

Notizen / Notes

Dimeres 9-(Difluorosphino)anthracen: Synthese, Eigenschaften und Struktur

Lutz Heuer^a, Dietmar Schomburg^b und Reinhard Schmutzler^{*a}

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^a,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung^b,
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 7. April 1989

Key Words: 9-(Difluorosphino)anthracene, stereospecific photo dimerization / Dichlorobis[9-(difluorosphino)anthracene]platin(II)

Dimeric 9-(Difluorosphino)anthracene: Synthesis, Properties, and Structure

9-(Difluorosphino)anthracen (**1**) is readily accessible by the reaction of 9-lithioanthracene with chlorodifluorophosphine. The compound forms a platinum(II) complex **2** and dimerizes photochemically to give **3** for which, as the first difluorosphino, an X-ray crystal structure determination is performed. Dimer **3** constitutes one of six possible rotational isomers. A rotation of the PF₂ group is impeded by strong F-H interactions at temperatures up to at least 105°C. The geometry of the difluorosphino is comparable to that of trifluorophosphine.

Seit 1957 mit CF₃PF₂ das erste Organodifluorosphan dargestellt werden konnte¹⁾, ist diese Klasse von Phosphanen intensiv studiert worden. Diese hervorragenden Liganden für Übergangsmetalle sind allerdings aufgrund ihrer häufig begrenzten Stabilität vielfach nur in Form ihrer Metallkomplexe untersucht worden²⁾. Da die Instabilität der Organodifluorosphane auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen ist, die sich in der Regel in einer Redox-Disproportionierung³⁾ zu Polyphosphanen und Tetrafluorosphoranen äußert, wurde mehrfach versucht, diese Umwandlung durch sterisch anspruchsvolle organische Gruppen zu unterbinden⁴⁾. Wir berichten hier über das erste Organodifluor-

phosphan, das nicht nur ungewöhnlich stabil, sondern auch kristallin ist, so daß eine Röntgenstrukturuntersuchung an einem unkomplexierten RPF₂-System unternommen werden konnte.

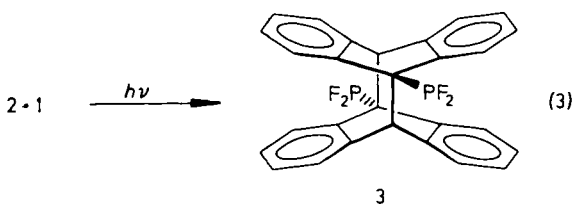
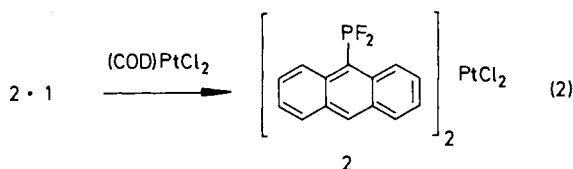
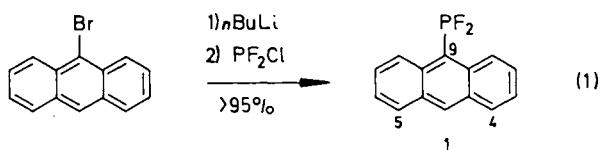
9-Lithioanthracen, nahezu quantitativ zugänglich aus 9-Bromanthracen und *n*-Butyllithium⁵⁾, reagiert mit Chlordifluorophosphan zu 9-(Difluorosphino)anthracen (**1**). Dieses zeigt weder in Lösung noch in Substanz Anzeichen einer Redox-Disproportionierung und wird durch Sublimation bei 140–160°C/10⁻³ Torr in einer Ausbeute bis 96% erhalten. Durch Umsetzung von **1** mit Dichloro(η⁴-1,5-cyclooctadien)platin(II) [(COD)PtCl₂] entsteht erwartungsgemäß^{2b)} *cis*-Dichlorobis[9-(difluorosphino)anthracen]platin(II) (**2**).

Das Massenspektrum von **2** zeigte überwiegend Peaks für Anthracen, was auf thermische Zersetzung der Verbindung im Massenspektrometer hindeutet. Diese thermische Zersetzung ergab im präparativen Maßstab 93% Anthracen [1 C₂₈H₁₈Cl₂F₄P₂Pt → 1 C₁₄H₁₀].

