

N,N'-Dihalogenethandiimidoyldifluoride

Alfred Waterfeld, Wilhelm Isenberg, Rüdiger Mews*, William Clegg und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

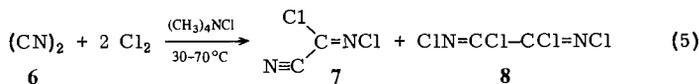
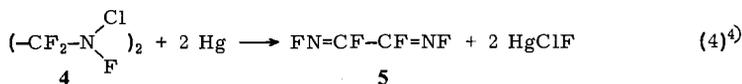
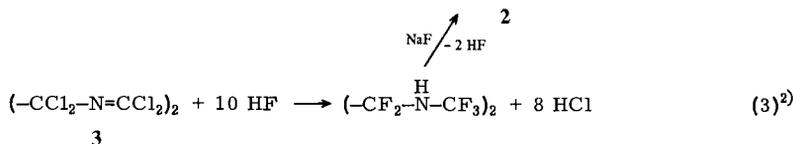
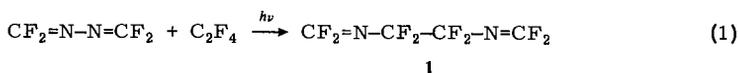
Eingegangen am 2. Juni 1982

Die Titelverbindungen $XN=CF-CF=NX$ (**13**, **14**, $X = Cl, Br$) lassen sich in einfacher Weise aus den drei Komponenten Dicyan, X_2 und HgF_2 gewinnen. Als weitere Produkte konnten die *N*-halogenierten Amino- bzw. Iminoperfluoroethane $Cl_2N-CF_2-CF_2-NCl_2$ (**11**), $CIN=CF-CF_2-NCl_2$ (**12**), $BrN=CF-CF_2-NBr_2$ (**15**) und $Br_2N-CF_2-CF_2-NBr_2$ (**16**) nachgewiesen werden. Aus Einkristall-Röntgenbeugungsdaten wurde die Struktur von **14** bestimmt.

N,N'-Dihalogenoethandiimidoyl Difluorides

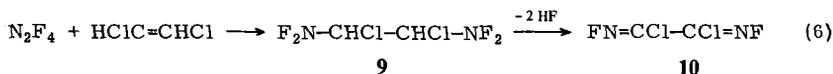
The title compounds $XN=CF-CF=NX$ (**13**, **14**, $X = Cl, Br$) are prepared in a simple way from the three components $(CN)_2$, X_2 , and HgF_2 . The *N*-halogenated amino- or iminoperfluoroethanes $Cl_2N-CF_2-CF_2-NCl_2$ (**11**), $CIN=CF-CF_2-NCl_2$ (**12**), $BrN=CF-CF_2-NBr_2$ (**15**), and $Br_2N-CF_2-CF_2-NBr_2$ (**16**) were identified as further products. The structure of **14** was determined from single-crystal X-ray data.

Ethandiimidoylfluoride $RN=CF-CF=NR$ wurden bisher nur wenig untersucht; präparativ sind sie meist schwer zugänglich. Das *N,N'*-Bis(trifluormethyl)-Derivat **2**^{1,2} läßt sich durch Isomerisierung des entsprechenden α,ω -Azomethins **1** und durch Metathese aus dem Bis-perchlorazomethin **3** darstellen.

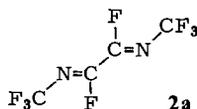


Das Perfluorderivat **5**^{3,4)} ist durch Dehalogenierung des Chlor-fluor-amins **4** synthetisiert worden; Näheres über die Chemie dieser Verbindung ist nicht bekannt. Wesentlich einfacher scheint das **5** entsprechende Perchlorderivat **8** zugänglich⁵⁾: Aus **6** und Cl₂ bildet sich unter milden Bedingunge in Gegenwart von (CH₃)₄NCl oder Aktivkohle als Katalysator ein Gemisch der Produkte **7** und **8** in etwa 80proz. Ausbeute. Die N-Chlorverbindungen lassen sich als vielseitige Synthesereagentien einsetzen^{6,7)}.

N,N'-Difluorethandiimidoyldichlorid (**10**) ist ebenfalls bereits beschrieben⁸⁾; der Weg dorthin führt allerdings über N₂F₄, dessen Handhabung nicht ganz ungefährlich ist.



