Beiträge zur Chemie des Phosphors, 132 [1]

^{31}P -Kernresonanzspektrum und Struktur von Trimethyl-heptaphosphan(3), P_7Me_3

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 132 [1]

^{31}P NMR Spectrum and Structure of Trimethylheptaphosphane(3), P_7Me_3

Marianne Baudler* und Thomas Pontzen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41

Z. Naturforsch. **38b**, 955–960 (1983); eingegangen am 19. Mai 1983

Trimethylheptaphosphane(3), 3,5,7-Triorganotricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptaphosphanes, Polycyclic Phosphanes, ^{31}P NMR Spectroscopy

Trimethylheptaphosphane(3) (**1**) was proved to possess the earlier reported structure of a 3,5,7-triorganotricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptaphosphane [3] by complete analysis of its $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum. The experimental spectrum can be simulated very satisfactorily by the superposition of the spectra of two isomers $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{sym}}$ and $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{asym}}$, differing from each other in the orientation of the methyl groups. A comparison of the chemical shifts with those of $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}_7$ and Li_3P_7 leads to a detailed information about the geometry of the P_7 -skeleton in both isomers of **1**.

Bei der Reaktion von Trilithium-heptaphosphid, Li_3P_7 [2], mit Methylbromid entsteht, wie wir kürzlich berichtet haben [2, 3], das Trimethyl-heptaphosphan(3), P_7Me_3 (**1**). Da bei der Methylierung die Konfiguration an den lithiumsubstituierten P-Atomen nicht festgelegt ist, wird **1** als Gemisch von zwei Isomeren gebildet: die Organylgruppen sind symmetrisch bzw. asymmetrisch zur C_3 -Achse des P_7 -Gerüsts angeordnet [3].

R = Me

$\text{P}_7\text{R}_3\text{ sym}$

$\text{P}_7\text{R}_3\text{ asym}$

Das $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von **1** zeigt dementsprechend vier Singulets, ein starkes für $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{sym}}$ und drei schwächere (1:1:1) für $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{asym}}$. Aus den relativen Signalintensitäten geht hervor, daß das Häufigkeitsverhältnis $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{sym}}:\text{P}_7\text{Me}_{3\text{asym}}$ deutlich gegenüber dem statistischen Verhältnis 1:3 zugunsten des symmetrischen Isomers verschoben ist. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** ist hingegen so komplex (siehe Abb. 1A), daß zunächst eine nähere Interpretation nicht möglich war [3].

Da die Konstitution des P_7 -Gerüsts von **1** im wesentlichen aus der Bildungsreaktion abgeleitet wurde [3] und eine Röntgen-Strukturanalyse der Verbindung wegen mangelnder Kristallisationsneigung nicht durchgeführt werden konnte, war es wünschenswert, die angegebene Struktur der beiden Isomeren durch eine vollständige Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums zu bestätigen. Darüber hinaus sollte die Kenntnis der genauen ^{31}P -NMR-Parameter einen detaillierteren Einblick in die unterschiedliche Geometrie der beiden Spezies ermöglichen. Im folgenden wird daher über die Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **1**, die zu eindeutigen Strukturaussagen führt, berichtet.

Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von P_7Me_3 (**1**)

Die Untersuchung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums einer Probe von **1**, die auf anderem Wege erhalten wurde [4], zeigte gegenüber Abb. 1A deutliche Unterschiede in den relativen Signalintensitäten. Die drei Signalgruppen bei ca. +65, –95 und –155 ppm (Intensitätsverhältnis 3:1:3) sind wesentlich intensiver als die übrigen, was als Indiz für einen besonders hohen Anteil von $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{sym}}$ in dieser Probe gewertet wurde. Der Habitus und das Intensitätsverhältnis der betreffenden Gruppen weisen darauf hin, daß das Hochfeld-, „Dublett“ und das „Triplet“ bei tiefem Feld den P-Atomen im Dreiring bzw. den methylsubstituierten Brückenatomen

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Baudler.
0340-5087/83/0800-0955/\$ 01.00/0

und das mittlere „Quartett“ dem P-Atom an der Spitze des P_7 -Käfigs von P_7Me_{3sym} entsprechen.

