

## UNTERSUCHUNGEN ZUM REAKTIVEN VERHALTEN VON $(CF_3)_2PPH_2$ UND $(CF_3)_2AsPH_2$

R. DEMUTH UND J. GROBE

*Eduard Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule,  
Darmstadt (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen am 12. Mai 1972)

---

### ZUSAMMENFASSUNG

Die E-P-Bindung in Verbindungen des Typs  $(CF_3)_2EPH_2$  (E = P, As) kann mit polaren [HBr,  $(CF_3)_2EJ$ ,  $PF_2J$ ,  $(CH_3)_3SnH$ ,  $(CF_3)_2AsH$ ] und unpolaren [ $Br_2$ ,  $Mn_2(CO)_{10}$ ] Substanzen definiert gespalten werden. Mit  $(CF_3)_4E_2$  und  $P_2F_4$  sind Austauschreaktionen möglich, die zu den unsymmetrischen Verbindungen  $(CF_3)_2PPF_2$ ,  $(CF_3)_2AsPF_2$ ,  $(CF_3)_2PAs(CF_3)_2$ ,  $F_2PPH_2$ ,  $(CF_3)_2PPH_2$  und  $(CF_3)_2AsPH_2$  führen. Die Umsetzung von  $(CF_3)_2PPH_2$  mit  $Mn_2(CO)_{10}$  liefert neben  $Mn_2(CO)_8[P(CF_3)_2]_2$  den neuen Zweikernkomplex  $Mn_2(CO)_8PH_2P(CF_3)_2$ , die Reaktion von  $(CF_3)_2AsPH_2$  mit  $P_2F_4$  das bisher unbekannte  $(CF_3)_2AsPF_2$ . Die Addukte des  $(CF_3)_2PPH_2$  mit  $B_2H_6$  bzw.  $(CH_3)_3N$  werden diskutiert. Die Untersuchung des Reaktionsablaufes und die Charakterisierung der Umsetzungsprodukte erfolgte in fast allen Fällen durch  $^1H$ - und  $^{19}F$ -KMR-Messungen.

### SUMMARY

Cleavage of the E-P bond in compounds of the type  $(CF_3)_2EPH_2$  (E = P, As) is achieved by polar [HBr,  $(CF_3)_2EI$ ,  $(CH_3)_3SnH$ ,  $(CF_3)_2AsH$ ] and non-polar [ $Br_2$ ,  $Mn_2(CO)_{10}$ ] substances. Exchange reactions are possible with  $(CF_3)_4E_2$  and  $P_2F_4$  leading to the unsymmetrical compounds  $(CF_3)_2PPF_2$ ,  $(CF_3)_2AsPF_2$ ,  $(CF_3)_2PAs(CF_3)_2$ ,  $F_2PPH_2$ ,  $(CF_3)_2PPH_2$  and  $(CF_3)_2AsPH_2$ . The reaction of  $(CF_3)_2PPH_2$  with  $Mn_2(CO)_{10}$  gives the new binuclear complex  $Mn_2(CO)_8PH_2P(CF_3)_2$  and  $Mn_2(CO)_8[P(CF_3)_2]_2$ . The hitherto unknown compound  $(CF_3)_2AsPF_2$  is obtained by the reaction of  $(CF_3)_2AsPH_2$  with  $P_2F_4$ . Adducts of  $(CF_3)_2PPH_2$  with  $B_2H_6$  and  $(CH_3)_3N$ , respectively, are discussed. Investigation of the reaction route and characterization of most of the reaction products is based on  $^1H$  and  $^{19}F$  NMR spectral data.

## EINLEITUNG

Darstellung und Charakterisierung der Titelverbindungen sind in einer früheren Publikation beschrieben<sup>1</sup>. Die großen Unterschiede im Reaktionsverhalten von  $P_2H_4$  einerseits und  $E_2(CF_3)_4$  ( $E = P, As$ ) andererseits lassen sichere Voraussagen über die chemischen Eigenschaften der unsymmetrischen Verbindungen  $(CF_3)_2EPH_2$  nicht zu.  $P_2H_4$  zerfällt schon bei Temperaturen  $< 0^\circ$  unter Bildung von orangegelben Feststoffen (polymere Phosphorwasserstoffe) und  $PH_3$ <sup>2</sup>. Kontrollierte chemische Reaktionen mit  $P_2H_4$  scheitern in der Regel an diesem Zerfall. Vor kurzem gelang allerdings die Darstellung eines Molybdäncarbonylderivates der Zusammensetzung  $[Mo(CO)_4P_2H_4]_x$ <sup>3</sup>. Die Verbindungen  $E_2(CF_3)_4$  ( $E = P, As$ ) sind dagegen thermisch sehr stabil und erlauben eine Vielzahl definierter Umsetzungen<sup>4-9</sup>. Wegen der gravierenden Unterschiede zwischen  $P_2H_4$  und  $E_2(CF_3)_4$  war die Untersuchung der Reaktivität der  $(CF_3)_2EPH_2$ -Verbindungen ( $E = P, As$ ) von besonderem Interesse. Vor allem interessierte der Einfluß der  $CF_3$ -Gruppe auf die basischen Eigenschaften von  $E$  und  $P$  und die Möglichkeit der Spaltung der  $E$ - $P$ -Bindung auch hinsichtlich einer präparativen Nutzung.

## ADDITIONSVERBINDUNGEN

Das chemische Verhalten  $CF_3$ -substituierter tertiärer Phosphine und Arsine wird weitgehend durch die hohe Elektronegativität der  $CF_3$ -Gruppe ( $X_F > X_{CF_3} > X_{Cl}$ ) bestimmt. Im Gegensatz zur großen Basizität ihrer alkylsubstituierten Analogen weisen sie einen merklichen Lewis-Säure-Charakter auf und ähneln damit mehr den Halogenderivaten<sup>10</sup>.  $(CF_3)_3P$  ist deshalb nicht in der Lage, Verbindungen mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Silberjodid, Bortrifluorid oder Platin(II)-chlorid auszubilden<sup>6,11</sup>. Mit starken Lewis-Basen können die  $CF_3$ -Derivate der Elemente der Hauptgruppe V 1:1 Addukte ausbilden, z.B.  $(CF_3)_3Sb \cdot Pyridin$ <sup>12</sup>,  $(CH_3)_3P \cdot PCF_3$ <sup>13</sup>. Auch  $P_2(CF_3)_4$  ist zur Adduktbildung mit  $P(CH_3)_3$ <sup>13</sup> befähigt.  $PH_3$  und  $PR_3$  ( $R = Alkyl$ ) zeigen dagegen Lewis-Basen-Charakter und bilden Additionsverbindungen mit  $BR_3$ , z.B.  $H_3B \leftarrow PH_3$ <sup>14</sup>. Das Säure/Base-Verhalten der  $(CF_3)_2EPH_2$ -Verbindungen wird im wesentlichen davon abhängen, inwieweit der Elektronenzug der  $CF_3$ -Gruppen über den Bindungspartner  $E$  hinaus zu einer Elektronenübertragung von  $P$  nach  $E$ , d.h. zu einer  $(p \rightarrow d)\pi$ -Bindung zwischen  $P$  und  $E$  führt. Ist der Effekt gering oder nicht vorhanden, so sollte  $(CF_3)_2E-$  als Lewis-Säure und  $-PH_2$  als Lewis-Base fungieren. Diese Annahme wird bestätigt durch den Befund von Grant und Burg<sup>15</sup>, daß  $(CF_3)_2PP(CH_3)_2$  mit Trimethylamin ein 1:1 Addukt bildet. Auch neuere Untersuchungen an  $H_2PPF_2$ <sup>16</sup> schließen  $(p \rightarrow d)\pi$ -Bindungsanteile in merklichem Umfang aus.