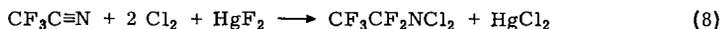
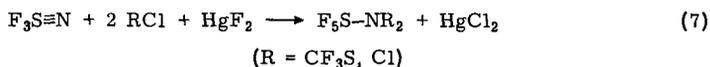
Strukturuntersuchungen an Diimidoylhalogeniden liegen bisher nicht vor. Aus NMR-Untersuchungen konnte für **2** die *s-anti*-Konfiguration **2a** wahrscheinlich gemacht werden¹⁾.



Nachfolgend wird über die Synthese von N,N'-Dichlor-(**13**) und N,N'-Dibromethandiimidoyldifluorid (**14**) berichtet. Die Struktur von **14** wurde durch Röntgenbeugung bestimmt.

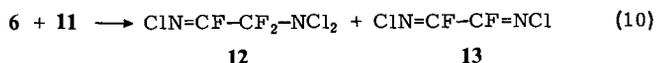
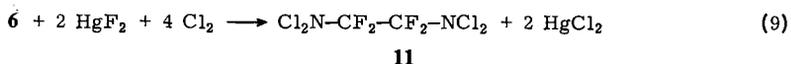
Ergebnisse und Diskussion

Quecksilberfluorid katalysiert die Addition von Chlor und Chloriden an die SN- und CN-Dreifachbindung⁹⁾:



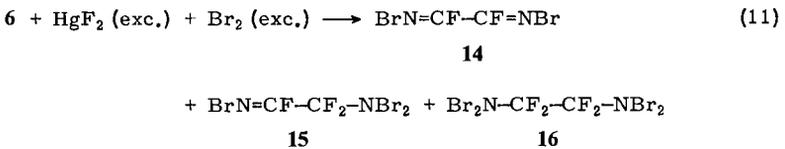
Formal wird bei diesen Reaktionen R-F addiert. Die Umsetzungen erfolgen langsam bei Raumtemperatur; die Bedingungen sind also sehr schonend. Bei der Synthese der Dichloramine vermeidet man die Verwendung von ClF; Explosionen, wie sie z. B. für die Umsetzung von NSF₃ mit ClF beschrieben sind¹⁰⁾, wurden bei der Umsetzung gemäß (7) nicht beobachtet.

Dicyan (**6**) reagiert in quantitativer Ausbeute zu dem gesättigten Diamin **11**¹¹⁾. Zwischenprodukte wie bei der direkten Chlorierung nach (5), also Produkte z. B. analog **8**, werden nur bei Verwendung eines größeren Überschusses an **6** gebildet.



Beim Erhitzen von **11** mit überschüssigem **6** wird jedoch ClF ausgetauscht. Das Diiminoethan **13** läßt sich in 22proz. Ausbeute isolieren, **12** wurde spektroskopisch nachgewiesen.

Die formale BrF-Addition gelingt analog Gl. (8):



Die *N,N*-Dibromderivate sind erwartungsgemäß sehr instabil, das Tetrabromid **16** konnte nur durch ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden (s. Tab. 1). Nach dem Iminoaminoethan **15** bildet sich das gewünschte Ethandiimidoyldifluorid **14** als Hauptprodukt. Die Gesamtausbeute an **14** und **15** ist besser als 85%.

13 und **14** sind farblose, kristalline Festkörper (Schmp. 42 °C (**13**), 58 °C (**14**)), die sich leicht sublimieren lassen und bei Raumtemperatur nicht zur Zersetzung neigen. Eindeutig charakterisiert werden konnten sie durch ihre Massen-, NMR- (s. Tab. 1) und Schwingungsspektren.

