zum Edukt etwa 30 ppm [21].

Massenspektrometrisch konnte für **6** das Molekül nicht registriert werden. Als Basispeak wurde folgendes Fragment beobachtet: $[M-2Cl-CH_3]^+$. Weitere charakteristische Fragmente waren $[M-F]^+$ und $[M-Cl-CH_3]^+$.

Die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **6** (Abb. 1) zeigt die erwartete quadratisch planare

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm^2) für Verbindung **6**.

Atom	x	y	z	U(eq)
Pt	2279,7(3)	2070,7(1)	3727,1(1)	162(1)
Cl(1)	2259(2)	3088(1)	4342(1)	295(6)
Cl(2)	3347(2)	2574(1)	2775(1)	234(5)
P(1)	1133(2)	1680(1)	4613(1)	194(5)
P(2)	2479(2)	1125(1)	3149(1)	181(5)
F(1)	328(4)	1001(2)	4396(2)	273(13)
F(2)	2174(4)	511(2)	3623(2)	236(12)
O(1)	442(5)	973(2)	5955(3)	327(17)
O(2)	-1489(4)	2109(2)	3521(2)	244(14)
O(3)	5237(5)	799(3)	4259(3)	347(18)
O(4)	1842(5)	-82(2)	2208(3)	265(16)
C(11)	2402(8)	1522(3)	5503(4)	253(22)
C(12)	1902(8)	1196(3)	6099(4)	264(22)
C(13)	2895(9)	1131(4)	6790(4)	362(27)
C(14)	4375(9)	1379(4)	6889(4)	422(29)
C(15)	4881(8)	1679(4)	6305(4)	362(27)
C(16)	3904(8)	1740(3)	5601(4)	264(23)
C(17)	-245(9)	811(4)	6585(4)	437(30)
C(21)	-446(7)	2152(3)	4813(3)	229(21)
C(22)	-1669(7)	2294(3)	4214(4)	237(21)
C(23)	-2969(8)	2593(4)	4360(4)	322(25)
C(24)	-3053(9)	2776(3)	5088(4)	335(27)
C(25)	-1846(9)	2666(4)	5678(4)	331(26)
C(26)	-542(8)	2358(3)	5543(4)	269(23)
C(27)	-2626(8)	2323(4)	2885(4)	321(24)
C(31)	4330(7)	942(3)	2959(4)	206(21)
C(32)	5548(8)	782(3)	3549(4)	263(23)
C(33)	6969(8)	635(3)	3377(4)	321(25)
C(34)	7172(8)	651(4)	2644(5)	384(29)
C(35)	5982(8)	808(4)	2061(4)	340(26)
C(36)	4559(8)	953(3)	2215(4)	273(23)
C(37)	6426(9)	613(4)	4872(4)	498(32)
C(41)	1132(7)	1029(3)	2271(3)	190(20)
C(42)	971(7)	424(3)	1876(3)	213(21)
C(43)	-58(7)	372(3)	1192(4)	253(22)
C(44)	-888(8)	918(3)	895(4)	296(24)
C(45)	-752(8)	1510(3)	1272(4)	287(23)
C(46)	259(7)	1562(3)	1965(4)	238(22)
C(47)	1860(9)	-676(3)	1777(4)	415(28)
C(100)	4277(9)	911(4)	9707(4)	385(28)
Cl(3)	3043(3)	542(1)	10231(1)	488(8)
Cl(4)	3692(4)	755(2)	8748(1)	899(14)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Abb. 1. Das Molekül von Verbindung **6** (ohne H-Atome) im Kristall. Radien sind willkürlich.

Geometrie am Metallatom; allerdings ist eine leichte Verzerrung zu beobachten, wobei die Phosphoratome P1 um 14 pm und P2 um 13 pm in entgegengesetzten Richtungen außerhalb der PtCl_2 -Ebene liegen.

In Fluorophosphinkomplexen des Platins sind die Pt–P- sowie die Pt–Cl-Bindungen kurz (etwa 221 bzw. 232 pm) [22, 23]. In dieser Hinsicht sind die Pt–P-Bindungen in **6** als normal, die Pt–Cl-Bindungen mit 235,5, 236,0 pm als etwas lang anzusehen.

