

Darstellung und Kristallstrukturen einiger intramolekularer Donator-Akzeptor-Komplexe mit der Phosphorylgruppe als Donator

Michael Well, Axel Fischer, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Eingegangen am 30. September 1992

Key Words: Si—O Bond cleavage / Donor-acceptor interaction / P=O group

Preparation and Structures of Some Intramolecular Donor-Acceptor Complexes with the Phosphoryl Group as Donor

The reaction of [2,2-diphenyl-1-(trimethylsilyloxy)ethenyl]-dimethylphosphane oxide (**1**) with PF₅ yields **2**, involving hexacoordinated phosphorus, by cleavage of the Si—O bond and elimination of (CH₃)₃SiF. The same compound was formed in the reaction of **1** with RPF₄ (R = dimethylamino, morpholino) by cleavage of the P—N bond and elimination of the corresponding silylated amine, R₂NSiMe₃. The reaction of **1** with

F₃B · OEt₂ led to the intramolecular donor-acceptor-complex **3** with a tetracoordinated boron atom. The complex **4** with penta- (or hexa)coordinated tin was prepared by reaction of **1** with tin(IV) chloride with elimination of (CH₃)₃SiCl. X-ray structure analyses of **2** and **3** confirm the donor-acceptor interaction between the oxygen atom of the P=O group and the PF₄ or BF₂ group.

In der Phosphoryl-Gruppierung kann das Sauerstoffatom seine freien Elektronenpaare gegenüber Lewis-Säuren betätigen^[1]. In diesem Zusammenhang interessierte uns die Darstellung von intramolekularen Donator-Akzeptor-Komplexen zwischen dem Sauerstoff der Phosphoryl-Gruppierung und einem Lewis-aciden Zentrum.

Repräsentative Lewis-Säuren sind Verbindungen wie PF₅, BF₃ und SnCl₄. Für Phosphorpentafluorid sind zahlreiche Donator-Akzeptor-Komplexe beschrieben worden^[2,3].

Ebenso wie PF₅ leicht Fluorid-Ionen anlagert, reagiert BF₃ mit F⁻ zum hochsymmetrischen [BF₄]⁻-Anion. Daneben existieren zahlreiche ionische und neutrale Verbindungen, in denen das Boratom tetrakoordiniert ist^[4]. Besonders für Bortrifluorid sind Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen ausgiebig untersucht worden^[5–7]. Die Komplexe sind gegenüber denen anderer Bortrihalogenide bemerkenswert stabil, obwohl deren Lewis-Acidität vom Fluorid zum Iodid steigt^[8].

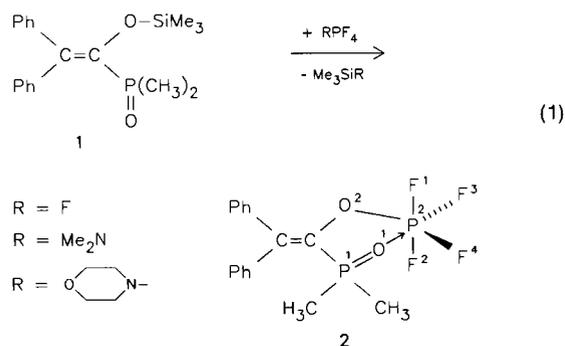
[2,2-Di-phenyl-1-(trimethylsilyloxy)ethenyl]dimethylphosphanoxid^[9] (**1**) enthält mit der Trimethylsilyl-Gruppe eine gute Abgangsgruppe sowie die Donator-Gruppierung P=O. Bedingt durch die 1,4-Stellung der Sauerstoffatome sollte die Bildung von intramolekularen Donator-Akzeptor-Komplexen mit einem fünfgliedrigen Ringsystem bevorzugt sein.

Im folgenden wird die Darstellung von Donator-Akzeptor-Komplexen durch Si—O-Bindungsspaltung in **1** mittels Fluorophosphoranen, Bortrifluorid-Ether und Zinntetrachlorid beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von **1** mit PF₅ lieferte in guter Ausbeute Verbindung **2**. Die Si—O-Bindung wurde unter Eliminierung von Me₃SiF und Bildung einer Verbindung mit hexakoordiniertem Phosphoratom gespalten [Gl. (1)].