Tab. 1. NMR-Daten der (Halogenamino)- bzw. (Halogenimino)perfluorethane **11** – **16** (δ-Werte, *J* in Hz)

	¹⁹ F	¹³ C
11	δ(CF ₂) – 92.12	δ(CF ₂) + 117.35 ¹ J(F ₂ C) 284.5, ² J(F ₂ C) 32.7
12	δ(CF ₂) – 90.6, δ(CF) – 35.07 <i>J</i> (FF) 7.25	δ(CF ₂) 116.18, δ(CF) 152.25 ¹ J(FC) 358.1, ² J(F ₂ C) 34.9, ¹ J(F ₂ C) 272.3, ² J(FC) 43.7
13	δ(CF) – 37.08	δ(CF) 150.62 ¹ J(FC) 339.4, ² J(FC) 43.3
14	δ(CF) – 20.07	δ(CF) 149.65 ¹ J(FC) 339.4, ² J(FC) 47.9
15	δ(CF ₂) – 81.0, δ(CF) – 19.9 <i>J</i> (FF) 7.2	δ(CF ₂) 115.85, δ(CF) 150.98 ¹ J(FC) 358.0, ² J(F ₂ C) 31.2, ¹ J(F ₂ C) 271.3, ² J(FC) 46.6
16	δ(CF ₂) – 80.2	δ(CF ₂) 115.95 ¹ J(F ₂ C) 283.6, ² J(F ₂ C) 33.8

Aufspaltungsmuster und chemische Verschiebungen entsprechen den Erwartungen; die Kopplungskonstanten ¹J(F¹³C) für den sp²-hybridisierten Kohlenstoff besitzen die charakteristisch hohen Werte (340 – 360 Hz) verglichen mit ¹J(F¹³C) für sp³-Kohlenstoff (270 – 290 Hz).

Auskunft über die Konfiguration der Verbindungen **13** und **14** sollten die Schwingungsspektren geben. Nimmt man für sie C_{2h}-Symmetrie an, entsprechend der aus dem NMR-Spektrum abgeleiteten Struktur für **2**¹, so erwarten wir jeweils 9 IR- und 9 Raktive Banden; wegen des Inversionszentrums sollten keine Koinzidenzen auftreten. Die

Anzahl der Banden im Ra-Spektrum (9 in **13** und 8 stärkere Banden in **14**) zeigt, daß die Verbindungen als *s-anti*-Isomere vorliegen. Die IR-Spektren konnten nicht vollständig vermessen werden. Starke Banden bei 1661 (1660), 1162 (1140) und 678 cm^{-1} ordnen wir versuchsweise ν_{as} (CN), (CF) und (NX) von **13** (**14**) zu. In den Ra-Spektren liegen die CN- und C-C-Valenzschwingungen bei 1667/1656 und 1362 cm^{-1} (1659 und 1321 cm^{-1}). Die Aufspaltung der Bande im Bereich der CN-Valenzschwingungen bei **13** läßt sich durch Fermi-Resonanz erklären.

Struktur von N,N'-Dibromethandiimidoyldifluorid **14**

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 746.8$ (2), $b = 1250.5$ (4), $c = 758.3$ (4) pm, $\beta = 117.52$ (6)°, $V = 6.2803 \cdot 10^{-22}$ cm^3 , $\rho_{\text{ber}} = 2.64$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2, die Atomkoordinaten in Tab. 3 aufgeführt. In Abb. 1 ist die Molekülgestalt von **14**, in Abb. 2 die Anordnung der Moleküle im Kristall wiedergegeben.

Die Struktur von **14** zeigt die erwartete *s-anti*-Konfiguration, sie weicht nur gering von der idealen C_{2h} -Symmetrie ab. Das Molekül ist planar, die Abweichungen der Atompositionen von der Ebene sind kleiner als die Standardabweichungen.

Tab. 2. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **14**

Br(1)-N(1)	186.1(7)	Br(2)-N(2)	186.4(6)	C(2)-C(1)-N(1)	121.8(7)	C(2)-C(1)-F(1)	114.5(6)
C(1)-C(2)	145.1(11)	C(1)-F(1)	132.7(10)	C(1)-C(2)-F(2)	113.6(6)	F(1)-C(1)-N(1)	123.8(7)
C(1)-N(1)	126.3(8)	C(2)-F(2)	132.0(10)	F(2)-C(2)-N(2)	125.2(7)	C(1)-C(2)-N(2)	121.2(7)
C(2)-N(2)	125.5(9)			Br(2)-N(2)-C(2)	116.5(6)	Br(1)-N(1)-C(1)	117.4(6)

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Thermalparameter (pm $\cdot 10^{-1}$) von **14**

