

Halbsandwichkomplexe des Mangans mit dem Trifluormethylisocyanid-Liganden: $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\text{L})$

Dieter Lentz* und Robert Marschall

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstr. 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 19. Januar 1989

Key Words: Half-sandwich complexes / Manganese / Trifluoromethyl isocyanide ligand

Bestrahlung von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNCF}_3)$ (**1**) [$\text{Cp}^* = (\text{CH}_3)_5\text{C}_5$] mit *cis*-Cycloocten (**2**) bzw. in THF (**4**) liefert die Verbindungen $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})$ (**3**) bzw. $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\text{THF})$ (**5**). Umsetzung von **3** mit CS_2 in Gegenwart von Triphenylphosphan ergibt den Thiocarbonyl-Komplex $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\text{CS})$ (**8**). Die Substitution des labilen THF-Liganden in **5** bzw. *cis*-Cycloocten-Liganden in **3** ermöglicht die Synthese weiterer gemischtsubstituierter Komplexe $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\text{L})$ (**7a–f**) [$\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**a**), $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (**b**), PF_3 (**c**), CNCH_3 (**d**), CNC_6H_5 (**e**), CNCF_3 (**f**)].

Half-Sandwich Complexes of Manganese with the Trifluoromethyl Isocyanide Ligand: $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\text{L})$

Photolysis of $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNCF}_3)$ (**1**) [$\text{Cp}^* = (\text{CH}_3)_5\text{C}_5$] in the presence of *cis*-cyclooctene (**2**) and THF (**4**) yield $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})$ (**3**) and $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\text{THF})$ (**5**), respectively. Reaction of **3** with CS_2 in the presence of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ yields $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\text{CS})$ (**8**). Substitution of the labile THF ligand of **5** or *cis*-cyclooctene ligand of **3** allows the synthesis of the complexes $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\text{L})$ (**7a–f**) [$\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**a**), $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (**b**), PF_3 (**c**), CNCH_3 (**d**), CNC_6H_5 (**e**), CNCF_3 (**f**)].

Untersuchungen an den Halbsandwichkomplexen des Mangans $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ [$\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$, $\text{L} = \text{CNCF}_3$, CNCH_3 , CS , CO] haben sich zur Abschätzung der relativen π -Akzeptorfähigkeit des Trifluormethylisocyanid-Liganden als sehr nützlich erwiesen und gezeigt, daß dieser ein extrem starker π -Akzeptorligand ist¹. Zum Studium von Substitutionsreaktionen an Trifluormethylisocyanid-Komplexen erschienen uns die Verbindungen $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNCF}_3)$ besonders geeignet, da hierbei keine Probleme mit Isomeren auftreten können. Zusätzlich gestattet die Untersuchung der einfach interpretierbaren schwingungsspektroskopischen Daten der chiralen Verbindungen $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\text{L})$, weitere Informationen über die Ligandeneigenschaften des Trifluormethylisocyanid-Liganden zu gewinnen.

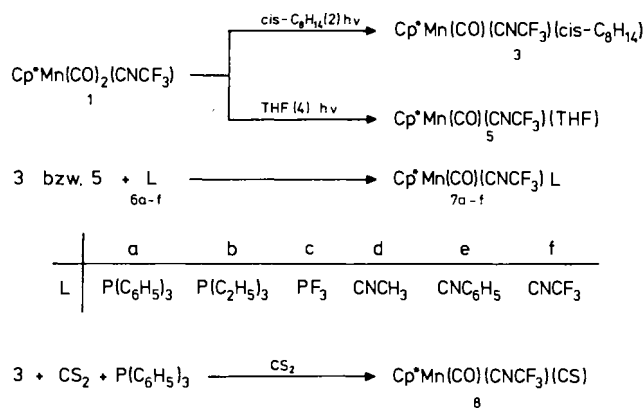
$\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})$ (**3**) bzw. $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\text{THF})$ (**5**) (Schema 1). Die ebenfalls mögliche Substitution des Trifluormethylisocyanid-Liganden konnte in keinem Fall beobachtet werden. Dies zeigt eindeutig, daß der Trifluormethylisocyanid-Ligand stärker gebunden ist als der Carbonyl-Ligand.