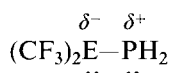
Für die  $(CF_3)_2EPH_2$ -Verbindungen sind damit grundsätzlich zwei Addukte zu erwarten: (a) mit starken Lewis-Basen, z.B.  $(CH_3)_3N$ , am  $(CF_3)_2E$ -Rest und (b) mit starken Lewis-Säuren, z.B.  $BH_3$ , an der  $PH_2$ -Gruppe.

Untersucht wurde bisher das Verhalten von  $(CF_3)_2PPH_2$  gegenüber  $N(CH_3)_3$  bzw.  $B_2H_6$ . Setzt man  $(CF_3)_2PPH_2$  bei  $-78^\circ$  mit einem Überschuß Trimethylamin um, so bildet sich ein weißer Feststoff, dessen Zusammensetzung sich durch Bestimmung des nicht umgesetzten  $N(CH_3)_3$  zu  $(CF_3)_2PPH_2 \cdot 0,8N(CH_3)_3$  ergab. Die nähere Untersuchung scheidet an dem schon weit unterhalb  $0^\circ$  einsetzenden exothermen Zerfall des Addukts.

Ähnliche Probleme traten beim Nachweis des erwarteten 1:1 Adduktes von  $(CF_3)_2PPH_2$  mit  $BH_3$  auf, doch konnte hier bei Temperaturen zwischen  $-78^\circ$  und  $-45^\circ$  die Existenz des  $(CF_3)_2PPH_2 \cdot BH_3$  sicher nachgewiesen werden. Für die umfassende und vollständige Charakterisierung sind  $^1H$ -,  $^{19}F$ -,  $^{31}P$ - und  $^{11}B$ -KMR-Messungen bei tiefen Temperaturen erforderlich, für die uns bisher kein Gerät zur Verfügung steht. Im Protonenspektrum, das durch rasche Registrierung bei Raumtemperatur erhalten wurde, wird wie von Rudolph und Parry im Fall des  $F_2PH$  eine Aufweitung der  $J(PH)$ -Kopplungskonstante von 202 auf über 400 Hz beobachtet. Koordinationsstelle für  $BH_3$  ist also erwartungsgemäß die  $PH_2$ -Gruppe. Die Bildung des 1:1 Adduktes ist in Übereinstimmung mit Befunden anderer Arbeitsgruppen für die Diphosphin-Derivate  $(CF_3)_2PP(CH_3)_2$ <sup>15</sup>,  $(CF_3)_2PPF_2$ <sup>9</sup>,  $F_2PPH_2$ <sup>9</sup> und  $P_2F_4$ <sup>17</sup>. Auch das  $BH_3$ -Addukt entzieht sich bei Raumtemperatur durch rasche Zersetzung [Bildung von  $(CF_3)_2PH$ ] einer näheren Untersuchung.

#### REAKTIONEN ZUR SPALTUNG DER E-P-BINDUNG IN $(CF_3)_2EPH_2$

Aus dem Säure/Base-Verhalten des  $(CF_3)_2PPH_2$  ergibt sich kein Hinweis auf  $(p \rightarrow d)\pi$ -Bindungsanteile zwischen E und P, die zur Erhöhung der Bindungsordnung führen würden. Für die Beschreibung von Spaltungsreaktionen kann man daher von folgender Bindungspolarität ausgehen:



Deshalb wurden vorwiegend polare Verbindungen als Reaktionspartner eingesetzt [Ausnahmen:  $Br_2$ ,  $Mn_2(CO)_{10}$ ].

Eine grundsätzliche Schwierigkeit ergibt sich bei den Umsetzungen der  $(CF_3)_2EPH_2$ -Verbindungen durch ihre thermische Labilität. Vor allem bei langsam verlaufenden Reaktionen mit Verbindungen des Typs  $H-X$  ist schwer abzuschätzen, in welchem Umfang die Bildung von  $(CF_3)_2EH$  auf den thermischen Zerfall zurückzuführen ist. Zur Klärung dieser Frage sollen einige der im Folgenden beschriebenen Reaktionen mit den entsprechenden deuterierten Verbindungen wiederholt werden.

#### Umsetzungen von $(CF_3)_2PPH_2$

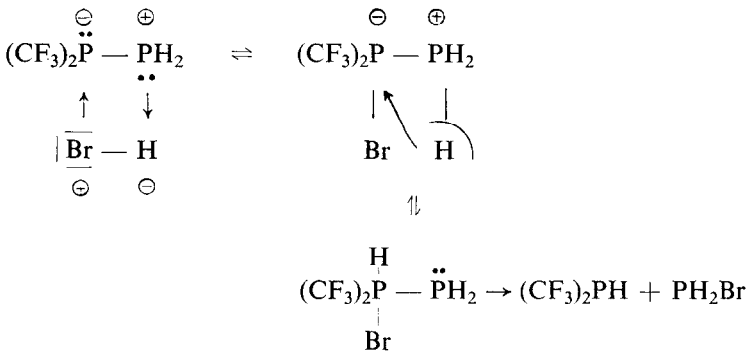
$(CF_3)_2PPH_2$  reagiert in allen Fällen, in denen ein Angriff des Reaktions-

partners gesichert ist, letztlich unter Spaltung der P-P-Bindung. Ohne über den Angriff der Reaktionspartner vorläufig nähere Angaben machen zu können, dürfte dieser Spaltung eine Koordination an die  $(CF_3)_2P$ - und/oder  $PH_2$ -Gruppe vorausgehen.

Bei den Umsetzungen mit HX-Verbindungen war der Einfluß der Bindungspolarität von besonderem Interesse. Sie wurde von  $H-\overset{\delta^+}{X}$  bis  $H-\overset{\delta^-}{X}$  variiert.

Mit HBr wird die P-P-Bindung des  $(CF_3)_2PPH_2$  rasch unter Bildung von  $(CF_3)_2PH$  und "PH<sub>2</sub>Br" gespalten. "PH<sub>2</sub>Br" entzieht sich dem Nachweis durch Folgereaktionen. Die Spaltung durch HBr folgt hier eindeutig der Polarität der Bindungen.

Das Säure/Base-Verhalten des  $(CF_3)_2PPH_2$  legt eine Zwischenstufe nahe, von der aus die Bildung des  $(CF_3)_2PH$  verständlich wird:



Diese hypothetische Zwischenstufe wird auch bei den Reaktionen zur Darstellung von  $(CF_3)_2EH$  aus  $(CF_3)_2EJ$  und  $PH_3$ <sup>18</sup> durchlaufen. Treibende Kraft der Reaktionen ist wahrscheinlich die besondere Stabilität der  $(CF_3)_2EH$ -Verbindungen.

