1,2-Diphosphonio-diphosphirane

1,2-Diphosphonio-diphosphiranes

Siegfried Lochschmidt^a, Gerhard Müller^b, Brigitte Huber^b und Alfred Schmidpeter^{a,*}

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

^b Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Josef Goubeau zum 85. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **41b**, 444–454 (1986); eingegangen am 27. November 1985

Aminosubstituted Triphosphenium Ions, Diphosphiranes, Tetraphosphane-1,4-dium Ions,
Phosphoniophosphinidene Transfer, X-Ray

The addition of AlCl_3 to a dichloromethane solution of a triphosphenium tetrachloroaluminate $\text{R}_3\text{P}-\text{P}-\text{PR}_3^+ \text{AlCl}_4^-$ leads to chloromethylation of the latter, and in a subsequent reaction to the formation of 1,2-diphosphonio-diphosphirane tetrachloroaluminates. It is essential for this second step, that at least one R_3P group of the two triphosphenium ions entering the reaction is aminosubstituted.

The structure of the diphosphonio-diphosphirane ions is established by NMR spectroscopy and in one case by X-ray investigation.

Das Hexaphenyltriphosphenium-Ion **1** kann mit Alkylchlorid/Aluminiumchlorid nach (1) zu Triphosphandium-Ionen **2** alkyliert [1–3] und mit basischen Phosphanen, z.B. mit den Aminophosphanen R_3P nach (2) zu unsymmetrischen, speziell zu den einseitig aminosubstituierten Triphosphenium-Ionen **3** [1] umgesetzt werden. Durch Chlormethylierung von **3** wollten wir nun nach (3) zu Triphosphandium-Ionen **4** mit asymmetrischem zentralem Phosphor kommen, dessen Inversion [3] sich anhand der diastereotopen Wasserstoffatome der Chlormethylgruppe studieren lassen sollte. Die Umsetzung führte

jedoch unerwartet zu den im Titel genannten Verbindungen.

Darstellung und Charakterisierung

Bei der Umsetzung der Tetrachloroaluminat von **3a** ($\text{R}_3\text{P} = \text{Tris}(\text{dimethylamino})\text{phosphan}$), **3b** ($\text{R}_3\text{P} = \text{tert-Butyl-dipiperidinophosphan}$) und **3c** ($\text{R}_3\text{P} = \text{Tripiperidinophosphan}$) mit der äquimolaren Menge Aluminiumchlorid in Methylenchlorid entstehen statt der erwarteten Triphosphandium-Ionen **4a, b, c** (oder vielmehr darüber hinaus, s.u.)

	5a	5b	5c	9	8
δ_A	+ 28,3	+ 28,2	+ 27,5	+ 28,6	+ 67,4
δ_B	+ 66,4	+ 89,2	+ 58,7		
δ_M	–220,9	–220,6	–220,7	–223,7	–198,1
δ_N	–203,5	–196,5	–200,1		
$J_{AB}, J_{AA'}$	– 45,0	– 38,0	– 42,4	– 35,7	– 47,5
J_{AM}	$\mp 335,0$	$\mp 329,4$	$\mp 333,0$	$\mp 293,0$	$\mp 312,2$
$J_{AN}, J_{AM'}$	$\pm 35,0$	$\pm 36,5$	$\pm 34,2$	$\pm 42,0$	$\pm 46,8$
J_{BN}	$\mp 303,8$	$\mp 340,4$	$\mp 296,0$		
J_{BM}	$\pm 47,0$	$\pm 38,0$	$\pm 47,0$		
$J_{MN}, J_{MM'}$	$\mp 113,5$	$\mp 115,3$	$\mp 117,1$	$\mp 120,8$	$\mp 120,1$
J_{MX}	$\pm 3,0$	$\pm 1,7$	$\pm 1,3$		
J_{MY}	$\mp 33,0$	$\mp 31,6$	$\mp 30,0$		
J_{NX}	$\mp 30,0$	$\mp 31,5$	$\mp 33,0$		
J_{NY}	$\pm 4,3$	$\pm 2,6$	$\pm 4,0$		

Tab. I. ^{31}P -NMR-Daten der Diphosphonio-diphosphirane.

(CH_2Cl_2 , Kopplungskonstanten in Hz)

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Schmidpeter.