Die photochemische Anregung von **1** führt in nahezu quantitativer Ausbeute zum Dimer **3**. Photodimerisation einseitig substituierter Anthracene liefert, je nach Substituent, Kopf-Schwanz- oder Kopf-Kopf-Dimere, wobei letztere nur bei elektronischen Wechselwirkungen der Substituenten beobachtet werden⁶⁾. Hier wurde ausschließlich das Kopf-Schwanz-Isomere gefunden; die sonst für Organyldifluorosphane typische intermolekulare Wechselwirkung der PF₂-Gruppen ließ sich bei **1** nicht beobachten.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **3** zeigen, daß durch die photochemische Anregung des Anthracengerüsts die erwartete [4 + 4]-Cycloaddition eingetreten ist. Besonders deutlich wird dies durch die stärkere Abschirmung des Protons 2-H, die sich im ¹H-NMR-Spektrum durch eine Hochfeldverschiebung von δ = 8.51 (10-H) in **1** auf δ = 4.90 (2-H) in **3** bemerkbar macht (10-H in **1** ist 2-H in **3**); sie ist für die Dimerisierung charakteristisch.

Die stark temperaturabhängigen ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren von **3** wurden bei -40°C in CDCl₃ aufgenommen. So ist das Dublett im ¹⁹F-NMR-Spektrum zwischen -10 und +70°C extrem breit, ebenso das ³¹P-NMR-Spektrum bei 27°C. Erst bei Abkühlung auf -40°C wird ein scharfes Signal für die beiden PF₂-Gruppen beobachtet, die aufgrund der räumlichen Distanz keine Kopplung untereinander zeigen. Das ¹⁹F-NMR-Signal von **3** in [D₈]Toluol wird beim Erhitzen auf über 70°C wieder schärfer, ist aber bei 105°C mit einer Halbwertsbreite von ca. 24 Hz noch immer breit. Diese Daten sind ein sicheres Anzeichen für eine fehlende Rotation der PF₂-Gruppen, die bei -40°C nahezu still stehen und bei +105°C noch immer nicht rotieren. Somit kann nur eines der sechs denkbaren Rotationsisomere vorliegen (**3** von 9 möglichen sind identisch). Die Orientierung dieses Rotationsisomeren ist der Röntgenstrukturuntersuchung zu entnehmen, aus der auch erkennbar



wird, daß starke Wechselwirkungen zwischen den Protonen an den Kohlenstoffatomen C(112) und C(125) sowie C(2) der zweiten Anthraceneinheit mit den Fluoratomen der PF₂-Gruppe dieses Isomer fixieren.