Der mittlere nichtbindende Abstand zwischen den Phosphoratomen und den Sauerstoffatomen der Methoxygruppen beträgt für vier Kontakte 296 pm, etwa 40 pm kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (335 pm [24]). Ähnliche Abstände, die vermutlich auf schwachen $\text{P} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen beruhen, wurden auch bei Bis[(2-methoxyphenyl)difluorophosphin]dichloroplatin(II) beobachtet [19].

Verbindung **6** kristallisiert als Dichlormethansolvat. Das Packungsbild (Abb. 2) zeigt, daß die Solvensmoleküle um Symmetriezentren in Kanälen parallel zur kurzen x-Achse liegen.

Durch Lithiierung von 2,3-Dimethoxynaphthalin und anschließende Umsetzung mit PCl_2F wurde Bis(2,3-dimethoxynaphthyl)fluorophosphin (**7**) als zähes Öl erhalten. Eine vollständige Entfernung von Lösungsmittelresten im Vakuum gelang nicht. Versuche, die Verbindung zu kristallisieren oder auszufällen, hatten keinen Erfolg [18].

Abb. 2. Stereographisches Packungsbild der Verbindung **6** (ohne H-Atome) mit Blickrichtung parallel zur *x*-Achse.

Da **7** nicht rein erhalten werden konnte, wurde versucht, das Rohprodukt zu einem analysenreinen Rhodiumkomplex umzusetzen.

Aus der Umsetzung von Phosphinen mit $[(OC)_2RhCl]_2$ können – je nach den Versuchsbedingungen – unterschiedliche Produkte erhalten werden [25]. Setzt man Phosphine mit dem Tetracarbonyldirrhodium-Komplex im Molverhältnis $\geq 2:1$ um, wird im allgemeinen folgender Reaktionsweg beobachtet (Gl. (9)):

Bei der hier durchgeführten Umsetzung mit $\text{L} = \mathbf{7}$ fiel im Sinne von Gl. (9) unter Gasentwicklung (CO) augenblicklich der einkernige Komplex **8** (Abb. 3) aus der Reaktionslösung aus. Das Ausbleiben der Bildung des erwarteten Dirrhodium-Komplexes ist durch die Schwerlöslichkeit von **8** und die damit verbundene Gleichgewichtsverschiebung zu erklären. Ein IR-Spektrum des Carbonylbereichs von **8** wurde direkt aus dem Reaktionsgemisch aufgenommen (ν_{CO} 2000 cm^{-1}).

Abb. 3. Verbindung **8**.

Der Komplex wurde als orangeroter Feststoff in einer Ausbeute von 57% erhalten. Eine Charakterisierung war lediglich elementaranalytisch möglich, da **8** nach der Aufarbeitung zu geringe Löslichkeit für NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigte. Die Flüchtigkeit der Substanz reichte für die Aufnahme eines Massenspektrums nicht aus.

Da vom Rhodiumkomplex **8** keine NMR-spektroskopischen Daten erhalten werden konnten, wurde **7** zur Darstellung eines Eisenkomplexes mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ umgesetzt (Gl. (10)).

Die rotbraune Verbindung **9** wurde in einer Ausbeute von über 70% erhalten. Sie zeigte eine für die Aufnahme von NMR-Spektren ausreichende Löslichkeit.

IR-spektroskopisch wurden drei starke Signale im CO-Bereich gefunden: ν_{CO} 2050, 1980 und 1952 cm^{-1} . Die Lage der Banden zeigt terminale CO-Gruppen an; die Anzahl der Banden deutet auf C_{3v} -Symmetrie des Komplexes hin [26]. Der Ligand befindet sich damit in axialer Position am trigonal-bipyramidalen Fe(0).

Bei einer Endtemperatur von 125 °C wurde das Massenspektrum der Verbindung **9** aufgenommen. Das Molekülion konnte nicht beobachtet werden. Jedoch wurde die sukzessive Abspaltung von CO registriert. Basispeak bildete das Fragment $[M-4\text{CO}]^+$.

Die Signale des Eisenkomplexes im ^1H -NMR-Spektrum sind gegenüber denen des freien Liganden leicht zu hohem Feld verschoben. Die Verschiebung beträgt sowohl im Aromatenbereich als auch bei den Methoxygruppen etwa 0,3 ppm.

Im ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektrum liegt die chemische Verschiebung von **9** bei tieferem Feld als die von **7** ($\Delta\delta_{\text{F}}$ 95,1, $\Delta\delta_{\text{P}}$ 49,1). Dies ist für einen Komplex mit neutralem Zentralatom wie Fe(0) zu erwarten [21]. Die $^1J_{\text{PF}}$ -Kopplungskonstante ist im Komplex größer als im Edukt (Δ^1J_{PF} 44,4 Hz). Die NMR-spektroskopischen Daten beider Verbindungen sind in Tab. I zusammengestellt.