Dikationen anderer Zusammensetzung. Nach ihren ^{31}P -NMR-Spektren enthalten letztere jeweils vier nicht-äquivalente Phosphoratome (ABMN-Teil eines ABMNXY-Spinsystems, Abb. 1, 2 und Tab. I).

Abb. 1. Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (ABMN) von **5a** (Zuordnung vgl. Text und Tab. I); • Verunreinigung; ★ M-Teil des $[\text{AM}]_2$ -Spektrums von **9**. (Da die beiden Teilspektren aus verschiedenen Ansätzen stammen, stimmen die Verunreinigungen nicht überein.)

δ_A entspricht der für eine phosphorgebundene Triphenylphosphonio-Gruppe charakteristischen Verschiebung (*ca.* 30 ppm [1, 3]), vgl. Tab. II. δ_B liegt stets bei etwas tieferem Feld, variiert stärker und ist einer Phosphoniogruppe zuzuordnen, die aus dem jeweiligen Aminophosphan R_3P hervorgegangen ist. Aufgrund der Kopplungen J_{AM} und J_{BN} um 320 Hz und J_{MN} um 115 Hz muß insgesamt eine Tetraphosphan-1,4-dium-Kette $\text{Ph}_3\text{P}_A^+ - \dot{\text{P}}_M - \dot{\text{P}}_N - \text{P}_B^+ \text{R}_3$ vorliegen. P_M und P_N koppeln außerdem jeweils mit einer großen und einer kleinen Kopplungskonstante mit zwei inäquivalenten Protonen H_X und H_Y . Zwischen den beiden damit zu vereinbarenden Alternativen **5** und **6** kann aufgrund der chemischen Ver-

Abb. 2. Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum des Ringphosphors (MN-Teil) von **5a**; ★ (M-Teil) von **9**.

a: R_3P = Tris(dimethylamino)phosphan

b: ϵ Butyl-dipiperidinophosphan

c: Tripiperidinophosphan

schiebung von $H_{X,Y}$ entschieden werden. Wegen Überlagerungen ließ sich diese allerdings nicht direkt aus dem ^1H -NMR-Spektrum entnehmen, sondern mußte durch selektive ^1H -Entkopplung über das ^{31}P -NMR-Spektrum bestimmt werden. Der gefundene Wert $\delta^1\text{H} \approx 2.7$ paßt auf eine Dreiring-Methylengruppe (vgl. 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphiran, $\delta^1\text{H}(\text{CH}_2) = 1,2$ [4]), nicht aber auf die olefinischen Protonen eines Cyclobutenderivats.

Neben dem Diphosphonio-diphosphiran-Dikation **5** entstehen bei den Umsetzungen in etwa gleicher molarer Menge das jeweilige Aminochlorphosphonium-Ion R_3PCl^+ und das Triphenylphosphonium-Ion Ph_3PH^+ . Daraus ergibt sich die Reaktionsgleichung (5). Sie kann auch aus (3) und (4) zusammengesetzt werden und es liegt nahe, daß **5** tatsächlich auf dem Weg über (3) und (4) gebildet wird (s. u.):

Das Kation **3d**, $\text{R} = \text{Morpholyl}$ geht eine solche Reaktion nicht ein, wahrscheinlich weil die Ethergruppierungen der Morpholylreste das Aluminiumchlorid binden.

Auch das Hexakis(dimethylamino)-triphosphonium-Ion (**7**) liefert mit Aluminiumchlorid in Methylenchlorid eine der Gl. (5) entsprechende Reaktion (6) [5]. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des dabei entstehenden symmetrisch substituierten Diphosphonio-diphosphirans **8** zeigt den AM-Teil eines $[\text{AMX}]_2$ -Spinsystem [5] (Abb. 3 und Tab. I).

Dagegen bleibt die gleiche Umsetzung des Hexaphenyltriphosphonium-Ions **1** bei der Chlormethylier-

Abb. 3. Hochfeld-(A-)Teil des ^{31}P -NMR-Spektrums von **8**; unten: ^1H -entkoppelt.

ungsstufe **2**, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{Cl}$, stehen [3]. Die Weiterreaktion und damit die Bildung des Diphosphonio-diphosphirans ist also offenbar daran gebunden, daß das Triphosphonium-Ion wenigstens eine Aminophosphangruppe enthält. Ihre Überführung in das Aminochlorphosphonium-Ion trägt sicher wesentlich und wahrscheinlich entscheidend zur Energiebilanz der Reaktion bei.