Spaltungen des „normalen“ Spektrums von **1** (vgl. Abb. 1A) und Eliminierung der dem symmetrischen Isomer zugeordneten Signale ergaben ein „Restspektrum“ aus sieben intensitätsgleichen Gruppen bei *ca.* +100, +75, +5, -65, -110, -150 und -170 ppm, das den nicht äquivalenten P-Atomen von P_7Me_{3asym} zugeschrieben wurde. Analog zu P_7Me_{3sym} sollten jeweils drei bei hohem und bei tiefem Feld liegende Signalgruppen den P-Atomen im Dreiring bzw. den methylsubstituierten Brückenatomen und das „Quartett“ bei -65 ppm dem Atom an der Spitze des P_7 -Gerüsts von P_7Me_{3asym} entsprechen.

Insgesamt steht die qualitative Interpretation des $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrums von **1** demnach im Einklang mit der schon aus der Bildungsreaktion und dem $^1H\{^{31}P\}$ -NMR-Spektrum abgeleiteten Struktur- aussage [3], wonach **1** ein Gemisch von zwei Konfigurationsisomeren ist, in denen die P-Atome jeweils wie im Li_3P_7 [2, 5] angeordnet sind.

Dem Phosphorgerüst des asymmetrischen Isomers von **1** entspricht ein allgemeines 7-Spinsystem. Im Fall des symmetrischen Isomers sind die P-Atome im Dreiring und die methylsubstituierten Brückenatome jeweils chemisch äquivalent. Wenn es gelang, das experimentelle Spektrum von **1** mit sinnvollen Werten für die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der beiden Spinsysteme von

Tab. I. ^{31}P -NMR-Parameter von P_7Me_{3sym} und P_7Me_{3asym} sowie von 6Li_3P_7 [5], jeweils in THF/[D₈]-THF (gesättigt), P_7Me_{3sym} und P_7Me_{3asym} bei 30 °C, 6Li_3P_7 bei -60 °C; *J* in Hz.

	6Li_3P_7	P_7Me_{3sym}	P_7Me_{3asym}	
δ_D	— 91,9	— 65,2	— 57,0	δ (P _{Spitze})
δ_C		+ 73,5		
δ_E	+ 65,2	+ 101,7	— 103,0	δ (P _{Brücke})
δ_G		+ 4,6		
δ_A		— 151,1		
δ_B	— 154,4	— 110,7	— 161,7	δ (P _{Dreiring})
δ_F		— 169,2		
J_{CD}		— 283,0		
J_{DE}	— 326,6	— 329,8	— 265,3	$^1J_{PP}$ (Spitze-Brücke)
J_{DG}		— 292,7		
J_{AG}		— 255,1		
J_{BC}	— 293,7	— 319,9	— 378,7	$^1J_{PP}$ (Brücke-Dreiring)
J_{EF}		— 352,4		
J_{AB}		— 236,4		
J_{AF}	— 235,1	— 231,5	— 187,6	$^1J_{PP}$ (Dreiring-Dreiring)
J_{BF}		— 200,0		
J_{AD}		+ 40,2		
J_{BD}	+ 38,3	+ 29,8	+ 38,6	$^2J_{PP}$ (Spitze-Dreiring)
J_{DF}		+ 20,3		
J_{CE}		+ 65,5		
J_{CG}	— 16,1	+ 189,4	— 15,3	$^2J_{PP}$ (Brücke-Brücke)
J_{EG}		— 18,3		
J_{AC}	+ 31,2	— 11,4		
J_{AE}	— 9,0	— 9,6		
J_{BE}	+ 31,2	+ 15,8	— 5,2	$^2J_{PP}$ (Brücke-Dreiring)
J_{BG}	— 9,0	— 10,3		
J_{CF}	— 9,0	+ 17,7		
J_{FG}	+ 31,2	+ 36,9		

P_7Me_{3sym} und P_7Me_{3asym} befriedigend zu simulieren, lag damit ein schlüssiger Beweis für die Richtigkeit der angegebenen Strukturen vor.