Durch Lithiierung von 9-Bromanthracen [27] und Umsetzung mit PCl_2F wurde Bis(9-anthryl)fluorophosphin (**10**) in 90% Ausbeute als gelber Feststoff erhalten. Verbindung **10** zeigte weder in Substanz noch in Lösung Anzeichen von Redox-Disproportionierung. Die gleiche Stabilität findet man auch für 9-Anthryldifluorophosphin, das in gleich guter Ausbeute erhalten wurde [5].

Massenspektrometrisch wurden für **10** neben dem Molekülion als Basispeak folgende charakteristische Fragmente registriert: $[\text{Anthryl}_2]^+$ mit einer Intensität von 66% und mit 32% $[\text{AnthrylPF}]^+$. Die P-C-Bindung scheint also leichter als die P-F-Bindung gespalten zu werden.

Aus der Umsetzung von **10** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Toluol wurde der Eisenkomplex **11** in nahezu quantitativer Ausbeute als ockerfarbener Feststoff erhalten (Gl. (11)).

Das IR-Spektrum zeigte im Carbonylbereich vier starke Banden: ν_{CO} 2060, 2015, 1995 und 1960

cm^{-1} . Die Anzahl der Signale deutet auf C_{2v} -Symmetrie, im Gegensatz zur C_{3v} -Symmetrie bei Verbindung **9**, hin [26].

Massenspektrometrisch wurde hier, wie auch bei anderen Eisentetracarbonyl-Komplexen, die sukzessive Abspaltung von CO beobachtet. Das Molekülion wurde in einer Intensität von lediglich 5% registriert. Als Basispeak trat das Fragment $[M-4\text{CO}]^+$ auf.

Die Signale des Eisenkomplexes **9** im ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektrum liegen bei tieferem Feld als die der unkoordinierten Verbindung **10** ($\Delta\delta_{\text{F}}$ 95,7, $\Delta\delta_{\text{P}}$ 26,9) [21]. Auch hier ist die P-F-Kopplungskonstante im Komplex größer als im freien Liganden (Δ^1J_{PF} 12,9 Hz) (vgl. **9**). Die NMR-Daten sind in Tab. I aufgeführt.

Heuer erhielt aus der Lithiierung von 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol und anschließender Umsetzung mit PClF_2 nicht das erwartete Difluorophosphin, sondern ein Gemisch von Monofluorophosphinen (Gl. (12)) [5, 22].

Daß die Lithiierung des 1,3-Bis(trifluormethyl)benzols nicht nur an der Position zwischen den Trifluormethylgruppen erfolgt, sondern auch in *ortho*-Position zu einer von beiden Gruppen, ist literaturbekannt [28, 29]. Die Bildung von Monofluorophosphinen anstelle von Difluorophosphinen überrascht jedoch.

[2,6-Bis(trifluormethyl)phenyl]difluorophosphin (**12**) wurde jetzt auf einem anderen Weg dargestellt. Durch Lithiierung von 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von TMEDA [30] und anschließende Umsetzung mit PCl_3 wurde [2,6-Bis(trifluormethyl)phenyl]dichlorphosphin (**13**) in 30% Ausbeute erhalten [31]. Durch Fluorierung von **13** mit einem leichten Überschuß an SbF_3 wurde **12** in knapp 33% Ausbeute als farblose Flüssigkeit erhalten (Gl. (13)).

Das Produkt **12** war jedoch mit wenig Edukt **13** verunreinigt, das sich auch durch Destillation nicht vollständig abtrennen ließ.

Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt. Aufgrund der Stellung der PF_2 -Gruppe in **12** am Aromaten zwischen den Trifluormethylgruppen koppelt diese Gruppe mit sechs äquivalenten Fluoratomen. Es ergibt sich somit als Aufspaltungsmuster im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Triplett von Septetts.

Massenspektrometrisch wurden, neben dem Molekülion als Basispeak, Fragmente registriert, die durch Abspaltung von Fluor und/oder PF_2 aus dem Molekülion hervorgegangen sind: $[\text{M}-\text{F}]^+$, $[\text{M}-\text{PF}_2-\text{F}]^+$ und $[\text{M}-\text{PF}_2-2\text{F}]^+$. Daneben wurde auch das Fragment $[\text{PF}_2]^+$ mit einer Intensität von 17% beobachtet.

