

Received: September 21, 1986; accepted: December 28, 1986

CHLOR-FLUOR-AUSTAUSCHREAKTIONEN MIT TRIALKYLDIFLUOR-PHOSPHORANEN

R. BARTSCH, R. SCHMUTZLER*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig (B.R.D.)

G. U. SPIEGEL und O. STELZER

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal (B.R.D.)

Herrn Professor Dr. OSKAR GLEMSER zum 75. Geburtstag gewidmet

ZUSAMMENFASSUNG

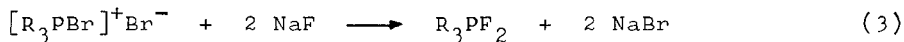
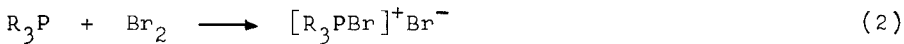
Trialkyldifluorophosphoranes, R_3PF_2 ($R = iPr, nBu$) were found to react with chlorides or organoelement chlorides, ECl_m or $ER_{m-z}Cl_z$ ($E^{IV}, m = 4, z = 1, 2$; $E^V, m = 3, z = 1, 2$) of elements belonging to main groups IV and V with chlorine/fluorine exchange to form the halophosphonium salts $[R_3PX]^+Cl^-$ ($X = F, Cl$) and the fluoro derivatives, EF_m or $ER_{m-z}F_z$. With $AlCl_3$ ionic products of composition $[R_3PCl][AlCl_2F_2]$ are obtained. The transition metal chlorides, $NiCl_2$, $PdCl_2$, $NiCl_2(PMe_3)_2$, and $CoCl_2$ were found to be less reactive. Chlorine/fluorine exchange has been observed only in the case of $CoCl_2$.

EINLEITUNG

Arylfluorophosphorane $PhPF_4$ und Ph_2PF_3 finden in der organischen Synthese als selektive Fluorierungsmittel Verwendung [1]. Sie gestatten die Umwandlung von Alkoholen ROH oder der davon abgeleiteten Trimethylsilylether $ROSiMe_3$ in die entsprechenden Fluorderivate RF. Difluorophosphorane R_3PF_2 lassen sich aufgrund ihrer geringeren Lewis-Acidität, von wenigen Ausnahmen abgesehen [2], für Reaktionen dieses Typs nicht einsetzen. Am Beispiel der Synthese von $[(nBu)_3PF]^+Br^-$ nach Gl. (1) konnten wir jedoch zeigen, daß Difluorophosphorane zu raschen Halogen-Fluor-Austauschreaktionen in der Lage sind [3].



In Fortführung dieser Arbeiten schien es nun interessant zu untersuchen, inwieweit Difluorphosphorane R_3PF_2 mit weiteren Element- und Organoelementchloriden im Sinne von Cl/F-Austauschreaktionen zu reagieren vermögen und deren Umwandlung in die F-Derivate in homogener Phase gestatten. Dabei sollten bevorzugt $(i\text{Pr})_3\text{PF}_2$ und $(n\text{Bu})_3\text{PF}_2$ eingesetzt werden, da diese Difluorphosphorane ausgehend von den Phosphanen R_3P ($\text{R} = i\text{Pr}, n\text{Bu}$) in einfacher Weise zugänglich sind [4].

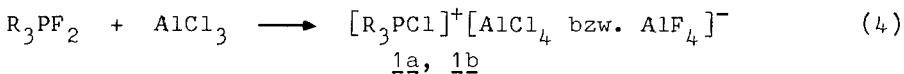


$\text{R} = i\text{Pr}, n\text{Bu}$

Die Oxidation von $(n\text{Bu})_3\text{P}$ bzw. $(i\text{Pr})_3\text{P}$ mit Brom liefert die Bromphosphoniumbromide $[\text{R}_3\text{PBr}]^+\text{Br}^-$ ($\text{R} = n\text{Bu}, i\text{Pr}$), die durch Umsetzung mit NaF in CH_3CN -Suspension in die entsprechenden Fluorphosphorane R_3PF_2 überführt werden können.

ERGEBNISSE

Die Lewis-Säure AlCl_3 reagiert mit den Difluorphosphoranen R_3PF_2 im molaren Verhältnis 1:1 unter starker Wärmeentwicklung im Sinne eines Cl/F-Austausches.