Die Aufstellung der Basisparametersätze für P_7Me_{3sym} und P_7Me_{3asym} geschah folgendermaßen: Die chemischen Verschiebungen wurden dem

Abb. 1. Beobachtetes (A) und berechnetes (B) $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von P_7Me_3 (1) (Isomerengemisch) in THF/ $[D_8]$ -THF (gesättigt) bei 30° C (36,434 MHz); a, b: berechnete Spektren der einzelnen Isomeren (P_7Me_{3sym} , P_7Me_{3asym}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** durch Abschätzen der Signalgruppen-Schwerpunkte näherungsweise entnommen. Auch für die $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungen sind mit Ausnahme derjenigen im Dreiring von $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{sym}}$ – hier wurde eine für Phosphor-Dreiringe übliche Kopplungskonstante [6–8] angenommen – Näherungswerte aus den großen Signalaufspaltungen des jeweiligen „Quartetts“ für P_{Spitze} und der Hochfeldgruppen für $\text{P}_{\text{Dreiring}}$ abzulesen. Von den $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungen läßt sich im Fall von $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{sym}}$ nur $^2J_{\text{PP}}$ (Spitze–Dreiring) aus der Feinaufspaltung der beiden äußeren Signalgruppen des „Quartetts“ entnehmen; die anderen $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten wurden geschätzt. Bei $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{asym}}$ weist die Grob-aufspaltung der Signalgruppe bei +5 ppm in Verbindung mit dem Habitus der übrigen Gruppen auf eine ungewöhnlich große $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung zwischen zwei methylsubstituierten Brückenatomen hin, die in der Größenordnung von $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungen liegt; die anderen $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten lassen sich aus den Feinaufspaltungen der äußeren Signalgruppen der Multipletts bei +75, –65, –110, –150 und –170 ppm näherungsweise entnehmen.

Die so erhaltenen Parametersätze für $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{sym}}$ und $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{asym}}$ wurden durch systematische Variation der Einzelwerte optimiert, bis eine Zuordnung der berechneten Linien [9, 10] zu den experimentell beobachteten möglich war. Da die NMR-Parameter wegen der großen Linienzahl beider Spezies jeweils bei weitem überbestimmt sind, war es ausreichend, nur solche Linien zuzuordnen, die nicht von benachbarten oder denen des anderen Isomers überlagert werden. Durch anschließende Iteration wurden die endgültigen Datensätze gewonnen. Konvergenz wurde bei einem RMS-Wert für $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{sym}}$ von 0,35 Hz, für $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{asym}}$ von 0,26 Hz erreicht. Die Vorzeichenkombination der Kopplungskonstanten wurde unter Voraussetzung negativer $^1J_{\text{P(III)P(III)}}$ -Kopplungen [11] jeweils eindeutig aus der Spektrenanpassung erhalten.

Die ^{31}P -NMR-Parameter von $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{sym}}$ und $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{asym}}$ sind – zusammen mit denen von Li_3P_7 [5] – in Tab. I angegeben. Das mit diesen Daten durch Superposition der beiden Spinsysteme (relative Häufigkeit $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{sym}}:\text{P}_7\text{Me}_{3\text{asym}} = 1:1,5$) berechnete Spektrum von **1** [12] ist dem experimentellen in Abb. 1 gegenübergestellt. Wie ersichtlich, liegt eine sehr gute Übereinstimmung vor. Die Stellung der Methylsubstituenten an den Brücken-Phosphor-Atomen wird weiter unten näher begründet.

Diskussion der Ergebnisse

Die erfolgreiche Durchführung der Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **1** bestätigt die für $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{sym}}$ und $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{asym}}$ angegebenen Strukturen aufgrund folgender Beziehungen:

1. Die durch Berechnung verifizierten Spinsysteme müssen einer Spezies mit C_3 - und einer solchen mit C_1 -Symmetrie entsprechen.
2. Dem Betrag nach große Kopplungskonstanten, die eindeutig als $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungen zu interpretieren sind, treten zwischen dem Kern D und jeweils einem der Kerne C, E und G, zwischen den Kernen C und B, E und F sowie G und A, sowie außerdem zwischen jedem der drei Kerne A, B und F auf.
3. Die Kerne A, B und F liegen – im Einklang mit der Größe der zwischen ihnen auftretenden Kopplungen – in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen charakteristischen Hochfeldbereich [6, 7].
4. Die Methylgruppen sind, wie schon aus dem Spektrenhabitus ersichtlich, an die Phosphor-Atome C, E und G gebunden.