Die Reaktion von **1** mit verschiedenen substituierten Aminotetrafluorphosphoranen sollte zeigen, ob durch Spaltung der Si—O-Bindung und Eliminierung von Me₃SiF Verbindungen mit hexakoordiniertem Phosphoratom, analog zu **2**, darstellbar sind. ¹H-NMR-spektroskopisch wurde die Bildung der jeweiligen trimethylsilylierten Stickstoffverbindung R₂NSiMe₃ beobachtet [Gl. (1)].



Tab. 1. ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten von Verbindung **2** (in CD₃CN; Kopplungskonstanten in Hz)

$\delta P^1 = 68.04$; ${}^2J(PP) = 10.6$, ${}^3J(PF^4) = 14.5$
$\delta P^2 = -129.89$; ${}^1J(PF^4) = 740.7$, ${}^1J(PF^{1,2}) = 775.3$
$\delta F^{1,2} = -52.3$; ${}^2J(F^1F^4) = 53.4$, ${}^2J(F^2F^4) = 52.23$, ${}^3J(P^1F^{1,2}) = 0.7$
$\delta F^3 = -74.05$; ${}^2J(F^1F^3) = 48.88$, ${}^2J(F^2F^3) = 48.30$, ${}^3J(P^1F^3) = 0.91$
$\delta F^4 = -64.61$; ${}^2J(F^3F^4) = 66.21$, ${}^3J(P^1F^4) = 14.63$

Die ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren des jeweils erhaltenen Produktes waren jedoch mit denen von Verbindung **2** identisch. Diese ungewöhnliche Spaltung einer P—N-Bindung in einem Aminotetrafluorphosphoran durch eine trimethylsilylierte Verbindung wurde erst einmal beobachtet^[10]. Da die Lewis-Acidität von ROPF₄ vermutlich größer

ist als die von ROPF_3NR_2 , ist die Bildungstendenz von **2** offenbar so groß, daß die P–N- gegenüber der P–F-Bindungsspaltung bevorzugt ist. ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten sind in Tab. 1 angegeben.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** zeigt für die Resonanz des $\lambda^4\text{P}$ ein Dublett von Dubletts, der $\delta(\text{P})$ -Wert ist gegenüber dem des Edukts^[9] **1** tieffeldverschoben (Tab. 2). Der $^2J(\text{PP})$ -Wert liegt im typischen Bereich^[11]. Zusätzlich tritt eine Kopplung zu F^4 auf. Die Resonanz des $\lambda^6\text{P}$ wird in ein Dublett von Triplets von Triplets aufgespalten, der $\delta(\text{P})$ -Wert ist gegenüber dem von PF_5 ^[12] stark hochfeldverschoben, was deutlich den Wechsel der Koordinationszahl des Phosphoratoms anzeigt. Da F^3 und F^4 nahezu äquivalent sind, wird die Resonanz des $\lambda^6\text{P}$ in ein Triplett aufgespalten.

Tab. 2. ^{31}P -NMR-Werte von $\lambda^4\text{P}$ in den Verbindungen **1–4**

	1	2	3	4
$\delta(\text{P})$	35.95	68.04	77.16	51.69

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt den ABCD-Teil eines ABCDMX-Spinsystems. Da der Fünfring in **2** nicht planar ist (siehe Röntgenstrukturanalyse), sind die vier Fluoratome nicht äquivalent. Die Resonanzen von F^3 und F^4 werden durch Kopplung mit F^1 und F^2 jeweils in Dubletts aufgespalten. Die Resonanz von F^3 wird durch Kopplung mit $\lambda^4\text{P}$ zusätzlich in ein Dublett aufgespalten. F^1 und F^2 sind chemisch nicht äquivalent, aber zufällig isochron und zeigen deswegen eine Resonanz im ^{19}F -NMR-Spektrum, deren Dublett-Aufspaltung durch Kopplung mit $\lambda^4\text{P}$ hervorgerufen wird (Tab. 1).