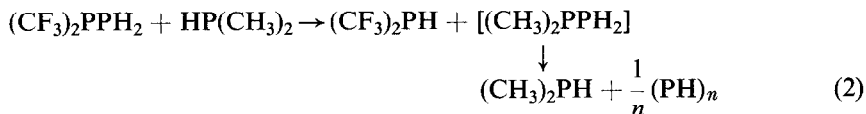
Analoge Spaltungen sind mit anderen H-X-Verbindungen mit gleicher Polaritätsrichtung zu erwarten. Das wird bestätigt durch die Umsetzung mit  $(CF_3)_2AsH$  nach (1).



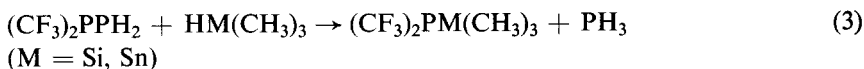
Diese Reaktion läuft schon bei Raumtemperatur in geringem Umfang ab, aber selbst bei Temperaturerhöhung auf 80° läßt sich der Anteil an  $(CF_3)_2AsPH_2$  im Reaktionsgemisch nicht wesentlich über 10% steigern. Dafür dürfte zumindest zum Teil die thermische Labilität der Verbindung verantwortlich sein.

Im Dimethylphosphin ist die Polarisierung der H-P-Bindung zwar noch gleichgerichtet, aber beträchtlich geringer als bei HBr und  $HA_s(CF_3)_2$ . Bei analogem Reaktionsablauf besteht hier die Möglichkeit der Bildung des bisher auf anderem Wege nicht zugänglichen Diphosphins  $(CH_3)_2PPH_2$ <sup>1</sup>.  $(CF_3)_2PPH_2$  reagiert mit einem Überschuß  $(CH_3)_2PH$  schon unterhalb 0° unter Ausscheidung

eines gelblichen Feststoffes und vollständigem Verbrauch des Diphosphins. Als flüchtige Komponenten konnten allerdings nur  $(CF_3)_2PH$  und  $(CH_3)_2PH$  nachgewiesen werden. Daraus ist zu folgern, daß die erwartete Reaktion (2) zwar abläuft, das 1,1-Dimethyldiphosphin aber sofort unter Bildung von  $(CH_3)_2PH$  und  $(PH)_n$  zerfällt.

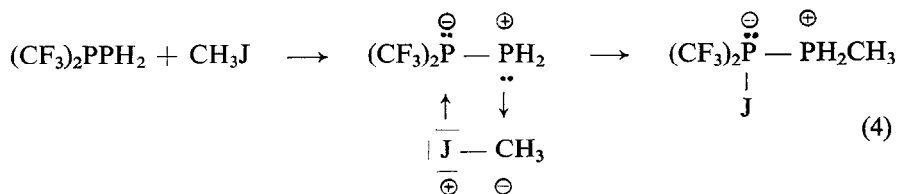


Auch im  $(CH_3)_3SiH$  liegt eine wenig polare H-X-Bindung vor, allerdings mit entgegengesetzter Polarisierung  $\overset{\delta^-}{H}-\overset{\delta^+}{Si}(CH_3)_3$ . Beim  $(CH_3)_3SnH$  ist dieser Effekt in verstärktem Maß zu erwarten. Für den Reaktionsablauf erwartet man deshalb eine Spaltung der P-P-Bindung in entgegengesetzter Richtung nach (3).



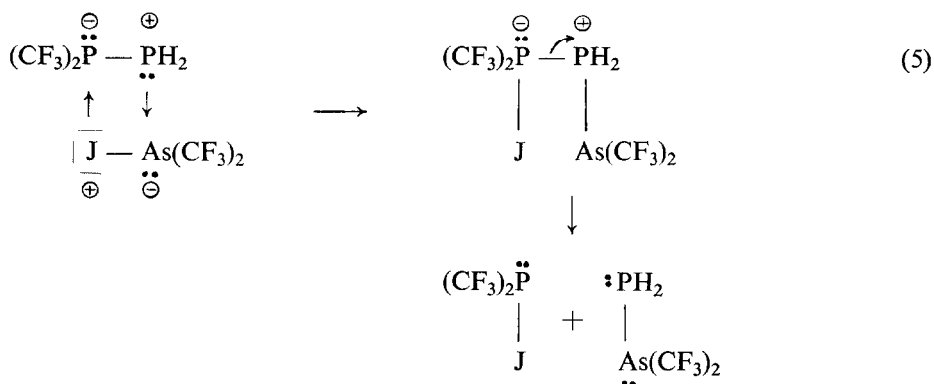
Die Untersuchung ergibt, daß bei Raumtemperatur außer dem langsamen Zerfall des  $(CF_3)_2PPH_2$  keine Reaktion nachzuweisen ist. Temperaturerhöhung auf *ca.* 80° führt nicht zu Produkten, die auf eine Beteiligung von  $HSi(CH_3)_3$  bzw.  $HSn(CH_3)_3$  schließen lassen, sondern nur zu beschleunigter Zersetzung des Diphosphins. Auch der Versuch, die zwischen  $(CF_3)_4P_2$  und  $HSi(CH_3)_3$  beobachtete photochemische Reaktion<sup>19</sup> auf das unsymmetrische Diphosphin zu übertragen, blieb ohne Erfolg.

Die Umsetzung des  $(CF_3)_2PPH_2$  mit  $CH_3J$  sollte über eine der HBr-Reaktion analoge Zwischenstufe ablaufen (4).



Die Spaltung der P-P-Bindung erfolgt unter  $H^\oplus$ - und  $J^\ominus$ -Übertragung und Bildung von  $(CF_3)_2PH$  und "CH<sub>3</sub>PHJ", das sich durch Folgereaktionen dem Nachweis entzieht.

Auch für die Umsetzungen von  $(CF_3)_2PPH_2$  mit  $PF_2J$  und  $(CF_3)_2AsJ$  sind ähnliche Säure-Base-Addukte als Zwischenstufen anzunehmen. Hier wird die innere Redox-Reaktion nicht durch Übertragung von Substituenten, sondern durch Spaltung der P-P-Bindung vollzogen (5).



In Übereinstimmung mit dieser Formulierung werden als Produkte  $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$  und  $\text{F}_2\text{PPH}_2$  bzw.  $(\text{CF}_3)_2\text{AsPH}_2$  erhalten. Beide Umsetzungen laufen schon bei Raumtemperatur ab. Neben- und Folgereaktionen werden im Fall des  $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$  nur in geringem, im Fall des  $\text{PF}_2\text{J}$  in größerem Umfang beobachtet. Sie bestehen in den bekannten Zerfallerscheinungen von  $\text{PF}_2\text{J}^{20}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{EPH}_2$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )<sup>1</sup>,  $\text{F}_2\text{PPH}_2$ <sup>21</sup> und  $\text{F}_2\text{PH}$ <sup>22</sup>.