Es konnte gezeigt werden, daß die Darstellung von Monofluorophosphinen in den meisten Fällen über die Direktsynthese mit PCl_2F möglich ist. In einem Fall, (**2**), war die Direktsynthese die einzige mögliche Darstellungsmethode. Die analoge Chlorverbindung war nicht zugänglich und damit das Fluorophosphin über die übliche Methode nicht darstellbar. Zur Synthese von Verbindung **12** waren aber, um ein einheitliches Produkt zu erhalten, die Synthese der analogen Chlorverbindung und der anschließende Halogenaustausch nötig.

Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen

in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet [32] und über Molekularsieb (4Å) aufbewahrt.

Elementaranalysen wurden von der Firma Beller, Göttingen, und im Analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf dem FT-Kernresonanzspektrometer Bruker AC 200 (^1H bei 200,13 MHz, ^{13}C bei 50,32 MHz, ^{19}F bei 188,31 MHz und ^{31}P bei 81,02 MHz). Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm und die Kopplungskonstanten (J) in Hertz angegeben. Hochfeldverschiebungen sind mit negativem, Tieffeldverschiebungen mit positivem Vorzeichen gegenüber TMS (bei ^1H - und ^{13}C -), H_3PO_4 (bei ^{31}P -) und CFCl_3 (bei ^{19}F -NMR-Spektren) versehen. ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in CDCl_3 als Lösungsmittel. Massenspektren wurden auf dem Gerät Finnigan MAT 8430 aufgenommen.

Ausgangsmaterialien: 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyldichlorphosphin **13** [31], Dichlorfluorophosphin [33], $(\text{cod})\text{PtCl}_2$ [34].

Darstellung der Verbindungen

Di-*tert*-butylfluorophosphin (**1**)

Eine 15-proz. *t*-BuLi-Lösung in Pentan (17,3 g; 40,6 mmol) wurde mit 80 ml Pentan verdünnt und auf -196°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 2,8 g (23,0 mmol) PCl_2F aufkondensiert. Dann wurde in 10 min auf R.T. erwärmt. Anschließend wurde Lithiumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Kp. $75^\circ\text{C}/55\text{ mm Hg}$. Ausbeute: 1,7 g (52%).

Die NMR-Daten zeigen gute Übereinstimmung mit der Literatur [11, 17].

Bis(phenylethinyl)fluorophosphin (**2**)

Es wurden 1,94 g (19,0 mmol) Phenylacetylen in 40 ml Ether gelöst. In 10 min wurden 8,1 g (19,0 mmol) einer 15-proz. *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugesetzt. Der Reaktionsansatz wurde weitere 10 min bei R.T. gerührt und bei -196°C wurden 1,2 g (9,7 mmol) PCl_2F aufkondensiert. Innerhalb von 10 min wurde auf R.T. erwärmt; Lithiumchlorid und das Lösungsmittel wurden abgetrennt. Es wurde ein braunes, außerordentlich zähes Öl erhalten, welches erst ab etwa 100°C leicht beweglich wurde. Das Öl erwies sich als in jedem gängi-

gen Lösungsmittel gut löslich. Rohausbeute: 2,3 g (97%).

$C_{16}H_{10}FP$ (252,23)

Ber. C 76,19 H 4,00%,

Gef. C 76,67 H 4,20%.

MS, EI, 70 eV, 105 °C: m/z (%): 252 (18) $[M]^+$, 202 (100) $[(PhCC)_2]^+$, 101 (38) $[PhCC]^+$.

Bis(2,6-dimethylphenyl)fluorophosphin (3)

Zu einer Lösung von 7,0 g (37,8 mmol) 1-Brom-2,6-dimethylbenzol in 40 ml Ether wurden 17,1 g (40,0 mmol) einer 15-proz. Lösung von *n*-BuLi in Hexan in 10 min getropft. Es wurde weitere 10 min bei R.T. gerührt. Bei –196 °C wurden 2,9 g (24,0 mmol) PCl_2F aufkondensiert. Innerhalb von 10 min wurde auf R.T. erwärmt, anschließend das Lithiumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die verbleibende zähe, leicht gelbgrün gefärbte Flüssigkeit wurde im Vakuum destilliert. Eine vollständige Reinigung gelang jedoch nicht.