Atom	x/a	y/b	z/c	\bar{U}	Atom	x/a	y/b	z/c	\bar{U}
Br(1)	2930(1)	3543(1)	2851(1)	55(1)*	F(1)	2675(7)	1220(5)	2778(7)	69(3)*
Br(2)	2585(1)	-1021(1)	7410(1)	55(1)*	F(2)	2804(8)	1300(5)	7448(7)	74(3)*
C(1)	2757(9)	1642(5)	4420(10)	42(3)*	N(1)	2867(8)	2634(4)	4766(9)	50(3)*
C(2)	2726(8)	865(5)	5827(10)	45(3)*	N(2)	2621(7)	-119(4)	5470(8)	50(3)*

*Äquivalente isotrope \bar{U} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen \bar{U}_{ij} Tensors

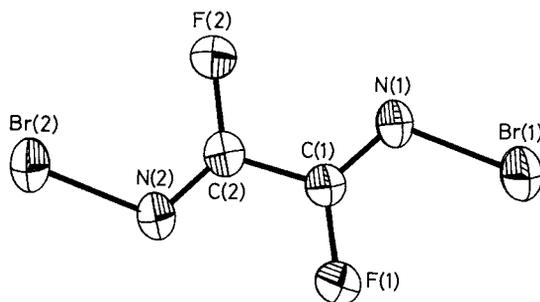


Abb. 1. Molekülgestalt von **14** mit Thermalellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und Atomnumerierung

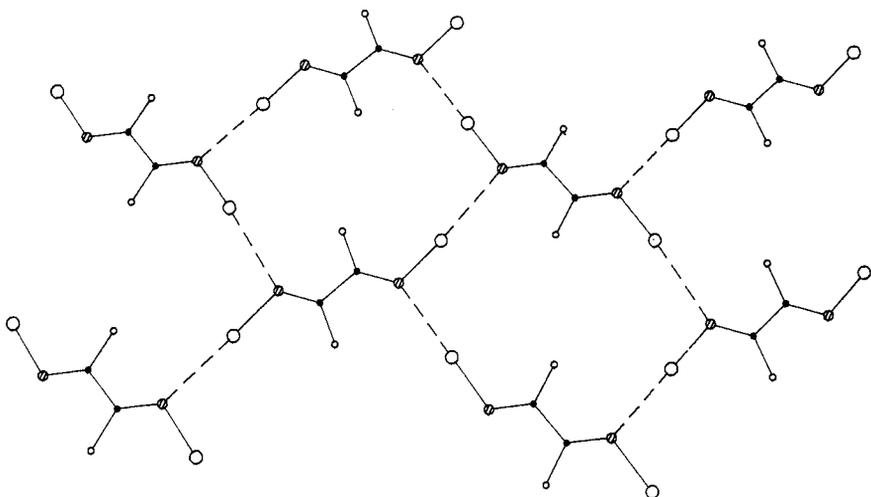


Abb. 2. Anordnung der Moleküle von **14** im Kristall, gesehen in Richtung der Kristallachse \bar{a}

Die Bindungsabstände in **14** sind mit denen der Dioxime vergleichbar. Die C–C-Bindungslänge ist mit 145.1 (11) pm deutlich kürzer als ein normaler Einfachbindungsabstand; erklärt werden kann dieses vor allem durch Konjugationseffekte. In Dimethylglyoxim^{12,13} z. B. liegt $d(\text{CC})$ bei 156.2 (18) pm, im einfachen Glyoxim¹⁴ bei 144.9 (6) pm.

Bei den letzten Beispielen wird der Einfluß der Substituenten auf die Bindungslängen deutlich. Der CN-Abstand in **14** (mittel 125.9 pm) entspricht dem analoger Oxime und stimmt gut mit dem Wert überein, der sich aus den Pauling-Radien für eine normale CN-Doppelbindung (128.7 pm) berechnen läßt¹⁵. Angaben über N–Br-Abstände in kovalenten Bindungen fehlen in der Literatur fast völlig; neben einigen Charge-Transfer-Komplexen ist lediglich NOBr [$d(\text{NBr})$ 214 pm¹⁶] vermessen worden. Der NBr-Abstand in **14** ist mit 186.25 pm (mittel) erheblich kürzer, entspricht jedoch etwa dem Wert, der aus der Summe der kovalenten Radien entsprechend der Schomaker-Stevenson-Beziehung¹⁷ (182 pm) erwartet wird.