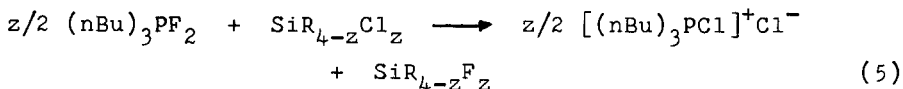
$\text{R} = i\text{Pr} (\underline{1a}), n\text{Bu} (\underline{1b})$

Während das Chlorphosphoniumsalz $\underline{1b}$ als zähes Öl anfiel, konnte $\underline{1a}$ in kristalliner Form mit der zu erwartenden analytischen Zusammensetzung erhalten werden. Die Bildung der Kationen $[\text{R}_3\text{PCl}]^+$ wird durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale bei 97.2 ($\text{R} = i\text{Pr}$) und 103.9 ($\text{R} = n\text{Bu}$) [5] belegt.

Die ^{27}Al -NMR-Spektren von $\underline{1a}$ und $\underline{1b}$, gelöst in CH_2Cl_2 , zeigen auch bei niedrigen Temperaturen (-80°C) nur stark verbreiterte Signale bei ca. 100 ppm (rel. zu 1 m Al_2SO_4 -Lösung extern). Ob in $\underline{1a}$, $\underline{1b}$ ein einheitliches Anion ($[\text{AlCl}_2\text{F}_2]^-$, das bislang unbekannt ist) oder ein 1:1-Gemisch der Anionen $[\text{AlCl}_4]^-$ und $[\text{AlF}_4]^-$ [6] mit raschem Ligandenaustausch (F^-, Cl^-) vor-

liegt, kann auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht entschieden werden.

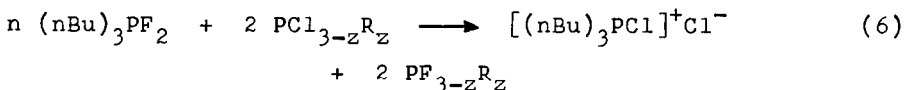
Bei Umsetzung der Halogensilane SiCl_4 , Me_2SiCl_2 und Me_3SiCl mit $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$ erfolgt ein rasch verlaufender Cl/F-Austausch unter Bildung der Fluorsilane SiF_4 , Me_2SiF_2 bzw. Me_3SiF .



R = Me; z = 1, 2, 4

SiF_4 wurde infrarotspektroskopisch, Me_2SiF_2 und Me_3SiF bzw. $[(\text{nBu})_3\text{PCl}]^+\text{Cl}^-$ wurden ^{19}F -NMR- [7] bzw. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert [5].

Chlorphosphane, z. B. PCl_3 , PhPCl_2 und $(\text{tBu})\text{PCl}_2$, reagieren mit $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$ in analoger Weise wie die Halogensilane $\text{SiR}_{4-z}\text{Cl}_z$. Man erhält neben $[(\text{nBu})_3\text{PCl}]^+\text{Cl}^-$ Trifluorphosphan, PF_3 , bzw. die Difluorphosphane PhPF_2 [8a] bzw. $(\text{tBu})\text{PF}_2$ [8b] in guten bis befriedigenden Ausbeuten.



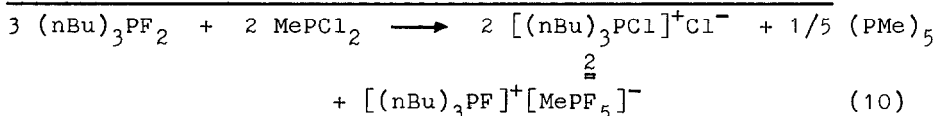
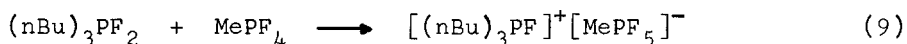
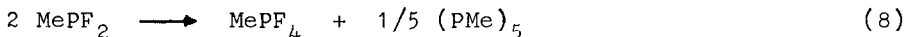
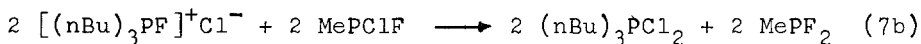
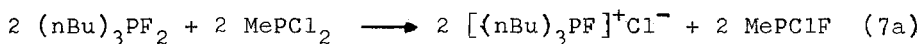
z = 1, n = 2, R = Ph, tBu, iPr;

