

Notiz / Note

Reaktive E=C(p-p) π -Systeme, XXXVII^[1]

Pentafluorethanselenol: Synthese, Spektren und Gasphasen-Struktur[☆]

Hanne Blau^a, Joseph Grobe^{*a}, Duc Le Van^a, Hans-Georg Mack^b und Heinz Oberhammer^b

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster^a,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen^b,
Auf der Morgenstelle 8, D-72074 Tübingen

Eingegangen am 2. September 1993

Key Words: Ethaneselenol, pentafluoro-, IR, Raman, NMR, electron diffraction / ab initio Calculation

Reactive E=C(p-p) π Systems, XXXVII^[1], – Pentafluoroethaneselenol: Synthesis, Spectra, and Gas-Phase Structure[☆]

Pentafluoroethaneselenol HSeC₂F₅ (**1**) and its deuterated analogue DSeC₂F₅ (**2**) are obtained in moderate yields by cleavage of the diselane (SeC₂F₅)₂ with Me₃SnH and Me₃SnD, respectively. Complete characterization of the la-

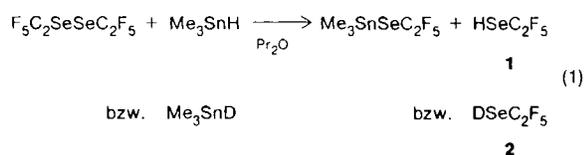
bile compounds was accomplished by spectroscopic investigations (IR, Raman, MS; ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ⁷⁷Se NMR). The molecular structure was determined by electron diffraction in the gas phase together with ab initio calculations.

Perfluoralkylphosphane^[2–4], -arsane^[5] und -sulfane^[6] eignen sich ebenso wie entsprechende Amine^[7] und Alkohole^[8] als Vorstufen für die Erzeugung reaktiver Fluorheteroalkene, da sie mit Basen unter 1,2-HF-Eliminierung reagieren. Eine Übertragung dieses Synthesepinzips auf die Darstellung fluorhaltiger Selenocarbonyle R₃(F)C=Se setzt die Verfügbarkeit der entsprechenden Perfluoralkaneselenole HSeR_F (R_F = CF₃, C₂F₅, C₃F₇) voraus.

Mit Ausnahme des gut untersuchten Trifluormethaneselenols^[9] sind Verbindungen dieses Typs nicht bekannt. Versuche von Welman et al.^[10], die Vertreter HSeC₂F₅ und HSeC₃F₇ durch Umsetzung von Hg(SeR_F)₂ (R_F = C₂F₅, C₃F₇) mit Chlorwasserstoff zu gewinnen, scheiterten. Auch eigene Bemühungen, die quantitativ verlaufende Spaltungsreaktion des Diselans (SeCF₃)₂ mit Trimethylstannan^[11] zur Darstellung von HSeC₂F₅ aus (SeC₂F₅)₂ zu nutzen, schlugen zunächst fehl^[12], waren aber in jüngster Zeit durch Optimierung der Reaktionsbedingungen (s. u.) erfolgreich.

Darstellung der Selenole HSeC₂F₅ und DSeC₂F₅

Die Pentafluorethaneselenole HSeC₂F₅ (**1**) und DSeC₂F₅ (**2**) bilden sich in rascher Reaktion bei der Spaltung des Diselans (SeC₂F₅)₂ mit den Stannanen Me₃SnH bzw. Me₃SnD in Dipropyl-ether oder Deuterioacetonitril bereits bei Temperaturen unterhalb 20°C [Gl. (1)].



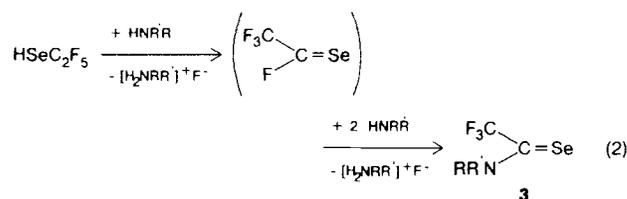
Im Verlauf der Reaktion wird Abscheidung von Selen beobachtet. Daher sind befriedigende Ausbeuten (z. B. 54% für **1**) nur unter Beachtung folgender Maßnahmen möglich:

– Exakte Einhaltung des Molverhältnisses 1:1 der Reaktanden (SeC₂F₅)₂ und Me₃SnH, da bei einem Überschuß des Stannans eine deutlich stärkere Zersetzung unter Bildung von Wasserstoff, Selen und flüchtigen fluorhaltigen Verbindungen beobachtet wird.