Damit ist für beide Isomere die tricyclische Struktur des P_7 -Gerüsts in Analogie zum Li_3P_7 [2, 5] in allen Einzelheiten experimentell belegt.

Die räumliche Anordnung der Methylsubstituenten an den Brückenatomen ergibt sich aus den P,P -Long-Range-Kopplungen $^2J_{\text{PP}}$ (Brücke–Brücke) und $^2J_{\text{PP}}$ (Brücke–Dreiring): Im asymmetrischen Isomer hat $^2J_{\text{EG}}$ einen vergleichbaren Wert (–18,3 Hz) wie die drei Kopplungen $^2J_{\text{PP}}$ (Brücke–Brücke) im symmetrischen Isomer (–16,1 Hz); die relative Anordnung von Methylgruppe und freiem Elektronenpaar an den betreffenden Kernpaaren sollte daher gleich sein. Zwischen den Kernen C und G von $\text{P}_7\text{Me}_{3\text{asym}}$ tritt dagegen eine ungewöhnlich große positive $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung (+189,4 Hz) auf, die erfahrungsgemäß auf einer räumlichen Annäherung der freien Elektronenpaare an den betreffenden P-Atomen beruht [13–15, 7]. Der um eine Größenordnung kleinere, für eine $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung aber trotzdem noch verhältnismäßig hohe Wert von J_{CE} (+65,5 Hz) wird vermutlich durch sterische Wechselwirkung der einander zugewandten Methylgruppen verursacht. Die Anordnung der Substituenten relativ zur C_3 -Achse des symmetrischen Isomers folgt daraus, daß die Kopplungen $^2J_{\text{PP}}$ (Brücke–Dreiring) J_{AC} , J_{BE} und J_{FG} (+31,2 Hz) sowie J_{AE} , J_{BG} und J_{CF} (–9,0 Hz) jeweils vergleichbare Werte

wie die Kopplungen J_{FG} (+36,9 Hz) bzw. J_{AE} (−9,6 Hz) des asymmetrischen Isomers haben. Die drei erstgenannten Kopplungen in P_7Me_{3sym} sollten demnach der Anordnung entsprechen, bei der die Methylgruppe auf das koppelnde Dreiringatom zu gerichtet ist, die drei letztgenannten derjenigen, bei der dies für das freie Elektronenpaar am Brückenatom zutrifft. Damit ist auch die Konfiguration von P_7Me_{3sym} und P_7Me_{3asym} eindeutig experimentell bestätigt.

Weitergehende Aussagen zur speziellen Molekülgeometrie der Isomeren von **1** ergeben sich aus einem Vergleich der chemischen Verschiebungen von P_7Me_{3sym} und P_7Me_{3asym} mit denen von 6Li_3P_7 [5] und von $(Me_3Si)_3P_7$ [16], dessen Molekülparameter durch Röntgenstrukturanalyse [17] bekannt sind. Abb. 2 gibt eine entsprechende Übersicht; die δ -Werte für $(Me_3Si)_3P_7$ sind aus den Signalgruppen-Schwerpunkten geschätzt, da noch keine Spektrenanalyse vorliegt.

Abb. 2. $\delta(^{31}P)$ -Werte von P_7Me_{3asym} und P_7Me_{3sym} (in THF/[D₈]-THF, gesättigt, bei 30 °C), sowie von $(Me_3Si)_3P_7$ (in [D₈]-Toluol, ca. 5-proz., bei 30 °C) und von 6Li_3P_7 (in THF/[D₈]-THF, gesättigt, bei −60 °C); gestrichelt: Mittelwerte der chemischen Verschiebungen der Brücken- bzw. Dreiringatome in P_7Me_{3asym} .

