

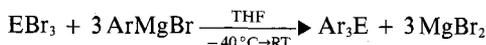
**Synthesen und Eigenschaften neuer Tris(fluorphenyl)antimon- und -bismut-Verbindungen. Kristallstruktur von Tris(2,6-difluorphenyl)bismut**

T. Lewe, D. Naumann\*, G. Nowicki, H. Schneider, W. Tyrre, T. Gilles und K.-F. Tebbe

Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität

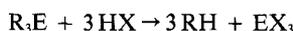
Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1996.

*Frau Professor Marianne Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet***Inhaltsübersicht.**  $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ ,  $(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3\text{Bi}$  und  $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}$  werden durch Grignard-Reaktionen mit  $\text{BiBr}_3$  bzw.  $\text{SbBr}_3$  dargestellt. Die Synthesebedingungen und die Eigenschaften der neuen Verbindungen sowie die Kristallstrukturvon  $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$  werden beschrieben.  $\text{Bi}(\text{OCOC}_6\text{H}_3\text{F}_2)_3$  entsteht in 83% Ausbeute aus  $\text{BiBr}_3$  und  $\text{Ag}(\text{OCOC}_6\text{H}_3\text{F}_2)$ ; die präparative Darstellung von  $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$  durch Decarboxylierung des Bismutbenzoats gelingt nicht.**Syntheses and Properties of Some New Tris(fluorophenyl)antimony and -bismuth Compounds. Crystal Structure of Tris(2,6-difluorophenyl)bismuth****Abstract.**  $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ ,  $(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3\text{Bi}$ , and  $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}$  are prepared via Grignard reactions with  $\text{BiBr}_3$  and  $\text{SbBr}_3$ , respectively. The syntheses and properties of the new compounds and the crystal structure of  $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$  are described. From the reaction of  $\text{BiBr}_3$  with  $\text{Ag}(\text{OCOC}_6\text{H}_3\text{F}_2)$  the bismuth benzoate  $\text{Bi}(\text{OCOC}_6\text{H}_3\text{F}_2)_3$  is formed in 83% yield.Attempts to prepare  $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$  by decarboxylation of the bismuth benzoate failed.**Keywords:** Tris(fluorophenyl)antimony and -bismuth compounds; bismuth tris(2,6-difluorobenzoate); preparations; crystal structure of tris(2,6-difluorophenyl)bismuth**Einleitung**In den vergangenen Jahren konnten wir über die Synthesen und Eigenschaften mehrerer partiell fluorierter Phénylelement-Verbindungen berichten [1–4]. 1989 beschrieben *Schmuck* und *Seppelt* die Darstellung der ersten 2,6-Difluorphenylbismut-Verbindungen [5, 6].Die 2,6-Difluorphenylelement-Verbindungen der VI. bis VIII. Hauptgruppe besitzen eine überraschend hohe thermische Stabilität. Diese läßt sich durch zwei Effekte erklären. Die bei den Strukturbestimmungen von  $[2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}][\text{BF}_4]$  [7 a] und  $[2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Xe}][\text{OSO}_2\text{CF}_3]$  [7 b] gefundenen intramolekularen F—Xe-Abstände sind signifikant kürzer als die Summe der van der Waals-Radien, ohne daß dabei eine Verzerrung der F—C- bzw. C—C-Winkel erfolgt. Durch die Wechselwirkung der Elektronenhüllen der Fluoratome mit dem positivierten Zentralatom wird die positive Ladung des Zentralatoms verringert. Zum anderen liegt eine Mesomeriestabilisierung und Delokalisierung der positiven Partialladung am Zentralatom in die ortho- bzw. para-Positionen des Pheny-nylrings vor; dadurch kommt es zur Ausbildung einer partiellen Element-Kohlenstoff- $\pi$ -Bindung unter Bindungsverstärkung. Diese Effekte sind ausführlich für Fluorphenylxenon- und -iod-Verbindungen diskutiert worden [1, 2].In Fortführung dieser Untersuchungen berichten wir in dieser Arbeit über die Synthesen von Fluorphenylantimon- und -bismut-Verbindungen und über die Kristallstruktur von  $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ .**Ergebnisse und Diskussion***Tris(fluorophenyl)antimon und -bismut*Die Darstellungen erfolgen durch langsame Zugabe von  $\text{BiBr}_3$  bzw.  $\text{SbBr}_3$  zu einer Lösung des Grignard-Reagenzes in THF bei  $-40^\circ\text{C}$  und anschließendes langsames Erwärmen auf Raumtemperatur. Nach Aufarbeitung und Reinigung werden  $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ ,  $(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3\text{Bi}$  und  $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}$  in guten Ausbeuten als farblose, licht-, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Feststoffe erhalten.



(E = Bi, Ar = 2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; E = Sb, Ar = 2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)

Die Verbindungen sind in nahezu allen organischen Lösungsmitteln unzerstört löslich. Mit Halogenwasserstoffen reagieren sie zu den entsprechenden Fluorbenzolen und dem Elementhalogenid.



Die Identifizierung erfolgte durch Elementaranalysen, Molmassenbestimmungen, NMR-, IR- und Massenspektren. Schmelz- und Zersetzungspunkte sind durch DTA/TG-Messungen bestimmt worden. Die Daten sind denen einiger anderer Fluorphenylelement-Verbindungen in Tabelle 1 gegenübergestellt.