z = 0, n = 3

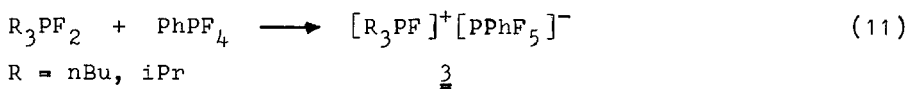
Der Cl/F-Austausch nach Gl. (6) wird durch die Anhäufung sperriger Reste R an den P-Atomen der Chlorphosphane unterbunden. So reagieren $(\text{iPr})_2\text{PCl}$ und $(\text{tBu})_2\text{PCl}$ selbst bei erhöhter Temperatur nicht mit $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$. Wird ein Gemisch der Chlorphosphane $(\text{iPr})_2\text{PCl}$ und $(\text{iPr})\text{PCl}_2$ mit $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$ umgesetzt, so reagiert ausschließlich das Dichlorphosphan unter Cl/F-Austausch zu $(\text{iPr})\text{PF}_2$. $(\text{iPr})_2\text{PCl}$ verbleibt unverändert im Reaktionsgemisch.

Die Cl/F-Austauschreaktion in den Dichlorphosphanen R_2PCl_2 verläuft mit $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$ erheblich langsamer als die entsprechende Reaktion mit NaF in Acetonitril. Zur Vervollständigung der Umsetzung ist überschüssiges $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$ erforderlich. Als Zwischenprodukte werden offensichtlich Chlorfluorphosphane, z. B. $(\text{tBu})\text{PClF}$ und $(\text{iPr})\text{PClF}$, gebildet, die durch ihre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten charakterisiert wurden ($(\text{tBu})\text{PClF}$: $\delta\text{P} = 235.0$ ppm, $^1\text{J}(\text{PF}) = 1120.0$ Hz; $(\text{iPr})\text{PClF}$: $\delta\text{P} = 228.0$ ppm, $^1\text{J}(\text{PF}) = 1118.0$ Hz).

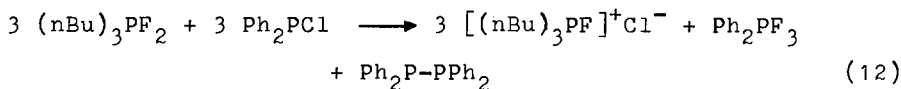
Im Falle der Umsetzung von $(n\text{Bu})_3\text{PF}_2$ mit MePCl_2 werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches neben einem intensitätsschwachen Dublett bei $\delta\text{P} = 239.4$ ppm ($^1\text{J}(\text{PF}) = 1098.5$ Hz) und Triplett bei $\delta\text{P} = 245.7$ ppm ($^1\text{J}(\text{PF}) = 1148.2$ Hz) intensive Signale bei 148.3 ppm (Dublett, $^1\text{J}(\text{PF}) = 925$ Hz), 103.0 ppm (Singulett), 22.0 ppm (Multipllett) und -127.0 ppm (Dublett von Quinetts, $^1\text{J}(\text{PF}) = 685.1$ und 834 Hz) beobachtet. Sie lassen sich durch Vergleich mit den entsprechenden δP -Daten in der Literatur den Spezies MePClF [9], MePF_2 [10], $[(n\text{Bu})_3\text{PF}]^+$ [3], $[(n\text{Bu})_3\text{PCl}]^+$ [5], $(\text{PMe})_5$ [11] und $[\text{MePF}_5]^-$ [12] zuordnen. Die Bildung dieser Spezies ist das Ergebnis eines stufenweisen Cl/F-Austausches (Gl. 7a/7b) zwischen MePCl_2 und $(n\text{Bu})_3\text{PF}_2$ mit anschließender Redoxdisproportionierung (Gl. 8) des intermediär gebildeten instabilen MePF_2 zu $(\text{PMe})_5$ und MePF_4 . MePF_4 läßt sich dabei nur in geringer Menge im Reaktionsgemisch nachweisen. Die Lewis-Säure MePF_4 reagiert mit $(n\text{Bu})_3\text{PF}_2$ im Sinne einer F^- -Abstraktion rasch zu $[(n\text{Bu})_3\text{PF}]^+[\text{MePF}_5]^-$ weiter (Gl. 9).