Wie ersichtlich, liegen die Resonanzen der Dreiringatome in P_7Me_{3sym} , $(Me_3Si)_3P_7$ und Li_3P_7 – ebenso wie der Mittelwert der entsprechenden Resonanzen von P_7Me_{3asym} – weitgehend lagekonstant in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen charakteristischen Hochfeldbereich [6, 7]. Daraus ist auf ähnliche geometrische Verhältnisse (Bindungslängen und -winkel) in dem betreffenden Teil des P_7 -Gerüsts dieser Moleküle zu schließen.

Das Spitzen-Phosphoratom tritt – wie im $(Me_3Si)_3P_7$, aber im Unterschied zum Li_3P_7 – bei höherem Feld als die Brückenatome auf. Das bedeutet im Anschluß an die Diskussion des ^{31}P -NMR-Spektrums von 6Li_3P_7 [5], daß der P_7 -Käfig in **1** „schlanker“ als im Li_3P_7 ist, d.h., daß bei **1** die endocyclischen Bindungswinkel an P_{Spitze} kleiner als die an $P_{Brücke}$ sind. Eine analoge Feststellung ergab sich schon bei einem Vergleich der röntgenographisch ermittelten Molekülparameter von $(Me_3Si)_3P_7$ [17] mit denen von Sr_3P_{14} [18] und Ba_3P_{14} [19]; als Ursache wurden abstoßende Coulombkräfte zwischen den negativ geladenen Brücken-Phosphor-

atomen der Salze angenommen [17]. Das Spitzenatom von P_7Me_{3asym} ist gegenüber dem von P_7Me_{3sym} um ca. 27 ppm nach tieferem Feld verschoben; dies weist auf eine merkliche Verzerrung des P_7 -Käfigs von P_7Me_{3asym} aufgrund sterischer Hinderung der *syn*-axialen Methylgruppen unter Aufweitung des betreffenden Winkels an P_{Spitze} hin.

Bei den Brücken-Phosphoratomen ist die Tieffeldlage in **1** gegenüber $(Me_3Si)_3P_7$ vor allem auf die größere Elektronegativität der Methylgruppe im Vergleich zur Trimethylsilylgruppe zurückzuführen. Beim asymmetrischen Isomer ergibt sich der Unterschied in den chemischen Verschiebungen von P_E und P_G (ca. 97 ppm) aufgrund folgender Effekte:

- Syn*-axiale Anordnung der Substituenten verursacht infolge sterischer Hinderung eine Aufweitung der betreffenden exocyclischen P–P–C-Bindungswinkel und damit eine Tieffeldverschiebung [8, 20].
- Syn*-axiale Anordnung der freien Elektronenpaare ist in Analogie zur *cis*-Anordnung freier

Elektronenpaare mit einer Hochfeldverschiebung verbunden [8, 20].

An P_E wirkt sich nur a), an P_G nur b) aus, so daß jeweils eine Tieffeld- bzw. eine Hochfeldverschiebung gegenüber P_7Me_{3sym} resultiert, während sich an P_C beide Einflüsse weitgehend kompensieren.

Bei den Kopplungskonstanten sind die großen Beträge für $^1J_{PP}$ (Spitze-Brücke) und $^1J_{PP}$ (Brücke-Dreiring) auf die *gauche*-Anordnung der freien Elektronenpaare an den miteinander koppelnden P-Atomen zurückzuführen [21–25]. Die Kopplungen $^1J_{PP}$ (Dreiring-Dreiring) sind zwar dem Betrag nach größer als im 6Li_3P_7 , aber für eine *cis*-Kopplung trotzdem noch relativ klein, wenn man sie mit den entsprechenden Werten im $(t-BuP)_3$ (–272 Hz [8]) und im asymmetrischen Isomer von $(t-BuP)_2P(i-Pr)$ (–262,7 Hz [26]) vergleicht; allerdings ist zu berücksichtigen, daß im P_7 -Gerüst wegen der Verklammerung durch die drei Fünfringe keine merkliche Aufweitung der exocyclischen Bindungswinkel am Dreiring möglich ist.

Die Kopplungskonstanten $^2J_{PP}$ (Brücke-Brücke) sind bereits oben diskutiert worden. Die anderen Fernkopplungen in P_7Me_{3sym} und P_7Me_{3asym} liegen in der gleichen Größenordnung wie im 6Li_3P_7 [5]

sowie in den Cyclophosphanen $(MeP)_5$ [22] und $(EtP)_5$ [25].