**Tabelle 1** Fluorphenylelement-Verbindungen. Vergleich der Schmelz- und Zersetzungspunkte

Verbindung	Schmelzpunkt/°C	Zersetzungspunkt/°C
[(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )Xe] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>		128 <sup>a)</sup>
[(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )Xe] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>		130 <sup>b)</sup>
[(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )I] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	194	208 <sup>c)</sup>
[(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )I] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	176	229 <sup>c)</sup>
(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Te	95	> 300 <sup>d)</sup>
(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Te	76	> 300 <sup>d)</sup>
(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Sb	55	270 <sup>e)</sup>
(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sb	88	
(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Bi	107	
(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Bi	133	210 <sup>f)</sup>

<sup>a)</sup> siehe [1]; <sup>b)</sup> siehe [2]; <sup>c)</sup> siehe [13]; <sup>d)</sup> siehe [16]; <sup>e)</sup> siehe [17]; <sup>f)</sup> Siedepunkt

Die Schmelzpunkte der Bi-Derivate liegen deutlich über denen von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Bi [8, 9] und (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Bi [10, 11]. In den Massenspektren werden mit Ausnahme von [Sb]<sup>+</sup> die Molpeaks sowie sämtliche Fragmente Ar<sub>n</sub>E (n = 0, 1, 2) detektiert.

Die <sup>19</sup>F-NMR-Resonanzen der ortho-Fluoratome sind bei allen drei Verbindungen im Vergleich zu den Pentafluorphenyl-Derivaten um ca. 30 ppm zu tiefem Feld verschoben. Die Tieffeldverschiebung des para-Fluoratoms in (2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Bi beträgt im Vergleich zum para-Fluoratom in (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Bi 45 ppm. Diese Tieffeldverschiebungen werden auch bei anderen 2,6-Difluorphenyl- und 2,4,6-Trifluorphenylelement-Verbindungen beobachtet [1–4] (s. Tabelle 2).

Wie aufgrund des großen Quadrupolmoments des Bismut-Kerns (Q = -0,4 · 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup> [19]) zu erwarten ist, zeigen die Signale der C1-Atome von (2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi und (2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Bi im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum eine Linienverbreiterung. Die Halbwertsbreite beträgt für die C1-Resonanz des (2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi Δ<sub>1/2</sub> = 32 Hz, <sup>2</sup>J (<sup>19</sup>F–<sup>13</sup>C) = 41 Hz (s. Abbildung 1) und für die C1-Resonanz von (2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Bi Δ<sub>1/2</sub> = 45 Hz ohne erkennbare Kopplung zu den 2,6-Fluoratomen.

**Tabelle 2** <sup>19</sup>F-NMR-Daten von Fluorphenylelement-Verbindungen. Vergleich der chemischen Verschiebungen

Verbindung	δ(F2,6)/ppm	δ(F4)/ppm	Lösungsmittel
2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Br	-102,9	-109,4	rein
2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br	-105,9		rein
[C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Xe] <sup>+</sup>	-125,2	-142,0	CH <sub>3</sub> CN <sup>a)</sup>
[(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )Xe] <sup>+</sup>	-96,3	-96,0	CH <sub>3</sub> CN <sup>b)</sup>
[(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )Xe] <sup>+</sup>	-99,6		CH <sub>3</sub> CN <sup>c)</sup>
[Ar(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )I] <sup>+</sup>	-121,6	-142,7	CD <sub>3</sub> CN <sup>d,e)</sup>
[Ar(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )I] <sup>+</sup>	-91,6	-95,3	CD <sub>3</sub> CN <sup>d,e)</sup>
[(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )I] <sup>+</sup>	-94,9		CD <sub>3</sub> CN <sup>d,e)</sup>
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Te	-114,9	-149,9	CDCl <sub>3</sub> <sup>f)</sup>
(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Te	-86,3	-106,6	CH <sub>3</sub> CN <sup>g)</sup>
(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Te	-89,3		CH <sub>3</sub> CN <sup>g)</sup>
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sb	-122,4	-151,3	THF
(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Sb	-90,9	-106,6	THF <sup>h)</sup>
(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sb	-93,0		THF
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Bi	-117,5	-152,4	CH <sub>3</sub> CN <sup>i)</sup>
(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Bi	-87,9	-107,4	CDCl <sub>3</sub>
(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Bi	-89,9		CD <sub>3</sub> CN

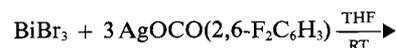
<sup>a)</sup> siehe [12]; <sup>b)</sup> siehe [1]; <sup>c)</sup> siehe [2]; <sup>d)</sup> siehe [13]; <sup>e)</sup> siehe [14]; <sup>f)</sup> siehe [15]; <sup>g)</sup> siehe [16]; <sup>h)</sup> siehe [17]; <sup>i)</sup> siehe [18]; Ar = 2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

Das Quadrupolmoment verursacht, daß bei verschiedenen Arylbismut-Verbindungen das C1-Atom nicht detektiert wird. Die beiden Antimonisotope <sup>121</sup>Sb (I = 5/2; Q = -0,53 · 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup> [19]) und <sup>123</sup>Sb (I = 7/2; Q = -0,68 · 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup> [19]) erzeugen vergleichbare Effekte. Daher wird für (2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sb in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren keine C1-Resonanz detektiert.

Das C1-Atom von (2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi (δ(C1) 125,3 ppm) zeigt im Vergleich zur Resonanz des C2-Atoms in 1,3-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> einen Tieffeldshift von 23 ppm. Dieser Effekt tritt auch bei (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Bi [20] auf und wurde von uns bereits für Verbindungen des Typs (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Bi = C(SO<sub>2</sub>R<sub>f</sub>)<sub>2</sub> (R<sub>f</sub> = CF<sub>3</sub>, n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H) beschrieben [21].