Über F^- -Austauschreaktionen zwischen Difluorphosphoranen und den Lewis-aciden Tetrafluorphosphoranen wurde bereits von uns berichtet [3] (Gl. 11).

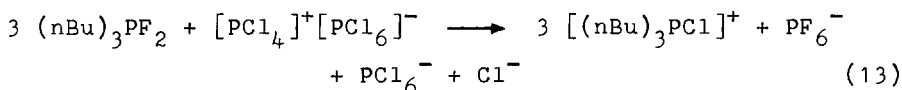


Die Reaktion des im Vergleich zu $(i\text{Pr})_2\text{PCl}$ und $(t\text{Bu})_2\text{PCl}$ sterisch weniger behinderten Ph_2PCl mit $(n\text{Bu})_3\text{PF}_2$ verläuft selbst bei erhöhter Temperatur (100°C) nur langsam. Sie liefert neben $[(n\text{Bu})_3\text{PF}]^+\text{Cl}^-$ die Produkte der Redoxdisproportionierung des intermediär gebildeten Ph_2PF [13] - Tetraphenyl-diphosphan und Diphenyltrifluorphosphoran.

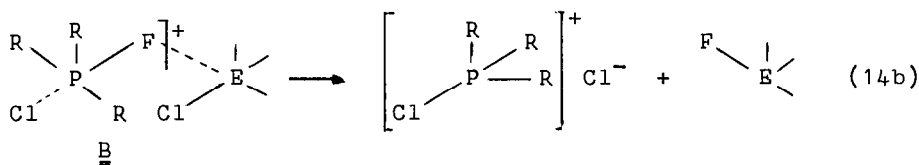
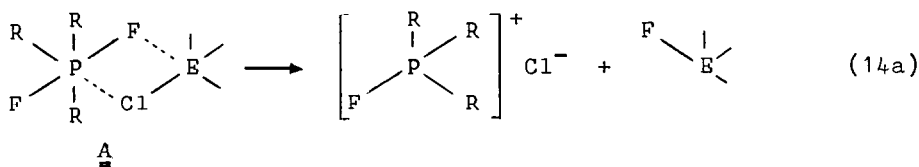


Die Umsetzung bleibt auf dieser Stufe stehen, da das im Vergleich zu den Tetrafluorphosphoranen RPF_4 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) weniger Lewis-acide Ph_2PF_3 [14] zu Reaktionen des Typs (9) bzw. (11) nicht in der Lage ist.

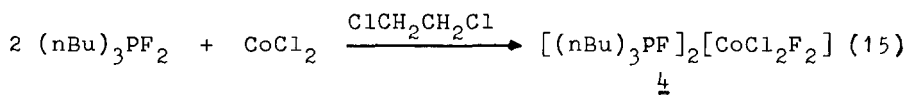
Mit den Chloriden bzw. Bromiden des fünfwertigen Phosphors setzt sich $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$ rasch unter Bildung ionogener Produkte im Sinne eines Cl/F-Austausches um. Dies zeigt die von uns beschriebene Synthese des $[(\text{nBu})_3\text{PF}]^+\text{Br}^-$ [3] nach Gl. (1) sowie die Reaktion von $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$ mit PCl_5 , die neben dem Kation $[(\text{nBu})_3\text{PCl}]^+$ die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbaren Anionen PF_6^- und PCl_6^- liefert.



Der Cl/F-Austausch mit $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$ scheint bevorzugt an Substratmolekülen ER_zCl_m (Element- und Organoelementchloride, E^{V} , $m+z = 3, 5$; E^{IV} , $m+z = 4$) abzulaufen, die den Charakter von Lewis-Säuren besitzen. Die F^- -Übertragung in den als Zwischenprodukten fungierenden Lewis-Säure-Basen-Addukten A führt unter Cl^- -Abspaltung letztlich zu den Fluorderivaten ER_zF_m und den Fluorphosphoniumsalzen $[\text{R}_3\text{PF}]^+\text{X}^-$ ($\text{R} = \text{iPr}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (Gl. 14a), die weitere Cl/F-Austauschreaktionen, z. B. über Zwischenstufen oder aktivierte Komplexe des Typs B eingehen können und dabei die Chlorphosphoniumsalze $[\text{R}_3\text{PCl}]^+\text{Cl}^-$ bilden, z. B. Gl. (14b).

