

# Strukturen von Pentaarylbismut-Verbindungen

Arno Schmuck und Konrad Seppelt\*

Freie Universität Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie,  
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 31. Oktober 1988

**Key Words:** Bismuth organic compounds / Fluorinated aromatic rings / Square pyramidal bismuth

Pentaarylbismut-Verbindungen wurden durch die bekannte Reaktion  $\text{BiAr}_3\text{X}_2 + 2 \text{Ar}'\text{Li} \rightarrow 2 \text{LiX} + \text{BiAr}_3\text{Ar}'_2$  hergestellt und, soweit möglich, durch Röntgenbeugung an Einkristallen strukturell untersucht. In zwei Fällen erwies sich die Struktur als nahezu ideal quadratisch-pyramidal, in einem dritten Fall wurden zwei unterschiedliche Moleküle im Kristall gefunden, die aber beide wiederum quadratisch-pyramidal sind. Keines der hier vorgestellten neuen Bismutpentaaryle zeigt die tiefe Färbung und den Dichroismus von  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ .

Die Pentaarylderivate des Phosphors, Arsens, Antimons und Bismuts wurden kurz hintereinander von Wittig et al. synthetisiert<sup>1)</sup>.  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ ,  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  und  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  sind stabile, farblose bzw. blaßgelbe (Sb) Feststoffe, deren Strukturen im Kristall mittlerweile gut bekannt sind:  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  und  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  sind isomorph und nahezu ideal trigonal-bipyramidal aufgebaut<sup>2)</sup>. Demgegenüber erwies sich  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  als quadratisch planar<sup>3)</sup>. Nach der Strukturuntersuchung von  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)_5$ , welches wiederum trigonal-bipyramidal aufgebaut ist<sup>4)</sup>, erklärte man diese strukturellen Diskrepanzen mit unterschiedlichen Abstoßungsenergien im Gitter, die groß genug seien, um den Molekülen so verschiedene Geometrien aufzuzwingen<sup>5,6)</sup>. Dies war um so wahrscheinlicher, als die Kristallstrukturanalyse der Cyclohexansolvate  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_{12}$ <sup>5)</sup> und  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_{12}$ <sup>7)</sup> bekannt wurden: Hier sind beide Zentralatome wieder trigonal-bipyramidal umgeben.

Wie zu erwarten, sind die Strukturen in Lösung nicht starr: Tieftemperatur-<sup>13</sup>C-<sup>8)</sup> und <sup>1</sup>H<sup>9)</sup>-NMR-Messungen zeigen jeweils nur ein Signal für das *ipso*-C-Atom bzw. das *para*-H-Atom.

Insofern blieb  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  einzigartig als kovalente Hauptgruppenverbindung in der höchsten Oxidationsstufe mit angenähert quadratisch planarer Geometrie.

$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  war von vornherein ein Sonderfall: Es ist thermisch viel weniger stabil, so daß die Struktur erst vor kurzem aufgeklärt werden konnte<sup>10)</sup>. Sie stimmt nahezu mit der von  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  überein. Die Besonderheit von  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  ist jedoch seine tiefe, violette Farbe. Es konnte gezeigt werden, daß die Absorption eine Moleküleigenschaft ist, erkennbar an dem Dichroismus, der geometrisch mit der quadratischen Anordnung der vier langen Bi–C-Bindungen verknüpft ist. Ein Charge-Transfer-Übergang  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \rightarrow \text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-(\text{C}_6\text{H}_5)^+$  wurde vorgeschlagen<sup>10)</sup>. Es war auch bedeutsam, Näheres über den Farb-Struktur-Zusammenhang herauszufinden.

## Structures of Pentaarylbismuth Compounds

Pentaarylbismuth compounds were synthesized by the known reaction  $\text{Ar}_3\text{BiX}_2 + 2 \text{Ar}'\text{Li} \rightarrow 2 \text{LiX} + \text{BiAr}_3\text{Ar}'_2$ . Whenever possible they were characterized by single-crystal X-ray structure determination. In two cases almost ideal square-pyramidal geometry was found, in a third case there were two different molecules in the unit cell, both again with square-pyramidal geometry. None of these novel bismuth pentaaryls exhibit the deep coloration and the dichroism of  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ .

Um den Übergang von trigonaler Bipyramide zu quadratischer Pyramide quantifizierbar zu machen, definieren wir in Abb. 1 die Winkeldifferenz der beiden größten Winkel ( $\alpha, \beta$ ) zwischen zwei Liganden in diesen fünffach koordinierten Spezies. Die ideale trigonale Bipyramide hat  $\Delta = 60^\circ$ , die ideale quadratische Pyramide  $\Delta = 0^\circ$ . Typische Beispiele für  $\Delta$  nahe  $60^\circ$ :  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$   $55.2^\circ$ <sup>2)</sup>,  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_{12}$   $58^\circ$ <sup>5)</sup>,  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_{12}$   $57^\circ$ <sup>7)</sup>,  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)_5$   $48^\circ$ <sup>4)</sup>, für  $\Delta$  nahe  $0^\circ$ :  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$   $15^\circ$ <sup>3)</sup>,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$   $13.2^\circ$ <sup>10)</sup>.