Wenig durchsichtig sind zur Zeit noch zwei Reaktionen mit den unpolaren Partnern  $\text{Br}_2$  bzw.  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ . Die Reaktion zwischen  $\text{Br}_2$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$  verläuft äußerst heftig und führt neben  $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$  hauptsächlich zur Bildung von  $(\text{CF}_3)_2\text{PBr}$ . Das ist nur verständlich, wenn  $\text{Br}_2$  und nicht durch Angriff der  $\text{PH}_2$ -Gruppe gebildetes  $\text{HBr}$  das angreifende Agens ist. Das im Reaktionsgemisch nachgewiesene  $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$  kann entweder durch Zerfall des Diphosphins oder durch Spaltung mit  $\text{HBr}$  entstanden sein. Die Umsetzung des unsymmetrischen Diphosphins mit  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  schließt sich an Arbeiten von Grobe *et al.*<sup>23</sup> an. Polare Verbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{EX}$  reagieren mit  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  zu Zweikernkomplexen der Zusammensetzung  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{ER}_2\text{X}$  mit zwei verschiedenen Brückenliganden  $\text{ER}_2$  und  $\text{X}$ . Die entsprechende Umsetzung von  $(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$  bei  $110^\circ$  liefert neben dem symmetrischen Komplex  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$  in gleicher Menge die unsymmetrische Zweikernverbindung  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{PH}_2$ , die durch massenspektrometrische Untersuchung eindeutig nachgewiesen werden konnte [ $M_{\text{exp.}} = 535,789$ ;  $M_{\text{ber.}} = 535,788$ ]. Diese Verbindung ist vor allem für spektroskopische Studien im Hinblick auf die Klärung der Bindungsverhältnisse in den  $\text{Mn}_2\text{EX}$ -Viererringssystemen der Zweikerncarbonyle von Interesse.

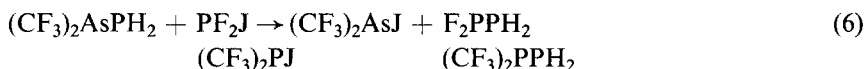
#### Umsetzungen von $(\text{CF}_3)_2\text{AsPH}_2$

Für die Untersuchung des reaktiven Verhaltens des Arsinophosphins wurden bisher nur solche Umsetzungen ausgewählt, die die beim  $(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$  gewonnenen Informationen bestätigen bzw. ergänzen konnten.

Die As-P-Bindung wird durch  $\text{Br}_2$  in Analogie zur Reaktion des Diphosphins rasch und vollständig gespalten. Hauptprodukt der Reaktion ist  $(\text{CF}_3)_2\text{AsBr}$ , wichtigstes Nebenprodukt  $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ , für dessen Bildung die Zersetzung des

$(\text{CF}_3)_2\text{AsPH}_2$ , möglicherweise aber auch eine Spaltung mit  $\text{HBr}$  (aus  $-\text{PH}_2 + \text{Br}_2$ ) verantwortlich zu machen ist.

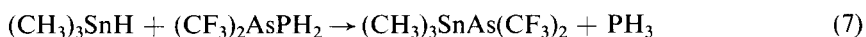
Die Reaktionen mit polaren Verbindungen werden durch die Bindungspolaritäten der As-P- und X-Y-Bindung bestimmt. Mit  $\text{PF}_2\text{J}$  bzw.  $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$  erfolgt die Spaltung der As-P-Bindung entsprechend Gl. (6):



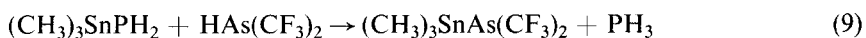
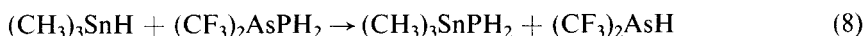
Beide Reaktionen laufen bei Raumtemperatur ab; allerdings erfolgt die Umsetzung mit  $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$  wesentlich rascher als mit  $\text{PF}_2\text{J}$ . Sie ist schon nach 30 min bei  $-22^\circ$  nachweisbar und ist bei Verwendung eines Überschusses von  $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$  nach einem Tag bei  $20^\circ$  vollständig. Dagegen ergibt sich für die Reaktion mit  $\text{PF}_2\text{J}$  nach drei Tagen bei  $20^\circ$  ein Umsetzungsgrad von 30% (Bildung von  $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$ ). Die Spaltung mit  $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$  ist umkehrbar (Gl. (5)) und dürfte unter geeigneten Bedingungen einen Gleichgewichtszustand erreichen, wenn man den Zerfall der  $(\text{CF}_3)_2\text{EPH}_2$ -Verbindungen zu verhindern vermag.

Bei der Umsetzung von  $(\text{CF}_3)_2\text{AsPH}_2$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$  sind im Reaktionsgemisch neben den Ausgangsverbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{SnAs}(\text{CF}_3)_2$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$  und  $\text{PH}_3$  nachzuweisen. Diese Produkte können grundsätzlich auf zwei Wegen entstehen:

(a) Durch Bindungsspaltung im Sinn der Polaritäten und thermische Zersetzung des Arsinophosphins:



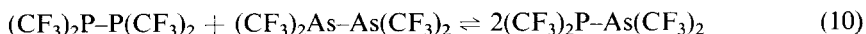
(b) Durch Spaltung in entgegengesetzter Richtung (8) und die bekannte Folgereaktion (9)<sup>19</sup>:



Daß im Reaktionsgemisch  $(\text{CH}_3)_3\text{SnPH}_2$  nicht nachzuweisen ist, kann nicht als Beweis für eine Spaltung nach (7) interpretiert werden, da für die Umsetzung nach (9) eine hohe Geschwindigkeit nachgewiesen wurde<sup>19</sup>.

#### Austauschreaktionen

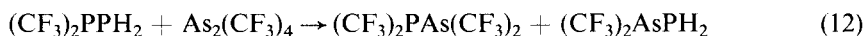
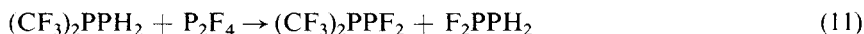
Bei der Darstellung von  $(\text{CF}_3)_2\text{PAs}(\text{CF}_3)_2$  aus  $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$  und  $(\text{CF}_3)_4\text{P}_2$  erhielten Cavell und Dobbie<sup>7</sup> durch eine intermolekulare Austauschreaktion auch die symmetrischen Verbindungen  $(\text{CF}_3)_4\text{P}_2$  und  $(\text{CF}_3)_4\text{As}_2$ . Die Vermutung, daß in dem betrachteten System ein echtes Gleichgewicht entsprechend (10) vorliegt, wurde durch die Umsetzung der beiden symmetrischen Produkte bestätigt.



Schiller und Rudolph<sup>9</sup> fanden ein ähnliches Gleichgewicht im System  $P_2F_4/P_2(CF_3)_4$ . Die Lage des Gleichgewichtes hängt von der mit dem Austausch verbundenen Änderung der Entropie und der Bindungsenergie ab.  $(CF_3)_2PPH_2$  und  $(CF_3)_2AsPH_2$  sollten wegen der leichten Spaltbarkeit der E–P-Bindung für solche Austauschreaktionen besonders geeignet sein. Allerdings ist der Nachweis von Gleichgewichten wegen der Zersetzung der Ausgangsverbindungen und bestimmter Produkte besonders schwierig.