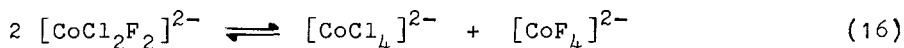


Die Umsetzung von $(n\text{Bu})_3\text{PF}_2$ mit Chloriden der Übergangsmetalle verläuft langsam und z. T. wenig übersichtlich. So reagierte wasserfreies Kobaltchlorid mit $(n\text{Bu})_3\text{PF}_2$ selbst bei 90°C erst im Verlauf mehrerer Stunden unter Bildung eines öligen, blau gefärbten Produkts, das nach mehreren Monaten teilweise durchkristallisierte. Nach der Elementaranalyse kommt ihm die Zusammensetzung $[(n\text{Bu})_3\text{PF}]_2[\text{CoCl}_2\text{F}_2]$ zu.



Das Infrarotspektrum im Bereich von $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ weist die für das $[(n\text{Bu})_3\text{PF}]^+\text{Br}^-$ gefundenen Banden auf [3]. Damit ist das Vorliegen des $[(n\text{Bu})_3\text{PF}]^+$ -Kations im paramagnetischen Produkt 4 belegt. Sein effektives magnetisches Moment μ_{eff} , bestimmt nach der NMR-Methode von Evans [15], beträgt 4.95. Dieser Wert ist typisch für tetraedrische Kobalt(II)-Komplexe (vgl. z. B. $[\text{Ph}_3\text{MeAs}]_2[\text{CoCl}_4]$, $\mu_{\text{eff}} = 4.65$ [16]).

Das UV/VIS-Spektrum von 4 zeigt Banden bei 667 (587), 640 (393), 615 (304), 600 (268) und 587 (214) nm (ϵ). Die Bildung der Tetrahalogenokobaltanionen CoCl_4^{2-} [17] und CoF_4^{2-} [18], etwa durch eine Ligandenaustauschreaktion nach



kann ausgeschlossen werden, da im UV/VIS-Spektrum von 4 Absorptionsbanden dieser Anionen nicht beobachtet werden.

Mit Nickel(II)-bromid und Palladium(II)-chlorid reagiert $(n\text{Bu})_3\text{PF}_2$ bei Raumtemperatur nicht. Erst bei erhöhter Temperatur (siedendes 1,2-Dichlorethan) kommt es in geringem Umfang zur Bildung uneinheitlicher Produkte.

Auch gegenüber Übergangsmetallhalogenidphosphan-Komplexen, z. B. $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ [19], erweist sich $(n\text{Bu})_3\text{PF}_2$, selbst in homogener Phase und bei erhöhter Temperatur (siedendes Toluol), als unreaktiv. Für das Ausbleiben der Reaktionen zwischen NiBr_2 , PdCl_2 , $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ und $(n\text{Bu})_3\text{PF}_2$ sind einerseits die hohen Gitterenergien der Halogenide, andererseits die geringe Lewis-Acidität des Phosphankomplexes verantwortlich.

TABELLE 1

Ansätze und Ausbeuten für die Umsetzung von $(n\text{Bu})_3\text{PF}_2$ mit SiCl_4 , Me_2SiCl_2 , Me_3SiCl , PCl_3 , PhPCl_2 , $(t\text{Bu})\text{PCl}_2$ und $(i\text{Pr})\text{PCl}_2/(i\text{Pr})_2\text{PCl}$

	Ansatz		Ausbeute	
	g (mmol)	$(n\text{Bu})_3\text{PF}_2$; g (mmol)	$(n\text{Bu})_3\text{PCl}_2$; g (%)	Fluorverb.; g (%)
SiCl_4	2.29 (13.4)	3.23 (13.4)	3.47 (95)	a
Me_2SiCl_2	3.23 (25.0)	6.0 (25.0)	6.55 (96)	a
Me_3SiCl	5.43 (50.0)	6.0 (25.0)	6.21 (91)	a
PCl_3	5.0 (36.4)	3.10 (12.9)	3.30 (94)	a
PhPCl_2	7.86 (44.0)	10.57 (44.0)	6.67 (95)	4.13 (64)
$(t\text{Bu})\text{PCl}_2$	7.95 (50.0)	24.0 (100.0)	26.5 (97)	4.5 (71)
$(i\text{Pr})\text{PCl}_2^b$	7.25 (50.0)	18.0 (75.0)	a	a

a Ausbeuten nicht bestimmt; b Im Gemisch mit $(i\text{Pr})_2\text{PCl}$ eingesetzt, Verhältnis ca. 1:1.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Verbindungen R_3PF_2 ($R = iPr, nBu$) wurden nach Literaturangaben dargestellt [4]. Arbeitsmethoden und Geräte siehe Lit. [3].