### Bismuttris(2,6-difluorbenzoat)

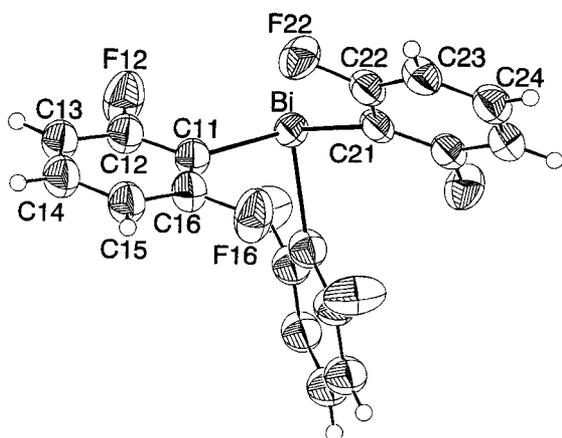
Aus der Umsetzung von AgOCO(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) mit BiBr<sub>3</sub> in THF bei Raumtemperatur wird Bi(OCO(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>))<sub>3</sub> nach Isolierung und Reinigung in 83,3% Ausbeute als gelber, licht-, luft- und feuchtigkeitsunempfindlicher Feststoff erhalten.



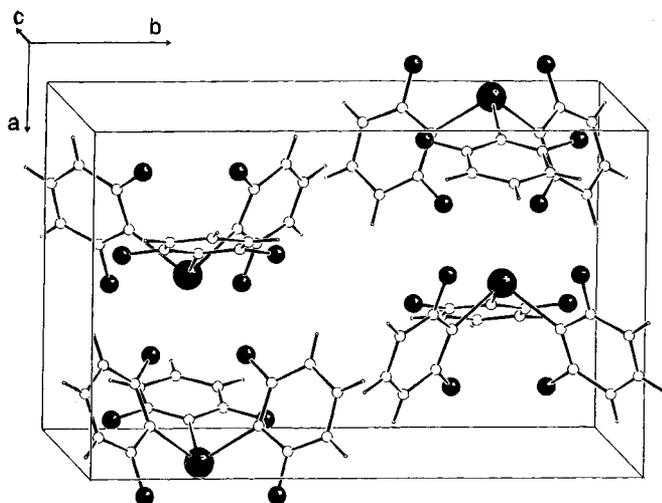
Bi(OCO(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>))<sub>3</sub> löst sich im Vergleich zu (2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi sehr schlecht in organischen Lösungsmitteln. Eine geringe Löslichkeit wird in (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, THF, CH<sub>3</sub>CN, Toluol, Pyridin und Nitrobenzol gefunden, gut löslich ist die Verbindung in DMSO.

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (Aceton-d<sub>6</sub>) ist das Signal der ortho-Fluor-Atome (δ(F2,6) -111,5 ppm) im Vergleich





**Abb. 2** Tris(2,6-difluorophenyl)bismut. Struktur des Moleküls mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) und dem Bezeichnungsschema für die Atome



**Abb. 3** Tris(2,6-difluorophenyl)bismut. Kristallstruktur

Die Abstände Bi—C (Mittelwert 226,5(9) pm) und die Winkel C—Bi—C (Mittelwert 96,4(15)°) sind größer als im Triphenylbismut (223,8(13) pm, 93,9(11)°) [26] und entsprechen ungefähr den Werten für Tris(pentafluorphenyl)bismut im Tris(pentafluorphenyl)bismutdifluorid-bis(tris(pentafluorphenyl)bismut) (225,4(8) pm, 95,1(16)°). Der mittlere C—Bi—C-Bindungswinkel zeigt mit 96,4(15)° die nach dem VSEPR-Modell zu erwartende Abweichung vom idealen Tetraederwinkel [32]. Die beobachtete Winkelaufweitung ist folglich auch hier auf den sterischen Einfluß der ortho-Fluor-Atome zurückzuführen.

Die Mittelwerte der Bindungslängen Bi—C und Bindungswinkel C—Bi—C von sechs Eintragungen ([26] bis [31], [6], [31] mit  $R_1 = 0,118$  wurde nicht berücksichtigt) in der CSD [33] betragen 228(2) pm und 98(2)°. Neben einem kurzen F···H-Kontakt (225,4(9) pm) gibt es auch intramolekulare BiF-Kontakte (311,5 bis 351,0 pm), die unterhalb der Summe der van der Waals-Radien (362 pm [34]) liegen.

Der kürzeste intermolekulare Bi···F-Kontakt beträgt 336,7(5) pm und ist damit deutlich länger als der Bi···F-Kontakt von 275,9(8) pm zwischen dem Bismut-Atom der Tris(pentafluorphenyl)bismut-Baugruppe und dem Fluor-Atom der Tris(pentafluorphenyl)bismutdifluorid-Baugruppe im Tris(pentafluorphenyl)bismutdifluorid-bis(tris(pentafluorphenyl)bismut), wo eine Fluor-Brücke zwischen den Molekülen vorliegt. Die pyramidalen Moleküle stapeln sich zu geschraubten gegenläufigen Ketten in Richtung [100] (Abbildung 3).

### Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die eingesetzten Lösungsmittel werden nach den gängigen Methoden getrocknet [35]. Folgende Verbindungen werden nach Literaturvorschriften dargestellt: Tris(pentafluorphenyl)antimon [36], Bismuttribromid [37].  $\text{AgOCO}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  wird aus  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und  $2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$  dargestellt.  $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{MgBr}$  und  $(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{MgBr}$  werden nach [4] vor den jeweiligen Umsetzungen frisch dargestellt.  $1,3\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$ ,  $2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$ ,  $2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$  und  $2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}$  (ABCR) werden vor dem Einsatz frisch destilliert bzw. sublimiert. Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich und werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

**NMR-Spektren.** Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AMX 300 und AC 200 der Firma Bruker, Karlsruhe, registriert. Meßfrequenzen und externe Standardsubstanzen:  $^1\text{H}$ : 300,1 MHz bzw. 200,1 MHz (TMS),  $^{13}\text{C}$ : 75,5 MHz bzw. 50,3 MHz (TMS) und  $^{19}\text{F}$ : 282,3 MHz bzw. 188,3 MHz ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Negative Vorzeichen bedeuten eine Verschiebung zu hohem Feld bzw. niedriger Frequenz.

**Massenspektren.** Die Massenspektren wurden mit einem modifizierten Massenspektrometer CH5 der Firma Varian MAT, Bremen, aufgenommen. In den Spektren ist jeweils der Peak einer Signalgruppe mit der größten Intensität aufgeführt.

**IR-Spektren.** Die Schwingungsspektren wurden mit einem Infrarot-Gitterspektrographen 580 B der Firma Perkin-Elmer, Überlingen, angefertigt. Die Aufnahme erfolgte durch Vermessen eines KBr-Preßlings.

**Elementaranalyse.** Die Analysen erfolgten nach folgenden Literaturvorschriften: Sb [38], Bi [39] und F [40].

Die Molmassenbestimmungen erfolgten mit Hilfe eines Dampfdruck-Osmometers der Firma Knauer, Bad Homburg.

Die DTA/TG-Messungen erfolgten mit einem Thermoanalyser TA1 der Firma Mettler.

**Kristallstrukturanalyse.**  $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$  kristallisiert beim Eindunsten einer bei 277 K gesättigten Lösung in n-Hexan in Form von farblosen Polyedern. Diese wandeln sich bei Raumtemperatur innerhalb von drei Tagen in eine weiß erscheinende Form um. Zur Strukturanalyse wurde ein derart umgewandelter Kristall verwendet. Die Sammlung der Röntgenbeugungsintensitäten erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius, Delft,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 71,069$  pm, 50 kV, 20 mA, Graphitmonochromator (002), Scintillationszähler, Steuerrechner Microvax2000). Die Zellbesetzung  $Z = 4$  läßt sich über Volumeninkremente [41] abschätzen.

Die Datenreduktion erfolgte über eine Lorentz- und Polarisationskorrektur, eine Zerfallskorrektur und eine empirische Ab-

sorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan, 8 Reflexe). Die Lage des Bismutatoms läßt sich mit direkten Methoden bestimmen. Das Strukturmodell wurde mit Fouriermethoden vervollständigt. Die H-Lagen wurden geometrisch berechnet und mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturkoeffizienten verfeinert.

Die anisotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoff- und Fluor-Atome wurden unter Anpassung der Auslenkungsparameter benachbarter Atome verfeinert (Instruktion SIMU in SHELXL93 [42]). Sekundäre Extinktionseffekte wurden nicht beobachtet. Die Atomformfaktoren und Dispersionskorrekturen wurden den Internationalen Tabellen [43] entnommen, die Datenreduktion mit dem MolEN-Programmsystem [44], die Lösung des Phasenproblems mit SHELXS86 [45] und die übrigen Strukturrechnungen mit SHELXL93 durchgeführt.

Die strukturemetrischen Daten wurden zusätzlich mit ORFFE4 [46] und PARST [47] berechnet und die Zeichnungen mit SCHAKAL [48] und ORTEP [49] angefertigt. Die Kristalldaten sind in Tabelle 3, die Lageparameter in Tabelle 4 und die wichtigen geometrischen Größen in Tabelle 5 aufgelistet. Die Bezeichnung der Atome geht aus Abbildung 2 hervor, die Kristallstruktur ist in Abbildung 3 dargestellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404510 angefordert werden [50].

#### Darstellung von (2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Bi (A), (2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Bi (B) und (2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sb (C)

Eine Lösung von 10,4 g (0,048 mol) (2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)MgBr ((A) und (C)) bzw. 11,3 g (0,048 mol) (2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)MgBr (B) in

**Tabelle 3** Tris(2,6-difluorphenyl)bismut. Kristalldaten

Verbindung	Bi(2,6-(F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )) <sub>3</sub>
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>9</sub> F <sub>6</sub> Bi
Molmasse	548,24(2) g/mol
Kristall	farbloser Polyeder 0,35 · 0,20 · 0,125 mm
Schmelzpunkt	133 °C
Meßtemperatur	293 K
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterparameter	a = 1047,4(6) pm b = 1675,1(3) pm c = 941,2(2) pm
Zellvolumen	V = 1,6513(11) nm <sup>3</sup>
Zellbesetzung	Z = 4
F(000)	1016
Dichte	D <sub>x</sub> = 2,205(1) mg/mm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	μ (MoKα) = 10,736 mm <sup>-1</sup>
Meßbereich	2,43° ≤ θ ≤ 24,93°
Indizes	-12 ≤ h ≤ 3, -19 ≤ k ≤ 19, -11 ≤ l ≤ 0
gemessene Reflexe	3852
unabhängige Daten	1502
beobachtete Daten ( F  > 4σF)	1042
Absorptionskorrektur	empirisch über Ψ-Scans
Meßmethode	Ψ-scan, 8 Reflexe
Anzahl Parameter	119
Gewichtung	w = 1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0277 P) <sup>2</sup> ] mit P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
R(obs./alle)	0,036/0,074
Δρ: min.; max.	-0,657; +0,722 · 10 <sup>6</sup> e · pm <sup>3</sup>