#### *Austauschreaktionen des $(CF_3)_2PPH_2$*

$(CF_3)_2PPH_2$  reagiert mit  $P_2F_4$  bzw.  $(CF_3)_4As_2$  erwartungsgemäß nach (11) bzw. (12).



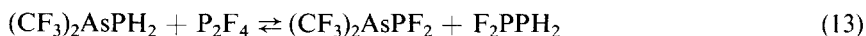
Das Vorliegen echter Gleichgewichte ist in beiden Fällen schon deshalb unwahrscheinlich, weil die Produkte  $(CF_3)_2PPF_2$  bzw.  $(CF_3)_2PAs(CF_3)_2$  an Austauschgleichgewichten mit  $P_2(CF_3)_4$  beteiligt sind.

$(CF_3)_2PPF_2$  und  $F_2PPH_2$  konnten vor kurzem von Schiller und Rudolph<sup>9</sup> auf anderen Wegen synthetisiert werden. Die Austauschreaktionen laufen bei  $-22^\circ$  noch nicht mit meßbarer Geschwindigkeit ab, bei Raumtemperatur ergibt sich für Umsetzung (11) innerhalb von 15 Stunden ein Umsatz von etwa 25%, für (12) von etwa 30%.

Von besonderem Interesse war im Rahmen unserer Untersuchungen die Austauschreaktion mit  $P_2(CH_3)_4$ , die neben dem bekannten  $(CF_3)_2PP(CH_3)_2$  das bisher nicht nachweisbare unsymmetrische 1,1-Dimethyldiphosphin liefern sollte. Unmittelbar nach Auftauen des Reaktionsgemisches kam es zur Bildung eines weißen Feststoffes, der sich bei Raumtemperatur nach gelb verfärbte. Das im KMR-Spektrum nachgewiesene  $(CF_3)_2PP(CH_3)_2$ <sup>7</sup> bestätigt einen Reaktionsablauf im erwarteten Sinn.  $(CH_3)_2PPH_2$  war allerdings auch bei dieser Umsetzung nicht direkt nachzuweisen.

#### *Austauschreaktionen des $(CF_3)_2AsPH_2$*

$(CF_3)_2AsPH_2$  setzt sich mit  $P_2F_4$  nach (13) wesentlich rascher um als  $(CF_3)_2PPH_2$ . Nach 5 Stunden bei  $20^\circ$  ist die «Gleichgewichtslage» erreicht. Bei Verwendung eines Überschusses  $P_2F_4$  wird das Gleichgewicht praktisch vollständig nach rechts verschoben.



Das nach dieser Reaktion erstmalig dargestellte  $(CF_3)_2AsPF_2$  wurde durch <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-KMR-Untersuchungen eindeutig charakterisiert (Tabelle 1; Abb. 1–3). Das <sup>19</sup>F-Spektrum enthält die Resonanzsignale der  $(CF_3)_2As$ -Gruppe bei  $\varphi_F = 41,5$  ppm und der  $PF_2$ -Gruppe bei  $\varphi_F = 92,5$  ppm.



TABELLE I  
 KMR-DATEN\* FÜR  $(CF_3)_2AsPF_2$  UND  $(CF_3)_2PPF_2$ 

Verbindung	$\varphi_F$ (ppm)	$\delta$ (ppm)	$^{19}F$ -KMR			$^{31}P$ -KMR					
			$J(PF)$	$J(EPF)$	$J(FCEPF)$	$J(ECF)$	$J(PECF)$	$J(PF)$	$J(EPF)$	$J(ECF)$	$J(PECF)$
$(CF_3)_2AsPF_2$	41,5 ( $CF_3$ )	-259	1260	—	4,2	—	15,4	1244	—	—	15,0
	92,5 ( $PF_2$ )										
$(CF_3)_2PPF_2$	45,9 ( $CF_3$ )	0,0 ( $CF_3$ ) -236 ( $PF_2$ )	1249	87,4	3,7	60	14	1245	93,9	63,5	13,7
	94,6 ( $PF_2$ )										

\* Kopplungskonstanten sind aufgeführt in Hz. Die chemischen Verschiebungen  $\varphi_F$  und  $\delta$  sind auf  $CCl_3F$  bzw. 85%  $H_3PO_4$ , in allen Fällen äußerer Standard, bezogen.

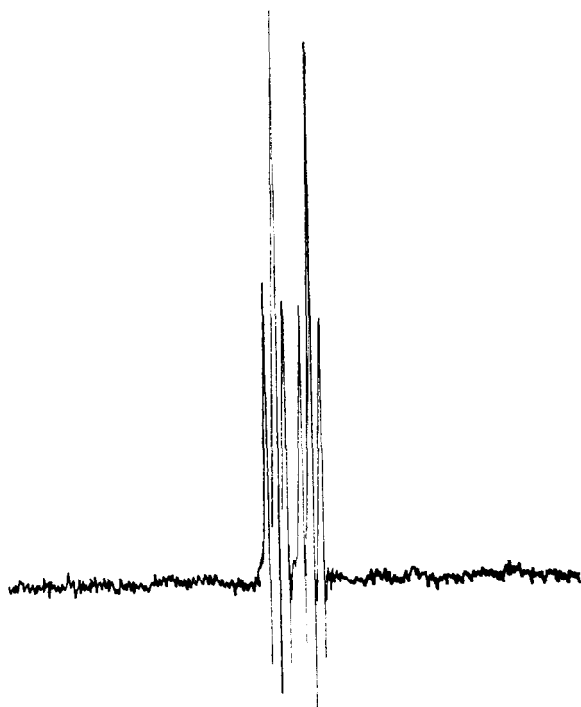
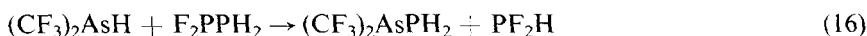
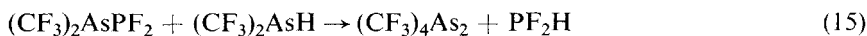
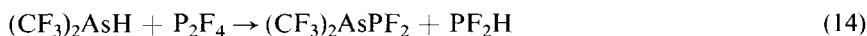
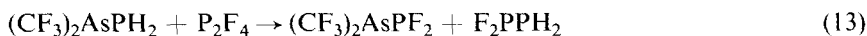


Fig. 1.  $^{19}\text{F}$ -Spektrum von  $(\text{CF}_3)_2\text{As-PF}_2$ : Signal der  $(\text{CF}_3)_2\text{As}$ -Gruppe.

Das Signal der  $(\text{CF}_3)_2\text{As}$ -Gruppe erweist sich bei höherer Auflösung als Dublett ( $^3J(\underline{\text{P}}\text{AsCF}) = 15,4$  Hz) aus Triplets ( $^4J(\underline{\text{F}}\underline{\text{P}}\text{AsCF}) = 4,2$  Hz), die Resonanz der  $\text{PF}_2$ -Gruppe als Dublett ( $J(\text{PF}) = 1260$  Hz) aus Septetts ( $^4J(\underline{\text{F}}\text{CAsPF}) = 4,2$  Hz). Im  $^{31}\text{P}$ -Spektrum findet man erwartungsgemäß eine Signalgruppe ( $\delta = -259$  ppm), bestehend aus einem Triplett ( $J(\text{FP}) = 1244$  Hz) aus Septetts ( $^3J(\underline{\text{F}}\text{CAsP}) = 15$  Hz).

