

Journal of Organometallic Chemistry, 412 (1991) 407–414
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21840

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

XCIX *. Synthese, Struktur und Eigenschaften von Bis(pentafluorphenyl)dioxobis(pyridin)osmium(VI), $(C_6F_5)_2OsO_2 \cdot (py)_2$

Wolfgang A. Herrmann *, Stefan J. Eder und Paul Kiprof

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, W-8046 Garching bei München (Deutschland)

(Eingegangen den 27. Februar 1991)

Abstract

The reaction of the glycolate complex $O_2Os(OCH_2CH_2O) \cdot (py)_2$ (1) with $(C_6F_5)_2Zn \cdot (py)_2$ (2) afforded the first perfluorophenyl compound of osmium. The octahedral geometry of the title compound $(\eta^1-C_6F_5)_2OsO_2 \cdot (py)_2$ (3), containing a linear osmyl group $\{OsO_2\}^{2+}$, was determined by single crystal X-ray diffraction methods. The strikingly high stability of the bis(pyridine) complex, which sublimes at 230 °C without decomposition, is due to the presence of the strongly electron withdrawing, σ -bonded perfluorophenyl groups.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung des Glykolat-Komplexes $O_2Os(OCH_2CH_2O) \cdot (py)_2$ (1) mit $(C_6F_5)_2Zn \cdot (py)_2$ (2) konnte die erste Perfluorphenyl-Verbindung des Osmiums synthetisiert werden. Die Oktaedergeometrie der Titelverbindung $(\eta^1-C_6F_5)_2OsO_2 \cdot (py)_2$ (3), die eine lineare Osmylgruppe $\{OsO_2\}^{2+}$ enthält, wurde durch eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse aufgeklärt. Die auffallend hohe Beständigkeit des Bis(pyridin)-Komplexes, der bei 230 °C unzersetzt sublimiert, erklärt sich aus der Präsenz der stark elektronenziehenden, σ -gebundenen Perfluorphenyl-Gruppen.

Einleitung

In früheren Mitteilungen haben wir über Synthesen von Pyridin-Komplexen organischer Osmiumoxide berichtet [2]. Wie wir jetzt zeigen, läßt sich dieser Syntheseweg—Umsetzung von Glykolat-Komplexen mit Zinkalkylen—auch zur

* XCXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Übertragung von Aryl-Resten auf Osmium(VI)-Komplexe nutzen. Im folgenden wird die Einführung des Pentafluorphenyl-Restes in die Organoosmium-Chemie beschrieben.

Ergebnisse

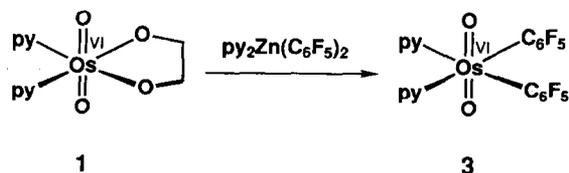
1) Synthese und Eigenschaften

Die bisher verwendeten C_6F_5 -Gruppenüberträger C_6F_5Li [3], C_6F_5MgX [4], $(C_6F_5)_2TlBr$ [5], C_6F_5Ag [6], $(C_6F_5)_2Yb$ [7], $R_3SnC_6F_5$ [8] und $(C_6F_5)_2Hg$ [9] wurden fast ausschließlich auf Metallhalogenide angewandt, z.B. $RhCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2 \rightarrow Rh(C_6F_5)(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ [5b,6,7]. Dagegen ermöglicht die Verwendung von **2** als Arylierungsreagenz die Substitution der Glykolat-Brücke des Osmat(VI)-esters **1** gegen zwei perfluorierte Phenylreste gemäß Schema 1. Die stabilisierenden Pyridin-Liganden von **2** wirken sich dabei nicht negativ auf den Reaktionsverlauf aus. In 70% Ausbeute verläuft die hier beschriebene Reaktion sogar sauberer als bei manchen Zinkalkylen. Die Oxoliganden werden durch das Arylierungsreagenz nicht angegriffen oder ersetzt. Die Alkoholat-Methode zeichnet sich also erneut durch gute Selektivität aus. **3** ist in Alkanen schlecht, in THF, Diethylether und Methylchlorid gut löslich. Zur Umkristallisation eignet sich Toluol am besten.