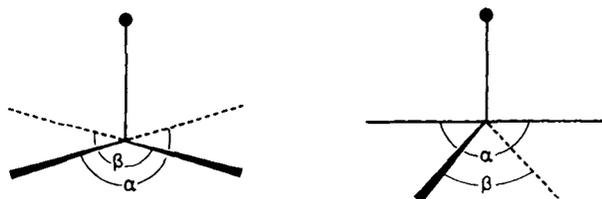


Abb. 1. Winkel in der tetragonalen Pyramide und in der trigonalen Bipyramide. Als Kriterium für das Vorliegen der einen oder anderen Form dient die Winkeldifferenz  $\Delta = \alpha - \beta$ . Diese ist definitionsgemäß  $60^\circ$  bei der trigonalen Bipyramide und  $0^\circ$  bei der quadratischen Pyramide. Da diese idealen Winkel nicht immer erreicht werden, ist es mit  $\Delta$  möglich, den Übergang zwischen beiden Geometrien mit einer Maßzahl zu beschreiben. Diese Beschreibung setzt voraus, daß die Molekülsymmetrie immer mindestens  $C_{2v}$  ist. Dieses wird in den diskutierten Fällen auch stets gefunden, wenn man von der Verdrillung der Phenylgruppen absieht. Letztlich ist die oben definierte Winkeldifferenz  $\Delta$  die Reaktionskoordinate des Berry-Mechanismus

Es galt daher, möglichst viele Strukturdaten von  $\text{BiAr}_5$ -Verbindungen zu erhalten. Selbst wenn man sich auf die dreistufige Herstellungsweise beschränkt, sollte eine große Zahl von Pentaarylderivaten des Bismuts herstellbar sein.

Um Strukturvariationen zu vereinfachen, wurde zunächst versucht, homoleptische, d.h. Bismutpentaaryle mit fünf gleichen Arylgruppen herzustellen. Der metallorganische Syntheseweg hat zur Folge, daß viele mit  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}$  u. a. substituierte Aromaten nicht als Liganden benutzt werden

können. Wir haben uns daher auf methyl-, fluor- und trifluormethylsubstituierte Aromaten beschränkt.



$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)_5$ :  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)_3\text{Cl}_2$  ist als stabile Verbindung erhältlich<sup>11)</sup>. Reaktion mit *p*-Tolyllithium ergibt eine violette Lösung, die sich spätestens bei  $-20^\circ\text{C}$  unter vollständiger Entfärbung zersetzt. Die Verbindung konnte bislang noch nicht kristallin erhalten werden.

$\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_5$ :  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  läßt sich nicht chlorieren, jedoch mit  $\text{XeF}_2$  zu  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}_2$  fluorieren. Dieses reagiert mit einem Überschuß  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  zu einem nicht kristallisierenden, gelben Öl, das stets noch Anteile des etherischen Lösungsmittels enthält. Offensichtlich ist die Lewis-Säure-Stärke durch die Perfluorierung sehr groß geworden. Instabile Etheraddukte wurden bereits bei  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  beobachtet<sup>10)</sup>. Auf das Farbverhalten hat, wie zu erwarten, die Perfluorierung offensichtlich den gegenteiligen Effekt wie die *p*-Methylsubstitution.

$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}p)_5$  ist eine gelbe Verbindung, die sich in Lösung schon bei tiefen Temperaturen zersetzt.

Nach diesen unbefriedigenden Ergebnissen wurden gemischte Verbindungen  $\text{BiAr}_3\text{Ar}'_2$  untersucht. Hier sind schon 2 Verbindungen bekannt: violettes  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2$ <sup>12)</sup> und das cyclische, gelbe Diphenylderivat  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8)$ <sup>12)</sup>. Ihre Strukturen sind unbekannt.

$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  ist ein orangefarbener Feststoff, der in millimetergroßen Kristallen anfällt. Die Strukturanalyse scheiterte an der notorischen Zwillingsbildung<sup>10)</sup>.

$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}p)_2$  ist tiefviolett. Die großen quaderförmigen Kristalle zeigen wie  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  Dichroismus, siehe auch Abb. 2 in Lit.<sup>10)</sup>. Auch diese Kristalle waren zwillingt.

$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  ist ein gelber, stabiler Feststoff, der röntgenographisch bei Raumtemperatur untersucht werden konnte, siehe Abb. 2 und Tab. 2. Seine Molekülstruktur läßt sich wie die von  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  als eine leicht verzerrte tetragonale Pyramide beschreiben,  $\Delta = 16^\circ$ . Die elektronegativen  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Liganden besetzen die beiden Positionen mit dem größten Winkelabstand ( $162.6^\circ$ ). Hier kündigt sich bereits der Übergang zur trigonalen Bipyramide an, weil die Bi-C-Bindungslängen zu den perfluorierten Phenylringen auch deutlich (ca. 20 pm) länger sind als die anderen: Elektronenzug aus elektronenarmen ( $\text{Bi}^{5+}$ !) Bindungen verlängert die Bindungen. Die zitronengelbe Farbe der Verbindung als Kristall und in Lösung zeigt, daß die elektronische Störung des Charge-Transfer-Übergangs schon bei zwei perfluorierten Phenylgruppen zu groß ist.

$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}p)_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  ist ein gelber, kristalliner Feststoff, der ebenfalls der Kristallstrukturanalyse unterworfen werden konnte, siehe Abb. 3 und Tab. 3. Die Struktur hat mit der voranstehenden vieles gemeinsam: Lange Bindungen zu den  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen, fast perfekte quadratische Pyramide:  $\Delta = 5.1^\circ$ .