Bei der Umsetzung (13) führten geringe durch Zersetzung des  $(\text{CF}_3)_2\text{AsPH}_2$  im Ausgangsprodukt enthaltene Mengen  $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$  zu den Neben- und Folgereaktionen (14)–(16). Ob es sich in allen Fällen um Gleichgewichtsreaktionen handelt, ist ungeklärt. In einer Reaktionsmischung, die neben  $(\text{CF}_3)_2\text{AsPH}_2$   $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$  enthält, laufen mit  $\text{P}_2\text{F}_4$  also neben- und nacheinander die Umsetzungen (13)–(17) ab.



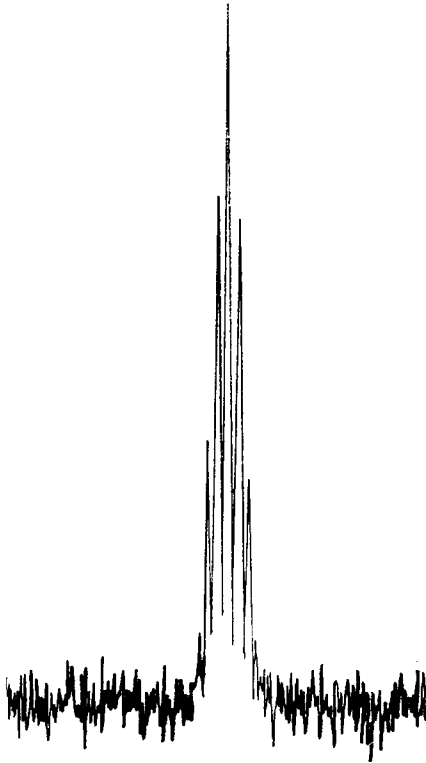


Fig. 2.  $^{19}F$ -Spektrum von  $(CF_3)_2As-PF_2$ : Eine Gruppe des Dublett-Signals des  $PF_2$ -Restes.

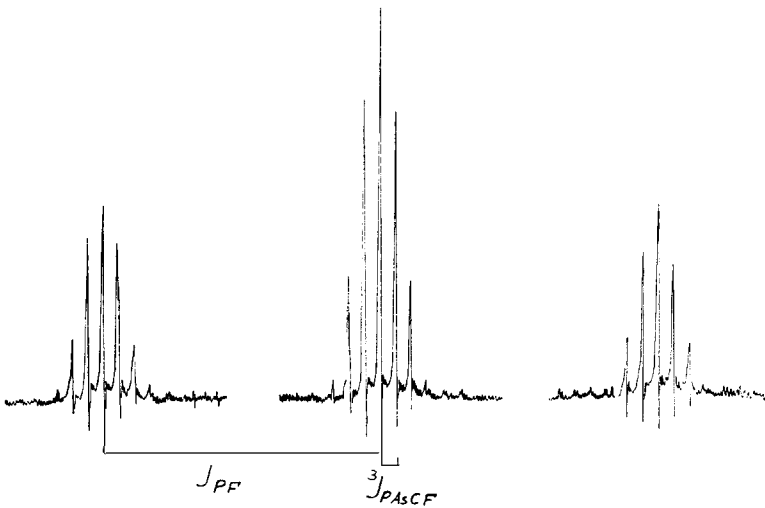


Fig. 3.  $^{31}P$ -Spektrum von  $(CF_3)_2As-PF_2$ .

Die Darstellung von  $(CF_3)_2AsPF_2$  nach (14) und (17) war in separat durchgeführten Experimenten möglich. Außerdem wurde es in Analogie zur Synthese des  $(CF_3)_2PPF_2$ <sup>9</sup> durch Umsetzung von  $(CF_3)_2AsJ$  und  $PF_2J$  mit Quecksilber gewonnen.

Als weitere Austauschreaktion wurde die Umsetzung von  $(CF_3)_2AsPH_2$  mit überschüssigem  $P_2(CF_3)_4$  untersucht. Innerhalb von 3 Tagen bei 20° war das Arsinophosphin vollständig umgesetzt (Gl. (18)).



$(CF_3)_2AsP(CF_3)_2$  setzt sich in der bekannten Weise mit  $(CF_3)_4As_2$  und  $(CF_3)_4P_2$  ins Gleichgewicht. Als Folgereaktion mit dem im Ausgangsprodukt enthaltenen  $(CF_3)_2AsH$  wird die Spaltung des  $(CF_3)_2AsP(CF_3)_2$  nach (19) beobachtet:



Vergleicht man  $(CF_3)_2PPH_2$  und  $(CF_3)_2AsPH_2$  hinsichtlich ihres reaktiven Verhaltens miteinander, so ist festzustellen, daß die Umsetzungen analog ablaufen, die As-Verbindung jedoch leichter und rascher reagiert.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### Allgemeine Untersuchungsmethoden

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit an einer Standard-Vakuumanlage durchgeführt. Die <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-KMR-Spektren wurden mit einem Varian T60-Spektrometer bei 25°, die <sup>31</sup>P-Spektren mit einem Modell HFX 90 der Firma Bruker Physik aufgenommen. Die massenspektrometrische Untersuchung des Mangankomplexes  $Mn_2(CO)_8P(CF_3)_2PH_2$  erfolgte mit Hilfe eines SM1-Spektrometers der Firma Varian-MAT. (Ionenbeschleunigungsspannung 8 kV, Elektronenbeschleunigungsspannung 70 V, Elektronenstrom 300  $\mu$ A.)

##### Ausgangsverbindungen

$(CF_3)_2PPH_2$  und  $(CF_3)_2AsPH_2$  wurden durch Umsetzung von  $(H_5C_2)_3SiPH_2$ <sup>24</sup> mit  $(CF_3)_2PJ$  bzw.  $(CF_3)_2AsJ$  dargestellt<sup>1</sup>.  $B_2H_6$ <sup>25</sup>,  $(CH_3)_2PH$ <sup>26</sup>,  $PF_2J$ <sup>20</sup>,  $P_2F_4$ <sup>27</sup>,  $(CH_3)_4P_2$ <sup>28</sup>,  $(CF_3)_4P_2$ <sup>6</sup>,  $(CF_3)_4As_2$ <sup>4</sup>,  $(CF_3)_2PJ$ <sup>6</sup>,  $(CF_3)_2AsJ$ <sup>5</sup> und  $(CF_3)_2AsH$ <sup>7</sup> wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren synthetisiert.  $(CH_3)_3SiH$  bzw.  $(CH_3)_3SnH$  waren durch Reduktion der entsprechenden Halogenide mit  $LiAlH_4$  zugänglich.