Die neue Komplexverbindung **3** ist ein gelborangefarbener Feststoff, dessen hohe thermische Stabilität auffällt. So kann er an Luft (!) auf über $200^\circ C$ erhitzt werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Durch Thermogravimetrie wurde der Sublimationspunkt von **3** zu $230^\circ C$ bestimmt. Im Gegensatz zu anderen Diaryl- [10] und Dialkyldioxoosmium(VI)-Komplexen desselben Formeltyps $R_2OsO_2 \cdot (py)_2$ [2] kann der Titelverbindung **3** im Vakuum *kein* Pyridin-Ligand entzogen werden. Bedingt durch die stark elektronenziehenden C_6F_5 -Gruppen wäre das Elektronendefizit am Zentralatom der dann vorliegenden 16e-Spezies $(C_6F_5)_2OsO_2 \cdot (py)_2$ (**3**) nicht mehr durch vermehrten Dreifachbindungscharakter der Oxo-Funktionen zu kompensieren, wie dies in der analogen Trimethylsilylmethyl-Verbindung der Fall ist. Nur im Bis(pyridin)-Addukt vermag der Komplex seine offensichtlich außergewöhnlich stabile 18e-Konfiguration zu erhalten. Eine intermolekulare Absättigung wie in $[(CH_3)_2OsO_2 \cdot (py)]_3$ verbietet sich wohl aus sterischen Gründen.

2) Spektroskopie

Die Titelverbindung wurde mit den Methoden der Kernresonanz-, Infrarot-, Raman-, UV-Vis- und Massenspektroskopie untersucht. Die Massenspektroskopie mit Elektronenstoß-Ionisation läßt zwar das Molekülion von **3** nicht erkennen, zeigt



Schema 1. py = Pyridin.

aber das Pyridin-freie Fragment $(C_6F_5)_2OsO_2$. Daneben werden das durch reduktive Eliminierung generierte Decafluordiphenyl sowie freies Pyridin (Basispeak) detektiert. Die mildere Methode der Felddesorption läßt schließlich das Molekül-Ion und die durch Abspaltung eines bzw. zweier Pyridin-Liganden erzeugten Fragmente erkennen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Titelverbindung zeigt drei, den *ortho*-, *para*- und *meta*-Stellungen entsprechende Signalgruppen. Auf Grund der Multiplizitäten und Integrale (dd 4F, t 2F und t 4F) können diese eindeutig zugeordnet werden [11]. Aussagekräftig sind die IR-Spektren: Die starke Bande bei 870 cm^{-1} ist charakteristisch für die asymmetrische Streckerschwingung in *trans*-Dioxoosmium(VI)-Komplexen. Die entsprechende symmetrische Schwingung ist nicht IR-, jedoch Raman-aktiv (Bande bei 920 cm^{-1}). Die stärkste Absorption des IR-Spektrums bei 967 cm^{-1} ist einer $\nu(C-F)$ -Schwingung zuzuordnen. Die Lage dieser Bande ist von der Oxidationsstufe des Zentralmetalls abhängig, wie dies bereits für C_6F_5 -Komplexe von Palladium und Platin diskutiert wurde [12]. Damit spiegelt die recht kurzwellige Absorptionsbande die hohe Oxidationsstufe des Osmiums wider (vergleichbar mit Pd^{IV} - und Pt^{IV} -Komplexen, die ebenfalls Banden in diesem Bereich zeigen). Die sog. "X-sensitive Mode" [12,13], die vor allem $\nu(\text{Metall}-C)$ -Charakter besitzt, ist ein Merkmal der Komplexsymmetrie. Da im IR-Spektrum der Titelverbindung 3 zwei Banden in dem dafür typischen Wellenzahlenbereich zu erkennen sind, kann auf eine *cis*-Anordnung der Perfluorphenyl-Gruppen geschlossen werden. Bei *trans*-Stellung wäre nur eine Bande zu erwarten. Somit kann