$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}2,6)_2$ . Ein orangeroter Feststoff, der erstmals nicht in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert,

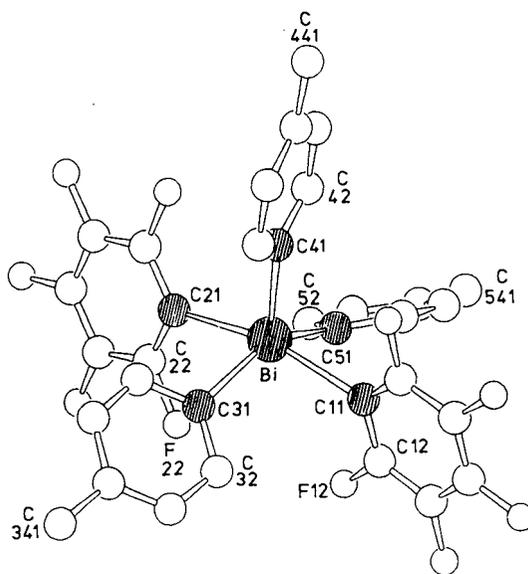


Abb. 2. SCHAKAL-Zeichnung eines Moleküls  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ . Die Abzählung der Ringkohlenstoffatome erfolgt fortlaufend mit der letzten Ziffer, diejenige der Fluoratome entsprechend. Das Bismutatom und die direkt gebundenen Atome sind schraffiert wiedergegeben

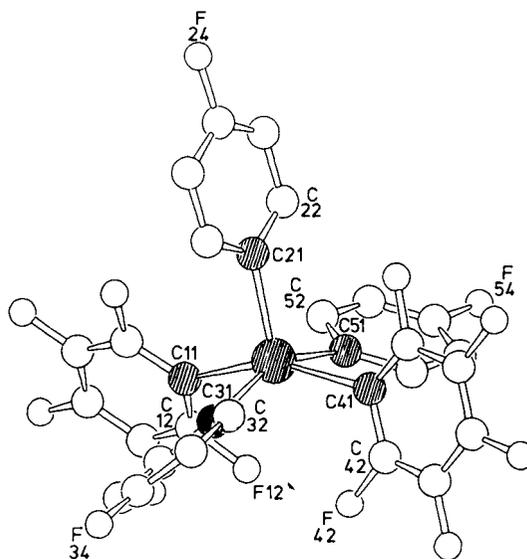


Abb. 3. SCHAKAL-Zeichnung eines Moleküls  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}p)_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ . Die Abzählung der Ringkohlenstoffatome erfolgt fortlaufend mit der letzten Ziffer, diejenige der Fluoratome entsprechend. Das Bismutatom und die direkt gebundenen Atome sind schraffiert dargestellt

sondern monoklin ist. Das Besondere an der Struktur ist die Tatsache, daß zwei verschiedene Moleküle im Kristall vorkommen, siehe Abb. 4, 5 und Tab. 4. In beiden Molekülen sind die Bindungen zu den 2,6-Difluorphenylgruppen deutlich länger als zu den Phenylgruppen. Dieser Befund war nach den voranstehenden Strukturanalysen zu erwarten gewesen. Beide Moleküle sind als quadratische Pyramiden zu beschreiben.  $\Delta = 11.5$  bzw.  $17.0^\circ$ . Auffallend ist, daß im idealen quadratisch pyramidalen Molekül der Winkel zwischen den Difluorphenylgruppen ( $147.4^\circ$ ) kleiner ist als zwi-

schen den beiden basalen Phenylgruppen (158.9°). Im anderen Molekül ist es umgekehrt.

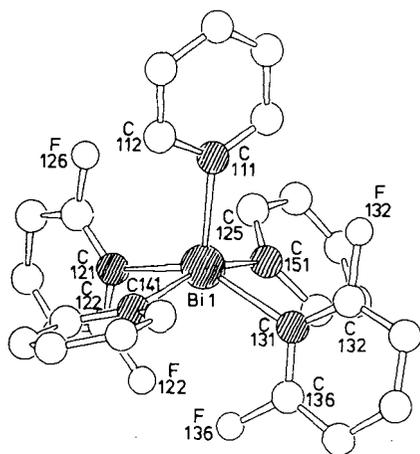


Abb. 4. SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls I von  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-(C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,6)}_2$ , Abzählung der Atome analog zu Abb. 1 und 2, Schraffur wie dort

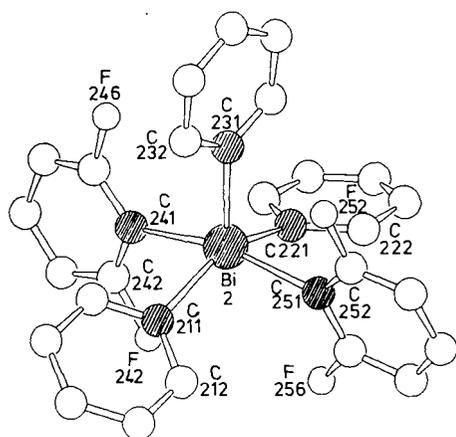


Abb. 5. SCHAKAL-Zeichnung des Moleküls II von  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-(C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,6)}_2$ , Abzählung der Atome analog zu Abb. 1 und 2, Schraffur wie dort

Es liegen nunmehr fünf detaillierte Kristallstrukturen über  $\text{BiAr}_5$ -Verbindungen vor. In allen wird die quadratisch-pyramidale Form gefunden, wenn auch immer mit gewissen Abweichungen von der idealen Gestalt. Wenn an dieser Stelle eine Statistik bereits zulässig ist, könnte man sagen, daß Bismut diese Geometrie bevorzugt, während Phosphor und Arsen deutlich die trigonal-bipyramidale Anordnung bevorzugen. Antimon scheint der Grenzfall zu sein.