Kp. 85 °C/0,05 mm Hg. Ausbeute: 1,8 g (18,3%).

Bis(2,4,6-trimethylphenyl)fluorophosphin (4)

Zu einer Lösung von 6,0 g (30,1 mol) 1-Brom-2,4,6-trimethylbenzol in 60 ml Ether wurden 13,5 g (31,6 mmol) einer 15-proz. *n*-BuLi-Lösung in Hexan innerhalb von 15 min getropft und anschließend 2 h bei R.T. gerührt. Dann wurde auf –196 °C abgekühlt und 2,0 g (16,7 mmol) PCl_2F aufkondensiert. Nach Erwärmung auf R.T. innerhalb von 10 min wurde Lithiumchlorid abfiltriert. Im Vakuum (0,1 mm Hg) wurde das Lösungsmittel entfernt und die verbleibende Flüssigkeit destilliert. Eine Reinigung gelang jedoch nicht. NMR-spektroskopisch wurde auch das entsprechende Difluorophosphin, [2,4,6-Trimethylphenyl]difluorophosphin, nachgewiesen.

Kp. 56 °C/0,6 mm Hg. Rohausbeute: 2,4 g (54,8%).

Bis(2-methoxyphenyl)fluorophosphin (5)

Eine Lösung von 4,5 g (24,1 mmol) 2-Bromanisol in 50 ml Ether wurde innerhalb von 15 min mit 10,3 g (24,1 mmol) einer 15-proz. *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt und 90 min bei R.T. gerührt. Es wurde auf –196 °C abgekühlt, 1,5 g (12,4 mmol) PCl_2F aufkondensiert und das Reaktionsgemisch in 10 min wieder auf R.T. erwärmt. Anschließend wurde das Lithiumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde ein trübes Öl erhalten. ^{19}F - und ^{31}P -NMR-

spektroskopisch war neben dem erwarteten Produkt auch 2-Methoxyphenyldifluorophosphin nachweisbar. Die Reinigung des Rohproduktes durch Fällung aus einer Lösung in CH_2Cl_2 oder Ether mit PE (30/40) gelang nicht. Rohausbeute: 3,0 g (92%).

Bis[bis(2-methoxyphenyl)-fluorophosphin]-dichloroplatin(II) (6)

Das Rohprodukt aus der Darstellung des Bis(2-methoxyphenyl)fluorophosphins, etwa 1,4 g (5,2 mmol) Bis(2-methoxyphenyl)fluorophosphin (abgeschätzt aus dem 1H -NMR-Spektrum) wurde in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mit einer entgast und mit N_2 gesättigten Lösung von 0,9 g (2,4 mmol) $(cod)PtCl_2$ in 35 ml CH_2Cl_2 versetzt. Der Kolben wurde mit einer mit Toluol gefüllten Kristallisationshilfe [5] verschlossen. Nach 10 d wurden farblose Kristalle erhalten. Sie wurden mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Fp. 224–226 °C (Zers.). Ausbeute: 1,3 g (67%).

$C_{28}H_{28}F_2Cl_2O_4P_2Pt$ (794,48)

Ber. C 42,33 H 3,55 P 7,80%,

Gef. C 41,83 H 3,60 P 7,91%.

MS, EI, 70 eV, 230 °C: m/z (%): 759 (12) $[M-Cl]^+$, 744 (60) $[M-Cl-CH_3]^+$, 708 (100) $[M-2Cl-CH_3]^+$.

Bis(2,3-dimethoxynaphthyl)fluorophosphin (7)

Einer Lösung von 9,0 g (47,8 mmol) 2,3-Dimethoxynaphthalin in 80 ml Ether wurden 22,2 g (52,0 mmol) einer 15-proz. *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugesetzt. Dann wurde 10 h bei 30 °C gerührt. Bei –196 °C wurden 3,4 g (28,5 mmol) PCl_2F aufkondensiert und die Reaktionsmischung innerhalb von 10 min wieder auf R.T. erwärmt. Lithiumchlorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (0,1 mm Hg) entfernt. Es verblieb ein gelbliches Öl. Beim Versuch, im Vakuum Reste von Lösungsmittel zu entfernen, schäumte dieses Öl auf. Das Öl war in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und Toluol löslich. Bei Fällungsversuchen mit unpolaren Lösungsmitteln bildeten sich lediglich zwei Phasen. Eine Reinigung gelang daher nicht. ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch war auch 2,3-Dimethoxynaphthyldifluorophosphin nachweisbar.