Bildungsweg

Die vollständige Umsetzung nach (5) bzw. (6) beansprucht für **3b** und **3c** etwa einen Tag, für **3a** etwa drei Tage und für **7** mehr als zwei Wochen. Um Einblick in den Weg, den die Diphosphiranbildung geht, zu bekommen, wurde die Umsetzung von **3a** und **7** anhand quantitativ ausgewerteter $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren verfolgt.

Besonders aufschlußreich ist das Bild, das die Umsetzung von **3a** liefert. In Abb. 4 ist der auf jede dabei auftretende Verbindung entfallende Anteil an

der Gesamtintensität der Signale gegen die seit der AlCl_3 -Zugabe verstrichene Zeit aufgetragen. Das Kontrollspektrum vor der Zugabe zeigt nur **3a**. 15 min nach der Zugabe der äquimolaren AlCl_3 -Menge sind lediglich die besonders schnellen Reaktionen, nämlich Adduktbildung und Protonierung, zu erkennen. Dabei unterliegt **3a** zu etwa 10% einer Dismutation in die beiden symmetrischen Triphosphonium-Ionen **1** und **7**. Die weitere Beobachtung des Umsetzungsverlaufs liefert deshalb für die drei Triphosphonium-Ionen einen unmittelbaren Vergleich ihrer Reaktionen.

Abb. 4. Die aus äquimolaren Mengen **3a** AlCl_4 und AlCl_3 in Methylenchlorid entstehenden Kationen und ihr jeweiliger Anteil an der Gesamtmolmenge Phosphor zu verschiedenen Zeiten nach dem Zusammengeben.

Die Hexaphenylverbindung **1** bildet kein AlCl_3 -Addukt und geht verhältnismäßig rasch in das Chlormethylderivat über, das dann unverändert erhalten bleibt (s. o.). **3a** bildet ein AlCl_3 -Addukt, das etwas langsamer nach (3) in das Chlormethylderivat **4a** übergeht. Auch das zunächst protonierte **3a** geht offenbar in die Reaktion ein und wird im gleichen Maß wie **3a** $\cdot \text{AlCl}_3$ verbraucht. Der Anteil von **4a** erreicht nach etwa 10 h ein Maximum und fällt danach wieder ab, während gleichzeitig die Bildung des Diphosphirans **5a** steil ansteigt. Damit bestätigt sich die Bildung von **5a** nach Gl. (4).

Zum kleinen Teil setzt sich **4a** offenbar auch mit dem aus der Dismutation noch verfügbaren **1** um und bildet in einer (4) entsprechenden Reaktion (7) das Hexaphenyldiphosphoniodiphosphiran **9** (Tab. I).

Wie es nach den Gln. (4) und (7) zu erwarten ist, bildet sich $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCl}^+$ im etwa gleichen Maß wie die Diphosphirane **5a** und **9**. Auch Ph_3PH^+ steigt zunächst an, bleibt dann aber zurück, offenbar weil es in einer Folgereaktion wieder verbraucht wird. Zu seinen Lasten entsteht nach (8) ein weiteres Dikation, das *C,P*-Bis(triphenylphosphonio)-methylphosphan (**10**), dessen Struktur aus einem ^{31}P -NMR-Spektrum (ABM-Teil eines ABMX-Spinsystems) hervorgeht. $\delta\text{P}_\text{A} = +24$ und $\delta\text{P}_\text{B} = +23$ belegen zwei Triphenylphosphonio-Gruppen (vgl. Tabn. I, II), die mit einem dritten Phosphoratom, $\delta\text{P}_\text{M} = -114$, direkt, $J_{\text{AM}} = 260$ Hz, bzw. über eine Methylengruppe, $J_{\text{BM}} = 55$ Hz, verbunden sind. Die Kopplung zwischen beiden, $J_{\text{AB}} = 34$ Hz ist ähnlich groß wie die der beiden Triphenylphosphonio-Gruppen in **9** (Tab. I) über ebenfalls drei Bindungen. Das Signal von P_M ist weiterhin durch einen direkt gebundenen

Wasserstoff aufgespalten; die Größe der PH-Kopplung, $J_{\text{MZ}} = 228$ Hz, entspricht etwa der in Triphosphandium-Ionen (vgl. Tab. II) und bestätigt damit den Phosphancharakter von P_M .