Umsetzung der Difluorphosphorane R_3PF_2 ($R = iPr, nBu$) mit $AlCl_3$

Zur Suspension von 3.38 g (25.3 mmol) bzw. 1.83 g (13.7 mmol) $AlCl_3$ in 20 ml CH_2Cl_2 wurden 5.02 g (25.3 mmol) $(iPr)_3PF_2$ bzw. 3.29 g (13.7 mmol) $(nBu)_3PF_2$, gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , im Verlauf von 1 h getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion, in deren Verlauf $AlCl_3$ in Lösung ging, wurden alle flüchtigen Anteile aus dem Reaktionsgemisch bei 0.1 mbar, 25°C abgezogen. Die Reaktionsprodukte fielen als viskose Öle an. Der verbleibende Rückstand erstarrte im Falle der Umsetzung des $(iPr)_3PF_2$ mit $AlCl_3$ zu einem glasartigen Feststoff, der nach mehrmaligem Extrahieren mit insgesamt 60 ml n-Pentan und Absaugen überschüssigen Lösungsmittels im Vakuum als farbloses, äußerst hygroskopisches Pulver erhalten wurde. Die analytischen Daten entsprechen der Zusammensetzung $(iPr)_3PAlCl_3F_2$. Analyse: Gefunden: C, 32.81; H, 6.51; P, 9.28 %. $C_9H_{21}AlCl_3F_2P$ (1a) berechnet C, 32.61; H, 6.38; P, 9.34 %.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzungen von $(nBu)_3PF_2$ mit Element- und Organoelementhalogeniden der IV. und V. Hauptgruppe

Die Lösungen der jeweiligen Element(IV)- bzw. Element(V)-chloride in 20 ml CH_2Cl_2 wurden innerhalb 1 h mit den in Tab. 1 angegebenen Mengen an $(nBu)_3PF_2$, gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , versetzt. Die im Falle der Reaktionen mit $SiCl_4$ und PCl_3 gebildeten gasförmigen Reaktionsprodukte (SiF_4 , PF_3) wurden IR-spektroskopisch [20] charakterisiert. Phenyldifluorphosphan wurde nach Abziehen des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch bei 500 mbar, 20°C destillativ abgetrennt ($K_p = 52^\circ C$, 60 mbar) und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert [8a]. Tert.-butyldifluorphosphan und iso-Propyldifluorphosphan konnten

nicht vom Lösungsmittel CH_2Cl_2 getrennt werden. Die Umsetzung von $(\text{tBu})\text{PCl}_2$ und des Gemisches von $(\text{iPr})_2\text{PCl}/(\text{iPr})\text{PCl}_2$ mit $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$ wurde daher ohne Lösungsmittel durchgeführt. Die Fluorophosphate RPF_2 ($\text{R} = \text{iPr}, \text{tBu}$) wurden ^{31}P - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch charakterisiert [8b].

Umsetzung von MePCl_2 , Ph_2PCl und PCl_5 mit $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$

In eine Lösung von 7.55 g (64.6 mmol) MePCl_2 in 20 ml CH_2Cl_2 bzw. zu 1.63 g (7.4 mmol) Ph_2PCl wurden 15.51 g (64.6 mmol) bzw. 1.78 g (7.4 mmol) $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$ innerhalb 1 h getropft. Im Falle der Umsetzung von Ph_2PCl mit $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$ wurde anschließend 4 d bei 100°C gerührt. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigte, daß in beiden Fällen $(\text{nBu})_3\text{PCl}_2$ entstanden war. Daneben traten Signale auf, die den Verbindungen $(\text{MeP})_5$ und $[(\text{nBu})_3\text{PF}]^+[\text{MePF}_5]^-$ bzw. Ph_2PF_3 und $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$ zugeordnet werden konnten.

Phosphorpentachlorid (2.09 g; 10 mmol), suspendiert in 10 ml CH_2Cl_2 wurde mit 3.60 g (15 mmol) $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$ umgesetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde das Lösungsmittel bis auf die Hälfte eingeeengt (500 mbar, 20°C) und die verbleibende Lösung $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Neben dem Kation $[(\text{nBu})_3\text{PCl}]^+$ konnten die Anionen $[\text{PCl}_6]^-$ und $[\text{PF}_6]^-$ nachgewiesen werden.