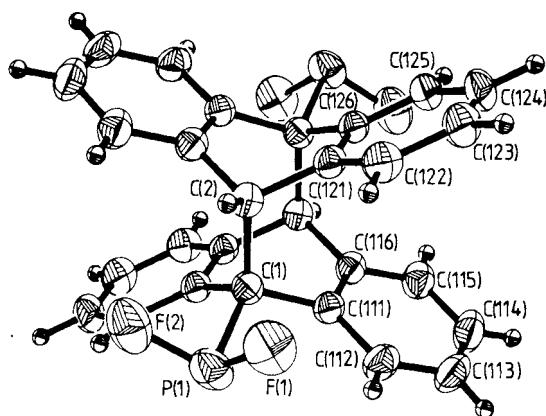


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall

Die Titelverbindung 3 kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit $Z = 4$. Das Molekül besitzt ein kristallographisch bedingtes Symmetriezentrum und hat annähernd D_{2h} -Symmetrie. Die P–F-Bindungslängen sind mit 157.2(2) bzw. 158.1(2) pm den in PF₃⁷⁾ [157.0(1) pm] und HPF₂⁸⁾ [158.2(2) pm] gefundenen Werten sehr ähnlich, sind aber etwas länger als in koordinierten RPF₂-Derivaten wie z. B. [PhPF₂]₃FeCl·[FeCl₄], in dem P–F-Abstände von ca. 155–156 pm gefunden wurden⁹⁾. Auch die Bindungswinkel am Phosphor sind mit 96.3° (F–P–F) bis 98.9° (C–P–F) dem Wert in PF₃ (97.8°) gut vergleichbar. Dies deutet darauf hin, daß durch den raumerfüllenden Anthracenrest keine Verzerrung der Bindungsgeometrie am Phosphor verursacht wird. Die nichtbindenden Abstände zwischen den Fluoratomen und den benachbarten Wasserstoffatomen an C(2) und C(112) bzw. C(125) liegen mit 240 bis 247 pm zwar deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien von 267 pm¹⁰⁾ und zeigen damit, daß die Drehbarkeit um die C–P-Bindung aus sterischen Gründen stark eingeschränkt sein muß, bewirken hier aber offensichtlich noch keine merkbare Verzerrung der pyramidalen RPF₂-Geometrie. Die in ihrem Absolutwert nahezu übereinstimmenden C(2)–C(1)–P(1)–F-Torsionswinkel [–48.8(2) bzw. 48.9(2)°] deuten darauf hin, daß das Molekül in der vorliegenden Konformation an der P–C-Bindung praktisch „eingearbeitet“ ist.

Trotz der starken Neigung der Phenyl-Ebenen gegeneinander (Interplanarwinkel 112°) werden immer noch starke Wechselwirkungen zwischen den nach innen stehenden Kohlenstoffatomen C(111) oder C(116) mit C(121) und C(126) beobachtet (C–C-Abstände von ca. 274 pm im Vergleich zur Summe der van-der-Waals-Radien von 340 pm¹⁰⁾).

Eine Rotation der PF₂-Gruppe ist also unter den Reaktionsbedingungen ausgeschlossen, und somit muß die Geometrie des Monomeren 1 im Excimerenkomplex die gleiche wie im Endprodukt 3 sein. Diese Geometrie, bei der sich beide Fluoratome auf einer Seite der aromatischen Ebene befinden, ist von Parr aufgrund von ab-initio(STO-3G)-Berechnungen an PhPF₂ als die im Grundzustand stabilste bestimmt worden¹¹⁾. Im Gegensatz dazu wurde durch Elektronenbeugung in der Gasphase von PhPF₂ gefunden¹²⁾, daß der aromatische Ring durch F–H-Wechselwirkungen zwischen den beiden Fluoratomen fixiert wurde. Die Autoren räumten jedoch ein, daß die entsprechende Geometrie, wie sie von Parr berechnet worden war, nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden könnte.

Die Reaktionsträgheit von 3 übersteigt die von 1 bei weitem. So kann 3 in kristallinem Zustand kurzfristig unverändert ohne Schutzgas gehandhabt werden. Auch ist bemerkenswert, daß 3 in Toluol mindestens 15 min bis ca. 120°C (geschlossenes System) erhitzt werden kann, ohne daß sich im ¹H-NMR-Spektrum Anzeichen für die thermische Retroreaktion zu 1 finden. Erst nach längerem Erwärmen (6 Tage; 75°C) konnte 1 beobachtet werden (¹⁹F-NMR). 3 bildet bei der Reaktion mit (COD)PtCl₂ einen polymeren Platin(II)-Komplex^{2b)}.

Die 9-Anthracenyl-Gruppe ist als Schutzgruppe so wirkungsvoll wie die Mesityl-Gruppe. Die Anthracenderivate sind aber leichter zugänglich und bieten durch den reaktiven mittleren Ring mehr Reaktionsmöglichkeiten. Daher werden die Synthesen weiterer phosphororganischer Anthracenderivate in Betracht gezogen.

Diese Arbeit wurde durch die Firmen BASF AG, Bayer AG, Chemetall GmbH, Degussa AG, Hoechst AG sowie den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. L. H. dankt dem Land Niedersachsen für ein Graduierten-Stipendium. Herrn Prof. Dr. L. Ernst (NMR-Spektren) und Herrn Dr. H.-M. Schiebel (Massenspektrometrie) wird für ihre Hilfe gedankt.