Das der Dismutation von **3a** entstammende Hexakis(dimethylamino)triphenylphosphonium-Ion (**7**) bleibt als AlCl_3 -Addukt oder in protonierter Form während des Beobachtungszeitraums im wesentlichen erhalten. Wie die separate Umsetzung von **7** zeigt [5], sind für die Weiterreaktion zu **8** erheblich längere Zeiten erforderlich. Das Chlormethylderivat wird dabei nicht beobachtet; die Chlormethylierung von **7** ist offenbar der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion (6).

Die in der Reihe **1**, **3a**, **7** abnehmende Geschwindigkeit der Chlormethylierung bedarf der Erläuterung. In dieser Reihenfolge, also mit zunehmendem Ph/ Me_2N -Austausch, sollte sowohl die Basizität (Gleichgewichtskonstante K der AlCl_3 -Addition oder der Protonierung) wie auch die Nucleophilie (Geschwindigkeitskonstante k der Chlormethylierung) des zentralen Phosphors zunehmen. Da nun die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit durch den Quotienten k/K bestimmt wird, bedeutet ihr Abnehmen, daß sich der Ph/ Me_2N -Austausch über die Basizität stärker auswirkt als über die Nucleophilie.

Ethylchlorid, das der Lösung von einem der Triphosphonium-Ionen **1**, **3a** oder **7** und von Aluminiumchlorid in Methylenchlorid sofort nach der Bereitung in äquimolarer Menge zugesetzt wird, reagiert in allen Fällen gegenüber dem Methylenchlorid bevorzugt ab. Es entsteht ausschließlich das jeweilige 2-Ethyl-triphosphandium-Ion, das natürlich keine weitere Reaktion eingeht.

Wie die in Abb. 4 dargestellten Ergebnisse erkennen lassen, liegt es am Chlormethyl-triphosphandium-Ion selbst, ob es zum Diphosphiran weiterreagiert, und nicht an dem Triphosphonium-Ion, mit

dem es dazu in Reaktion treten muß. Den Ausschlag gibt offenbar die Abspaltbarkeit eines *Aminochlorphosphonium*-Ions. Die verbleibende Restmolekel nimmt dann aus einem Triphosphenium-Ion ein Phosphonio-phosphiniden auf, wobei bevorzugt Tri-

phenylphosphan verdrängt wird und ins Phosphonium-Ion übergeht. Unklar bleibt, ob der (wohl aus dem Lösungsmittel stammende) Chlorwasserstoff schon im ersten oder erst im zweiten Schritt eingreift. Im einen Fall würde eine Reaktion vom Typ (4) oder (7) über ein Phosphonio-phosphäthen **A** laufen, im anderen Fall über ein Phosphonio-chlor-methylphosphan **B** [6].

Als Modell für die Reaktion eines Triphosphenium-Ions mit **A** bietet sich eine Reaktion mit einem Olefin an [5, 7]. Auch die Bildung von **10** läßt sich über **A** (durch Addition von Ph_3PH^+) wie über **B** (durch Substitution mit Ph_3P) verstehen.

³¹P-NMR-Spektren

Für die Diphosphonio-diphosphirane (Tab. I) liegt $\delta^{31}\text{P}$ des triphenylphosphoniosubstituierten Ringphosphors bei -220 , des aminophosphoniosubstituierten bei -200 , also bei höherem Feld als die chemische Verschiebung (etwa von -90 bis -170) des *tert*-butyl- und phenylsubstituierten Phosphors in den bekannten Diphosphiranen [8] und entspricht etwa der des trimethylsilylsubstituierten Phosphors

Tab. II. ³¹P-NMR-Vergleich des unsymmetrischen Triphosphenium-Ions **3a** und der sich durch Aluminiumchlorid-Addition*, Protonierung, Chlormethylierung und Ethylierung davon ableitenden Kationen mit den entsprechenden symmetrischen Ionen (alles Tetrachloroaluminate in CH_2Cl_2 , Kopplungen in Hz).