Die Komplexe **3** und **5** lassen sich aufgrund der labilen *cis*-Cycloocten- bzw. THF-Liganden zur Synthese weiterer gemischtsubstituierter Trifluormethylisocyanid-Komplexe einsetzen. **5** reagiert mit einer Reihe von Zwei-Elektronen-Donor-Liganden, z.B. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, CNCH_3 und CNC_6H_5 , zu den entsprechenden Halbsandwichkomplexen **7a, b, d–f**. Bei der Darstellung des Komplexes $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\text{PF}_3)$ (**7c**) ließ sich durch die Verwendung von **3** als Ausgangsverbindung ein reineres Produkt und eine bessere Ausbeute erzielen. Die Umsetzung von **3** mit CS_2 in Gegenwart von Triphenylphosphan ergibt erwartungsgemäß den Thiocarbonyl-Komplex $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)(\text{CS})$ (**8**).

Die spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Auffallend hierbei sind die extrem niedrigliegenden NC-Valenzschwingungen des Trifluormethylisocyanid-Liganden bei Anwesenheit eines reinen Donor-Liganden wie z.B. Tetrahydrofuran. Eine Analyse der nach der Methode von Cotton und Kraihanzel² berechneten CO-Valenzkraftkonstanten belegt die bereits früher gefundene Reihenfolge der π -Akzeptorfähigkeit der verschiedenen Liganden und die extreme π -Akzeptorfähigkeit des Trifluormethylisocyanids. Methylisocyanid und Phenylisocyanid erweisen sich wiederum als nur mäßige π -Akzeptor-Liganden und verdeutlichen damit den großen Einfluß der Fluor-Substitution auf die Eigenschaften von Isocyaniden.

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

Schema 1



Die Bestrahlung von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CNCF}_3)$ (**1**) in Gegenwart von *cis*-Cycloocten (**2**) bzw. in Tetrahydrofuran (**4**) führt unter Substitution eines Carbonyl-Liganden zu Cp^* -

Experimenteller Teil

^1H -, ^{19}F -, ^{13}C -NMR-Spektren: FX 90 Q der Fa. Jeol. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 883. — Massenspektren: Varian MAT 711. — Zur Handhabung gasförmiger und leichtflüchtiger Verbindungen wurde eine herkömmliche Glasvakuumapparatur benutzt. — Photolysereaktionen: Philips-Hochdruck-Quecksilber-Dampfampe HPK125, Duran-Glas-Photoreaktor 100 ml mit Tauchlampe. — Dicarboxyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trifluormethylisocyanid)mangan¹⁾ (**1**), Trifluormethylisocyanid³⁾ (**6f**), Methylisocyanid⁴⁾ (**6d**), Phenylisocyanid⁵⁾ (**6e**) und Trifluorophosphan⁶⁾ (**6c**) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. — Die Berechnung der CO-Valenzkraftkonstanten erfolgte nach der Methode von Cotton und Kraihanzel²⁾ ohne Berücksichtigung von Kopplungen der CO-Valenzschwingungen mit der NC-Valenzschwingung.

Carbonyl(η^2 -cis-cycloocten)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-(trifluormethylisocyanid)mangan (**3**): 0.7 g (2 mmol) Dicarboxyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trifluormethylisocyanid)mangan (**1**) und 2.2 g (20 mmol) **2** werden in 100 ml absol., mit Argon gesättigtem *n*-Pentan bis zum Verschwinden der Carbonyl-Banden von **1** in einem Photoreaktor bestrahlt (ca. 0.5 h). Nach Filtration über eine mit Kieselgel/*n*-Pentan beschichtete G3-Fritte wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand 3 h i. Vak. bei 60°C getrocknet; Ausb. 0.59 g (70%) gelbe, luftstabile Kristalle, Schmp. 90–91°C. — MS (80 eV): m/z (%) = 423 (15) [M^+], 300 (20) [$\text{Cp}^*\text{MnC}_8\text{H}_4^+$], 285 (74) [$\text{Cp}^*\text{MnCNC}_3\text{F}_3^+$], 190 (76) [Cp^*Mn^+], 135 (100) [Cp^{*+}], und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{MnNO}$ (423.4) Ber. C 59.57 H 6.90 N 3.31
Gef. C 59.49 H 7.36 N 3.59
Ber. 423.1583 Gef. 423.1584 (MS)

Carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trifluormethylisocyanid)(triphenylphosphan)mangan (**7a**): 0.51 g (1.5 mmol) **1** wird in 250 ml absol., mit Argon gesättigtem Tetrahydrofuran 0.5 h bestrahlt. Zu der roten Lösung gibt man 0.39 g (1.5 mmol) Triphenylphosphan (**6a**) und rührt 24 h bei Raumtemp. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das gelbe Rohprodukt über Kieselgel (Kieselgel Woelm 63–200 μm , 30 \times 2 cm) chromatographiert. Die Elution mit Petrolether (40–60°C)/Dichlormethan (3:1) ergibt die gelbe Produktfraktion. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird aus *n*-Pentan umkristallisiert; Ausb. 0.23 g (26%) gelbe Kristalle, Schmp. 157–158°C. — MS (80 eV): m/z (%) = 575 (7) [M^+], 452 (100) [$\text{Cp}^*\text{MnP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$], 262 (10) [$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$], und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{NOPF}_3\text{Mn}$ (475.5) Ber. C 64.70 H 5.25 N 2.43
Gef. C 64.98 H 6.16 N 2.45
Ber. 575.1397 Gef. 575.1396 (MS)

Carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(triethylphosphan)-(trifluormethylisocyanid)mangan (**7b**): 0.4 g (1.2 mmol) **1** werden in 100 ml absol., mit Argon gesättigtem Tetrahydrofuran 0.5 h photolysiert. Die rote Lösung wird mit 0.8 g (6.8 mmol) Triethylphosphan (**6b**) versetzt und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit 5 g Kieselgel versetzt und im Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt. Säulenchromatographie [Kieselgel Woelm 63 bis 200 μm , 30 \times 2 cm, Petrolether (40–60°C)/Dichlormethan (3:1)] ergibt die gelbe Produktfraktion. Das Eluat wird i. Vak. eingeeengt und **7b** aus *n*-Pentan umkristallisiert; Ausb. 0.3 g (59%) gelbe Kristalle, Schmp. 90–91°C. — MS (80 eV): m/z (%) = 431 (7) [M^+], 308 (100) [$\text{Cp}^*\text{MnP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$], 190 (2) [Cp^*Mn^+], und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{NOPF}_3\text{Mn}$ (431.4) Ber. C 52.90 H 7.01 N 3.25
Gef. C 53.02 H 7.15 N 3.59
Ber. 431.139 Gef. 431.138 (MS)

Carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trifluormethylisocyanid)(trifluorophosphan)mangan (**7c**): 0.5 g (1.1 mmol) **3** wird in einem 100-ml-Edelstahlautoklaven in 50 ml *n*-Pentan gelöst. Hierzu werden in einer Glasvakuumapparatur 3.5 mmol PF_3 (**6c**) kondensiert. Der Autoklav wird 5 d auf 70°C erwärmt. Nach Kühlen auf –78°C wird überschüssiges PF_3 abgepumpt und nach Erwärmen auf Raumtemp. mit Argon belüftet. Die Lösung wird über eine G3-Fritte filtriert, i. Vak. eingeeengt und das Produkt durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel Merck 1mm, *n*-Pentan) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (10^{-2} mbar) bei Raumtemp. verbleiben 390 mg (88%) **7c** als gelbes Öl, das nach den NMR- und Massenspektren Spuren von $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CNC}_3\text{F}_3)_2(\text{PF}_3)$ enthält. — MS (80 eV): m/z (%) = 401 (48) [M^+], 382 (4) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 285 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{PF}_3$], 190 (98) [Cp^*Mn^+], und kleinere Fragmentionen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{NPOMn}$ Ber. 401.0176 Gef. 401.0175 (MS)

Carbonyl(methylisocyanid)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-(trifluormethylisocyanid)mangan (**7d**): 0.65 g (1.9 mmol) **1** wird in 100 ml mit Argon gesättigtem Tetrahydrofuran 0.5 h photolysiert. Zu der roten Lösung gibt man 1.0 g (24 mmol) Methylisocyanid (**6d**) und rührt bei Raumtemp. bis sich die Lösung gelb gefärbt hat. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das gelbe Rohprodukt über Kieselgel (Kieselgel Woelm 63–200 μm , 30 \times 2 cm) chromatographiert. Die Elution mit Petrolether (40–60°C)/Dichlormethan (3:1) ergibt die gelbe Produktfraktion. Das Eluat wird i. Vak. eingeeengt und der Rückstand aus *n*-Pentan umkristallisiert; Ausb. 0.37 g (55%) gelbe Kristalle, Schmp. 62–63°C. — MS (80 eV): m/z (%) = 354 (13) [M^+], 231 (100) [$\text{Cp}^*\text{MnCNC}_3\text{H}_3^+$], 190 (38) [Cp^*Mn^+], 135 (49) [Cp^{*+}], und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{MnN}_2\text{O}$ (354.2) Ber. C 50.86 H 5.12 N 7.9
Gef. C 50.22 H 5.68 N 8.0
Ber. 354.0752 Gef. 354.0751 (MS)

Carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(phenylisocyanid)(trifluormethylisocyanid)mangan (**7e**): 0.67 g (2 mmol) **1** wird in 100 ml mit Argon gesättigtem Tetrahydrofuran 0.5 h bestrahlt. Zu der roten Lösung wird 1.00 g (10 mmol) Phenylisocyanid (**6e**) gegeben und bei Raumtemp. 20 h bis zur Gelbfärbung gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 5 g Kieselgel versetzt und im Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt. Säulenchromatographie [Kieselgel Woelm 63–200 μm , 30 \times 20 cm, Petrolether (40 bis 60°C)/Dichlormethan (3:1)] ergibt **7e** in der ersten gelben Fraktion. Das Eluat wird i. Vak. eingeeengt und der Rückstand aus *n*-Pentan umkristallisiert; Ausb. 0.5 g (62%) gelbe, luftstabile Kristalle, Schmp. 85–86°C. — MS (80 eV): m/z (%) = 416 (12) [M^+], 293 (100) [$\text{Cp}^*\text{MnCNC}_6\text{H}_5^+$], 190 (18) [Cp^*Mn^+], 135 (46) [Cp^{*+}], und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OF}_3\text{Mn}$ (416.3) Ber. C 57.70 H 4.84 N 6.73
Gef. C 57.80 H 5.23 N 6.70
Ber. 416.0908 Gef. 416.0907 (MS)

Carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[bis(trifluormethylisocyanid)mangan (**7f**): 0.58 g (1.7 mmol) **1** wird 0.5 h in 100 ml mit Argon gesättigtem Tetrahydrofuran bestrahlt. Zu der Lösung wird in einer Glasvakuumapparatur 0.67 g (7.0 mmol) Trifluormethylisocyanid (**6f**) kondensiert. Die Reaktionslösung wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Infolge von Polymerisation des Tetrahydrofurans wird die Lösung gallertartig. Nach Versetzen mit 150 ml *n*-Pentan wird 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Filtration über eine mit einer dünnen Schicht Kieselgel beschichteten G3-Fritte wird mit ca. 5 g Kieselgel versetzt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographie [Kieselgel Woelm 63–200 μm , 30 \times 2 cm, Petrolether (40–60°C)] ergibt **7f** in der ersten gelben Fraktion. Nach