**Tabelle 4** Tris(2,6-difluorphenyl)bismut. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung)<sup>a)</sup>

Atom	x	y	z	U (eq)
Bi	0,54223(4)	1/4	0,11234(4)	0,0392(2)
C(11)	0,4236(8)	0,3487(5)	0,0120(8)	0,051(1)
C(12)	0,4814(9)	0,3922(5)	-0,0932(9)	0,053(1)
F(12)	0,6014(5)	0,3700(3)	-0,1317(6)	0,080(2)
C(13)	0,4299(9)	0,4570(5)	-0,1617(9)	0,056(1)
C(14)	0,3085(9)	0,4781(5)	-0,1243(9)	0,060(1)
C(15)	0,2417(10)	0,4372(5)	-0,0195(9)	0,059(2)
C(16)	0,3038(10)	0,3742(5)	0,0436(9)	0,055(1)
F(16)	0,2389(5)	0,3364(3)	0,1502(6)	0,080(2)
C(21)	0,4494(12)	1/4	0,3274(11)	0,044(2)
C(22)	0,4267(8)	0,3186(5)	0,4038(8)	0,049(1)
F(22)	0,4511(5)	0,3897(2)	0,3383(5)	0,062(1)
C(23)	0,3856(9)	0,3212(5)	0,5423(8)	0,054(2)
C(24)	0,3640(13)	1/4	0,6112(13)	0,056(2)

<sup>a)</sup> Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors

**Tabelle 5** Tris(2,6-difluorphenyl)bismut. Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in Grad (Standardabweichung)

Bi—C(21)	224,6(11)	Bi—C(11)	227,4(8)
Bi—C(11)#	227,4(8)	C(11)—C(16)	135,8(11)
C(11)—C(12)	137,0(11)	C(12)—F(12)	136,0(10)
C(12)—C(13)	137,3(12)	C(13)—C(14)	136,7(10)
C(14)—C(15)	139,0(11)	C(15)—C(16)	137,5(11)
C(16)—F(16)	136,7(9)	C(21)—C(22)	137,6(9)
C(21)—C(22)#	137,6(9)	C(22)—F(22)	136,5(9)
C(22)—C(23)	137,3(10)	C(23)—C(24)	137,7(10)
C(24)—C(23)#	137,7(10)		
C(21)—Bi—C(11)#	97,9(3)	C(21)—Bi—C(11)	97,9(3)
C(11)—Bi—C(11)#	93,3(4)	C(16)—C(11)—C(12)	113,6(8)
C(16)—C(11)—Bi	130,0(7)	C(12)—C(11)—Bi	116,4(7)
F(12)—C(12)—C(11)	117,1(8)	F(12)—C(12)—C(13)	117,0(8)
C(11)—C(12)—C(13)	125,9(9)	C(14)—C(13)—C(12)	116,7(9)
C(13)—C(14)—C(15)	121,6(9)	C(16)—C(15)—C(14)	116,6(9)
C(11)—C(16)—F(16)	118,4(8)	C(11)—C(16)—C(15)	125,7(9)
F(16)—C(16)—C(15)	115,9(9)	C(22)—C(21)—C(22)#	113,2(10)
Bi—C(21)—C(22)	123,1(5)	Bi—C(21)—C(22)#	123,1(5)
F(22)—C(22)—C(23)	117,4(7)	F(22)—C(22)—C(21)	117,4(7)
C(23)—C(22)—C(21)	125,2(8)	C(22)—C(23)—C(24)	118,1(9)
C(23)—C(24)—C(23)#	120,1(12)		

# x, -y + 1/2, z

50 ml THF wird bei -40 °C mit 7,1 g (0,016 mol) BiBr<sub>3</sub> ((A) und (B)) bzw. 5,8 g (0,016 mol) SbBr<sub>3</sub> (C) gelöst in 30 ml THF versetzt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Danach werden Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile am Rotationsverdampfer abdestilliert; der zurückbleibende beige Feststoff wird mit n-Hexan extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels werden (A), (B) und (C) als weiße, licht-, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Feststoffe isoliert. Gesamtausbeute: 6,9 g (81,3% (A)), 7,2 g (74,7% (B)) (bezogen auf BiBr<sub>3</sub>) bzw. 6,0 g (81,2% (C)) (bezogen auf SbBr<sub>3</sub>). Die Verbindungen schmelzen bei 133 °C (A), 107 °C (B) bzw. 88 °C (C). Verbindung (A) siedet bei ca. 210 °C.