Die vorliegenden Strukturdaten geben keine nähere Auskunft über die Herkunft der tiefen Farbe von  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Hier wird man in Zukunft Verbindungen synthetisieren müssen, die viel weniger als die hier beschriebenen von  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  abweichen, so daß sie noch die Farbe und den Dichroismus zeigen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Handhabung der hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte in einem Handschuhkasten mit automatischer Gasreinigung der Fa. Braun GmbH, Oberschleißheim, Trockenheit 0.1–1.0 ppm  $\text{H}_2\text{O/Argon}$ . —  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR Spektren: FX 90 Q der Fa. Jeol,  $\text{CFCl}_3$  bzw. TMS als externer Standard. — Massenspektren: Varian MAT 711, EI, 80 eV. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 883. — UV-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 9. —  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}p)_3$ <sup>14</sup>,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)_3\text{Cl}_2$ <sup>11</sup> und  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ <sup>15</sup> wurden nach Literaturmethoden hergestellt.

Die Röntgenmessungen wurden auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung mit Graphit-Monochromator vorgenommen,  $\omega$ -Scan-Methode. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm DIFFABS<sup>16</sup>. Die Strukturen wurden durch Patterson-Synthese erhalten und mit der vollen Matrix verfeinert. H-Atome wurden nicht beachtet.

Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchungen sind in Tab. 1 enthalten und können darüber hinaus beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53610, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Kristallographische Daten der Pentaaryl-bismut-Verbindungen

	$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)_3\text{-(C}_6\text{F}_5)_2$	$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}p)_3\text{-(C}_6\text{F}_5)_2$	$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-(C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,6)}_2$
$a$ [pm]	1092.4(2)	1037.2(3)	2694.4(8)
$b$ [pm]	1241.6(3)	1114.1(5)	965.5(3)
$c$ [pm]	1336.6(1)	1434.6(8)	2038.3(7)
$\alpha$ [°]	113.65(2)	103.16(4)	90.00
$\beta$ [°]	102.91(1)	98.79(4)	109.48(2)
$\gamma$ [°]	102.10(2)	115.18(3)	90.00
$V$ [pm <sup>3</sup> ]	$1525 \cdot 10^6$	$1401 \cdot 10^6$	$5029 \cdot 10^6$
$Z$	2	2	8
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Kristallgröße [mm]	$0.4 \times 0.4 \times 0.2$	$0.3 \times 0.3 \times 0.2$	$0.5 \times 0.4 \times 0.2$
Temperatur [°C]	+25	-25	-25
$\Theta$ [°]	2–25	2–25	2–20
$h, k, l$	$\pm 12, \pm 14, \pm 14$	$\pm 13, \pm 17, \pm 12$	$\pm 24, \pm 9, \pm 19$
gemessene Reflexe	5260	5052	4873
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4950	4422	4041
Parameter	530	530	842
Schwingungsparameter	anisotrop	Bi anisotrop C, F isotrop	anisotrop
$R$	0.054	0.053	0.055
$R_w$	0.054	0.053	0.054

*Tris(pentafluorphenyl)bismut*,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , als Variante der in Lit.<sup>13</sup>) beschriebenen Darstellung. Aus 16.9 g (0.16 mol) Bromethan und 3.7 g (0.15 mol) Magnesium wird in 100 ml wasserfreiem Diethylether die Grignard-Verbindung hergestellt. Bei Raumtemp. tropft man langsam 39.2 g (0.16 mol) Brompentafluorbenzol zu und rührt 30 min. Nach Zugabe von 50 ml wasserfreiem Diethylether gibt man 15.2 g (0.048 mol) sublimiertes  $\text{BiCl}_3$  in drei Portionen in Abständen von 5 min zu und erhitzt 4 h unter Rückfluß. Um die Magnesiumsalze auszufällen, läßt man auf Raumtemp. abkühlen und gibt 50 ml trockenes Dioxan zu. Die Suspension wird unter Schutzgas zentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wird unter Schutzgas dekantiert, der Rückstand mit wasserfreiem Diethylether suspendiert und nochmals zentrifugiert. Die vereinigten Etherextrakte werden im Hochvak. bis zur Trockne eingengt, der weiße

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten von  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ , Atomnumerierung siehe Abb. 2

BI	.19649(4)	.32780(3)	.65803(3)
C11	.143(2)	.272(2)	.802(1)
C12	.125(2)	.151(2)	.778(2)
F12	.136(1)	.0718(8)	.6798(7)
C13	.094(2)	.105(2)	.851(2)
C14	.082(2)	.182(2)	.951(2)
F13	.074(2)	-.0154(9)	.823(1)
F14	.051(2)	.141(2)	1.0244(9)
C15	.100(2)	.305(2)	.979(2)
F15	.091(2)	.384(2)	1.0804(8)
C16	.128(2)	.348(2)	.902(1)
F16	.140(1)	.4678(7)	.9329(8)
C21	.240(2)	.316(2)	.484(1)
C22	.215(2)	.200(2)	.395(1)
F22	.160(1)	.0989(7)	.4065(7)
C23	.241(2)	.177(2)	.294(1)
F23	.217(2)	.0626(9)	.2122(8)
C24	.297(2)	.277(2)	.281(2)
F24	.327(2)	.262(2)	.1842(8)
C25	.326(2)	.395(2)	.366(2)
F25	.383(2)	.494(2)	.352(2)
C26	.298(2)	.414(2)	.467(2)
F26	.335(2)	.5340(8)	.5502(9)
C31	-.018(2)	.244(1)	.5472(8)
C32	-.106(2)	.150(1)	.554(1)
C33	-.241(2)	.104(2)	.485(2)
C34	-.286(2)	.151(2)	.413(2)
C341	-.434(2)	.105(3)	.343(2)
C35	-.062(2)	.291(2)	.475(2)
C36	-.196(2)	.246(2)	.411(2)
C41	.234(2)	.528(1)	.753(1)
C42	.364(2)	.609(2)	.812(2)
C43	.388(2)	.737(2)	.878(2)
C44	.282(2)	.782(2)	.889(2)
C441	.310(3)	.922(2)	.966(2)
C45	.153(2)	.699(2)	.831(2)
C46	.129(2)	.571(2)	.764(2)
C51	.388(2)	.294(1)	.7122(9)
C52	.456(2)	.256(2)	.636(2)
C53	.579(2)	.244(2)	.677(2)
C54	.636(2)	.273(2)	.790(2)
C541	.771(2)	.261(2)	.832(2)
C55	.571(2)	.317(2)	.865(2)
C56	.447(2)	.330(2)	.828(2)