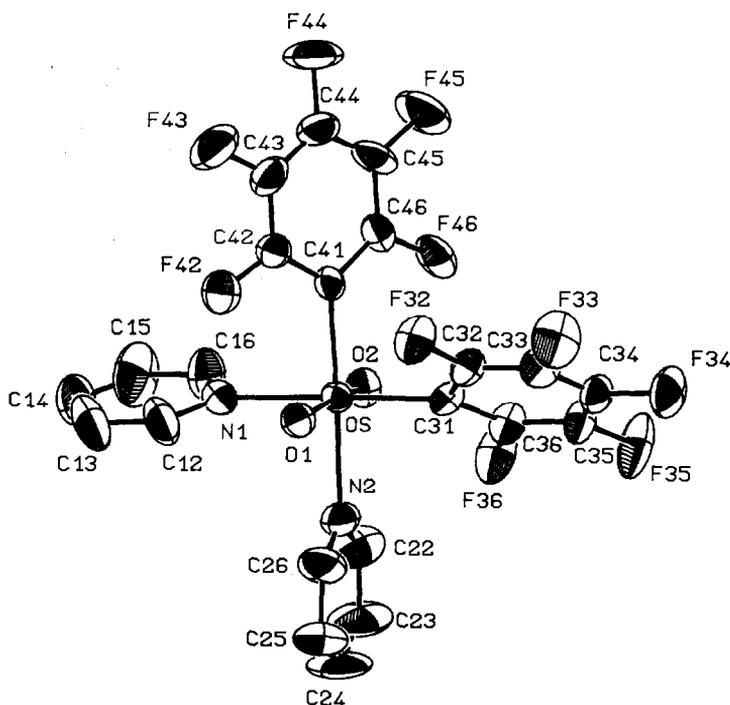


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der Titelverbindung 3. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden.

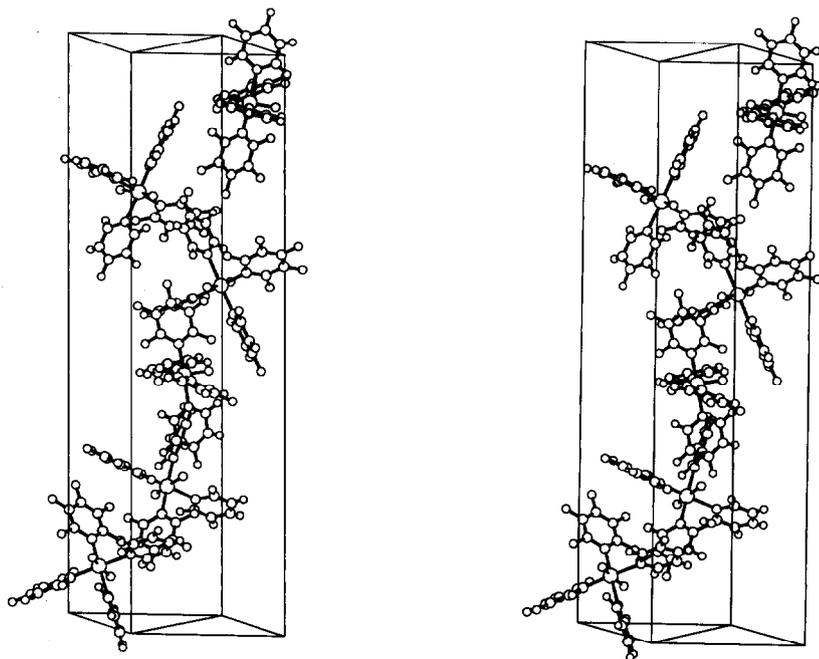


Fig. 2. Stereo-Darstellung (SCHAKAL) der Packung von **3** in der trigonalen Elementarzelle.

aufgrund der IR-Daten die Stereochemie von **3** geklärt werden. Im sichtbaren Spektralbereich zeigt **3** eine breite Absorption mit Maximum bei 424 nm (Toluol); durch die Lichtabsorption im Violetten erscheint der Komplex gelb.