Bis[bis(2,3-dimethoxynaphthyl)fluorophosphin]-chlorocarbonylrhodium(I) (8)

1,4 g des aus der Darstellung des Bis(2,3-dimethoxynaphthyl)fluorophosphins erhaltenen Öls wurden in 40 ml Toluol aufgenommen und inner-

halb von 15 min mit einer Lösung von 0,16 g (0,41 mmol) $(OC)_2RhCl_2Rh(CO)_2$ in 5 ml Toluol versetzt. Bereits nach dem ersten Tropfen setzte eine deutliche Gasentwicklung (CO) ein. Gegen Ende des Zutropfens wurde die Lösung trübe und es fiel ein gelber Feststoff aus. Direkt von der Reaktionslösung wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Eine Charakterisierung durch NMR- oder Massenspektren war nicht möglich, da der im Vakuum getrocknete gelbe Feststoff sehr schlechte Löslichkeit und zu geringe Flüchtigkeit zeigte.

Fp. > 200 °C. Ausbeute: 0,5 g (57,7%).

$C_{49}H_{44}ClF_2O_9P_2Rh$ (1015,18)

Ber. C 57,97 H 4,37 P 6,10%,

Gef. C 57,84 H 4,49 P 6,26%.

IR (ν_{CO} in cm^{-1} ; Toluol): 2000 (sst).

Bis(2,3-dimethoxynaphthyl)fluorophosphintetracarbonylisen(0) (**9**)

Es wurden *ca.* 1,4 g des aus der Darstellung des *Bis*(2,3-dimethoxynaphthyl)fluorophosphins **9** erhaltenen Öls in 30 ml Toluol aufgenommen, 1,2 g (3,30 mmol) Dieisenenneacarbonyl zugesetzt und bei R.T. gerührt. Nach 4 d wurde ein ockerfarbener Feststoff isoliert. Trotz mehrfacher Reinigungsversuche durch Umfällen aus CH_2Cl_2 oder Ether mit Toluol oder PE (30/40) konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

Fp. 141 °C (Zers.) Ausbeute: 1,4 g (71,6%).

$C_{28}H_{22}FFeO_8P$ (592,30)

IR (ν_{CO} in cm^{-1} ; CH_2Cl_2): 2050 (st), 1980 (st), 1952 (sst). – MS, EI, 70 eV, 125 °C: m/z (%): 564 (2) $[M-CO]^+$, 536 (10) $[M-2CO]^+$, 508 (43) $[M-3CO]^+$, 480 (100) $[M-4CO]^+$, 359 (84) $[L-F-Me-MeO]^+$.

Bis(9-anthryl)fluorophosphin (**10**)

Zu einer Lösung von 10,9 g (42,5 mmol) 9-Bromanthracen in 160 ml Ether wurden bei *ca.* –40 °C innerhalb von 30 min 20,1 g (47,1 mmol) einer 15-proz. *n*-BuLi-Lösung in Hexan, verdünnt mit 60 ml Ether, getropft. Nach Aufkondensieren von 3,1 g (25,7 mmol) PCl_2F bei –196 °C und Erwärmung auf R.T. innerhalb 10 min, wurde Lithiumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (0,1 mm Hg) entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde in 80 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und zentrifugiert. Der Rückstand wurde dreimal mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus dem Filtrat fiel bei –30 °C weiteres Produkt aus.

Fp. 184–186 °C. Ausbeute: 7,7 g (90%).

$C_{28}H_{18}FP$ (404,42)

Ber. C 83,16 H 4,49 P 7,66%,

Gef. C 82,92 H 4,58 P 7,79%.

MS, EI, 70 eV, 125 °C: m/z (%): 404 (100) $[M]^+$, 354 (66) $[Anthryl_2]^+$, 227 (32) $[AnthrylPF]^+$.

Bis(9-anthryl)fluorophosphintetracarbonylisen(0) (**11**)

Eine Suspension von 1,0 g (2,47 mmol) **10** und 0,9 g (2,47 mmol) $Fe_2(CO)_9$ in 20 ml Toluol wurde 23 h bei R.T. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt als ockerfarbener Feststoff erhalten.

Fp. 110 °C (Zers.). Ausbeute: 1,4 g (99%).