– Die Auftrennung des Produktgemisches durch fraktionierende Kondensation ist zur Vermeidung von Folgereaktionen unmittelbar nach Erwärmen auf Raumtemperatur durchzuführen.

– Kontakte der Produkte mit Schliff-Fett oder Verunreinigungen auf den Wänden der verwendeten Glasapparaturen müssen möglichst ausgeschlossen werden, da sie den Zerfall des Selenols beschleunigen.

Reines Pentafluorethaneselenol läßt sich in gut gereinigten Glasampullen unter Lichtausschluß selbst bei Raumtemperatur einige Tage aufbewahren. Die vollständige Charakterisierung von **1** und **2** gelang durch spektroskopische Untersuchungen [IR, Raman, MS, NMR (¹H, ¹³C, ¹⁹F, ⁷⁷Se)]. Die Molekülstruktur von **1** in der Gasphase wurde durch Elektronenbeugung und Ab-initio-Rechnungen bestimmt. Mit primären^[13] und sekundären^[14] Aminen kommt es unter HF-Abspaltung zur Bildung von 2,2,2-Trifluorselenoacetamiden **3**.



R = Me, *i*Pr, *t*Bu; R' = H; R = R' = Et

Spektroskopische Charakterisierung

Das Massenspektrum (70 eV; 20°C) von **1** enthält das Molekül-Ion M⁺ mit einer relativen Intensität von 11%. Als Basispeak wird das Selenocarbonyl-Kation [F₃C(F)C=Se]⁺ registriert, ein Befund,

der die HF-Eliminierung als bevorzugten Zerfallsweg ausweist. Ein unter gleichen Bedingungen gemessenes Spektrum der deuterierten Verbindung **2** (mit einem durch ^{19}F -NMR gesicherten Deuterierungsgrad von $\approx 98\%$) zeigt neben dem $\text{DSeC}_2\text{F}_5^-$ -Molekül-Ion vor allem das Molekül-Ion der H-Verbindung, die offenbar durch H/D-Austausch mit Oberflächen-Wasser im Einlaßteil des Massenspektrometers entsteht.

Charakteristisch für die SeH- und SeD-Gruppe sind die im Raman-Spektrum beobachteten Streckschwingungen bei 2339 bzw. 1684 cm^{-1} , die mit den Literaturdaten (2336 bzw. 1680 cm^{-1}) für HSeCF_3 bzw. DSeCF_3 ^[15] gut übereinstimmen. Die Gasphasen-IR-Spektren zeigen neben schwachen $\nu(\text{SeH})$ - bzw. $\nu(\text{SeD})$ -Absorptionen erwartungsgemäß die für Perfluoralkylgruppen typischen, sehr intensiven CF-Valenzbanden zwischen 1000 und 1230 cm^{-1} .

Die NMR-Spektren (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{77}Se) lassen insbesondere aufgrund der charakteristischen Kopplungsmuster keinen Zweifel an der Identität der Verbindungen zu. So erscheint das ^{77}Se -NMR-Signal von HSeC_2F_5 bei $\delta = 228.8$ (rel. zu Me_2Se) als Dublett von Triplets aus Quartetts (Abb. 1) mit $^1J(\text{SeH}) = 62.5$, $^2J(\text{SeF}) = 35.2$ und $^3J(\text{SeF}) = 6.9\text{ Hz}$. Für DSeC_2F_5 wird wegen des Kernspins $I_D = 1$ und des gyromagnetischen Verhältnisses $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}} = 6.55$ ein komplexeres, linienreiches ^{77}Se -Signal erhalten; die Bestimmung der Kopplungsparameter gelingt jedoch mit Hilfe der Computersimulation: $^1J(\text{SeD}) = 9.54$, $^2J(\text{SeF}) = 35.3$, $^3J(\text{SeF}) = 6.9\text{ Hz}$.