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff oder Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer HX 90 E der Fa. Bruker-Physik AG nach der PFT-Methode aufgenommen, wobei das Magnetfeld auf das Hochfeld-Deuteriumsignal des $[D_8]$ -THF stabilisiert war, entsprechend einer ^{31}P -Resonanzfrequenz für 85-proz. H_3PO_4 von 36,434 MHz. Die chemischen Verschiebungen sind auf 85-proz. H_3PO_4 bezogen (*negatives* Vorzeichen für *Hochfeldverschiebung*).

Trimethyl-heptaphosphan(3) (1)

Die Darstellung erfolgte durch Reaktion von $Li_3P_7 \cdot 3$ Monoglyme [27] mit Methylbromid nach Lit. [3].

Zur ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde eine gesättigte Lösung von 1 in THF/ $[D_8]$ -THF verwendet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] 131. Mitt.: M. Baudler, F. Saykowski, M. Hintze, K.-F. Tebbe, Th. Heinlein, A. Vissers und M. Fehér, Chem. Ber., im Druck.
- [2] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber und J. Hahn, Z. Naturforsch. **34b**, 1690 (1979).
- [3] M. Baudler, W. Faber und J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **469**, 15 (1980).
- [4] M. Baudler und K. Langerbeins, unveröffentlicht.
- [5] M. Baudler, Th. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger und W. Faber, Z. Naturforsch. **35b**, 517 (1980).
- [6] M. Baudler, J. Pure Appl. Chem. **52**, 755 (1980).
- [7] M. Baudler, Angew. Chem. **94**, 520 (1982); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21**, 492 (1982).
- [8] J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch. **37b**, 797 (1982).
- [9] Zur iterativen und nicht-iterativen Spektrenberechnung wurde das Programm LAME [10] benutzt, das von J. Lichtenburg, Universität Leiden, übernommen und von J. Runsink auf eine CDC-Rechenanlage umgestellt wurde, außerdem das Programm PANIC der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, das auf dem Rechner Aspect 2000 dieser Firma läuft.
- [10] C. W. Haigh, in E. F. Mooney (Herausg.): Annual Reports on NMR Spectroscopy, Bd. 4, S. 311, Academic Press, London-New York 1971.
- [11] E. G. Finer und R. K. Harris, Mol. Phys. **13**, 65 (1967).
- [12] Die Tabelle der berechneten und der zugeordneten experimentellen Linienlagen ist von den Autoren auf Wunsch erhältlich.
- [13] M. Baudler und E. Därr, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [14] M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe und Th. Heinlein, Angew. Chem. **93**, 1020 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **20**, 967 (1981).
- [15] M. Baudler, J. Hellmann und Th. Schmidt, Z. Naturforsch. **38b**, 537 (1983).
- [16] G. Fritz und W. Hölderich, Naturwissenschaften **62**, 573 (1975).
- [17] W. Hönle und H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. **440**, 171 (1978).
- [18] W. Dahlmann und H. G. von Schnering, Naturwissenschaften **59**, 420 (1972).
- [19] W. Dahlmann und H. G. von Schnering, Naturwissenschaften **60**, 429 (1973).
- [20] M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, B. Kloth und D. Koch, Z. Anorg. Allg. Chem. **435**, 21 (1977).
- [21] A. H. Cowley und W. D. White, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1917 (1969).
- [22] J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6498 (1973); **96**, 1643 (1974).
- [23] J. P. Albrand und J. B. Robert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 644.
- [24] J. P. Albrand, H. Faucher, D. Gagnaire und J. B. Robert, Chem. Phys. Lett. **38**, 521 (1976).
- [25] J. P. Albrand und J. B. Robert, C. R. Acad. Sci., Ser. C **287**, 89 (1978).
- [26] M. Baudler, W. Driehsen und S. Klautke, Z. Anorg. Allg. Chem. **459**, 48 (1979).
- [27] M. Baudler und O. Exner, Chem. Ber. **113**, 3394 (1980).