Spektroskopische Daten und Analysendaten von (A) (in Klammern sind die berechneten Werte angegeben): DTA/TG: 133 °C (Smp.), 210 °C (Sdp.). Molmasse (THF): 547,3 g/mol (548,2 g/mol). Elementaranalyse  $C_{18}H_6F_6Bi$ : Bi, 37,8% (38,1%); F, 20,9% (20,8%).  $^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ , 21 °C):  $\delta(H4)$  7,3 ppm (m, 3H),  $\delta(H3,5)$  7,0 ppm (m, 6H).  $^{19}F$ -NMR ( $CD_3CN$ , 21 °C):  $\delta(F2,6)$  - 89,9 ppm (m).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF- $d_8$ , 21 °C):  $\delta(C2,6)$  166,9 ppm (dd,  $^1J(^{19}F-^{13}C) = 240$  Hz,  $^3J(^{19}F-^{13}C) = 8$  Hz),  $\delta(C4)$  132,5 ppm (t,  $^3J(^{19}F-^{13}C) = 9$  Hz),  $\delta(C1)$  125,3 ppm (t,  $^2J(^{19}F-^{13}C) = 41$  Hz,  $\Delta_{1/2} = 32$  Hz),  $\delta(C3,5)$  111,4 ppm (d,  $^2J(^{19}F-^{13}C) = 31$  Hz). MS (EI, 15 eV, 110 °C, m/z, nur  $^{209}Bi$ -haltige Fragmente): 548 (2%,  $[(F_2C_6H_3)_3Bi]^+$ ), 435 (29%,  $[(F_2C_6H_3)_2Bi]^+$ ), 322 (100%,  $[(F_2C_6H_3)Bi]^+$ ), 209 (37%,  $[Bi]^+$ ). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3080 w, 3050 vw, 2870 vw (br), 2720 w, 2710 sh, 2570 vw, 2490 vw, 2350 vw, 2220 vw, 2200 vw, 2180 vw, 2110 vw, 2090 vw, 1920 w, 1830 w, 1740 w, 1705 vw, 1655 w, 1595 vs, 1585 vs, 1565 s, 1560 sh, 1525 w, 1515 sh, 1500 vw, 1445 vs, 1440 sh, 1380 w, 1370 w, 1285 m, 1270 vw, 1250 m, 1235 w, 1230 m, 1215 vs, 1205 vs, 1115 vw, 1075 s, 1030 vw, 1020 vw, 970 vs, 960 vs, 850 m, 780 vs, 770 vs, 745 s, 690 s, 595 vw, 540 m, 500 m, 370 vw, 335 vw, 280 w.

Spektroskopische Daten und Analysendaten von (B) (in Klammern sind die berechneten Werte angegeben): DTA/TG: 109 °C (Smp.). Molmasse ( $CH_2Cl_2$ ): 620,0 g/mol (602,2 g/mol). Elementaranalyse  $C_{18}H_6F_6Bi$ : Bi, 34,7% (34,7%); F, 29,1% (28,4%).  $^1H$ -NMR ( $CHCl_3/Aceton-d_6$ , 21 °C):  $\delta(H3,5)$  6,7 ppm (m).  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ , 21 °C):  $\delta(F2,6)$  - 87,9 ppm (m, 6F),  $\delta(F4)$  - 107,4 ppm (m, 3F).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF- $d_8$ , 21 °C):  $\delta(C2,6)$  167,2 ppm (dm,  $^1J(^{19}F-^{13}C) = 241$  Hz),  $\delta(C4)$  165,6 ppm (dm,  $^1J(^{19}F-^{13}C) = 241$  Hz),  $\delta(C1)$  122,2 ppm (s,  $\Delta_{1/2} = 45$  Hz),  $\delta(C3,5)$  100,6 ppm (dm,  $^2J(^{19}F-^{13}C) = 32$  Hz). MS (EI, 20 eV, 115 °C, m/z, nur  $^{209}Bi$ -haltige Fragmente): 602 (2%,  $[(F_3C_6H_2)_3Bi]^+$ ), 471 (28%,  $[(F_3C_6H_2)_2Bi]^+$ ), 340 (100%,  $[(F_3C_6H_2)Bi]^+$ ), 209 (95%,  $[Bi]^+$ ). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3105 m, 2965 m, 1745 w, 1690 m, 1650 sh, 1632 s, 1598 s (br), 1555 sh, 1512 m, 1495 w, 1469 m, 1445 m, 1418 s (br), 1403 s, 1380 m, 1321 s, 1315 s, 1290 m, 1288 m, 1265 m, 1162 s, 1119 sh, 1112 s (br), 1039 s, 1015 s, 998 s (br), 850 s, 844 s (br), 805 (sh), 694 m, 670 vw, 612 m, 598 vw, 549 w (br), 518 s.

Spektroskopische Daten und Analysendaten von (C) (in Klammern sind die berechneten Werte angegeben): DTA/TG: 88 °C (Smp.). Molmasse ( $CH_3CN$ ): 431,4 g/mol (461,0 g/mol). Elementaranalyse  $C_{18}H_6F_6Sb$ : Sb, 23,4% (26,4%); F, 22,6% (24,7%).  $^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ , 21 °C):  $\delta(H4)$  7,4 ppm (m, 3H),  $\delta(H3,5)$  7,0 ppm (m, 6H).  $^{19}F$ -NMR (THF, 21 °C):  $\delta(F2,6)$  - 93,0 ppm (m).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF- $d_8$ , 21 °C):  $\delta(C2,6)$  168,1 ppm (dm,  $^1J(^{19}F-^{13}C) = 242$  Hz),  $\delta(C4)$  134,2 ppm (m),  $\delta(C3,5)$  112,4 ppm (d,  $^2J(^{19}F-^{13}C) = 30$  Hz). MS (EI, 20 eV, 85 °C, m/z, nur  $^{121}Sb$ -haltige Fragmente): 460 (38%,  $[(F_2C_6H_3)_3Sb]^+$ ), 428 (3%,  $[(BrFC_6H_3)(F_2C_6H_3)FSb]^+$ ), 347 (4%,  $[(F_2C_6H_3)_2Sb]^+$ ), 234 (68%,  $[(F_2C_6H_3)Sb]^+$ ). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3090 vw, 2965 vw, 1930 w, 1662 w, 1634 m, 1608 m, 1590 m, 1575 m (br), 1540 w, 1455 s (br), 1439 sh, 1382 vw, 1290 w, 1262 m, 1251 w, 1238 s, 1150 w, 1101 sh, 1088 m, 1039 w (br), 987 m, 976 m, 878 w, 860 vw, 802 m, 782 s, 751 m, 699 m, 551 w, 548 w, 502 m, 324 vw, 290 w.