##### Umsetzungen des $(CF_3)_2PPH_2$

###### (a) Mit $N(CH_3)_3$

0,5 mMol  $(CF_3)_2PPH_2$  und 1,0 mMol  $N(CH_3)_3$  wurden mit Toluol als Lösungsmittel in ein Reaktionsgefäß einkondensiert. Beim Auftauen auf -78° fiel

ein weißer Feststoff aus. Die nicht im Addukt gebundene  $(CH_3)_3N$ -Menge wurde durch Volumen/Druck-Messung zu 0,6 mMol bestimmt. Die Lösung verfärbte sich schon bei geringfügiger Steigerung der Temperatur nach gelbbraun; bei Erwärmen auf Raumtemperatur erfolgte lebhafte Zersetzung unter Braunschwarzfärbung. Das  $N(CH_3)_3$ -Addukt ist also nur bei genügend tiefen Temperaturen stabil.

*(b) Mit  $B_2H_6$*

1,1 mMol  $(CF_3)_2PPH_2$  und 1,2 mMol  $B_2H_6$  wurden in eine Pyrexampulle einkondensiert, die zur Druckmessung mit einem Spiralglasmanometer verbunden war. Die Mischung wurde von  $-196^\circ$  auf  $-60^\circ$  erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten. Der Ablauf einer Reaktion gab sich durch einen langsamen Druckabfall zu erkennen (Verbrauch eines Teils des  $B_2H_6$ ). Nach 45 min bei  $-60^\circ$  war die Druckänderung nur noch sehr gering. Bei weiterem Erwärmen auf Raumtemperatur verringert sich der Druck infolge weiterer Adduktbildung nur noch sehr wenig. Das Reaktionsgemisch färbt sich leicht orange-gelb, wodurch sich der Beginn der Zersetzung andeutet. Die Fraktionierung der flüchtigen Reaktionsprodukte liefert in der Falle bei  $-196^\circ$  etwa 0,9 mMol  $B_2H_6$ , in der Falle bei  $-78^\circ$  neben nicht umgesetztem  $(CF_3)_2PPH_2$  in etwa 20%-iger Ausbeute das Addukt  $(CF_3)_2PPH_2 \cdot BH_3$ . Bei  $30^\circ$  zersetzt sich dieses ebenso wie das im Gemisch vorhandene  $(CF_3)_2PPH_2$  innerhalb von 1 Stunde völlig unter Abscheidung rotbrauner Feststoffe. Im KMR-Spektrum ist danach als einzige fluorhaltige Komponente  $(CF_3)_2PH$  nachzuweisen.

*(c) Mit  $HBr$  bzw.  $Br_2$*

0,5 mMol  $(CF_3)_2PPH_2$  wurden mit einem geringen Überschuß  $HBr$  bzw.  $Br_2$  in eine Glasampulle eingeschmolzen und von  $-196^\circ$  langsam auf Raumtemperatur gebracht. In beiden Fällen liefen schon bei Temperaturen weit unter  $0^\circ$  heftige Reaktionen ab, die von einer starken Rot-Braun-Färbung der Reaktionsmischung begleitet waren. Die Ampullen wurden an der Vakuumapparatur geöffnet, die flüchtigen Bestandteile durch fraktionierte Kondensation getrennt und durch KMR-Messung identifiziert. Mit  $HBr$  entsteht  $(CF_3)_2PH$ , mit  $Br_2$   $(CF_3)_2PBr$  neben geringen Mengen  $(CF_3)_2PH$ .

*(d) Mit  $(CF_3)_2AsH$ ;  $(CF_3)_2AsJ$ ;  $PF_2J$*

Diese Reaktionen wurden mit einem Überschuß der genannten Reaktionspartner durchgeführt. Als typisch sei die Umsetzung von  $(CF_3)_2PPH_2$  mit  $PF_2J$  beschrieben:

0,5 mMol  $(CF_3)_2PPH_2$  wurden mit 0,8 mMol  $PF_2J$  und Tetramethylsilan als Lösungsmittel in ein Kernresonanzröhrchen eingeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht bei dieser Temperatur belassen. Die anschließende KMR-Untersuchung erbrachte den Nachweis der P-P-Spaltung unter Bildung von  $(CF_3)_2PJ$  und  $F_2PPH_2$ . Daneben

lagen erwartungsgemäß Zersetzungsprodukte von  $\text{PF}_2\text{J}$  ( $\text{PF}_3$ ,  $\text{PJ}_3$ ) und  $\text{F}_2\text{PPH}_2$  ( $\text{PF}_2\text{H} \rightarrow \text{PF}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ) vor.

(e) Mit  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$

$(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$  (1,0 mMol) wurde mit  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$  (1,0 mMol) und Toluol als Lösungsmittel in ein Reaktionsgefäß mit angesetztm KMR-Rohr eingeschmolzen. Beim Auftauen des Gemisches von  $-196^\circ$  auf Raumtemperatur war schon unterhalb  $0^\circ$  eine Reaktion unter Bildung eines hellgelben flockigen Niederschlages zu beobachten. Nach fünf Minuten bei  $20^\circ$  wurden die flüchtigen Anteile in das angesetzte KMR-Rohr kondensiert und unmittelbar untersucht. Das KMR-Spektrum zeigte neben geringen Mengen  $\text{PH}_3$  die Signale für  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ . Für weitere Einzelsignale war eine Zuordnung bisher nicht möglich.

Um die Zwischenstufe  $(\text{CH}_3)_2\text{PPH}_2$  nachzuweisen, erfolgte eine weitere Umsetzung während der Registrierung des KMR-Spektrums. Dazu wurden je 0,5 mMol  $(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$  mit Toluol als Lösungsmittel in ein KMR-Rohr eingeschmolzen. Die Temperatur wurde bei  $-80^\circ$  beginnend in Schritten von  $20^\circ$  langsam bis Raumtemperatur gesteigert und jeweils das  $^1\text{H}$ - und das  $^{19}\text{F}$ -Spektrum registriert. In keiner Phase der Reaktion war das  $(\text{CH}_3)_2\text{PPH}_2$  eindeutig nachzuweisen. Es zerfällt offensichtlich so rasch zu  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ , daß seine Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

(f) Mit  $\text{CH}_3\text{J}$

$(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$  (0,8 mMol) wurde mit einem geringen Überschuß  $\text{CH}_3\text{J}$  im KMR-Rohr umgesetzt. Schon weit unterhalb  $20^\circ$  war eine heftige Reaktion zu beobachten, die zur Ausscheidung beträchtlicher Mengen orangeroter Feststoffe führte. Die im KMR-Spektrum neben  $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$  nachgewiesenen  $\text{H}_3\text{C-P}$ -Verbindungen konnten bisher nicht identifiziert werden.  $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$  als Hauptprodukt der Reaktion wird von einer Addukt-Zwischenstufe aus verständlich.

(g) Mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$  bzw.  $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$

$(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$  (0,5 mMol) wurde mit 0,8 mMol  $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$  bzw. 0,8 mMol  $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$  mit Benzol als Lösungsmittel im KMR-Rohr umgesetzt. Bei Raumtemperatur war innerhalb von 24 Stunden keine Reaktion nachzuweisen. Auch Temperaturerhöhung auf zunächst  $40^\circ$ , dann  $80^\circ$  führte nicht zur Umsetzung mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$  bzw.  $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ , sondern zum Zerfall des  $(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$ . Da im System  $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4/\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$  mit UV-Licht eine P-P-Bindungsspaltung möglich ist, wurde auch bei dem Gemisch  $(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2/\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$  die photochemische Spaltung versucht. Sie blieb ebenso wie die thermische Behandlung ohne Erfolg.