Tab. 1. Spektroskopische Daten von 3, 5, 7a–f und 8

	IR [cm ⁻¹]	k(CO) [N·cm ⁻¹]	¹⁹ F-NMR ³¹ P-NMR	¹³ C-NMR
3	1943(vs) (CO) 1768(s) (CN)	15.2	-46.8	9.1 (CH ₂), ¹ J _{C-M} =127 Hz 26.7 (CH ₂), 30.5, 30.9 (CH ₂) 32.9, 33.2 (CH ₂), ¹ J _{C-M} =130 Hz 68.8, ¹ J _{C-M} =153 Hz, 96.7 (C ₅) 117.8 (CF ₃), ¹ J _{C-F} =255 Hz 234.4 (CO), 265.4 (CN)
5	1922(vs) (CO) 1712(m) (CN) 1692(m) (CN)	14.6		
7a	1919(vs) (CO) 1746(s) (CN)	14.9	-46.6 86.9	10.0 (CH ₂), 96.5 (C ₅) 119.1 (CF ₃), ¹ J _{C-F} =258 Hz 128.3 (C ₆), ² J _{C-M} =8.5 Hz, 129.8 (C ₇) 133.7 (C ₄), ² J _{C-M} =10.6 Hz 136.9 (C ₆), ¹ J _{C-M} =39 Hz 235.5 (CO), ² J _{C-M} =27 Hz 266.8 (CN), ² J _{C-M} =26 Hz
7b	1912(vs) (CO) 1735(s) (CN)	14.8	-46.2	7.5 (CH ₂), 10.3 (C ₅), 19.8 (CH ₂) ¹ J _{C-M} =23 Hz, 95.4 (C ₆), 119.0 (CF ₃) ¹ J _{C-F} =258 Hz, 234.7 (CO), ² J _{C-M} =21 Hz 266.8 (CN)
7c	1971(vs) (CO) 1808(s) (CN)	15.7	-46.8 (CF ₃) -3.4 (PF ₆) ¹ J _{F-P} =1299 Hz 178.0	9.9 (CH ₂), 97.9 (C ₅) 116.1 (CF ₃), ¹ J _{C-F} =258 Hz 225.0 (CO), ² J _{C-M} =38 Hz 255.5 (CN), ² J _{C-M} =44 Hz
7d	2129(m) (CN) 1939(vs) (CO) 1762(s) (CN)	15.1	-46.6	10.1 (CH ₂), 29.2 (CH ₂), 96.7 (C ₅) 118.7 (CF ₃), ¹ J _{C-F} =256 Hz 176.9 (CN), 231.6 (CO), 267.1 (CN)
7e	2079(m) (CN) 1940(vs) (CO) 1771(s) (CN)	15.2	-46.7	10.3 (CH ₂), 97.8 (C ₅) 117.9 (CF ₃), ¹ J _{C-F} =258 Hz 125.5 (C ₆ H ₅), 127.7 (C ₆ H ₅) 129.7 (C ₆ H ₅), 130.6 (C ₆ H ₅) 191.3 (CN), 230.1 (CO), 265.8 (CN)
7f	1988(vs) (CO) 1863(s) (CN) 1805(vs) (CN)	16.1	-46.6	10.0 (CH ₂), ¹ J _{C-M} =127 Hz, 100.0 (C ₅) 115.5 (CF ₃), ¹ J _{C-F} =259 Hz 224.4 (CO), 254.8 (CN)
8	1988(vs) (CO) 1831(s) (CN) 1273(s) (CS)	15.9	-46.0	9.7 (CH ₂), 99.6 (C ₅) 115.5 (CF ₃), ¹ J _{C-F} =259 Hz 224.2 (CO), 225.6 (CN), 341.7 (CS)

Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 290 mg (42%) 7f als gelbes Öl, Schmp. -11 bis -10°C. - MS (80 eV): *m/z* (%) =

408 (25) [M⁺], 380 (2) [M⁺ - CO], 285 (78) [Cp*Mn(CNCF₃)⁺], 190 (100) [Cp*Mn⁺].

C₁₅H₁₅F₆MnN₂O Ber. 408.0469 Gef. 408.0470 (MS)

Carbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(thiocarbonyl)(trifluormethylisocyanid)mangan (8): In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler werden unter Argon 600 mg (1.4 mmol) 3 und 400 mg (1.5 mmol) 6a in 40 ml CS₂ gelöst und 72 h zum Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan gelöst und über eine mit Silicagel/*n*-Pentan beschichtete G3-Fritte filtriert. Das Produkt kristallisiert bei -78°C aus; Ausb. 120 mg (24%) gelbe, schwach luft- und lichtempfindliche Kristalle, Schmp. 22–23°C. - MS (80 eV): *m/z* (%) = 357 (23) [M⁺], 329 (5), 285 (5), 234 (100), 190 (18), und weitere kleinere Fragment-Ionen.

C₁₄H₁₅NF₃SO (357.3) Ber. C 47.07 H 4.23 N 3.92
Gef. C 47.98 H 5.15 N 3.87
Ber. 357.020 Gef. 357.021 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1: 105693-58-1 / 3: 119366-80-2 / 5: 119366-87-9 / 7a: 119366-81-3 / 7b: 119366-82-4 / 7c: 119366-83-5 / 7d: 119366-84-6 / 7e: 119366-85-7 / 7f: 119389-96-7 / 8: 119366-86-8

- ¹ D. Lentz, J. Kroll, C. Langner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 303.
- ² F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4432.
- ³ D. Lentz, *J. Fluorine Chem.* **24** (1984) 523.
- ⁴ J. Casanova, jr., R. E. Schuster, N. D. Werner, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4280.
- ⁵ C. Grundmann, *Chem. Ber.* **91** (1958) 1380.
- ⁶ *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., S. 207, Enke Verlag, Stuttgart 1981.

[15/89]