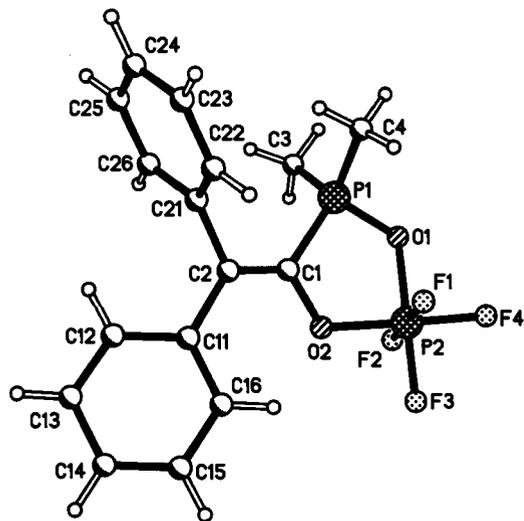
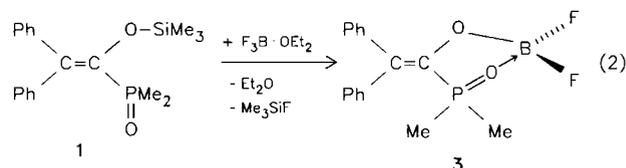


Abb. 1. Das Molekül von Verbindung **2** im Kristall. Die Radien sind willkürlich. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)–O(1) 155.5(2), P(1)–C(1) 179.1(3), P(1)–C(3) 175.8(3), P(1)–C(4) 176.1(4), P(2)–O(1) 173.2(2), P(2)–O(2) 168.5(2), P(2)–F(1) 160.1(2), P(2)–F(2) 158.2(2), P(2)–F(3) 157.7(2), P(2)–F(4) 159.3(2), O(2)–C(1) 137.3, C(1)–C(2) 133.4(4); O(1)–P(1)–C(1) 97.6(1), O(1)–P(1)–C(3) 108.9(1), C(1)–P(1)–C(3) 113.0(2), O(1)–P(1)–C(4) 109.5(2), C(1)–P(1)–C(4) 116.6(2), C(3)–P(1)–C(4) 110.2(2), P(1)–O(1)–P(2) 106.4(2), P(1)–C(1)–C(2) 128.7(2), O(2)–C(1)–C(2) 124.8(3). Alle Winkel an P(2) liegen im Bereich 88.5–91.4 bzw. 178.5–179.2°

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **2** (Abb. 1) bestätigt, daß das Phosphoratom P(2) durch Koordination des Sauerstoffatoms O(1) eine oktaedrische Koordinationsgeometrie erreicht. Der dadurch gebildete Fünfring weist eine „Briefumschlag“-Konformation auf, wobei O(2) um 44 pm aus der Ebene der restlichen vier Atome herausragt. Die P(1)–O(1)-Bindungslänge, 155.5(2) pm, spricht dafür, daß auch nach der Koordination an P(2) etwas an Mehrfachbindungscharakter erhalten bleibt; konsistent hiermit ist die Beobachtung, daß P(2)–O(1) wesentlich länger als P(2)–O(2) ist [173.2(2), 168.5(2) pm]. Der transannuläre P···P-Kontakt beträgt 282 pm. Die Bindungslängen C(1)–C(2) 133.4(4) und C(1)–O(2) 137.3(3) pm können für eine C=C-Doppelbindung bzw. für eine $\text{C}(\text{sp}^2)$ -O-Bindung als normal angesehen werden. Die Phenylringe C(11–16) und C(21–26) bilden Diederwinkel von 28 bzw. 88° mit der Doppelbindungsebene aus.

Die Umsetzung von **1** mit Organofluorophosphoranen wie z. B. PhPF_4 , MePF_4 oder Ph_2PF_3 führte nicht zur Bildung einheitlicher Produkte. In jedem Fall wurde die Spaltung der Si–O-Bindung und die Bildung von Me_3SiF nachgewiesen; eine Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen $\lambda^5\text{P}$ und O wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch jedoch nicht beobachtet.

Die Umsetzung von **1** mit Bortrifluorid–Ether bei milden Reaktionsbedingungen lieferte in guter Ausbeute die Borverbindung **3** mit $\lambda^4\text{B}$ [Gl. (2)].