$C_{32}H_{18}FFeO_4P$ (572,31)

Ber. C 67,16 H 3,17 P 5,41%,

Gef. C 67,52 H 3,44 P 5,31%.

IR (ν_{CO} in cm^{-1} ; Toluol): 2060 (st), 2015 (sst), 1995 (sst, br, sh), 1960 (sst, br). – MS, EI, 70 eV, 190 °C: m/z (5%): 572 (5) $[M]^+$, 544 (10) $[M-CO]^+$, 516 (10) $[M-2CO]^+$, 488 (32) $[M-3CO]^+$, 460 (100) $[M-4CO]^+$.

[2,6-Bis(trifluormethyl)phenyl]difluorophosphin (**12**)

In einem Kolben wurden 5,5 g (17,5 mmol) **13** mit 6,5 g (36,4 mmol) SbF_3 in Abwesenheit eines Lösungsmittels vereinigt. Die Suspension wurde 15 min bei 50 °C gerührt. Die resultierende grünliche Suspension wurde filtriert und das Filtrat anschließend bei 70 °C/7 mm Hg destilliert. Da ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch noch Edukt nachgewiesen werden konnte, wurde noch einmal destilliert. Das erhaltene Produkt war noch immer leicht mit Edukt verunreinigt. Auf eine Elementaranalyse wurde daher verzichtet.

Kp. 70 °C/7 mm Hg. Ausbeute: 1,6 g (32,5%).

^{13}C -NMR-Spektrum (50,3 MHz) ($CDCl_3$): δ 132,6, s, *p*-C; δ 130,5, q, $^3J_{FC}$ 5,9, *m*-C; δ 123,5, q, $^1J_{FC}$ 275,6, $\underline{CF}_3$. Resonanzen für *ipso*- und *o*-C wurden nicht beobachtet. ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten: siehe Tab. I.

$C_8H_3F_8P$ (282,07)

MS, EI, 70 eV, 25 °C: m/z (%): 282 (26) $[M]^+$, 263 (15) $[M-F]^+$, 194 (100) $[M-PF_2-F]^+$, 175 (22) $[M-PF_2-2F]^+$, 69 (17) $[PF_2]^+$.

Kristallstrukturanalyse von Verbindung 6
(*Dichlormethansolvat*)

Kristalldaten: $C_{29}H_{30}Cl_4F_2O_4P_2Pt$, $M = 879,4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 894,0(4)$, $b =$

Pt–Cl(1)	235,5(2)	Pt–Cl(2)	236,0(2)
Pt–P(1)	221,2(2)	Pt–P(2)	221,7(2)
P(1)–F(1)	157,4(4)	P(1)–C(11)	180,2(6)
P(1)–C(21)	180,4(7)	P(2)–F(2)	157,2(4)
P(2)–C(31)	179,4(7)	P(2)–C(41)	180,0(6)
Cl(1)–Pt–Cl(2)	90,1(1)	Cl(1)–Pt–P(1)	85,9(1)
Cl(2)–Pt–P(1)	174,6(1)	Cl(1)–Pt–P(2)	175,8(1)
Cl(2)–Pt–P(2)	87,3(1)	P(1)–Pt–P(2)	96,8(1)
Pt–P(1)–F(1)	113,1(2)	Pt–P(1)–C(11)	114,1(3)
F(1)–P(1)–C(11)	103,9(3)	Pt–P(1)–C(21)	116,5(2)
F(1)–P(1)–C(21)	100,5(3)	C(11)–P(1)–C(21)	107,2(3)
Pt–P(2)–F(2)	113,5(2)	Pt–P(2)–C(31)	115,8(2)
F(2)–P(2)–C(31)	101,8(3)	Pt–P(2)–C(41)	114,0(2)
F(2)–P(2)–C(41)	103,5(3)	C(31)–P(2)–C(41)	106,9(3)

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) für Verbindung **6**.

2039,8(7), $c = 1804,5(7)$ pm, $\beta = 101,46(3)^\circ$, $U = 3,225$ nm³, $Z = 4$, $D_x = 1,811$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,073$ pm, $\mu = 4,87$ mm⁻¹, $F(000) = 1720$, $T = -75^\circ\text{C}$.