Tab. 3. Fraktionelle Atomkoordinaten von  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}p)_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ , Atomnumerierung siehe Abb. 3

BI	.39179(5)	.01456(4)	.24837(3)
C11	.165(2)	-.126(2)	.2849(9)
C12	.152(2)	-.237(2)	.316(1)
C13	.027(2)	-.322(2)	.338(1)
C14	-.091(2)	-.300(2)	.323(2)
C15	-.086(2)	-.193(2)	.291(1)
C16	.044(2)	-.106(2)	.2727(9)
F12	.270(1)	-.261(1)	.3336(8)
F13	.024(2)	-.425(1)	.3733(8)
F14	-.217(1)	-.385(1)	.3417(8)
F15	-.2042(9)	-.169(2)	.2763(8)
F16	.0486(9)	.0029(8)	.2443(6)
C21	.302(2)	.096(2)	.1425(8)
C22	.248(2)	.018(2)	.0418(9)
C23	.176(2)	.063(2)	-.025(1)
C24	.171(2)	.184(2)	.016(1)
C25	.226(2)	.266(2)	.117(1)
C26	.295(2)	.219(2)	.181(1)
F24	.100(1)	.2280(9)	-.0467(6)
C31	.456(2)	.173(2)	.3967(9)
C32	.569(2)	.311(2)	.4145(9)
C33	.614(2)	.418(2)	.506(1)
C34	.538(2)	.377(2)	.575(1)
C35	.425(2)	.243(2)	.561(1)
C36	.387(2)	.140(2)	.469(1)
F34	.576(1)	.4780(9)	.6640(6)
C41	.656(2)	.125(2)	.2594(8)
C42	.750(2)	.124(2)	.338(1)
C43	.901(2)	.190(2)	.357(1)
C44	.963(2)	.259(2)	.295(2)
C45	.875(2)	.262(2)	.217(2)
C46	.722(2)	.196(2)	.200(1)
F42	.692(1)	.055(1)	.4001(7)
F43	.987(1)	.184(2)	.4331(7)
F44	1.1099(8)	.324(1)	.3121(7)
F45	.934(1)	.332(2)	.1552(8)
F46	.6378(9)	.200(1)	.1201(6)
C51	.368(2)	-.186(2)	.148(1)
C52	.225(2)	-.291(2)	.091(2)
C53	.209(2)	-.408(2)	.018(2)
C54	.333(2)	-.415(2)	.006(2)
C55	.479(2)	-.315(2)	.062(2)
C56	.494(2)	-.196(2)	.137(2)
F54	.316(2)	-.5262(9)	-.0676(8)

Rückstand unter Inertgasbedingungen in einen Sublimator übergeführt und im Hochvak. bei 94°C sublimiert. Ausb. nach Sublimation: 15.2 g (45%)  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  als farblosener Feststoff, Schmp. 97.5°C (Lit.<sup>13</sup> 94–96°C). – <sup>19</sup>F-NMR (Benzol):  $\delta = -118.3, -149.8, -158.8$ . – <sup>19</sup>F-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 116.9, -149.6, -158.2$ .

*Tris(pentafluorphenyl)bismutdifluorid*,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}_2$ : Eine Lösung von 6.0 g (8.4 mmol)  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird auf –15°C gekühlt. Dann werden unter Inertgas 3.0 g (17.7 mmol)  $\text{XeF}_2$  zugegeben. Die Reaktionsmischung wird während der nachfolgenden exothermen Reaktion ca. 45 min zwischen –20 und –15°C gehalten, anschließend rührt man 1 h bei 0°C und ca. 12 h bei Raumtemp. Die Reaktion verläuft quantitativ. Das Lösungsmittel wird im Hochvak. entfernt. Der isolierte farblose Feststoff ist nicht unzersetzt sublimierbar und hat einen Schmelzbereich von 155 bis 162°C. – <sup>19</sup>F-NMR (Acetonitril), 20°C:  $\delta = -58.6$  (BiF), –127.3 (o), –144.1 (p), –156.4 (m). – <sup>19</sup>F-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 20°C:  $\delta = -60.2$  (BiF), –125.1 (o), –141.8 (m), –154.6 (p). – MS (80 eV):  $m/z$  (%) = 748 (47,  $\text{M}^+$ ), 729 (20,  $\text{M}^+ - \text{F}$ ), 710 (12,  $\text{M}^+ - 2\text{F}$ ), 581 (3,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{F}_5$ ), 562 (3,  $\text{BiC}_{12}\text{F}_{11}^+$ ), 543 (43,  $\text{BiC}_{12}\text{F}_{10}^+$ ), 414 (10,  $\text{BiC}_6\text{F}_7^+$ ), 395 (40,  $\text{BiC}_6\text{F}_6^+$ ), 376 (64,  $\text{BiC}_6\text{F}_5^+$ ), 247 (27,  $\text{BiF}_2^+$ ), 228 (43,  $\text{BiF}^+$ ), 209 (100,  $\text{Bi}^+$ ).