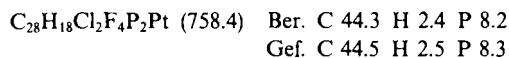
Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in sauerstofffreiem Stickstoff unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser durchgeführt. (COD)PtCl₂¹³⁾ und PF₂Cl¹⁴⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. – NMR-Spektren: Geräte Bruker AC-200 und AM-400. Die δ -Werte sind relativ zu folgenden Referenzverbindungen mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn Tieffeldverschiebung beobachtet wurde: ¹H (TMS), ¹³C (CDCl₃; δ C = 77.05); ¹⁹F (CFCl₃; ext.), ³¹P (H₃PO₄; ext.). – Massenspektren: Finnigan MAT 8430 Spektrometer, EI-Bedingungen.

9-(Difluorphosphino)anthracen (1): Die Darstellung erfolgte, wie in Lit.^{2b)} beschrieben, in einem dickwandigen Glasrohr mit Teflon®-Hahn. Zu *n*-BuLi (5.0 g; 78.1 mmol) in Hexan (ca. 50 ml)/Et₂O (ca. 100 ml) wurde unter magnetischem Rühren bei –30°C innerhalb 40 min eine Lösung von 20.0 g (95proz.; 73.9 mmol) 9-Bromanthracen in ca. 200 ml Ether getropft. Nach 15 min. Rühren der tiefgelben Suspension bei etwa 0°C wurde auf –196°C abgekühlt. Dann wurden bei 10^{–2} Torr 8.5 g (81.4 mmol) PF₂Cl in das Reaktionsgefäß kondensiert. Das Gemisch wurde innerhalb von 20 min auf Raumtemp. erwärmt, und die flüchtigen Bestandteile wurden bei 10^{–2} Torr entfernt. Nach Versetzen mit ca. 40 ml CH₂Cl₂ wurde das ausgeschiedene LiCl durch Zentrifugation abgetrennt (Rückstand 2 × mit ca. 20 ml CH₂Cl₂ gewaschen). 1 wurde nach Einengen der CH₂Cl₂-Lösung bei 5 × 10^{–2} bis 10^{–3} Torr/140–160°C sublimiert. Ausb. 17.5 g (96%), Schmp. 66–68°C, strahlend gelbes Pulver. – MS (70 eV): m/z (%) = 246 (Basis-Peak) [M⁺], 177 (24) [M – PF₂]⁺. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.91 (m, 1,8-H*), 8.51 (s, 10-H); 7.94 [d (br), J = 8.9 Hz, 4,5-H*]; 7.54 (ddd, J = 1.4/6.6/7.4 Hz, 3,6-H**); 7.43 [dd, (br), J = 6/8 Hz, 2,7-H**]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 124.3 [dt, ³J(CP) = 28.6 Hz, ⁴J(CF) = 4.4 Hz, C-1,8]; 134.4 (d, J = 1.5 Hz), 129.3, 127.6 [d (br), J = 3 Hz], 125.3 [d, J (CP) = 1.5 Hz] [C-2,7 + C-3,6 + C-4,5 + C-10]; 130.7 [³J(CP) = 3.6 Hz, C-4a,10a*]; 134.6 Hz [dt, ²J(CP) = 18.2, ³J(CF) = 4.8 Hz, C-8a,9a*]; 129.8 [dt, ¹J(CP) = 52.9, ²J(CF) = 8.8 Hz, C-9]; Zuordnung gesichert durch DEPT-Experimente. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188.3 MHz): δ = –94.7 [d, ¹J(FP) = 1156.4 Hz]. – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 220.4 [t, ¹J(PF) 1157.5 Hz].