Die Bildung von Me_3SiF wurde ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. **3** ist ein Feststoff, der ^1H -, ^{11}B -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert wurde.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein verbreitertes Signal bei $\delta = 77.1$, hervorgerufen durch unaufgelöste Kopplungen mit ^{11}B und ^{19}F . Dieses Resonanzsignal ist gegenüber dem von **1** [$\delta(\text{P})$ 35.9]^[9] stark tieffeldverschoben. Die Fluorresonanz liegt bei $\delta = -145.7$ und damit im für BF-Verbindungen mit $\lambda^4\text{B}$ typischen Bereich^[13].

Der Nachweis der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung in **3** kann durch die ^{11}B -NMR-Spektroskopie erfolgen, da die Lage der Resonanzsignale die Koordinationszahl des Boratoms widerspiegelt^[14,15]. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **3** zeigt ein breites Signal bei $\delta = 4.5$ und liegt damit nahe dem des externen Standards $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$. Dieses Ergebnis steht mit der vorgeschlagenen Struktur von **3** im Einklang.

Die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **3** bestätigt die Ausbildung eines fünfgliedrigen Ringsystems durch intramolekulare Donator-Akzeptor-Bindung eines Lewis-Paares. Die assoziative Bindung B–O(1) zeigt mit 149.3(3) pm einen nur unerheblich größeren Abstand als die kovalente Bindung B–O(2) [147.6(3) pm]. Die Phosphor-Sau-

erstoff-Bindung ist mit 154.5(2) pm deutlich länger als terminale P=O-Bindungen und vergleichbar der P–O-Bindung in **2** [155.5(2) pm].

Der Fünfring weist, ähnlich wie bei **2**, eine Briefumschlagkonformation auf; das außerhalb der Ebene der restlichen vier Atome liegende Atom (25.6 pm) ist hier allerdings, im Gegensatz zu **2**, das koordinierende Sauerstoffatom O(1). Das Boratom ist pyramidal konfiguriert; es liegt 45.4 pm außerhalb der Ebene seiner Substituenten. Das Phosphoratom besetzt mit Bindungswinkeln zwischen 96.2(1) [C(18)–P–O(1)] und 116.7(1)° [C(18)–P–C(19)] das Zentrum eines verzerrten Tetraeders. Der transannulare B...P-Abstand beträgt 253 pm; die Bindungslänge C(17)–C(18) erscheint mit 133.9(3) pm für C=C-Bindungen normal. Die Phenylringe bilden mit 16° [C(1)–C(6)] bzw. 84° [C(11)–C(16)] ähnliche Diederwinkel mit der Doppelbindungsebene aus wie die der Verbindung **2**; untereinander bilden sie einen Winkel von 81° (Abb. 2).

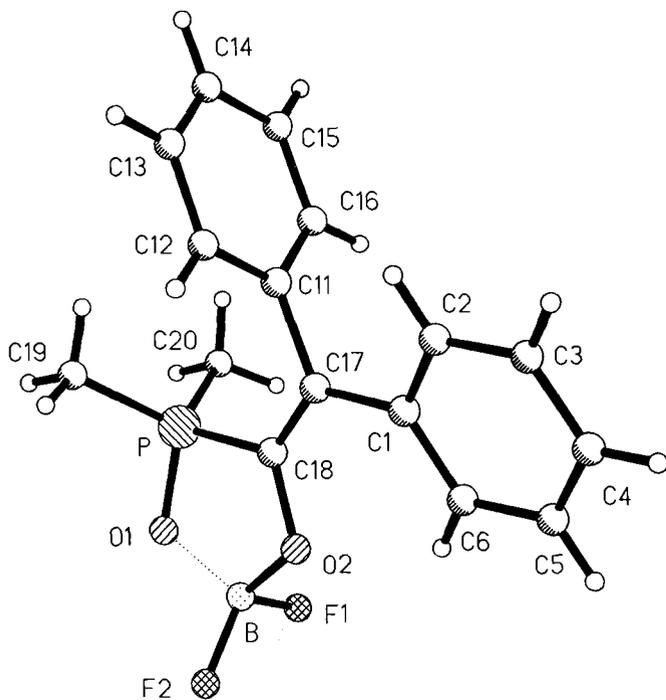
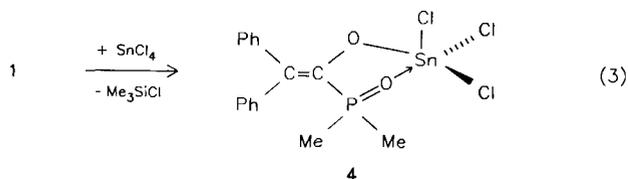