Besondere Beachtung verdient die Anordnung der Moleküle im Kristallverband, jedes einzelne von ihnen ist über Br-Brücken mit vier anderen verbunden. Daraus ergibt sich ein nahezu ebenes Netzwerk in der y - z -Ebene. In x -Richtung sind die Schichten in einer A-B-A-Sequenz versetzt zueinander angeordnet. Alle Atomabstände zwischen den Schichten sind größer als die Summe der van der Waals-Radien, zwischen ihnen bestehen also keine ausgeprägten Wechselwirkungen. Eine ähnliche Struktur zeigt das unsubstituierte Dioxim, die einzelnen Moleküle sind über $=\text{N}-\text{OH}\cdots\text{N}$ -Brücken verknüpft¹⁴.

Die intermolekularen N–Br-Abstände innerhalb der Schichten sind mit 286.3 (7) bzw. 289.1 (6) pm erheblich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (345 pm)¹⁸. Diese intermolekulare Wechselwirkung läßt sich als Verknüpfung der N-Atome durch Bromonium-Kationen auffassen (als Analogon zur Wasserstoffbrücke). Wäh-

rend in diesem Falle die N – Br – N-Brücke unsymmetrisch ist, findet man in dem in der Literatur beschriebenen [(Chinolin)₂Br]⁺(ClO₄⁻)¹⁹ das zentrale Bromonium-Kation nahezu symmetrisch koordiniert durch die beiden Chinolin-Liganden (N – Br-Abstände 216.5 bzw. 210.0 pm). Der mittlere N – Br-Abstand ist also bei unsymmetrischer Verbrückung (Mittelwert 236.98 pm) etwas länger als bei symmetrischer (213.25 pm).

Der N – Br – N-Winkel in **14** (171.3 bzw. 174.6°) weicht nicht stark von 180° ab, im Bis(chinolin)brom-perchlorat ist das Brom linear koordiniert. Diese Geometrie läßt sich auf zwei Arten erklären: (a) Das zentrale Brom ist sp³d-hybridisiert, nach dem Gillespie-Nyholm-Modell bildet dieses 10-Elektronensystem als Koordinationspolyeder eine trigonale Bipyramide, in der die beiden Liganden apicale Positionen einnehmen. (b) Nach dem Dreizentren-Modell überlappen zwei N-σ-Orbitale mit einem Orbital des zentralen Broms (z. B. p_z), die drei MO's sind von zwei Elektronenpaaren besetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 (vermessen als Gase). – Raman-Spektren: Spex Ramalog 1403 (vermessen in Reinsubstanz). – ¹⁹F-NMR-Spektren: Bruker E 60 (CFCl₃ als Lösungsmittel und int. Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY (CDCl₃ als Solvens, TMS int. Standard). – Massenspektren: Varian MAT CH 5.

N,N,N',N'-Tetrachlor-1,1,2,2-tetrafluor-1,2-ethandiamin (**11**): In einen 300-ml-Monelzylinder werden zu 25.0 g (105 mmol) HgF₂ 1.9 g (36.5 mmol) Dicyan (**6**) und 11.2 g (158 mmol) Cl₂ kondensiert. Nach 6 d bei Raumtemp. wird fraktioniert kondensiert (-78, -196, -196°C). In der -78°C-Falle verbleiben 9.8 g (36.3 mmol) **11**. Ausb. quantitativ, bezogen auf eingesetztes **6**. IR-, ¹⁹F-NMR- und Massenspektrum stimmen mit den Literaturangaben¹¹⁾ überein. – Raman: 1280, 1187, 1116, 850, 821, 761, 670, 613, 468, 412, 361, 333, 316, 268, 226, 215, 179 cm⁻¹.

N-Chlor-2-(dichloramino)-2,2-difluoracetimidoylfluorid (**12**): Wird obige Reaktion bereits nach 3 d abgebrochen, so ist neben dem Hauptprodukt **11** noch **12** in geringer Menge vorhanden. Das flüchtigere **12** wird durch präparative Gaschromatographie (Packard 421, Säule $\frac{1}{4}$ Zoll, *l* = 2m, 20% Fluorolube auf Firebrick C 22, *T* = 100°C) rein erhalten. Ausb. ≈ 5%. – IR: 3365 (s), 1691 (st), 1324 (sst), 1192 (sst), 1149 (sst), 1083 (sst), 855 (s), 804 (s), 726 (m), 670 (s), 616 (s) cm⁻¹. – Raman: 1686, 1653, 1358, 1318, 1187, 1138, 1066, 853, 803, 765, 668, 613, 466, 385, 366, 337, 296, 270, 245, 223, 168 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 214 M⁺ (< 0.5%), 160 [M – ClF]⁺ (82), 125 (16), 80 (100), 61 (14), 52 (22), 45 (36).