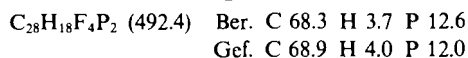
C₁₄H₉F₂P (246.2) Ber. C 68.3 H 3.7 P 12.6
Gef. C 68.6 H 4.2 P 12.5

cis-Dichlorobis[9-(difluorosphino)anthracen]platin(II) (2): Eine Lösung von 1.0 g (2.67 mmol) (COD)PtCl₂ und 1.6 g (6.50 mmol) **1** in 50 ml CH₂Cl₂ wurde 20 h stehen gelassen. Anschließend wurde der ausgefallene tiefgelbe Komplex abfiltriert. Ausb. 1.72 g (85%), Schmp. 204–207°C (Zers.). Die Verbindung ist schwerlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 8.78 [d (br), *J* = 9 Hz, 1,8-H*]; 8.72 (s, 10-H) 8.07 [d (br), *J* = 8 Hz, 4,5-H*]; 7.68 (ddd, *J* = 2/7/8 Hz, 3,6-H**); 7.59 (dd, *J* = 7/8 Hz, 2,7-H**). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188.3 MHz): δ = -56.4 [¹+³]*J*(FP) = 1135.9, ²*J*(FPt) = 491.9 Hz].



Eine Probe von 1.0 g (1.32 mmol) **2** wurde bei 10⁻² bis 10⁻³ Torr 2 h auf 190–210°C, dann 1 h auf 240–260°C und schließlich 0.5 h auf 350–400°C erhitzt. Dabei bildeten sich ein schwarzer Rückstand und 320 mg hellgelbes Sublimat. Letzteres wurde in ca. 10 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung auf 5 g Aluminiumoxid (basisch, Woelm) und 5 g Kieselgel (neutral, Merck) aufgebracht. Es wurde mit ca. 100 ml Dichlormethan gewaschen. Nach Einengen der organischen Phase verblieben 230 mg (93%) Anthracen (MS, ¹H-NMR; Reinheit ca. 95%).

9-(Difluorosphino)anthracen-Dimer **3**: Eine tiefgelbe Suspension von 3.9 g (15.8 mmol) **1** in ca. 70 ml Pentan in einem durch ein Wasserbad gekühlten Schlenk-Rohr (Duran) wurde mit einer Original-Hanau-Quecksilberhochdruck-Tauchlampe ca. 40 h bestrahlt (der Reaktionsfortschritt wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie kontrolliert, schließlich 100% Umsetzung, und von Zeit zu Zeit 3 von der Wand des Schlenk-Rohres abgekratzt). Nach Entfernen des Pentans i. Vak. wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 3.4 g (87%), Schmp. 217–220°C, farblose Kristalle. — MS (70 eV): *m/z* (%) wie bei **1**, nur 492 (<0.1) [M⁺]. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 7.22 [d (br), *J* = 7.1 Hz, 112,125-H*]; 7.08 [d (br), *J* = 7.3 Hz, 115,122-H*]; 6.91 (dt, *J* = 1.3 und 7.4 Hz, 113,124-H**); 6.86 (dt, *J* = 1.6 und 7.5 Hz, 114,123-H**); 4.90 (quintettartig aufgespalten und breit; Linienabstand 3.1 Hz, 2-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 125.1 [d (br), ³*J*(CP) = 21 Hz, C-112,125]; 129.2, 126.7, 125.8 (C-115,122,113,124,114,123); 140.9 [d, ³*J*(CP) = 3 Hz, C-111,126*]; 143.4 [d, ²*J*(CP) = 5 Hz, C-116,121*]; 58.9 [dt, ¹*J*(CP) = 42, ²*J*(CF) = 9 Hz, C-1**]; 51.9 [d (br), ²*J*(CP) = 4 Hz, C-2**]. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃, -40°C, 188.3 MHz): δ = -104.9 [¹*J*(FP) = 1179.6 Hz]. — ³¹P-NMR (CDCl₃, -40°C, 81.0 MHz): δ = 227.8 [¹*J*(PF) = 1179.7 Hz].