*Tris(4-fluorphenyl)bismutdichlorid*,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}p)_3\text{Cl}_2$ : In eine Lösung von 1.3 g (2.6 mmol)  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}p)_3$  in 40 ml Chloroform wird bei –10°C solange Chlor geleitet, bis die Lösung kein Chlor mehr aufnimmt. Durch die Lösung wird einige Zeit trockenes Argon geleitet, um den größten Teil überschüssigen Chlors auszutreiben. Das Lösungsmittel wird bei –5°C im Hochvak. entfernt. Man erhält

einen gelblichen Feststoff, der sich bei Raumtemp. langsam braun färbt. Zur weiteren Reinigung löst man in wenig  $\text{CHCl}_3$ , filtriert über Aktivkohle und kristallisiert aus Ethanol/Chloroform (4:1) um. Ausb. 1.0 g (68%), farblose Kristalle, Schmp. 137.5°C. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.84$  (m), 9.0 (o). – <sup>19</sup>F-NMR ( $\text{CHCl}_3$ ), 20°C:  $\delta = -105.2$ . – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 118.77$  (m,  $J_{\text{CF}} = 22$  Hz), 136.59 (o,  $J_{\text{CF}} = 8.5$  Hz), 149.77 (i-C,  $J_{\text{CF}} = 2.4$  Hz), 164.40 (p,  $J_{\text{CF}} = 254$  Hz). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3447$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 1586 (m), 1566 (m), 1473 (s), 1388 (m), 1298 (m), 1226 (s), 1157 (s), 1103 (w), 1000 (m), 825 (s), 563 (m), 496 (s), 416 (m), 316 (m). – MS:  $m/z$  (%) = 399 (2,  $\text{BiC}_{12}\text{C}_8\text{F}_2^+$ ), 304 (23,  $\text{BiC}_6\text{H}_4\text{F}^+$ ), 209 (100,  $\text{Bi}^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{BiCl}_2\text{F}_3$  (565.2)

Ber. C 38.25 H 2.14 Bi 36.98 Cl 12.55 F 10.08

Gef. C 38.15 H 2.22 Bi 37.01 Cl 12.74 F 10.4

*Tris(4-methylphenyl)bis(pentafluorphenyl)bismut*,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ : Zu 2.3 g (9.3 mmol)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ , gelöst in 20 ml absol. Diethylether, tropft man bei –78°C 9.0 mmol in *n*-Hexan gelöstes *n*-BuLi, rührt ca. 5 min und drückt die entstandene, leicht bräunliche Lösung mit Argon durch einen kurzen Teflonschlauch (Durchmesser ca. 1 mm) in eine auf –78°C gekühlte Suspension von 2.5 g (4.5 mmol)  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)_3\text{Cl}_2$  in 20 ml absol. Diethylether. Dabei färbt sich die Suspension sofort gelb, später grün, nach 1.5 h bei –78°C wieder gelb. Innerhalb 30–40 min wird auf Raumtemp. erwärmt. Nach Absitzen des Niederschlags wird die gelbe Lösung unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss dekantiert und auf ca. 1/6 eingengt. Das Produkt wird mit wenig *n*-Pentan gefällt und mit möglichst wenig Diethylether wieder in Lösung gebracht. Anschließend läßt man bei –25°C kristallisieren. Ausb. 1.9 g (51%), gelbe

Tab. 4. Fraktionelle Atomkoordinaten von  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,6)_2$ , Atomnumerierung siehe Abb. 4 und 5

Molekül I			
BI1	.12937(3)	.93888(7)	.15685(4)
C111	.128(1)	.840(3)	.057(2)
C112	.0947(9)	.908(3)	-.003(2)
C113	.092(1)	.858(4)	-.068(2)
C114	.125(2)	.748(4)	-.072(2)
C115	.157(2)	.685(3)	-.012(2)
C116	.160(1)	.732(3)	.055(2)
C121	.0462(8)	.893(3)	.168(2)
C122	.040(1)	.916(3)	.230(2)
C123	-.003(2)	.887(4)	.247(2)
C124	-.039(2)	.805(3)	.205(2)
C125	-.038(1)	.770(3)	.139(2)
C126	.0074(9)	.814(3)	.124(2)
F122	.0795(6)	.989(2)	.2775(8)
F126	.0119(6)	.779(3)	.0632(8)
C131	.2153(8)	1.033(3)	.208(1)
C132	.2578(9)	.992(2)	.196(2)
C133	.309(1)	1.037(3)	.230(2)
C134	.3131(9)	1.139(3)	.280(2)
C135	.2708(9)	1.185(3)	.298(2)
C136	.2221(9)	1.129(3)	.260(2)
F132	.2553(5)	.893(2)	.1463(7)
F136	.1787(5)	1.171(2)	.2754(6)
C141	.1003(8)	1.154(3)	.121(1)
C142	.0494(8)	1.197(3)	.113(2)
C143	.034(1)	1.332(3)	.083(2)
C144	.068(2)	1.413(3)	.061(2)
C145	.120(2)	1.363(3)	.071(2)
C146	.1352(9)	1.239(3)	.099(2)
C151	.1554(9)	.755(3)	.229(2)
C152	.1291(9)	.637(3)	.207(2)
C153	.146(2)	.508(3)	.247(2)
C154	.183(2)	.519(3)	.309(2)
C155	.210(1)	.641(4)	.334(2)
C156	.1966(8)	.766(3)	.293(2)