(h) Mit  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (1 mMol) und  $(\text{CF}_3)_2\text{PPH}_2$  (1,5 mMol) wurden in einer dickwandigen Glasampulle bekannten Volumens 36 Stunden auf  $110^\circ$  erhitzt. Die Reaktion war an der Verfärbung des Feststoffs gut zu verfolgen. Zur Aufarbeitung

wurde das Reaktionsgefäß unter Kühlung auf  $-78^\circ$  gegen ein bekanntes Volumen der Vakuumpumpe geöffnet. Der sich einstellende Druck entsprach einem Gasvolumen von 2,3 mMol. Durch Fraktionierung und getrennte Messung der bei  $-196^\circ$  kondensierbaren Anteile ergab sich die gebildete CO-Menge zu 1,8 mMol. Das feste Reaktionsprodukt wurde nach Absaugen der flüchtigen Anteile einer Vakuumsublimation unterworfen. Neben dem früher beschriebenen  $Mn_2(CO)_8 \cdot [P(CF_3)_2]_2$  wurde in einer Ausbeute von etwa 50%  $Mn_2(CO)_8P(CF_3)_2PH_2$  erhalten. Die Charakterisierung der neuen Verbindung gelang durch IR- und Massenspektrum ( $M_{exp.} = 535,789$ ;  $M_{ber.} = 535,788$ ).

(i) Mit  $P_2F_4$ ;  $As_2(CF_3)_4$ ;  $P_2(CH_3)_4$

Die Austauschreaktionen zwischen  $(CF_3)_2PPH_2$  und den genannten symmetrischen Verbindungen (geringer Überschuß) wurden in KMR-Röhrchen in Tetramethylsilan als Lösungsmittel untersucht. Der Reaktionsverlauf wurde durch KMR-Messungen kontrolliert.

*Umsetzungen des  $(CF_3)_2AsPH_2$*

(a) Mit  $Br_2$

$(CF_3)_2AsPH_2$  (0,5 mMol) wurde mit einem geringen Überschuß  $Br_2$  im KMR-Rohr umgesetzt. Kurz oberhalb des Schmelzpunktes lief eine heftige Reaktion ab, die neben braunen Feststoffen  $(CF_3)_2AsBr$  und wenig  $(CF_3)_2AsH$  als flüchtige Komponenten lieferte.

(b) Mit  $(CF_3)_2PJ$ ;  $PF_2J$ ;  $(CH_3)_3SnH$

Für Spaltungsreaktionen mit den angegebenen Reaktionspartnern wurde jeweils 0,5 mMol  $(CF_3)_2AsPH_2$  eingesetzt. Die Umsetzungen erfolgten im KMR-Röhrchen mit  $Si(CH_3)_4$  als Lösungsmittel; der Reaktionsablauf wurde von Zeit zu Zeit durch Aufnahme der  $^1H$ - und  $^{19}F$ -Spektren kontrolliert.

(c) Mit  $P_2F_4$  und  $P_2(CF_3)_4$

Die Austauschreaktionen zwischen  $(CF_3)_2AsPH_2$  und  $P_2F_4$  bzw.  $P_2(CF_3)_4$  erfolgten ebenfalls in KMR-Röhrchen mit Tetramethylsilan als Lösungsmittel. Die symmetrischen Diphosphine wurden in geringem Überschuß eingesetzt. Der Austausch erfolgt nach den Gleichungen (13) bzw. (18), wie sich durch Kernresonanzuntersuchungen nachweisen läßt.

DANK

Herrn Prof. Dr. G. Fritz, Institut für Anorganische Chemie der Universität (T.H.) Karlsruhe, danken wir für die Möglichkeit zur Benutzung der Kernresonanzgeräte, Herrn Domnick für die Aufnahme der Spektren. Für die massenspektrometrische Untersuchung der Mangankomplexe danken wir Herrn Dr. H. Scheer

aus dem gleichen Institut. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

## LITERATUR

- 1 R. DEMUTH UND J. GROBE, *J. Fluorine Chem.*, 2 (1972/73) 269.
- 2 J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its Compounds*, Interscience, New York, Vol. 1, 1964, p. 215 ff. weitere Zitate dort.
- 3 C. G. BARLOW, E. A. V. EBSWORTH UND G. C. HOLYWELL, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 330.
- 4 G. R. A. BRANDT, H. J. EMELÉUS UND R. N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, (1952) 2552.
- 5 H. J. EMELÉUS, R. N. HASZELDINE UND E. G. WALASCHEWSKI, *J. Chem. Soc.*, (1953) 1552.
- 6 F. W. BENNETT, H. J. EMELÉUS UND R. N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, (1953) 1565.
- 7 R. G. CAVELL UND R. C. DOBBIE, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1406.
- 8 R. G. CAVELL UND R. C. DOBBIE, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1308.
- 9 H. W. SCHILLER UND R. W. RUDOLPH, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2500.
- 10 H. C. CLARK, *Adv. Fluorine Chem.*, 3 (1963) 19.
- 11 M. A. A. BEG UND H. C. CLARK, *Canad. J. Chem.*, 38 (1960) 119.
- 12 A. L. HENNE, *U.S. Pat.*, 1,990,840 (1934) (General Motors Corp.); *Chem. Abs.*, 29 (1935) 2174.
- 13 A. B. BURG UND W. MAHLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2388.
- 14 R. W. RUDOLPH, R. W. PARRY UND C. F. FARRAN, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 723.
- 15 L. R. GRANT UND A. B. BURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1834.
- 16 R. L. KUCZKOWSKI, H. W. SCHILLER UND R. W. RUDOLPH, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2505.
- 17 R. T. PAINE UND R. W. PARRY, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 210.
- 18 G. S. HARRIS, *J. Chem. Soc.*, (1958) 512.
- 19 S. ANSARI, J. GROBE UND P. SCHMID, *J. Fluorine Chem.*, 2 (1972/73) 281.
- 20 R. W. RUDOLPH, J. G. MORSE UND R. W. PARRY, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1464.
- 21 R. W. RUDOLPH UND H. W. SCHILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3581.
- 22 R. W. RUDOLPH UND R. W. PARRY, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1339.
- 23 J. GROBE *et al.*, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 331 (1964) 63; *ibid.*, 371 (1969) 123; *Z. Naturforsch.*, 24b (1969) 1660; *J. Organometallic Chem.*, 29 (1971) 295.
- 24 Analog zu A. D. NORMAN, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 870.
- 25 A. D. NORMAN UND W. L. JOLLY, *Inorg. Synth.*, 11 (1968) 15.
- 26 K. ISSLEIB UND A. TZSCHACH, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 704.
- 27 R. W. RUDOLPH, R. C. TAYLOR UND R. W. PARRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3729.
- 28 A. B. BURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2226.