3) Einkristall-Röntgenstruktur

Metall-Komplexverbindungen des Perfluorphenyl-Liganden in hohen Oxidationsstufen sind bisher unbekannt. Die Literatur kennt lediglich Beispiele mit Metallen in der Oxidationsstufe IV oder niedriger. Strukturchemische Daten von Metall-C₆F₅-Komplexen beschränken sich auf die Oxidationsstufen III und niedriger. Somit stehen der im folgenden beschriebenen Molekülstruktur keine Vergleichsdaten gegenüber. Auch die für Dioxoosmium(VI)-Komplexe typische oktaedrische Koordination ist in der Chemie des Perfluorphenyl-Liganden selten.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von py₂O₂Os(C₆F₅)₂ (**3**)

<i>Bindungslängen</i>					
Os-O(1)	170.6(5)	Os-N(1)	223.9(6)	Os-C(31)	209.7(6)
Os-O(2)	173.7(5)	Os-N(2)	224.8(6)	Os-C(41)	207.3(6)
<i>Bindungswinkel</i>					
O(1)-Os-O(2)	167.6(2)	O(1)-Os-N(1)	86.9(2)	O(2)-Os-C(31)	94.0(3)
N(1)-Os-N(2)	87.8(3)	O(1)-Os-C(31)	94.4(3)	O(2)-OS-C(41)	94.2(3)
C(31)-Os-C(41)	91.1(2)	O(1)-Os-C(41)	94.7(2)		

Die Röntgendiffraktometrie bestätigt die aufgrund spektroskopischer Daten angenommene Oktaedergeometrie mit Osmylstruktur $\{\text{OsO}_2\}^{2+}$ (Fig. 1 und 2, Tab. 1). Die Grundgeometrie von **3**, mit einer *trans*-Anordnung der Oxo-Liganden ($\text{O}-\text{Os}-\text{O}$ $167.6(2)^\circ$), entspricht den Verhältnissen bei den bekannten Alkyl-Derivaten [2] und bei anderen $d^2\text{-Os}^{\text{VI}}$ -Verbindungen [14]. Mit $170.6(5)$ und $173.7(5)$ pm zeigen sich die Oxo-Sauerstoffatome kaum verändert im Vergleich zu den isostrukturellen Alkyl-Verbindungen und sind im relativ engen Bereich von *trans*-Dioxo-Verbindungen [15]. Bei den beiden Pyridinliganden, die in *trans*-Position zu den Arylgruppen stehen, zeigen sich dagegen große Unterschiede im Abstand zum Osmium. Die Stabilität der Osmium-Stickstoff-Bindungen schlägt sich hier in den Bindungslängen nieder, die mit $223.9(6)$ und $224.8(6)$ pm gegenüber den formel- und strukturgleichen Alkyl-Derivaten um fast 10 pm verkürzt sind und eher im Bereich der Osmatester zu finden sind [14]. Die Metall-Stickstoff-Abstände sprechen bei Basenaddukten offensichtlich empfindlich auf die elektronischen Verhältnisse am Metallzentrum an und haben eine große Variationsbreite, wie bei Rheniumverbindungen in hohen Oxidationsstufen gezeigt werden konnte [16].

Die in vielen Komplexen dieses Metalls erscheinende Osmylgruppe $\{\text{OsO}_2\}^{2+}$ ist strukturell nahezu invariant. Beispiele dafür sind auch in klassischen Koordinationsverbindungen wie $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ zu finden [17].