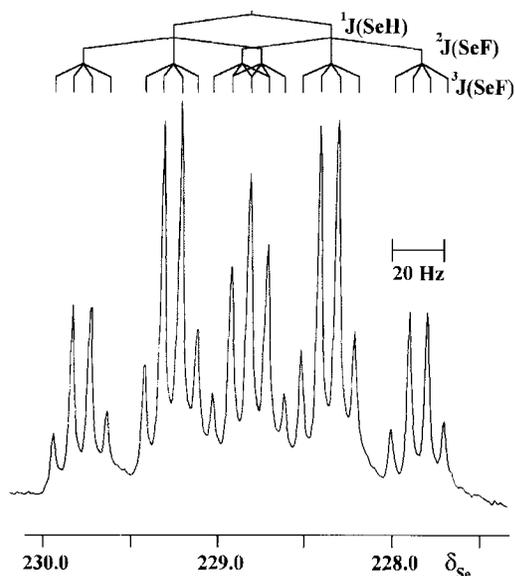


Abb. 1. ^{77}Se -NMR-Spektrum von HSeC_2F_5 (**1**)

Gasphasenstruktur von HSeC_2F_5

Bei der Strukturuntersuchung dieser Verbindung gilt das Hauptinteresse zwei Aspekten: a) Den geometrischen Parametern des C–C–Se-Gerüsts und b) der Stellung der SeH- relativ zur CC-Bindung. Die Frage b) kann wegen des sehr geringen Beitrages des Wasserstoffatoms zu den Streuintensitäten mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen nicht eindeutig beantwortet werden. Deshalb wurden zusätzlich zur experimentellen Strukturuntersuchung Ab-initio-Rechnungen in der HF-Näherung durchgeführt, bei denen in erster Linie die Stellung der SeH-Bindung interessierte. Dafür wurden das Programm GAMESS^[16] sowie die Basissätze 3-21G*, 6-31G* und BC* (Binning-Curtiss Double-zeta-Basissatz mit Polarisationsfunktionen^[17]) verwendet. Bei Drehung um die SeC-Bindung treten unabhängig vom verwendeten Basissatz Energieminima für die *trans*- [$\Phi(\text{CCSeH}) = 180^\circ$] und für die *gauche*-

Stellung [$\Phi(\text{CCSeH}) \approx 70^\circ$] auf. Die *cis*-Konformation [$\Phi(\text{CCSeH}) = 0^\circ$] entspricht einem Energiemaximum. In jedem Fall ist die *gauche*-Konformation energetisch bevorzugt; die berechnete relative Energie des *trans*-Konformer ist vom verwendeten Basissatz abhängig (1.2, 1.5 bzw. 2.2 kcal/mol für 3-21G*, 6-31G* und BC*). Die geometrischen Parameter für die 3-21G*- und BC*-Basissätze sind zusammen mit den experimentellen Werten in Tab. 1 angegeben. Die Werte für 6-31G* unterscheiden sich kaum von denen für BC*.

Tab. 1. Ergebnisse der Elektronenbeugung und Ab-initio-Rechnungen

a) Geometrische Parameter

	EB ^[a]	3-21G* ^[b]	BC* ^[b]
C-C	154.8(8)	151.1	153.9
Se-C	197.8(8)	193.1	194.1
(C-F) _{mittel}	133.3(2)	134.9	131.8
$\Delta\text{CF} = (\text{C1-F}) - (\text{C2-F})$	2.0[5] ^[e]	2.4	1.6
C1-F	134.1(3)	136.5	132.8
C2-F	132.1(4)	134.1	131.2
Se-H	146.0 ^[d]	146.1	146.4
C2-C1-Se	113.5(5)	113.7	114.0
(F-C-F) _{mittel}	109.4(6)	108.9	108.6
Tilt(CF ₃) ^[e]	3.3(10)	0.6	0.2
C2-C1-F	109.1(8)	107.2	107.3
C2-Se-H	93.0 ^[d]	92.7	93.5
$\Phi(\text{C1-C2-Se-H})$	70.0 ^[d]	65.2	76.5