Datensammlung und -reduktion: Eine farblose Nadel, *ca.* 0,6×0,15×0,1 mm, wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz). Bis $2\theta_{\text{max}} 50^\circ$ wurden 7355 Reflexe gemessen, von denen 5647 unabhängig ($R_{\text{int}} 0,015$) und 4596 signifikant ($>4\sigma(F)$) waren. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im Be-

reich $2\theta 20\text{--}22^\circ$ verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde nach isotroper Verfeinerung (s. u.) mit dem Programm DIFABS [35] durchgeführt (Durchlässigkeitsfaktoren 0,91–1,12).

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Programmsystem „Siemens SHELXTL PLUS“ wurde verwendet. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop auf F verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0001 F^2$. Der endgültige R -Wert betrug 0,034, mit $wR 0,036$. 379 Parameter; $S 1,8$; max. $\Delta/\sigma 0,001$; max. $\Delta\rho 1,5 \times 10^{-6}$ e pm⁻³. Atomkoordinaten sind in Tab. III zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats, der Deponienummer CSD 57401 und der Autoren angefordert werden.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und der BASF AG, der BAYER AG, der DEGUSSA AG, der HOECHST AG und der METALLGESELLSCHAFT AG für die Bereitstellung von Chemikalien.

- [1] E. L. Lines und L. F. Centofanti, *Inorg. Chem.* **12**, 598 (1973).
- [2] E. L. Lines und L. F. Centofanti, *Inorg. Chem.* **13**, 1517 (1974).
- [3] E. L. Lines und L. F. Centofanti, *Inorg. Chem.* **13**, 2796 (1974).
- [4] L. Heuer, Diplomarbeit, Technische Universität, Braunschweig (1986).
- [5] L. Heuer, Dissertation, Technische Universität, Braunschweig (1989).
- [6] M. Fild und R. Schmutzler, in G. M. Kosolapoff und L. Maier (Herausg.): Halo- und Pseudohalophosphine, Bd. 4, Kap. 8, S. 75, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto (1972).
- [7] L. Heuer und R. Schmutzler, *J. Fluor. Chem.* **39**, 197 (1988).
- [8] R. Schmutzler, O. Stelzer und J. F. Liebman, *J. Fluor. Chem.* **25**, 289 (1984).
- [9] C. Brown, M. Murray und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 878.
- [10] R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **98**, 552 (1965).
- [11] M. Fild und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2359.
- [12] O. Stelzer und R. Schmutzler, *Inorg. Synth.* **18**, 173 (1978).
- [13] J. Haenel, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin (1989).
- [14] R. Ahlrichs, R. Becherer, M. Binnewies, H. Borrmann, M. Lakenbrink, S. Schunck und H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7905 (1986).
- [15] B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig (1974).

- [16] B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*; Academic Press, London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto (1988).
- [17] C. Schumann, H. Dreeskamp und O. Stelzer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 619.
- [18] T. Meyer, Dissertation, Technische Universität, Braunschweig (1992).
- [19] L. Heuer, M. Sell, R. Schmutzler und D. Schomburg, *Polyhedron* **6**, 1295 (1987).
- [20] J. F. Nixon und A. Pidcock, *Ann. Rev. NMR Spectrosc.* **2**, 345 (1969).
- [21] J. F. Nixon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **13**, 363 (1970).
- [22] L. Heuer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *J. Fluor. Chem.* **46**, 243 (1990) und dort zit. Lit.
- [23] T. G. Meyer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **47b**, 517 (1992).
- [24] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, S. 278 f., Walter de Gruyter, Berlin, New York (1988).
- [25] P. Uguagliati, G. Deganello und U. Belluco, *Inorg. Chim. Acta* **9**, 203 (1974).
- [26] C. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie*, S. 240 f., B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1986).
- [27] B. M. Mikhaïlov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR* (1948) 420, *C.A.* **43**, 208^g (1949).
- [28] D. A. Shirley und J. P. Hendrix, *J. Organomet. Chem.* **11**, 217 (1968).
- [29] K. D. Bartle, G. Hallas und J. D. Hepworth, *Org. Magn. Reson.* **5**, 479 (1973).
- [30] M. P. Bigwood, P. J. Corvan und J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7643 (1981).
- [31] J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, M. Lazraq und J. Satge, *Phosphorus Sulfur* **31**, 27 (1987).
- [32] D. D. Perrin und W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*; 3. Auflage, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto (1988).
- [33] W. Albers, W. Krüger, W. Storz und R. Schmutzler, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **15**, 187 (1985).
- [34] H. C. Clark und L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **59**, 411 (1973).
- [35] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A* **39**, 158 (1983).