Diskussion

Metallkomplexe des Perfluorphenyl-Liganden C_6F_5 sind zwar in größerer Zahl bekannt [3–9,12], aber auf die niedrigen Metall-Oxidationsstufen beschränkt. Wenngleich die Zielverbindung $\text{O}_2\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ bisher nicht zu erhalten war, so stellt ihr hier beschriebenes Pyridin-Addukt **3** den ersten Metallkomplex dieses Liganden in Oxidationsstufen größer als +IV dar. Die stark elektronenziehende Wirkung dieses Liganden auf das Metall verhindert die Freisetzung der *trans*-ständigen, stabilisierenden Basenliganden auch unter drastischen Bedingungen ($> 200^\circ\text{C}$, Normaldruck), wobei auch die hohe Temperaturbeständigkeit auffällt. Unsere Ergebnisse lassen basenfreie Komplexe wie $\text{O}_2\text{M}^{\text{VI}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wegen der offensichtlich hohen Metall-Acidität nicht mehr erwarten, schließen aber die Existenz der Stoffklasse $\text{O}_3\text{M}^{\text{VII}}(\text{C}_6\text{F}_5)$ deshalb nicht aus *.

Experimenteller Teil

Die nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte wurden unter Verwendung standardisierter Glasapparaturen (Schlenkrohrtechnik) und unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Zur Verwendung kamen nur stickstoffgesättigte organische Lösungsmittel, deren Wassergehalt laut Karl-Fischer-Titration < 5 ppm lagen. Zur säulenchromatographischen Aufbereitung der Reaktionsprodukte kam silanisierter Kieselgel ($0.063\text{--}0.200$ mm, Merck No. 7719) zum Einsatz, das durch viertägiges Ausheizen bei ca. 200°C in Hochvakuum von

* Anmerkung bei der Korrektur (29. April 1991): Der Rhenium(VII)-Komplex $(\sigma\text{-C}_6\text{F}_5)\text{ReO}_3$ ist eine stabile Substanz und erwartungsgemäß eine sehr starke Lewis-Säure (W.A. Herrmann, C. de Méric de Bellefon und P. Kiprof, unveröffentlichte Ergebnisse 1991).

Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit wurde. Ethan-1,2-diolato(dioxo)bis(pyridin)osmium(VI) (**1**) wurde analog einer Vorschrift von Criegee et al. [18], das Zinkreagenz **2** nach Ref. 19 dargestellt.

IR- und Raman-Spektren: Nicolet 5DX FT-IR bzw. ISA Jobin Yvon S3000 Raman Spektrometer mit Jobin Yvon THR 1000 Monochromator, Diodenarray-Detektor und Spectra Physics Krypton-Ion Laser (Modell 165-01; 647.1 nm, 100 mW). NMR-Spektren: JEOL-JNM-GX-400 (^1H , ^{13}C und ^{17}O) und Bruker AM 360 (^{19}F). UV-Vis-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 2. Massenspektren: Varian MAT 90 (EI, 70 eV) und Varian MAT 311-A (FD). Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt (Leitung: M. Barth). Das thermische Verhalten der Titelverbindung wurde thermogravimetrisch untersucht (Thermowaage TGA 7, Perkin-Elmer, mit angeschlossenem Massenspektrometer QMG 420, Balzers).

1) Bis(pentafluorphenyl)dioxobis(pyridin)osmium(VI) (**3**)

240 mg (0.43 mmol) **2** werden in 20 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Es wird auf -78°C gekühlt. Unter Rühren werden 90 mg (0.20 mmol) **1** ohne vorheriges Auflösen zugegeben. Man rührt eine Stunde bei -78°C und läßt dann langsam auf Raumtemp. erwärmen. Nach einer weiteren Stunde Rühren werden etwa 2 g silanisiertes Kieselgel zugegeben. Dann wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck vollständig entfernt. Nun erfolgt Säulenchromatographie bei 0°C an silanisiertem Kieselgel als stationärer und Toluol als mobiler Phase. Das gelbe Eluat wird unter reduziertem Druck eingeeengt, wobei ein luftstabiler, orangegelber, kristalliner Feststoff erhalten wird. Ausbeute 100 mg (70%). Bis 230°C bleibt die Substanz unverändert, dann setzt Sublimation ein.