N,N'-Dichlorethandiimidoyldifluorid (**13**): In einen Monelzylinder werden zu 15.0 g (62.9 mmol) HgF₂ 1.2 g (23 mmol) **6** und 3.3 g (46.5 mmol) Cl₂ kondensiert. Nach 4 d bei Raumtemp. wird auf 150°C erhitzt und 48 h bei dieser Temp. gehalten. Durch fraktionierte Kondensation im Ölpumpenvakuum (-78, -196, -196°C) wird in der -78°C-Falle ein Gemisch aus **13** (fest) und flüssigen Produkten (**11**, **12**) erhalten. **13** wird durch Tieftemperaturfiltration und anschließende Sublimation gereinigt. Ausb. 0.80 g (5.0 mmol, 22%, bez. auf **6**), Schmp. 42°C. – IR: 3304 (s), 1661 (sst), 1544 (s), 1345 (s), 1267 (s), 1162/1154 (sst), 878 (s), 710 (s), 678 (st), 558 (s) cm⁻¹. – Raman: 1667, 1656, 1362, 889, 776, 702, 301, 274, 267, 244 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 160 M⁺ (58%), 125 [M – Cl]⁺ (12), 106 [M – ClF]⁺ (83), 87 (42), 80 (95), 71 (32), 61 (25), 52 (100), 45 (28).

N,N'-Dibromethandiimidoyldifluorid (**14**), *N*-Brom-2-(dibromamino)-2,2-difluoracetimidoylfluorid (**15**) und *N,N,N',N'*-Tetrabrom-1,1,2,2-tetrafluor-1,2-ethandiamin (**16**): In einen 150-ml-Monelysylinder werden zu 23.5 g (98.5 mmol) HgF₂ 1.2 g (23 mmol) **6** und 14.7 g (92 mmol) Br₂ kondensiert. Nach 6 d bei 0 °C wird im Diffusionspumpenvakuum fraktioniert kondensiert (– 50, – 196, – 196 °C). In der – 50 °C-Falle werden 7.1 g eines orangefarbenen Feststoffes aufgefangen, der sich bei 0 °C verflüssigt und ohne weitere Trennung NMR-spektroskopisch untersucht wird. Aus dem Integral der NMR-Spektren ergibt sich eine Ausbeute von 0.90 g (2.0 mmol) **16**, 4.8 g (13.7 mmol) **15** und 1.4 g (5.6 mmol) **14** (Gesamtausbeute 93%, bez. auf eingesetztes **6**). Bei Raumtemp. zersetzen sich **15** und **16** langsam unter Bildung von Brom und polymeren Produkten. **14** wird von diesen durch Umkondensieren i. Vak. getrennt und so in geringer Ausbeute rein erhalten, Schmp. 58 °C. – IR: 1660 (st), 1140 (m), 570 (m) cm⁻¹. – Raman: 1658, 1318, 871, 723, 708, 239, 186, 176 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 250 M⁺ (100%), 169 [M – Br]⁺ (60), 150 (13), 124 (43), 105 (6), 52 (11).