#### Darstellung von $Bi(OCO(2,6-F_2C_6H_3))_3$

Eine Suspension von 6,9 g (0,026 mol)  $AgOCO(2,6-F_2C_6H_3)$  in 60 ml THF wird bei Raumtemperatur innerhalb von 20 Minuten mit 1,4 g (0,003 mol)  $BiBr_3$  gelöst in 15 ml THF versetzt und 24 h gerührt. Danach wird die Lösung abdekantiert, der gelbe

Feststoff mehrmals bei 0 °C mit THF gewaschen, abzentrifugiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.  $Bi(OCO(2,6-F_2C_6H_3))_3$  wird als gelber, licht-, luft- und feuchtigkeitsunempfindlicher Feststoff erhalten. Gesamtausbeute: 1,7 g (83,3%) (bezogen auf  $BiBr_3$ ). Die DTA/TG-Untersuchung zeigt drei endotherme Maxima bei 86 °C, 186 °C und 260 °C, die der jeweiligen Abspaltung eines Moleküls  $CO_2$  entsprechen.

Spektroskopische Daten und Analysendaten von  $Bi(OCO(2,6-F_2C_6H_3))_3$  (in Klammern sind die berechneten Werte angegeben): DTA/TG: 86 °C (Zers.), 186 °C, 260 °C. Elementaranalyse  $C_{21}H_9O_6F_6Bi$ : Bi, 30,0% (30,7%); F, 16,1% (16,8%).  $^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ , 21 °C):  $\delta(H4)$  7,5 ppm (m, 3H),  $\delta(H3,5)$  7,1 ppm (m, 6H).  $^{19}F$ -NMR (THF/Aceton- $d_6$ , 21 °C):  $\delta(F2,6)$  - 111,5 ppm (m).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $DMSO-d_6$ , 21 °C):  $\delta(CO_2)$  164,8 ppm (m),  $\delta(C2,6)$  159,1 ppm (dd,  $^1J(^{19}F-^{13}C) = 253$  Hz,  $^3J(^{19}F-^{13}C) = 7$  Hz),  $\delta(C4)$  131,6 ppm (t,  $^3J(^{19}F-^{13}C) = 10$  Hz),  $\delta(C3,5)$  112,0 ppm (d,  $^2J(^{19}F-^{13}C) = 25$  Hz), (C1) = 111,6 ppm (t,  $^3J(^{19}F-^{13}C) = 32$  Hz). MS (EI, 15 eV, 245 °C, m/z, nur  $^{209}Bi$ -haltige Fragmente): 636 (5%,  $[(F_2C_6H_3)Bi(OCO(F_2C_6H_3))_2]^+$ ), 592 (3%,  $[(F_2C_6H_3)_2Bi(OCO(F_2C_6H_3))]^+$ ), 548 (1%,  $[(F_2C_6H_3)_3Bi]^+$ ), 523 (27%,  $[Bi(OCO(F_2C_6H_3))_2]^+$ ), 507 (1%,  $[Bi(F_2C_6H_3)CO(F_2C_6H_3)CO]^+$ ), 479 (11%,  $[(F_2C_6H_3)BiOCO(F_2C_6H_3)]^+$ ), 401 (2%,  $[Bi(F_2C_6H_3)Br]^+$ ), 366 (54%,  $[BiOCO(F_2C_6H_3)]^+$ ), 322 (100%,  $[(F_2C_6H_3)Bi]^+$ ), 290 (2%,  $[BiBr]^+$ ), 244 (8%,  $[BiOF]^+$ ), 209 (37%,  $[Bi]^+$ ). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3100 w, 3060 w, 2960 vw (br), 2880 vw (br), 2520 vw, 2280 vw, 2200 vw, 1950 vw, 1710 w, 1695 w, 1635 sh, 1620 vs, 1595 vs, 1580 s, 1540 m, 1460 s, 1390 vs (br), 1335 w, 1305 w, 1290 w, 1270 w, 1230 m, 1140 mw, 1130 mw, 1055 vw, 1005 s, 910 vw, 880 vw, 865 m, 855 sh, 850 m, 820 w, 805 s, 780 w, 770 m, 745 w, 725 vw, 695 m, 690 m, 590 s, 580 s, 515 vw, 490 vw, 430 vw, 405 w, 320 vw.

Diese Arbeit wurde durch das Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes NRW und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. T. Lewe dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung für ein Stipendium.