Elementaranalyse: gef.: C, 37.18, H, 1.50, N, 3.82, F, 26.51. $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Os}$ (714.52) ber.: C, 36.98, H, 1.41, N, 3.92, F, 26.59%.

Spektroskopische Daten: IR (KBr, cm^{-1}): 3115w, 3081w, 2923w, 2854w, 1637m, 1610m, 1511s, 1463s, 1454s, 1369m, 1218m, 1071s, 1018m, 967vs [$\nu(\text{C}-\text{F})$], 870s [$\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{Os}=\text{O})$], 799m und 763m [$\nu(\text{Os}-\text{C}_6\text{F}_5)$], 693m, 638m. Das IR-Spektrum in CS_2 -Lösung entspricht. Raman (Einkristall, cm^{-1}): 1047 (28%) und 1021 (89%) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ -Schwingungen], 920 (100%) [$\nu_{\text{s}}(\text{O}=\text{Os}=\text{O})$], 586 (39%) und 493 (52%) [C_6F_5 , ring stretch bzw. ring deformation], 391 (21%), 282 (11%), 182 (21%), 171 (25%). ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 20°C , δ -Werte in ppm gg. TMS): $\delta(\text{py}, \text{ortho-H}) = 8.72$ (m, 4H); $\delta(\text{py}, \text{para-H}) = 6.65$ (m, 2H); $\delta(\text{py}, \text{meta-H}) = 6.38$ (m, 4H). ^{13}C -NMR (100.5 MHz, DMSO- d_6 , 50°C): $\delta(\text{C}_6\text{F}_5 \text{ ortho-C}) = 148.94$ (d, $^1J(\text{C},\text{F}) = 242$ Hz); $\delta(\text{py}, \text{ortho-C}) = 147.52$ (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 184$ Hz); $\delta(\text{py}, \text{para-C}) = 141.87$ (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 167$ Hz); $\delta(\text{C}_6\text{F}_5, \text{para-C}) = 138.67$ (d, $^1J(\text{C},\text{F}) = 246$ Hz); $\delta(\text{C}_6\text{F}_5, \text{meta-C}) = 134.98$ (d, $^1J(\text{C},\text{F}) = 250$ Hz); $\delta(\text{py}, \text{meta-C}) = 126.10$ (d, $^1J(\text{C},\text{H}) = 169$ Hz); $\delta(\text{C}_6\text{F}_5, \text{ipso-C}) = 106.03$ (t, $^2J(\text{C},\text{F}) = 35$ Hz). ^{17}O -NMR (54.21 MHz, Toluol/Pyridin, 20°C , ppm gg. ext. Standard $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 0.0$): $\delta(\text{Os}=\text{O}) = 689$. ^{19}F -NMR (339 MHz, C_6D_6 , 20°C , ppm gg. ext. Standard $\delta(\text{CF}_3\text{COOH}) = 0.0$): $\delta(\text{ortho-F}) = -41.2$ (dd, 4F, $^3J(\text{F},\text{F}) = 21$ Hz, 8 Hz); $\delta(\text{para-F}) = -79.3$ (t, 2F, $^3J(\text{F},\text{F}) = 21$ Hz); $\delta(\text{meta-F}) = -85.6$ (t, 4F, $^3J(\text{F},\text{F}) = 21$ Hz). EI-MS (70 eV, bzgl. ^{192}Os): $m/z = 558$ ($[\text{M} - 2\text{py}]^+$, 9%), 502 (2%), 334 ($[\text{C}_{12}\text{F}_{10}]^+$, 24%), 79 ($[\text{py}]^+$, 100%). FD-MS (CH_2Cl_2 , bzgl. ^{192}Os): $m/z = 716$ ($[\text{M}]^+$, 7%), 637 ($[\text{M} - \text{py}]^+$, 100%), 558 ($[\text{M} - 2\text{py}]^+$, 36%). UV-Vis (Toluol): $\lambda_{\text{max}} = 424$ nm ($\epsilon = 0.58 \cdot 10^3$ l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$).

2) Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Titelkomplexes 3

Zur röntgenkristallographischen Untersuchung von **3** wurde ein rotes Quaderbruchstück verwendet. **3** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P3_121$ (Int. Tab. Nr. 152), $Z = 6$, mit den Gitterkonstanten $a = 1005.10(1)$, $b = 1005.10(1)$, $c = 3855.9(1)$ pm, bestimmt aus 25 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln ($80.2 \leq 2\theta \leq 87.4^\circ$). Die Datensammlung erfolgte auf einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 154.18$ pm) bei $23 \pm 3^\circ\text{C}$. Die Intensitätsdaten von 12202 Reflexen [$h(-11/0)$, $k(-11/11)$, $l(-45/45)$] im Winkelbereich für θ von 1 bis 65° wurden erfaßt. Es erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 108.9\text{ cm}^{-1}$) mit 9 Reflexen bei χ -Werten größer 80° . Ein während der Messung eingetretener Intensitätsabfall des Kristalls von 76% innerhalb von 198 h Belichtungszeit wurde anisotrop korrigiert.

Mit Hilfe der Patterson-Methode konnte die Lage des Osmiumatoms bestimmt werden. Anschließende "Least-Squares"-Verfeinerungen und Differenz-Fouriersynthesen erbrachten die Lagen aller C-, N-, O- und F-Atome. Es konnten schließlich auch die Wasserstoffatome gefunden werden. Alle Nichtwasserstoffatome sind mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome konnten in Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden; sie wurden in die Strukturformelberechnung miteinbezogen aber nicht verfeinert. Zur Verfeinerung wurden von 3839 unabhängigen Reflexen 3835 mit $I > 0.0$ verwendet. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei $R = 0.036$ und $R_w = 0.027$. Die Verfeinerung in der enantiomorphen Aufstellung erbrachte deutlich schlechtere R -Werte ($R = 0.052$ und $R_w = 0.049$). Am Ende der Verfeinerung konnten noch Elektronendichtemaxima und -minima von $1.20\text{ e}/\text{Å}^3$ und $1.34\text{ e}/\text{Å}^3$ am Osmiumatom gefunden werden.

Die Atomformfaktoren für Neutralatome wurden Ref. 20 entnommen, die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [21]. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten im Programmsystem STRUX-III [22] mit den Programmen ORTEP [23], SCHAKAL [24], SHELXS-86 [25] SHELX-76 [26] und PLATON [27] auf einem Rechner des Typs MicroVAX 3100.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55356, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium S.J.E.), der DEGUSSA AG (Chemikalienspenden), Herrn Dipl.-Chem. M. Kleine (Thermogravimetrie), Frau Dr. G. Raudaschl-Sieber (Raman-Spektren) und Frau Dipl.-Chem. B. Helmreich (^{19}F -NMR-Spektren).

Literatur

- 1 XCVIII. Mitteilung: W.A. Herrmann, M. Taillefer, C. de Méric de Bellefon und J. Behm, Inorg. Chem., im Druck.
- 2 (a) W.A. Herrmann, S.J. Eder, P. Kiprof, K. Rypdal und P. Watzlowik, Angew. Chem., 102 (1990) 1460; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 29 (1990) 1445; (b) W.A. Herrmann, S.J. Eder und P. Kiprof, J. Organomet. Chem., 413 (1991) 27.