Röntgenstrukturanalyse von **3**: Die Verbindung kristallisierte aus Toluol in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit den aus 15 Reflexen diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten *a* = 829.1(2), *b* = 1472.5(4), *c* = 1756.79(4) pm, *Z* = 4, *Q*_{ber.} = 1.525 g/cm³. Die Beugungsintensitäten wurden bei Raumtemperatur auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer (Typ P2₁) unter Verwendung von monochromatischer Cu-K_α-Strahlung (λ = 154.18 pm) im Θ-2Θ-Betrieb (3° ≤ 2Θ ≤ 135°) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit variierte in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 2.93 und 29.30°/min. — Bei der Datenreduktion wurden die Lorentz- und Polarisations-, aber keine Absorptions-Korrektur (μ = 2.157 mm⁻¹) durchgeführt. Für die Verfeinerung wurden 1597 der gemessenen 1917 Reflexe mit *F* ≥ 4.0σ(*F*) verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt und, ebenso wie die isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome, frei verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei *R* = 0.043 (*R*_w = 0.046). Im letzten Verfeinerungs-

zyklus war das Verhältnis von Parameteränderung zu geschätzter Standardabweichung für alle Parameter kleiner als 1.0%. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab für die größten Elektronendichtemaxima Werte von 0.41 · 10⁶ e/pm. Neben eigenen Programmen wurde das Programm SHELX-76 verwendet¹⁵. Es wurden komplexe Atomformfaktoren benutzt¹⁶.

Die Atomkoordinaten sind in Tab. 1, die Bindungsparameter in Tab. 2 mit den in Abb. 1 verwendeten Numerierungsschema wiedergegeben.

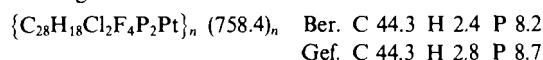
Tab. 1. Lageparameter der Atome von **3**

	X/A	Y/B	Z/C	UEQ
P(1)	0.2111(1)	0.1982(1)	0.0412(0)	0.052(0)
F(1)	0.2876(2)	0.1588(1)	0.1167(1)	0.065(0)
F(2)	0.3578(2)	0.1752(1)	-0.0121(1)	0.067(0)
C(1)	0.0788(3)	0.1003(1)	0.0175(1)	0.032(0)
C(2)	0.1839(3)	0.0081(2)	0.0226(1)	0.032(0)
C(111)	-0.0639(3)	0.0970(1)	0.0729(1)	0.034(0)
C(112)	-0.0712(3)	0.1431(2)	0.1420(1)	0.043(1)
C(113)	0.7969(4)	0.1333(2)	0.1892(2)	0.051(1)
C(114)	0.6713(4)	0.0789(2)	0.1690(2)	0.053(1)
C(115)	0.6760(3)	0.0325(2)	0.1005(2)	0.044(1)
C(116)	0.8069(3)	0.0412(2)	0.0526(1)	0.034(0)
C(121)	0.1213(3)	-0.0568(2)	0.0820(1)	0.032(0)
C(122)	0.1891(3)	-0.0618(2)	0.1536(1)	0.042(1)
C(123)	0.1283(4)	-0.1223(2)	0.2071(2)	0.049(1)
C(124)	0.0021(4)	-0.1776(2)	0.1882(2)	0.048(1)
C(125)	-0.0666(3)	-0.1735(2)	0.1163(1)	0.041(1)
C(126)	-0.0089(3)	-0.1126(1)	0.0627(1)	0.032(0)

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **3**

F(1) -P(1)	158.1(2)	F(2) -P(1)	157.2(2)
C(1) -P(1)	185.9(2)	C(2) -C(1)	161.6(3)
C(111)-C(1)	153.4(3)	C(121)-C(2)	150.8(3)
C(112)-C(111)	139.2(3)	C(116)-C(111)	139.6(3)
C(113)-C(112)	137.9(4)	C(114)-C(113)	136.1(4)
C(115)-C(114)	138.5(4)	C(116)-C(115)	137.9(3)
C(122)-C(121)	138.0(3)	C(126)-C(121)	139.8(3)
C(123)-C(122)	139.0(4)	C(124)-C(123)	136.7(4)
C(125)-C(124)	138.8(4)	C(126)-C(125)	138.6(3)
H(2) -C(2)	96(2)	H(112)-C(112)	88(3)
H(113)-C(113)	85(3)	H(114)-C(114)	95(3)
H(115)-C(115)	95(3)	H(122)-C(122)	95(3)
H(123)-C(123)	98(3)	H(124)-C(124)	100(3)
H(125)-C(125)	92(3)		
F(2) -P(1) -F(1)	96.3(1)	C(1) -P(1) -F(1)	98.1(1)
C(1) -P(1) -F(2)	98.9(1)	C(2) -C(1) -P(1)	108.7(1)
C(111)-C(1) -P(1)	109.7(1)	C(111)-C(1) -C(2)	110.7(2)
C(121)-C(2) -P(1)	112.7(2)	C(112)-C(111)-C(1)	124.9(2)
C(116)-C(111)-C(1)	116.7(2)	C(116)-C(111)-C(12)	118.4(2)
C(113)-C(112)-C(111)	120.5(3)	C(114)-C(113)-C(112)	120.8(3)
C(115)-C(114)-C(113)	119.7(3)	C(116)-C(115)-C(114)	120.4(3)
C(115)-C(116)-C(111)	120.2(2)	C(122)-C(121)-C(2)	121.7(2)
C(126)-C(121)-C(2)	118.0(2)	C(126)-C(121)-C(122)	120.3(2)
C(123)-C(122)-C(121)	120.2(2)	C(124)-C(123)-C(122)	119.7(2)
C(125)-C(124)-C(123)	120.7(2)	C(126)-C(125)-C(124)	120.3(2)
C(125)-C(126)-C(121)	118.8(2)		