Abb. 2. Das Molekül von Verbindung **3** im Kristall. Die Radien sind willkürlich. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P–C(18) 181.2(2), P–C(19) 176.5(3), P–C(20) 177.1(3), P–O(1) 154.5(2), B–F(1) 138.2, B–F(2) 135.5(3), B–O(1) 149.3(3), B–O(2) 147.6(3), C(17)–C(18) 133.9(3), C(18)–O(2) 135.9(3); C(18)–P–C(19) 116.7(1), C(18)–P–C(20) 113.9(1), C(19)–P–C(20) 108.9(1), C(18)–P–O(1) 96.2(1), C(19)–P–O(1) 110.3(1), C(20)–P–O(1) 110.0(1), O(1)–B–O(2) 106.6(2), F(1)–B–F(2) 110.3(2), F–B–O 108.9–111.0(2), C(1)–C(17)–C(11) 117.4(2), C(1)–C(17)–C(18) 125.4(2), C(11)–C(17)–C(18) 117.1(2), P–C(18)–C(17) 127.4(2), P–C(18)–O(2) 106.3(1), C(17)–C(18)–O(2) 126.3(2), P–O(1)–B 112.8(1), B–O(2)–C(18) 115.2(3)



Die Umsetzung von **1** mit Zinntetrachlorid im Molverhältnis 1:1 lieferte unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan die Verbindung **4** mit penta- bzw., für den Fall der Assoziation, mit hexakoordiniertem Zinnatom [Gl. (3)].

Verbindung **4** fällt als amorpher Feststoff an, der ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse charakterisiert wurde.

Verbindungen, in denen das Zinnatom penta- oder hexakoordiniert ist, und in denen die Donator-Akzeptor-Wechselwirkung über das Sauerstoffatom der Phosphoryl-Gruppierung erfolgt, sind beschrieben worden^[16]. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt für das Resonanzsignal von **4** ein Singulett (δ = 51.7), das gegenüber dem von **1** eine Tieffeldverschiebung aufweist.

Wir danken der BASF AG, der Bayer AG, der Chemetall AG und der Hoechst AG für die Bereitstellung von Chemikalien, dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe sowie Dipl.-Chemiker C. Müller für seine Hilfe bei der Anfertigung des Manuskriptes.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[17] getrocknet. – NMR: Bruker AC-200 (¹H: 200 MHz; ¹¹B: 64 MHz; ¹⁹F: 188 MHz; ³¹P: 81 MHz). Als Standard dienten CDCl₃ (¹H, intern), BF₃ · OEt₂ (¹¹B, extern), CFCl₃ (¹⁹F, extern) und 85proz. H₃PO₄ (³¹P, extern). Die chemische Verschiebung ist mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tieferem Feld erfolgt. – MS: Zentrale Einrichtung Massenspektrometrie der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig, Finnigan MAT 8430. Die Signalintensitäten sind in %, bezogen auf den Basispeak (100%), angegeben. – Elementaranalysen: Firma Beller (Mikroanalytisches Laboratorium, Göttingen).

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: [2,2-Diphenyl-1-(trimethylsilyloxy)ethenyl]dimethylphosphanoxid (**1**)^[9], (Dimethylamino)tetrafluorphosphoran^[18], Tetrafluormorpholinophosphoran^[10].