- 3 (a) G.A. Razuvaev, V.N. Lityaeva, G.A. Kilyakova und G. Ya. Mal'kova, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 191 (1970) 620; (b) G.A. Razuvaev, V.N. Lityaeva, A.N. Lineva und N.N. Spiridonova, J. Organomet. Chem., 46 (1972) C13; (c) V.N. Lityaeva, A.N. Lineva, E.N. Shatalin und G.A. Razuvaev, Zh. Obshch. Khim., 46 (1976) 931; (d) R. Usón, J. Forniés, F. Martinez und M. Tomás, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1980) 888.
- 4 (a) G.A. Razuvaev, L.I. Vyshinskaya und V.V. Drobotenko, Zh. Obshch. Khim., 53 (1983) 590; (b) G. López, G. Garcia, N. Cutillas und J. Ruiz, J. Organomet. Chem., 241 (1983) 269; siehe auch Ref. 3c,d.
- 5 (a) H.H. Murray, J.P. Fackler Jr., L.C. Porter, D.A. Briggs und M.A. Guerra, R.J. Lagow, Inorg. Chem., 26 (1987) 357; (b) P. Royo und F. Terreros, An. Univ. Murcia, Cienc., 30 (1972) 139.
- 6 R.L. Bennett, M.I. Bruce und R.C.F. Gardner, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 2653.
- 7 G.B. Deacon, P.I. Mackinnon und T.D. Tuong, Aust. J. Chem., 36 (1983) 43.
- 8 G.B. Deacon, B.M. Gatehouse und K.T. Nelson-Reed, J. Organomet. Chem., 359 (1989) 267.
- 9 (a) J. Vicente, M.D. Bermudez, M.T. Chicote und M.J. Sanchez-Santano, J. Organomet. Chem., 371 (1989) 129; (b) G.B. Deacon, A.J. Koplick, W.D. Raverty und D.G. Vince, *ibid.*, 182 (1979) 121.
- 10 (a) P. Stavropoulos, P.G. Edwards, T. Behling, G. Wilkinson, M. Motevalli und M.B. Hursthouse, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1987) 169; (b) C.J. Longley, P.D. Savage, G. Wilkinson, B. Hussain und M.B. Hursthouse, Polyhedron, 7 (1988) 1079; (c) B.S. McGilligan, J. Arnold, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates und M.B. Hursthouse, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1990) 2465.
- 11 I.J. Lawrenson, J. Chem. Soc., (1965) 1117.
- 12 Aktuelle Zusammenfassung: R. Usón und J. Forniés, Adv. Organomet. Chem., 28 (1988) 219.
- 13 D.A. Long und D. Steele, Spectrochim. Acta, 19 (1963) 1947 und 1955.
- 14 (a) B.A. Cartwright, W.P. Griffith, M. Schröder und A.C. Skapski, Inorg. Chim. Acta, 53 (1981) L129; (b) T. Prangé und C. Pascard, Acta Crystallogr., Sect. B, 33 (1977) 621.
- 15 J.M. Mayer, Inorg. Chem., 27 (1988) 3899.
- 16 (a) W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck und P. Kiprof, J. Organomet. Chem., 372 (1989) 351; (b) W.A. Herrmann, D.W. Marz und E. Herdtweck, *ibid.*, 394 (1990) 285.
- 17 F.H. Kruse, Acta Crystallogr., 14 (1961) 1035.
- 18 (a) R. Criegee, Liebigs Ann. Chem., 522 (1936) 75; (b) R. Criegee, B. Marchand und B. Wannowius, *ibid.*, 550 (1942) 99.
- 19 H. Lange und D. Naumann, J. Fluorine Chem., 26 (1984) 435.
- 20 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A, 24 (1968) 321.
- 21 D.T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1891.
- 22 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof und E. Herdtweck, STRUX-III, Ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985, 1989).
- 23 C.K. Johnson, ORTEP, A FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee, USA, 1965.
- 24 E. Keller, SCHAKAL, Ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Kristallographisches Institut, Universität Freiburg, 1986, 1988.
- 25 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- 26 G.M. Sheldrick, SHELX-76. A Program for Crystal Structure Determination, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, 1976.
- 27 A.L. Spek, The Euclid Package, in D. Sayre (Ed.), Computational Crystallography, Clarendon Press, Oxford, p. 528.