Molekül II			
BI2	.36419(3)	.33257(7)	.07246(4)
C211	.4086(7)	.180(3)	.154(2)
C212	.4277(8)	.214(3)	.224(2)
C213	.451(1)	.113(3)	.272(2)
C214	.4564(9)	-.023(3)	.250(2)
C215	.437(1)	-.060(3)	.179(2)
C216	.4122(8)	.047(3)	.131(2)
C221	.3646(8)	.529(3)	.018(2)
C222	.341(2)	.652(3)	.037(2)
C223	.332(2)	.768(3)	-.007(2)
C224	.350(1)	.767(3)	-.064(2)
C225	.373(2)	.657(3)	-.082(2)
C226	.3792(9)	.531(3)	-.041(1)
C231	.2832(7)	.254(3)	.018(1)
C232	.2713(8)	.123(3)	.035(1)
C233	.2200(9)	.076(3)	.004(2)
C234	.2490(8)	.339(3)	-.029(2)
C235	.1971(8)	.296(3)	-.061(1)
C236	.1842(9)	.158(3)	-.043(1)
C241	.4088(7)	.227(2)	.002(1)
C242	.461(1)	.255(4)	.018(2)
C243	.493(2)	.207(4)	-.019(2)
C244	.469(2)	.123(4)	-.076(2)
C245	.414(2)	.100(3)	-.095(2)
C246	.388(1)	.152(3)	-.056(2)
F242	.4859(6)	.334(3)	.075(1)
F246	.3363(5)	.116(2)	-.0767(6)
C251	.3417(8)	.459(2)	.156(1)
C252	.2950(8)	.456(3)	.171(1)
C253	.2826(9)	.542(3)	.217(2)
C254	.318(2)	.643(3)	.251(2)
C255	.367(1)	.652(3)	.243(1)
C256	.3749(8)	.555(3)	.198(2)
F252	.2593(5)	.360(2)	.1377(7)
F256	.4243(5)	.569(2)	.1874(7)

Tab. 5. Bi-C-Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. F zeigt an, welche Phenylgruppe perfluoriert bzw. difluoriert ist

	$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-p)_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2$		$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-p)_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2$
Bi-C11	243(2)	F	242(2) F
Bi-C21	244(2)	F	222(2)
Bi-C31	223(1)		222(2)
Bi-C41	218(2)		244(2) F
Bi-C51	224(2)		225(2)
C11-Bi-C21	162.7(4)	F,F	99.4(5)
C11-Bi-C31	90.2(5)		87.3(5)
C11-Bi-C41	97.9(5)		157.9(5)
C11-Bi-C51	85.5(5)		88.0(5)
C21-Bi-C31	85.8(4)		103.9(6)
C21-Bi-C41	99.5(5)		102.7(5)
C21-Bi-C51	88.6(5)		103.3(5)
C31-Bi-C41	105.7(5)		86.1(5)
C31-Bi-C51	146.7(4)		152.8(6)
C41-Bi-C51	107.7(4)		88.2(5)

	$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,6)_2$	
	Molekül I	Molekül II
Bi-C11	226(3)	225(2)
Bi-C21	236(3) F	221(3)
Bi-C31	238(2) F	223(2)
Bi-C41	225(2)	238(3) F
Bi-C51	227(3)	235(3) F
C11-Bi-C21	106.2(9)	148.3(7)
C11-Bi-C31	106.3(9)	109.9(8)
C11-Bi-C41	101.3(8)	85.2(8)
C11-Bi-C51	99.6(9)	90.2(7)
C21-Bi-C31	147.4(8) F,F	101.8(7)
C21-Bi-C41	88.0(8)	88.3(8)
C21-Bi-C51	83.8(8)	88.4(8)
C31-Bi-C41	88.5(7)	98.9(7)
C31-Bi-C51	88.1(8)	95.8(8)
C41-Bi-C51	158.9(9)	165.3(7) F,F

*n*-BuLi. Das entstandene  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  wird mit Argon durch einen Teflonschlauch (Durchmesser ca. 1 mm) in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Suspension von 3.0 g (5.3 mmol)  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-p)_3\text{Cl}_2$  in 30 ml Diethylether gedrückt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt wird. Anschließend läßt man langsam erwärmen. Bei  $-20^\circ\text{C}$  kommt es zur Bildung eines weißen Niederschlags. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei  $-20$  bis  $-10^\circ\text{C}$  gehalten und im Hochvak. bis fast zur Trockne eingengt.

Anschließend löst man bei Raumtemp. in 50 ml Pentan/Diethylether (2:1), filtriert über eine G-3-Umkehrfritte in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage und läßt bei  $-25^\circ\text{C}$  kristallisieren. Ausb. 1.3 g (29%), gelbe, hydrolyseempfindliche Kristalle vom Schmp.  $133^\circ\text{C}$  (Zers.). Die Verbindung ist löslich in Diethylether, THF, unlöslich in Pentan. -  $^{19}\text{F}$ -NMR (THF):  $\delta = -108.4$  (p),  $-118.9$  (o),  $-154.5$  (p),  $-159.5$  (m).

*Tris(4-methylphenyl)bis[4-(trifluormethyl)phenyl]bismut*,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-p)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-p)_2$ : Zu 1.6 g (7.1 mmol) 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol, gelöst in 15 ml wasserfreiem Diethylether, gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise 5.4 mmol in *n*-Hexan gelöstes *n*-BuLi. Die entstandene schwach bräunliche Lösung wird nach ca. 5 min mit Argon durch einen Teflonschlauch (Durchmesser ca. 1 mm) in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Suspension von 1.5 g (2.7 mmol) Bi-

rhombische Kristalle vom Schmp.  $114^\circ\text{C}$  (Zers.). Das Produkt ist hydrolyseempfindlich, gut löslich in Diethylether und THF, schlecht löslich in Pentan. -  $^{19}\text{F}$ -NMR (Ether):  $\delta = -116.8$  (o),  $-153.8$  (p),  $-158.3$  (m).