		$\delta\text{P}_\text{A}\text{Ph}$	$\delta\text{P}_\text{B}\text{NMe}_2$	δP_M	J_AM	J_BM	J_AB	J_PH
1	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{P}-\text{PPh}_3^+$	[1]	+30	-174	502			
3a	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_3^+$	[1]	+29	+84	-180	523	493	30
7	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_3^+$	[1]		+85	-194		518	
	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{P}(\text{AlCl}_3)-\text{P}(\text{NMe}_2)_3^+$		+27	+69	-135*	378	297	24
	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{P}(\text{AlCl}_3)-\text{P}(\text{NMe}_2)_3^+$	[5]		+70	-142*		290	
	$\text{Ph}_3\text{P}-\text{PH}-\text{PPh}_3^{2+}$	[3]	+23		-120	286		236
	$\text{Ph}_3\text{P}-\text{PH}-\text{P}(\text{NMe}_2)_3^{2+}$		+23	+61	-115	304	242	32
	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}-\text{PH}-\text{P}(\text{NMe}_2)_3^{2+}$	[5]		+63	-131		270	241
	$\text{Ph}_3\text{P}-\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{PPh}_3^{2+}$	[3]	+25		-41	330		8 (J_PCH)
4a	$\text{Ph}_3\text{P}-\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{P}(\text{NMe}_2)_3^{2+}$		+24	+62	-27	350	279	33
	$\text{Ph}_3\text{P}-\text{PEt}-\text{PPh}_3^{2+}$	[3]	+22		-37	334		22 (J_PCCH)
	$\text{Ph}_3\text{P}-\text{PEt}-\text{P}(\text{NMe}_2)_3^{2+}$		+21	+64	-28	356	286	31
	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}-\text{PEt}-\text{P}(\text{NMe}_2)_3^{2+}$			+65	-30		318	25

* Die Spektren der AlCl_3 -Addukte sind dadurch gekennzeichnet, daß im Gegensatz zu den scharfen Signalen für P_A und P_B das P_M -Signal aufgrund der Kopplung mit dem Quadrupolkern ^{27}Al stark verbreitert ist.

in Triphosphirane [9]. Erwartungsgemäß liegt stets das *trans*-Isomer vor. Den Beleg dafür liefern die Kopplungen des Ringphosphors mit den Methylenprotonen [10], die klein (J_{MX} , J_{NY} , durchschnittlich 3 Hz) oder groß (J_{MY} , J_{NX} , durchschnittlich 32 Hz)

Tab. III. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **5b** (AlCl_4^-)₂ ($U_{eq} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$; U_i sind die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix).

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{eq.}$
Cl11	0.4083(3)	0.1415(1)	0.9173(2)	0.041
Cl12	0.5423(3)	0.1842(1)	1.1515(2)	0.046
Cl13	0.3696(4)	0.2349(1)	0.9513(3)	0.055
Cl14	0.6924(4)	0.1974(1)	0.9049(3)	0.055
Cl21	0.2498(3)	0.8565(1)	0.6435(3)	0.049
Cl22	0.2677(4)	−0.0090(1)	0.6452(3)	0.054
Cl23	−0.0265(3)	0.0334(1)	0.7158(3)	0.053
Cl24	0.2613(4)	0.0393(1)	0.8890(3)	0.056
P11	−0.0488(3)	−0.1348(1)	0.7436(2)	0.030
P12	−0.0025(3)	−0.1434(1)	0.5692(2)	0.035
P13	0.1988(3)	−0.1173(1)	0.5861(2)	0.031
P14	0.2711(3)	−0.1340(1)	0.4265(2)	0.026
Al1	0.5053(4)	0.1896(1)	0.9801(3)	0.034
Al2	0.1877(4)	0.0378(1)	0.7237(3)	0.033
C11	0.0404(12)	−0.0946(3)	0.5391(9)	0.037
N11	−0.1998(9)	−0.1166(2)	0.7359(6)	0.032
N12	0.0461(10)	−0.1064(3)	0.8152(6)	0.033
C12	−0.0434(13)	−0.1826(3)	0.8012(11)	0.039
C13	0.0938(16)	−0.2038(3)	0.7752(11)	0.053
C14	−0.1643(12)	−0.2023(3)	0.7457(10)	0.038
C15	−0.0591(12)	−0.1819(3)	0.9234(10)	0.039
C16	−0.2678(12)	−0.1078(3)	0.8403(9)	0.037
C17	−0.3506(13)	−0.0732(4)	0.8275(10)	0.044
C18	−0.4536(13)	−0.0761(3)	0.7312(11)	0.045
C19	−0.3845(13)	−0.0865(4)	0.6280(11)	0.052
C110	−0.2953(12)	−0.1211(4)	0.6437(10)	0.035
C111	0.1737(15)	−0.1155(3)	0.8709(10)	0.042
C112	0.1834(13)	−0.1000(4)	0.9867(10)	0.048
C113	0.1611(12)	−0.0576(3)	0.9818(10)	0.038
C114	0.0322(13)	−0.0477(3)	0.9168(11)	0.050
C115	0.0285(13)	−0.0653(3)	0.8074(10)	0.033
C116	0.3281(11)	−0.0941(3)	0.3593(9)	0.025
C117	0.3447(10)	−0.0605(3)	0.4165(9)	0.013
C118	0.3856(12)	−0.0292(3)	0.3628(10)	0.033
C119	0.4176(11)	−0.0317(3)	0.2555(10)	0.022
C120	0.4058(11)	−0.0647(3)	0.1992(9)	0.032
C121	0.3567(11)	−0.0957(3)	0.2521(8)	0.026
C122	0.1444(12)	−0.1569(3)	0.3436(9)	0.023
C123	0.1330(13)	−0.1946(3)	0.3506(10)	0.038
C124	0.0129(15)	−0.2115(3)	0.2927(11)	0.043
C125	−0.0646(13)	−0.1903(4)	0.2244(10)	0.032
C126	−0.0475(13)	−0.1529(4)	0.2152(9)	0.033
C127	0.0597(12)	−0.1356(3)	0.2752(9)	0.031
C128	0.4080(11)	−0.1647(3)	0.4543(9)	0.026
C129	0.4084(12)	−0.1907(3)	0.5408(10)	0.036
C130	0.5057(16)	−0.2158(4)	0.5559(10)	0.046
C131	0.6231(16)	−0.2146(3)	0.4925(12)	0.044
C132	0.6285(17)	−0.1895(4)	0.4097(11)	0.056
C133	0.5206(13)	−0.1643(3)	0.3936(10)	0.036