b) Interatomare Abstände und Schwingungsamplituden

	Abstand	Amplitude	Abstand	Amplitude	
C-F	133	4.7(3)	F··F	267 - 276	12.5 ^[d]
C-C	154	5.0 ^[d]	F··F	352	6.3(13)
Se-C	198	5.5(6)	Se··F1	271	8.6(7)
F··F	216 - 220	5.4(5)	Se··F4	325	121(9)
C··F	230 - 238	5.0(9)	Se··F3	410	100 ^[d]
C··Se	295	5.8(18)			

^[a] r_g -Werte in pm und Grad aus Elektronenbeugung. Fehlergrenzen sind 3σ -Werte. Siehe Abb. 2 für Atombezeichnungen. – ^[b] Ab-initio-Ergebnisse, siehe Text für Basissätze. – ^[c] Angenommener Wert mit geschätzter Unsicherheit. – ^[d] Angenommener Wert. – ^[e] Tilt-Winkel zwischen C_3 -Achse der CF_3 -Gruppe und C–C-Bindung. Die Abknickung erfolgt von der C–Se-Bindung weg.

Die aus den Elektronenbeugungsintensitäten durch Fourier-Transformation berechnete Radialverteilungsfunktion ist in Abb. 2 dargestellt. Die Lage des Wasserstoffatoms [SeH, C2–Se–H und $\Phi(\text{C1C2SeH})$] und die Differenz der CF-Abstände [$\Delta\text{CF} = (\text{C1-F}) - (\text{C2-F})$] lassen sich aus dem Elektronenbeugungsexperiment nicht oder nur mit sehr großen Unsicherheiten bestimmen. Diese Parameter wurden daher aus den Ab-initio-Rechnungen übernommen. Für die CF_3 -Gruppe wurde C_{3v} -Symmetrie mit einem möglichen Tilt-Winkel zwischen der C_3 -Achse und der CC-Bindung postuliert. Schwingungsamplituden wurden entsprechend den Abständen zusammengefaßt; weitere Annahmen ergeben sich aus Tab. 1. Im Least-Squares-Verfahren wurden Streuamplituden und Phasen von Haase^[18] verwendet; die molekularen Intensitäten (Abb. 3) wurden mit einer diagonalen Gewichtsmatrix modifiziert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Diskussion der Ergebnisse für **1** stützt sich auf die Struktur des Ethanselenols, das mit Hilfe der IR-, Raman- und Mikrowellenspektroskopie gründlich untersucht wurde^[19,20]. Danach liegt die Ethan-Verbindung in der Gasphase als Gemisch der *gauche*- und *trans*-Konformer vor, wobei hier die *gauche*-Konformation gegenüber der *trans*-Struktur energetisch nur geringfügig bevorzugt ist (0.2 kcal/mol). In der Perfluorethanverbindung **1** ist der SeC-Abstand [197.8(8) pm] um ca. 2 pm länger als in HSeC_2H_5 [195.7(4) pm]. Ein ähnlicher Einfluß der Fluorsubstitution wird zwischen $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ [194.5(1) pm^[21]] und $\text{Se}(\text{CF}_3)_2$ [197.8(10) pm^[22]] beob-

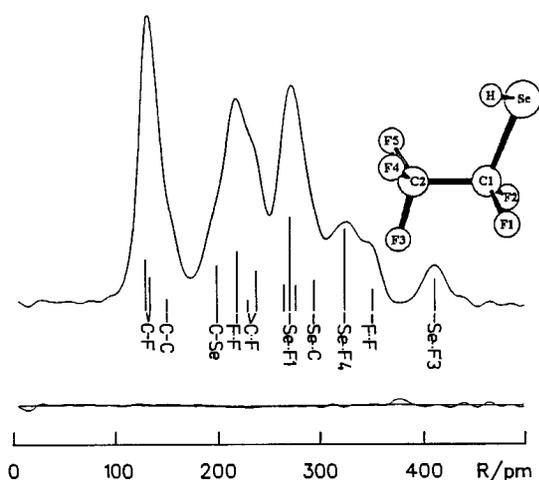


Abb. 2. Experimentelle Radialverteilungsfunktion für HSeC₂F₅ (**1**) und Differenzkurve. Die wichtigsten interatomaren Abstände sind durch senkrechte Balken angegeben (s. dazu Tab. 1b)