#### Literatur

- [1] H. Butler, D. Naumann, W. Tyrre, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **29** (1992) 739
- [2] D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, W. Tyrre, Inorg. Chem. **32** (1993) 861
- [3] D. Naumann, R. Gnann, V. Padelidakis, W. Tyrre, J. Fluorine Chem. **72** (1995) 79
- [4] D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, Z. anorg. allg. Chem. **618** (1992) 74
- [5] A. Schmuck, K. Seppelt, Chem. Ber. **122** (1989) 803
- [6] A. Schmuck, D. Leopold, S. Wallenhauer, K. Seppelt, Chem. Ber. **123** (1990) 761
- [7] a) T. Gilles, R. Gnann, D. Naumann, K.-F. Tebbe, Acta Crystallogr. **C50** (1994) 411; b) R. Gnann, W. Tyrre, D. Pfolk, D. Naumann, T. Gilles, K.-F. Tebbe, in Vorbereitung
- [8] A. Michaelis, A. Polis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20** (1887) 55
- [9] A. Michaelis, A. Marquardt, Liebigs Ann. Chem. **251** (1889) 323
- [10] P. Royo, R. Usón, Rev. Acad. Cienc. Exactas, Fis-Quim Natur, Zaragoza **24** (1969) 119; C. A. **77** (1972) 101807 p.
- [11] A. Schmuck, P. Pyykkö, K. Seppelt, Angew. Chem. **102** (1990) 211

- [12] *D. Naumann, W. Tyrra*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1989**, 47
- [13] *V. Padelidakis, W. Tyrra, B. Cremer-Lober, D. Naumann*, in Vorbereitung
- [14] *V. Padelidakis*, Dissertation, Universität zu Köln 1993
- [15] *D. Naumann, G. Klein*, Z. anorg. allg. Chem. **550** (1987) 162
- [16] *L. Ehmans*, Dissertation, Universität zu Köln 1993
- [17] *H. Klußmann*, Dissertation, Universität Dortmund 1991
- [18] *D. Naumann, W. Tyrra*, J. Organomet. Chem. **334** (1987) 323
- [19] *J. Emsley*, The Elements, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford 1991
- [20] *A. Ouchi, T. Uehiro, Y. Yoshino*, J. Inorg. Nucl. Chem. **37** (1975) 2347
- [21] *N. V. Kirij, S. V. Pasenok, Y. L. Yagupolskii, D. Naumann, W. Tyrra*, J. Fluorine Chem. **66** (1994) 75
- [22] *J. E. Connett, A. G. Davis, G. B. Deacon, J. H. S. Green*, J. Chem. Soc. C **1966**, 106
- [23] *M. Schmeißer, M. Weidenbruch*, Chem. Ber. **100** (1967) 2306
- [24] *P. Sartori, M. Weidenbruch*, Chem. Ber. **100** (1967) 3016
- [25] *D. Naumann, W. Tyrra, J. Jörrisen*, in Vorbereitung
- [26] *D. M. Hawley, G. J. Ferguson*, J. Chem. Soc. A **1968**, 2059
- [27] *A. N. Sobolev, V. K. Belskii, I. P. Romm*, Koord. Khim. **9** (1983) 262
- [28] *A. N. Sobolev, I. P. Romm, V. K. Belskii, E. N. Guryanova*, Koord. Khim. **6** (1980) 945
- [29] *H. Suzuki, T. Murafuji, N. Azuma*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1993**, 1169
- [30] *K. H. Whitmire, D. Labahn, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick*, J. Organomet. Chem. **402** (1991) 55
- [31] *L. N. Zakharov, Yu. T. Stuchkov, A. A. Aladin, A. N. Artemov*, Koord. Khim. **7** (1981) 1705
- [32] *V. Gutmann*, Chimia **31** (1977) 1
- [33] *F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor*, Acc. Chem. Res. **16** (1983) 146
- [34] *N. W. Alcock*, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **15** (1972) 1
- [35] *D. D. Perrin, W. L. F. Armarego*, Purification of Laboratory Chemicals, 3rd Edition, Pergamon Press Oxford, New York, Seoul, Tokyo 1988
- [36] *M. Field, O. Glemser, G. Christoph*, Angew. Chem. **76** (1964) 953
- [37] *H. M. Haendler, F. A. Johnson, D. S. Crockett*, J. Am. Chem. Soc. **80** (1958) 2662
- [38] *G. Jander, K. F. Jahr, H. Knoll*, Maßanalyse, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1973, p. 315
- [39] *R. Pribil*, Komplexe in der chemischen Analyse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1961
- [40] *G. Jander, K. F. Jahr, H. Knoll*, Maßanalyse, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1973, p. 300
- [41] *W. Biltz*, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag L. Voss, Leipzig 1934
- [42] *G. M. Sheldrick*, SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen 1993
- [43] *A. I. C. Wilson*, (Ed.) International Tables for Crystallography, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1992
- [44] *C. K. Fair*, MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis, User Manual. Enraf-Nonius, Delft, Niederlande 1990
- [45] *G. M. Sheldrick*, Acta Cryst. **A46** (1990) 467
- [46] *W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, G. M. Brown, C. K. Johnson, W. E. Thiessen*, ORFFE 4. Crystallographic Function and Error Program, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1977
- [47] *M. Nardelli*, PARST. A System of computer routines for calculating molecular parameters from results of crystal structure analysis; Comput. Chem. **7** (1983) 95
- [48] *E. Keller*, SCHAKAL, A Computer Program for the graphic representation of molecular and crystallographic models. Univ. Freiburg, Deutschland, 1986; Chem. Unserer Zeit **14** (1980) 56; Chem. Unserer Zeit **20** (1986) 178
- [49] *G. Davenport, S. Hall, W. Dreissig*, „ORTEP Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot“; XTAL3.0 Reference Manual, Eds. S. R. Hall und J. M. Stewart, Univ. of Western Australia und Maryland. Lamb: Perth, 1990
- [50] Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 1995

Anschr. der Verf.:

Dipl.-Chem. T. Lewe, Prof. Dr. D. Naumann, Dr. G. Nowicki,  
Dr. H. Schneider, Dr. W. Tyrra, Dipl.-Chem. Th. Gilles,  
Prof. Dr. K.-F. Tebbe  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität zu Köln  
Greinstraße 6  
D-50939 Köln