Röntgenstrukturanalyse von 14^{*)}: Einkristalle wurden durch Sublimation i. Vak. bei Raumtemp. erhalten. Da die sehr empfindlichen Kristalle mit allen gängigen Klebstoffen reagieren, mußten sie in Lindemann-Kapillaren festgeklemmt werden. Dies wurde durch ihre hohe Sprödigkeit, welche sich mit der später gefundenen Schichtenstruktur erklären läßt, erschwert. Schließlich gelang die Befestigung eines unbeschädigten Einkristalls der Größe 1.19 × 0.46 × 0.31 mm. Mit einem Stoe-Vierkreis-Diffraktometer (Mo-K_α = 71.069 pm) wurde mit 10 starken Reflexen die Zelle bestimmt und mit weiteren 46 Reflexen (20° < 2Θ < 25°) verfeinert. Die Datensammlung erfolgte zwischen 7 und 50° (2Θ) für 4266 Reflexe nach einem Profile-Fitting-Verfahren²⁰. Wegen der ungünstigen Kristallgröße (Kollimatordurchmesser 0.8 mm) wurden viele Symmetrieäquivalente gemessen. Deren Mittelung ergab 1093 unabhängige Reflexe. Der hohe lineare Absorptionskoeffizient μ = 12.72 mm⁻¹ und die Kristallform machten eine empirische Absorptionskorrektur erforderlich. Zu diesem Zweck wurden 10 Reflexe mit hohem κ-Wert und ihre Symmetrieäquivalente in 30°-Schritten durch Azimuthalscans in möglichst vielen Winkelpositionen bestimmt (268 Messungen). Die anhand dieser Werte durchgeführte empirische Absorptionskorrektur verbesserte den *R*-Faktor zwischen den symmetrieäquivalenten Reflexen von 0.2061 auf 0.0772. Direkte Methoden ergaben die Brompositionen; nach deren anisotroper Verfeinerung wurden die Lagen der anderen Atome mit Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Anschließend an eine empirische isotrope Extinktionskorrektur wurden alle Atome mit 976 unabhängigen Reflexen mit *F* > 3 σ(*F*) anisotrop verfeinert. Endgültige *R*-Werte sind *R* = 0.0591 und *R*_w = 0.0540; das Gewichtsschema *W*⁻¹ = σ²(*F*_o) + 0.0004|*F*_o|² liefert eine ebene Varianzanalyse. Die Rechnungen wurden auf einem DG-Eclipse-Minicomputer durchgeführt, alle Programme von G. M. S. geschrieben.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50258, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) P. H. Ogden und R. A. Mitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5007 (1967).
- 2) H. J. Scholl, E. Klauke und D. Lauerer, *J. Fluorine Chem.* **2**, 205 (1972/73); *Farbenfabriken Bayer A.-G.* (Erf. H. J. Scholl und E. Klauke), D.P. 2013433 (7. Okt. 1971) [Chem. Abstr. **76**, 13800e (1972)].
- 3) R. A. Falk, *U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform.*, AD 653432 (1967) [Chem. Abstr. **68**, 87975x (1968)].
- 4) A. Sekiya und D. D. des Marteau, *J. Org. Chem.* **46**, 1277 (1981).
- 5) W. P. Trompen, J. GeEVERS und J. H. Hackmann, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **90**, 458 (1971).
- 6) J. GeEVERS und W. P. Trompen, *Tetrahedron Lett* **1974**, 1687.
- 7) J. GeEVERS und W. P. Trompen, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1691.
- 8) R. C. Petry und J. P. Freeman, *J. Org. Chem.* **32**, 4034 (1967).

- 9) *A. Waterfeld* und *R. Mews*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 839.
- 10) *A. F. Clifford* und *G. R. Zeilenga*, *Inorg. Chem.* **8**, 979 (1969); *A. Waterfeld* und *R. Mews*, *Angew. Chem.* **93**, 1075 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 1017 (1981).
- 11) *R. A. De Marco* und *J. M. Shreeve*, *J. Fluorine Chem.* **1**, 269 (1971/72); *R. A. De Marco* und *J. M. Shreeve*, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 788.
- 12) *L. M. Merritt jr.* und *E. Lantermann*, *Acta Crystallogr.* **5**, 811 (1952).
- 13) *W. C. Hamilton*, *Acta Crystallogr.* **14**, 95 (1961).
- 14) *M. Callen*, *G. Ferraris* und *D. Viterbo*, *Acta Crystallogr.* **20**, 73 (1966).
- 15) *L. Pauling*, *Die Natur der chemischen Bindung*, S. 221, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 16) *T. Chiba*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **13**, 860 (1958); *H. C. Brown* und *R. Holms*, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2173 (1956).
- 17) *V. Schomaker* und *D. P. Stevenson*, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 37 (1941).
- 18) *R. C. Weast* (Editor), *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th Ed., S.D 178, Chemical Rubber, Cleveland 1977.
- 19) *N. W. Alcock* und *G. B. Robertson*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2483.
- 20) *W. Clegg*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **37**, 22 (1981).

[172/82]