*Tris(4-fluorphenyl)bis(pentafluorphenyl)bismut*,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-p)_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ : Zu 2.6 g (10.6 mmol)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ , gelöst in 30 ml wasserfreiem Diethylether, tropft man bei  $-78^\circ\text{C}$  10.6 mmol in *n*-Hexan gelöstes

(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-p)Cl<sub>2</sub> in 15 ml wasserfreiem Diethylether gedrückt. Dabei färbt sich die Suspension sofort gelb. Innerhalb 2 h wird auf 10°C erwärmt. Die Suspension verfärbt sich dabei von gelb nach rotviolett. Man läßt den Niederschlag absitzen und dekantiert unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß die überstehende rotviolette Lösung. Anschließend engt man im Hochvak. bis zur einsetzenden Kristallisation ein, löst wieder auf und läßt bei -25°C auskristallisieren. Ausb. 1.2 g (57%), violette, stark dichroitische Kristalle<sup>10</sup>, Schmp. 112°C (Zers.), die bei Raumtemp. einige Stunden haltbar und kaum hydrolyseempfindlich sind, wenn keine Lösungsmittelreste anhaften. Während 1/2 h bleiben die Kristalle an der Luft äußerlich unverändert. Sie sind in Acetonitril und Chloroform unlöslich und zersetzlich, in trockenem Diethylether und THF gut löslich. — UV (THF): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 510 nm (1.3). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF): δ = 2.53 (CH<sub>3</sub>), 7.44 (CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.75 (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). — <sup>19</sup>F-NMR (THF): δ = -62.3. — MS (80 eV): m/z (%) = 445.2 (3, BiC<sub>14</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>), 354.2 (26, BiC<sub>7</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>), 300.1 (55, BiC<sub>7</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>), 236.2 (4, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>), 209 (100, Bi<sup>+</sup>).

*Bis(2,6-difluorphenyl)triphenylbismut*, Bi(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 1.4 g (7.1 mmol) 1-Brom-2,6-difluorbenzol tropft man (6.8 mmol) in *n*-Hexan gelöstes *n*-BuLi. Das entstandene 2,6-Difluorphenyllithium wird mit Argon durch einen Teflonschlauch (Durchmesser ca. 1 mm) in eine auf -78°C gekühlte Suspension von 1.7 g (3.4 mmol) Bi(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> gedrückt. Die anfangs gelbe Suspension wird nach vollständiger Zugabe zu einer klaren orangefarbenen Lösung. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemp. fällt bei -10°C ein weißer Niederschlag von sehr feinem Lithiumchlorid aus. Dieses wird unter Inertgas abzentrifugiert und die überstehende Lösung bis auf 1/5 eingengt. Dabei fällt das Produkt feinkristallin aus. Durch Erwärmen auf ca. 40°C wird alles in Lösung gebracht. Anschließend läßt man bei 0°C kristallisieren. Ausb. 1.2 g (53%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 111°C. Die Verbindung ist hydrolyseempfindlich. — UV (THF): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 454 nm (1.3). — <sup>19</sup>F-NMR (Ether): δ = -89.9 (o).

## CAS-Registry-Nummern

Bi(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: 34422-57-6 / Bi(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>F<sub>2</sub>: 118798-75-7 / Bi(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-p)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>: 118798-76-8 / Bi(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-p)<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: 118798-77-9 / Bi(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-p)<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: 118798-78-0 / Bi(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-p)<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-p)<sub>2</sub>: 118798-79-1 / Bi(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,6)<sub>2</sub>: 118798-80-4 / C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br: 344-04-7 / XeF<sub>2</sub>: 13709-36-9 / Bi(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-p)<sub>3</sub>: 437-29-6 / Bi(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-p)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>: 6729-64-2 / Bi(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>: 594-30-9 / BiCl<sub>3</sub>: 7787-60-2 / C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li: 1076-44-4 / Bromethan: 74-96-4 / 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol: 402-43-7 / 1-Brom-2,6-difluorbenzol: 64248-56-2 / 2,6-Difluorphenyllithium: 18611-72-8

- <sup>1</sup>) G. Wittig, M. Rieber, *Liebigs Ann. Chem.* **562** (1949) 187; G. Wittig, K. Clauß, *ibid.* **577** (1952) 26; **578** (1952) 136.
- <sup>2</sup>) P. J. Wheatley, G. Wittig, *Proc. Chem. Soc., London* **1962**, 251; P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2206.
- <sup>3</sup>) P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3718; A. L. Beauchamp, M. J. Bennett, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6675.
- <sup>4</sup>) C. Brabant, J. Hubert, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 2952.
- <sup>5</sup>) C. P. Brock, D. F. Webster, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **32** (1976) 2089.
- <sup>6</sup>) C. P. Brock, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **33** (1977) 193.
- <sup>7</sup>) C. Brabant, B. Blanck, A. L. Beauchamp, *J. Organomet. Chem.* **82** (1974) 231.
- <sup>8</sup>) G. L. Kuykendall, J. L. Mills, *J. Organomet. Chem.* **118** (1976) 123; S. L. Smith, C. P. Brock, unveröffentlicht, s. Lit.<sup>8</sup>, S. 197.
- <sup>9</sup>) I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, G. A. Ozin, R. Sabine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 784.
- <sup>10</sup>) A. Schmuck, J. Buschmann, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1180.
- <sup>11</sup>) A. Michaelis, A. Marquardt, *Liebigs Ann. Chem.* **251** (1889) 323.
- <sup>12</sup>) D. Hellwinkel, M. Bach, *Liebigs Ann. Chem.* **720** (1968) 198.
- <sup>13</sup>) G. B. Deacon, I. K. Johnson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8** (1972) 271.
- <sup>14</sup>) H. Gilman, H. L. Yablunsky, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 207.
- <sup>15</sup>) A. Michaelis, A. Polis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **20** (1887) 54.
- <sup>16</sup>) N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.

[297/88]