Reaktion von $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$ mit wasserfreiem Kobalt(II)-chlorid

Eine Suspension von 0.76 g (5.9 mmol) CoCl_2 in 20 ml 1,2-Dichlorethan wurde mit 2.83 g (11.8 mmol) $(\text{nBu})_3\text{PF}_2$ versetzt und 16 h bei 90°C gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile der Reaktionsmischung (500 - 0.1 mbar, 20°C) verblieben 3.47 g eines blau gefärbten öligen Produkts, das im Verlauf einiger Monate durchkristallisierte. Ausbeute 96 %. Analyse: Gefunden: C, 47.76; H, 9.08; Cl, 11.68 %. $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{CoF}_4\text{P}_2$ ($\frac{4}{2}$) berechnet C, 47.23; H, 8.91; Cl, 11.62 %.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. J. Lorenz, Fa. Ciba-Geigy AG, Marienberg, danken wir für großzügige Chemikalienspenden.

REFERENZEN

- 1 R. Schmutzler, J. Chem. Soc. (1964) 4551;
Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Ohsawa, M. Honda und Y. Hansawara, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 23, 196 (1975);
A. I. Avi, R. Condom, P. C. Maria, T. N. Wade und R. Guedj, Tetrahedron Lett., (1978) 4507.
- 2 H. Koop und R. Schmutzler, J. Fluorine Chem., 1, 252 (1971).
- 3 R. Bartsch, O. Stelzer und R. Schmutzler, Z. Naturforsch., 36b, 1349 (1981).
- 4 R. Bartsch, O. Stelzer und R. Schmutzler, J. Fluorine Chem., 20, 85 (1982).
- 5 G. A. Wiley und W. P. Stine, Tetrahedron Lett., (1967) 2321.
- 6 E. W. Post und J. C. Kotz, Aluminium Halides, in MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry Series Two, Bd. 1, S. 219, Herausg. M. F. Lappert, Butterworths, London, University Park Press, Baltimore 1972.
- 7 E. G. Schnell und E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 78, 1084 (1956).
- 8 a) R. Schmutzler, Chem. Ber., 98, 552 (1965).
b) M. Fild, O. Stelzer und R. Schmutzler, Inorg. Synth., 14, 4 (1973); G. U. Spiegel und O. Stelzer, unveröffentlicht.
- 9 G. I. Drozd, S. Z. Ivin und V. V. Sheluchenko, Zh. Vses. Khim. Obshch. Khim., 12, 474 (1967) [C. A. 67, 108705 f (1967)];
G. I. Drozd, S. Z. Ivin, V. V. Sheluchenko, B. I. Tetelbaum, G. M. Luganski und A. D. Varshavskii, Zh. Obshch. Khim., 37, 1631 (1967) [C. A. 68, 78358 w (1968)].
- 10 F. Seel, K. Rudolph und R. Budenz, Z. Anorg. Allg. Chem., 341, 196 (1965).
- 11 C. H. Campbell, A. R. Siaz, M. L. H. Green, T. Saito und M. G. Sanwick, J. Organomet. Chem., 14, 349 (1968).
- 12 R. Schmutzler, J. Chem. Soc., (1965) 5630;
G. S. Reddy und R. Schmutzler, Inorg. Chem., 5, 164 (1966).
- 13 C. Brown, M. Murray und R. Schmutzler, J. Chem. Soc. (C), (1970) 876.
- 14 E. L. Muetterties und W. Mahler, Inorg. Chem., 4, 119 (1965)
- 15 D. F. Evans, J. Chem. Soc. (A), (1959) 2003.

- 16 F. A. Cotton, O. D. Faust, D. M. L. Goodgame und R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 83, 1780 (1961).
- 17 A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, S. 323, Elsevier Publishing Company, Amsterdam. London, New York 1968.
- 18 M. A. Porai-Koshits, Trudy Inst. Kristallogr., 10, 117 (1954) [C. A. 60, 1406 (1956)].
- 19 A. Merle, M. Dartiguenave und Y. Dartiguenave, J. Mol. Struct., 13, 413 (1973).
- 20 H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 57, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1966).