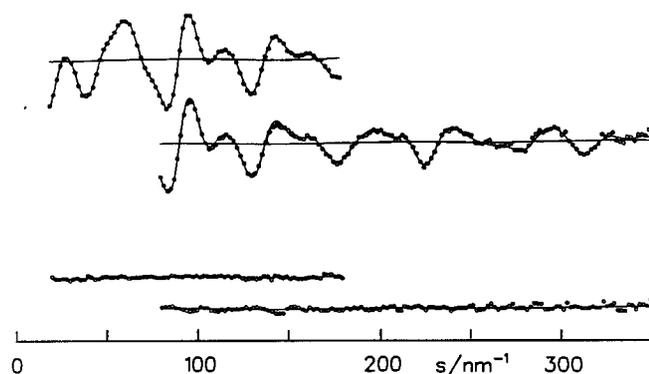


Abb. 3. Experimentelle (Punkte) und berechnete (ausgezogene Linie) molekulare Streuintensitäten für 50 cm (obere Kurve) und 25 cm Kameraabstand (untere Kurve). Darunter sind die Differenzen zwischen experimentellen und berechneten Intensitäten gezeigt

achtet. Der CCSe-Winkel in Ethanselenol hängt stark von der Stellung der SeH-Bindung ab. Er beträgt im *gauche*-Konformeren 113.5(3)° und im *trans*-Konformeren 108.7(2)°. Ein ähnlicher Trend ergibt sich für diesen Winkel aus den Ab-initio-Rechnungen für **1**, die für das energetisch ungünstigere *trans*-Konformere ebenfalls einen um 3–4° kleineren CCSe-Winkel erwarten lassen. Deshalb ist der experimentelle Wert von 113.3(5)° neben den Ab-initio-Rechnungen als wichtiger Hinweis auf das Vorliegen der *gauche*-Konformation von **1** zu werten. Für die *trans*-Struktur wird ein CCSe-Winkel von ca. 110° erwartet.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch Mittel des *Ministeriums für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen* im Rahmen der Arbeitsgemeinschaft Fluorchemie gefördert.

Experimenteller Teil

Die Empfindlichkeit, der unangenehme Geruch und die möglicherweise hohe Toxizität der Edukte und Produkte erfordern die Handhabung der Verbindungen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Standard-Hochvakuum-Apparatur. Die verwendeten Lösungsmittel werden sorgfältig getrocknet und entgast. – NMR: Bruker AC 200 (200 MHz, ¹H, Standard TMS; 50.32 MHz, ¹³C, Standard TMS; 188.31 MHz, ¹⁹F, Standard CCl₃F); Bruker AM 360 (68.68 MHz, ⁷⁷Se, Standard SeMe₂, 60% in CDCl₃). – MS: Varian MAT CH 5 (70 eV, Gaseinlaß bei 20°C). Die Berech-

nung der rel. Ionenintensitäten erfolgt unter Berücksichtigung der Isotopenhäufigkeiten. – IR: Bruker IFS 48 (10-cm-Gaszelle mit KBr-Fenstern). – Raman: Bruker IFS 66 – FRA 106 (Neodym-YAG-Laser 1064 nm). – C,H-Analysen waren wegen der Flüchtigkeit und Luftempfindlichkeit von **1** und **2** nicht durchführbar.