Komplex **2**

a) Zu einer Lösung von 3.50 g (10.16 mmol) **1** in 20 ml Acetonitril wurden in einem Bombenrohr mit Teflon[®]-Spindelhahn 2.0 g (15.8 mmol) Phosphorpentafluorid bei –196 °C kondensiert. Die Mischung wurde innerhalb von 1 h auf Raumtemp. erwärmt. Anschließend wurde auf 65 °C erwärmt und 3 h bei dieser Temp. gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden i. Vak. abkondensiert und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 2.52 g (66%), Schmp. 205 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CD₃CN, 200.1 MHz): δ = 1.7 [d, Me₂P, ²J(PH) = 14.24 Hz], 7.1–7.7 (m, Ph₂C). – ¹⁹F- und ³¹P-NMR in Tab. 1. – MS, m/z (%): 167 (100) [M – PF₄ – CO – Me₂PO + H]⁺; 165 (38) [167 – 2H]⁺; 152 (17) [167 – Me]⁺. – C₁₆H₁₆F₄O₂P₂ (378.2); ber. C 50.81, H 4.26, F 20.08, P 16.37; gef. C 50.78, H 4.23, F 20.10, P 16.42.

b) Eine Lösung von 1.80 g (5.22 mmol) **1** in 15 ml Dichlormethan wurde mit 0.78 g (5.22 mmol) (Dimethylamino)tetrafluorphosphoran versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend das Lösungsmittel und (Dimethylamino)trimethylsilan (¹H-NMR-Spektroskopie) i. Vak. abkondensiert. Der ölige Rückstand wurde aus 5 ml Dichlormethan umkristallisiert. Ausb. 1.31 g **2** (66%).

c) Eine Lösung von 2.10 g (6.09 mmol) **1** wurde, wie oben beschrieben, mit 1.18 g (6.09 mmol) Tetrafluormorpholinophosphoran

Tab 3. Röntgenographische Daten der Verbindungen 2 und 3

Verbindung	2	3
Formel	$C_{16}H_{16}F_4O_2P_2$	$C_{16}H_{16}BF_2O_2P$
M_r	378.2	320.1
Kristallhabitus	Farbloser Quader	Farbloses Prisma
Kristallgröße (mm)	$0.9 \times 0.55 \times 0.4$	$0.85 \times 0.6 \times 0.5$
Temperatur (K)	291	178
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
Gitterkonstanten:		
a [pm]	1023.1(2)	790.1(2)
b [pm]	1134.6(2)	1326.7(5)
c [pm]	1465.3(3)	1479.9(4)
V [nm ³]	1700.8(3)	1551.3(6)
Z	4	4
D_x (Mg m ⁻³)	1.477	1.370
$F(000)$	776	664
μ (mm ⁻¹)	0.29	0.20
$2\Theta_{max}$ (°)	50	55
Zahl der Reflexe:		
gemessen	2467	2399
unabhängig	2308	2321
R_{int}	0.014	0.009
signifikant	$1969 > 4\sigma(F)$	$1995 > 4\sigma(F)$
R	0.030	0.031
R_w	0.036	0.036
g	0.0002	0.0003
η	-0.9(2)	+1.3(2)
Zahl der Parameter	217	206
S	1.6	1.4
Max. Δ/σ	0.002	0.002
Max. $\Delta\rho$ (e pm ⁻³ · 10 ⁶)	0.21	0.20

versetzt. Ausb. 1.70 g **2** (74%). Die Charakterisierung erfolgte durch ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie.

Komplex 3: Eine Lösung von 3.15 g (9.13 mmol) **1** in 30 ml Dichlormethan wurde innerhalb von 10 min mit 1.29 g (9.13 mmol) F₃B · OEt₂ versetzt. Es wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt, und anschließend wurden die flüchtigen Komponenten i. Vak. abkondensiert. Der Rückstand wurde aus Acetonitril/Toluol (1:5) umkristallisiert. Ausb. 2.44 g (83%), Schmp. 137 °C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): $\delta = 2.4$ [d, Me₂P, ²J(PH) = 14.23 Hz]; 8.1–8.4 (m, Ph). — ¹¹B-NMR (CDCl₃, 64.2 MHz): $\delta = 4.5$. — ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188.3 MHz): $\delta = -145.7$ (br). — ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): $\delta = 77.2$ (br). — Die BF-Kopplung wurde nicht aufgelöst. — MS, m/z (%): 320 (13) [M]⁺; 301 (7) [M – F]⁺; 194 (100) [M – BF₂ – Me₂PO]⁺; 166 (92) [M – BF₂ – Me₂PO – CO]⁺. — C₁₆H₁₆BF₂O₂P (320.1): ber. C 60.04, H 5.03; gef. C 60.19, H 5.17.