poly-Dichlorobis[9-(difluorosphino)anthracen-Dimer]platin(II): Eine Mischung aus 350 mg (0.71 mmol) **3** und 266 mg (0.71 mmol) (COD)PtCl₂ in 70 ml CH₂Cl₂ wurde einige min unter Rückfluß erhitzt und dann ca. 12 h stehen gelassen. Nach Filtrieren, Waschen mit ca. 20 ml CH₂Cl₂ und anschließendem Trocknen wurden 480 mg (89%) schwerlösliches Polymer erhalten; Schmp. 151 bis 152°C (Zers.). Die Substanz ist schwerlöslich in allen organischen Lösungsmitteln.



CAS-Registry-Nummern

1: 121314-15-6 / **2**: 121289-96-1 / **3**: 121289-97-2 / (3 · PtCl₂)_n: 121289-98-3 / (COD)PtCl₂: 12080-32-9 / PF₂Cl: 14335-40-1 / Anthracen: 120-12-7 / 9-Bromanthracen: 1564-64-3

- ¹⁾ American Potash & Chemical Corp. (A. B. Burg, G. Brendel, Inv.), US Pat. 2959620 (08.11.1960) [*Chem. Abstr.* **55** (1961) 6375d].
- ²⁾ ^{2a)} F. Seel, K. Ballreich, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **94** (1961) 1173. — ^{2b)} L. Heuer, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **39** (1988) 197.
- ³⁾ R. Schmutzler, O. Stelzer, J. F. Liebman, *J. Fluorine Chem.* **25** (1984) 289.
- ⁴⁾ Als Beispiel sei *tert*-Butyldifluorphosphan genannt: O. Stelzer, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2867; *Inorg. Synth.* **18** (1978) 173.
- ⁵⁾ B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR* **1948**, 420 [*Chem. Abstr.* **43** (1949) 208j]; H. D. Becker, L. Hansen, K. Andersson, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2956.
- ⁶⁾ H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 2632; J. Bendig, D. Kreysig, *J. Prakt. Chem.* **323** (1981) 471.
- ⁷⁾ Y. Morino, K. Kuchitsu, T. Moritani, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 867.
- ⁸⁾ R. E. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 1705.
- ⁹⁾ W. S. Sheldrick, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3421.
- ¹⁰⁾ A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- ¹¹⁾ W. J. E. Parr, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **74** (1978) 933.
- ¹²⁾ A. W. Burt, D. W. H. Rankin, O. Stelzer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1752.
- ¹³⁾ H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **59** (1973) 411.
- ¹⁴⁾ W. Albers, W. Krüger, W. Storzer, R. Schmutzler, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **15** (1985) 187.
- ¹⁵⁾ G. M. Sheldrick, unveröffentlicht.
- ¹⁶⁾ D. T. Cromer, J. T. Waber in *International Tables for Crystallography*, Bd. IV, S. 99ff. und S. 149, Kynoch Press, Birmingham 1974.

[107/89]