Pentafluorethanselenol (1): 4.24 g (10.7 mmol) (SeC₂F₅)₂ werden in 10 ml Pr₂O gelöst und in einem 100-ml-Schlenkcolben vorgelegt. In diese Lösung werden 1.76 g (10.7 mmol) Me₃SnH im Hochvakuum kondensiert. Die Reaktionsmischung läßt man schnell auftauen und durchmischt mit Hilfe eines Magnetrührers. Nach 3 min. Reaktionszeit wird die Mischung mit flüssigem Stickstoff eingefroren und der entstandene Wasserstoff im Hochvakuum entfernt. Die anschließende Trennung gelingt durch fraktionierende Kondensation i. Vak. (Kühlfallen bei –25, –78, –196°C). HSeC₂F₅ sammelt sich in der –196°C-Kühlfalle, Ausb. 1.16 g (54%). – Siedepunkt, extrapoliert aus der Dampfdruckkurve: 29 ± 3°C. – IR (Gasphase): $\tilde{\nu}$ = 1308 (m), 1223 (s), 1146 (s), 1142 (sh), 1025 (m), 967 (w, br), 867 (w, br), 727 (w, br) cm⁻¹. – Raman (Flüssigkeit): $\tilde{\nu}$ = 2339 (s), 1329 (vw, br), 1210 (vw, br), 1100 (vw, br), 783 (vw, br), 747 (s), 615 (vw), 544 (vw), 431 (vw, br), 366 (w), 315 (m), 294 (m), 151 (vw, br), 84 (vw, br), cm⁻¹. – ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 1.39 [t, ³J(FH) = 13.5 Hz]. – ¹³C{¹H}-NMR (50.32 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 118.8 [qt, CF₃, ¹J(FC) = 283.4, ²J(FC) = 34.4 Hz], 115.9 [tq, CF₂, ¹J(FC) = 300.3, ²J(FC) = 43.5 Hz]. – ¹⁹F-NMR (188.31 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = –85.6 [t, CF₃, ³J(FF) = 3.0 Hz], –84.3 (dq, CF₂). – ⁷⁷Se{¹H}-NMR (68.68 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 228.8 [tq, ²J(SeF) 35.2, ³J(SeF) 6.9 Hz]; zusätzlich ⁷⁷Se-NMR: δ = 228.8 [dtq, ¹J(SeH) = 62.5 Hz]. – MS (70 eV), rel. Ionen-Signalintensitäten (%): [M⁺], (11) [M⁺ – HF] (100), [SeCF₂⁺] (32), [C₂F₅⁺] (38), [SeCF⁺] (84), [Se⁺] (17), [CF₃⁺] (35), [CF⁺] (12).

Pentafluorethanselen[D]ol (2): Da die Synthese von **2** in Ethern (z.B. Pr₂O, Bu₂O) stets mit einer Senkung des Deuterierungsgrades des Zielproduktes verbunden ist und die Darstellung in unpolaren Lösungsmitteln (z.B. [D₈]Toluol) nicht gelingt, wird die Reaktion in Deuterioacetonitril durchgeführt. Dazu werden 3.02 g (7.62 mmol) (SeC₂F₅)₂ in 8 ml CD₃CN unter gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von **1** mit 1.25 g (7.7 mmol) Me₃SnD umgesetzt. Die fraktionierende Kondensation (Kühlfallen bei –78, –196°C) liefert das reine Produkt in der –196°C-Kühlfalle. Ausb. an DSeC₂F₅: 0.24 g (16%, Deuterierungsgrad ca. 98%). – IR (Gasphase): $\tilde{\nu}$ = 1333 (m), 1226 (s), 1192 (m), 1146 (s), 1120 (s), 1030 (m), 959 (m), 749 (w, br) cm⁻¹. – Raman (Flüssigkeit): $\tilde{\nu}$ = 1684 (s), 1332 (vw, br), 1210 (vw, br), 1107 (vw), 812 (vw), 748 (s), 631 (vw, br), 544 (vw), 426 (vw, br), 365 (w), 314 (m), 294 (m), 149 (vw, br) cm⁻¹. – ¹³C{¹H}-NMR (50.32 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 118.7 [qt, CF₃, ¹J(FC) = 283.5, ²J(FC) = 34.6 Hz], 115.8 [tq, CF₂, ¹J(FC) = 300.4, ²J(FC) = 43.6 Hz]. – ¹⁹F-NMR (188.31 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = –85.8 [t, CF₃, ³J(FF) = 3.0 Hz], –84.6 [qt, CF₂, ²J(FD) = 2.0 Hz]. – ⁷⁷Se{¹H}-NMR (68.68 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 221.6 [ttq, ²J(SeF) = 35.3, ¹J(SeD) = 9.54, ³J(SeF) = 6.9 Hz].