Komplex 4: Einer Lösung von 3.10 g (8.98 mmol) **1** in 30 ml Dichlormethan wurden innerhalb von 10 min 2.34 g (8.98 mmol) Zinntetrachlorid zugesetzt. Es wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten i. Vak. abkondensiert. Der Rückstand wurde aus Dichlormethan/Acetonitril (1:1) umkristallisiert. Ausb. 2.19 g (67%), Schmp. 136 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CD₃CN, 200.1 MHz): $\delta = 1.6$ [d, Me₂P, ²J(PH) = 13.83 Hz]; 7.3–7.6 (m, Ph). — ³¹P-NMR (CD₃CN, 81.0 MHz): $\delta = 51.7$ (s). — MS, m/z (%): 426 (80) [M – 2 Cl]⁺; 271 (2) [M – SnCl₃]⁺; 243 (100) [M – SnCl₃ – CO]⁺; 165 (58) [M – SnCl₃ – CO – Me₂PO – 2H]⁺. — C₁₆H₁₆Cl₃O₂Psn (496.3) ber. C 38.71, H 3.24, Cl 21.42; gef. C 38.34, H 3.54, Cl 21.50.

Röntgenstrukturanalyse von 2 und 3: Zusammenfassung der röntgenographischen Daten s. Tab. 3.

Datensammlung: Ein Kristall von Verbindung **2** wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf den Goniometerkopf montiert; der Kristall von **3** wurde mit Inertöl auf den Glasfaden des Goniometerkopfes montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens-R3-Diffraktometer mit LT-2-Tiefemperaturzusatz). Es wurde mit monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung gemessen. Die Orientierungsmatrizen wurden aus Diffraktometerwinkeln von je 50 Reflexen im 2 Θ -Bereich 20–24° verfeinert. — **Strukturlösung und -verfeinerung:** Das Programmsystem Siemens SHELXTL PLUS wurde verwendet. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. In beiden Fällen wurde die absolute Struktur mit einer η -Verfeinerung bestimmt. Bei **2** war $\eta = -0.9(2)$, woraufhin die Koordinaten für die letzten Zyklen invertiert wurden. Für **3** wurde die Struktur mit $\eta = +1.3(2)$ verifiziert. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$. Bindungslängen und -winkel sind in den Legenden der Abb. 1 und 2 zusammengefasst.

Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD-56796 angefordert werden.

- [1] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Molecules*, The Chemical Catalogue Co., New York, 1923.
- [2] R. Schmutzler in *Advances in Fluorine Chemistry*, (Hrsg.: M. Stacey, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe), Butterworths, London, 1965, Bd. 5, S. 31f.
- [3] M. Webster, *Chem. Rev.* 1966, 66, 87–118.
- [4] R. Köster in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1983, Bd. 13/3b, S. 424ff.
- [5] N. N. Greenwood, R. L. Martin, *Quart. Rev.* 1954, 8, 1–39.
- [6] N. N. Greenwood in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig, 1973, Bd. 1, S. 665–991.
- [7] J. Enri, B. Györi in *Comprehensive Coordination Chemistry*, (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1987, Bd. 3, S. 81–104.
- [8] D. R. Armstrong, P. G. Perkins, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 1218–1222.
- [9] M. Well, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* 1990, 54, 151–156.
- [10] T. Kaukorat, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Heteroatom Chem.* 1991, 2, 81–86.
- [11] J. R. van Wazer, J. H. Letcher in *Topics in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Grayson, E. J. Griffith), Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967, Bd. 5, S. 170f.
- [12] G. S. Reddy, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1970, 25, 1199–1214.
- [13] H. Nöth, B. Wrackmeyer in *NMR, Basic Principles and Progress* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978, Bd. 14.
- [14] B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 1976, 177, 313–320.
- [15] R. Contreras, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1980, 35, 1229–1235.
- [16] R. O. Day, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, K. Stoll, L. Howe, *Chem. Ber.* 1991, 124, 2443–2448.
- [17] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd. Ed., Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1988.
- [18] R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, 2687–2695.

[375/92]