Elektronenbeugungsuntersuchung von 1: Die Elektronenbeugungsintensitäten wurden mit einem Gasdiffraktographen KD-G2^[23] bei Kameraabständen von 25 und 50 cm und mit einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Die Wellenlänge wurde aus ZnO-Pulveraufnahmen bestimmt. Das Probengefäß wurde auf –72°C gekühlt; die Temperatur der Einlaßvorrichtung und der Gasdüse betrug 20°C. Die Beugungsaufnahmen wurden nach den üblichen Verfahren^[24] ausgewertet; die gemittelten molekularen Streuintensitäten im Streuwinkelbereich $s = 20$ –180 und 80–350 nm⁻¹ in Schrittweiten von $\Delta s = 2$ nm⁻¹ sind in Abb. 3 wiedergegeben. Die R-Faktoren für die optimierte Struktur betragen für die beiden Kameraabstände $R_{50} = 0.051$ und $R_{25} = 0.096$.

- * Herrn Professor *Wolfgang Sawodny* zum 60. Geburtstag gewidmet.
- [1] XXXVI. Mitteilung: J. Grobe, Th. Großpietsch, D. Le Van, B. Krebs, M. Läge, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 1203–1211.
- [2] H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *181*, C1–C3; **1985**, *296*, 351–355.
- [3] A. B. Burg, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2739–2741; *ibid.* 3734–3740.
- [4] J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, B. Krebs, M. Dartmann, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 655–664; J. Grobe, D. Le Van, B. Lüth, M. Hegemann, *ibid.* **1990**, *123*, 2317–2320; J. Grobe, D. Le Van, U. Althoff, B. Krebs, M. Dartmann, R. Gleiter, *Heteroat. Chem.* **1991**, *2*, 385–394; J. Grobe, D. Le Van, G. Lange, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 58–67.
- [5] J. Grobe, D. Le Van, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1375–1384.
- [7] S. P. Makarov, A. Ya. Yakubovich, A. S. Filatov, M. A. Énglin, T. Ya. Nikiforova, *J. Gen. Chem. USSR* **1968**, *38*, 685–690.
- [8] G. Klöter, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 347–349.
- [9] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., *Perfluorohalogenoorgano Compounds of Main Group Elements*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, **1987**, S. 223.
- [10] N. Welcman, H. Regev, *J. Chem. Soc.* **1965**, 7511–7514; H. J. Emeléus, N. Welcman, *ibid.* **1963**, 1268–1271.
- [11] P. Dehnert, J. Grobe, D. Le Van, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1981**, *36*, 48–54.
- [12] J. Grobe, D. Le Van, J. Welzel, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 321–332.
- [13] Unveröffentlichte Ergebnisse, Dissertation H. Blau, Univ. Münster, **1994**.
- [14] Unveröffentlichte Ergebnisse, Dissertation J. Welzel, Univ. Münster, **1990**.
- [15] C. J. Marsden, *J. Fluorine Chem.* **1975**, *5*, 401–422.
- [16] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, T. L. Windus, S. T. Elbert, *QCPE Bulletin* **1990**, *10*, 52–53.
- [17] R. C. Binning, L. A. Curriass, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206–1216.
- [18] J. Haase, *Z. Naturforsch., Teil A*, **1970**, *25*, 936–945.
- [19] J. R. Durig, W. E. Bucy, *J. Mol. Spectrosc.* **1977**, *64*, 474–490.
- [20] J. Nakagawa, H. Okutani, M. Hayashi, *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, *94*, 410–425.
- [21] G. K. Pandey, H. Dreizler, *Z. Naturforsch., Teil A*, **1977**, *32*, 482–484.
- [22] C. J. Marsden, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* **1971**, *10*, 405–412.
- [23] H. Oberhammer, *Molecular Structure by Diffraction Methods*, Bd. 4, The Chemical Society, London, **1976**, S. 24–44.
- [24] H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, *70*, 273–286.

[298/93]