sind, je nachdem das Proton auf der Seite des Phosphoniosubstituenten oder auf der gegenüberliegenden Seite steht [12].

Der Schlüssel zu allen vorstehend beschriebenen Reaktionen liegt im Basencharakter des zentralen Triphospheniumphosphors und im Einfluß, den die Substituenten darauf nehmen. Zum Vergleich sind in Tab. II die ^{31}P -NMR-Daten der phenyl- und dimethylaminosubstituierten Triphospheniumionen und ihrer Derivate zusammengestellt.

Am augenfälligsten ist der mit der Erhöhung der Koordination des zentralen Phosphors (P_M) von zwei auf drei verbundene Rückgang von $^1J_{PP}$ von rund 500 auf rund 300 Hz. Im unsymmetrischen Vertreter ist die Kopplung des phenylsubstituierten Phosphors stets erheblich größer als die des aminosubstituierten, und stets auch (um rund 20 Hz) höher als im symmetrischen Vertreter; ähnlich sollten die PP-Bindungsordnungen abgestuft sein [14]. Mit der Koordinationserhöhung am zentralen Phosphor rückt δP_{APh} ein wenig, δP_{BNMe_2} deutlicher zu hohem Feld [15].

Alle Parameter zeigen, daß die Veränderungen, die das Triphosphenium-Ion bei der AlCl_3 -Addition erfährt, geringer sind als die bei der Protonierung und Alkylierung.

Struktur von **5b** (AlCl_4^-)₂

5b stellt ein erstes Beispiel eines strukturell charakterisierten dreigliedrigen PPC-Heterocyclus mit aliphatischem Kohlenstoffatom dar [16]. Es vervollständigt damit die Strukturchemie P-haltiger Heterocyclopropane gleich in dreifacher Hinsicht. Zum einen ist **5b** das fehlende Glied in der Reihe vom Phosphiran [17] zum Cyclotriphosphan [18]. Zum anderen ergänzt es auch die strukturell charakterisierten Heterodiphosphirane Diphosphagermiran [19] und Diphosphasiliran [20], sowie Diphosphaboriran [21] und Diphosphaziridin [22]. Wegen der relativ großen Standardabweichungen der erzielten Strukturparameter von **5b** (siehe Experimententeil) kann allerdings ein detaillierter Strukturvergleich erst zusammen mit einem weiteren strukturell charakterisierten Diphosphiran erfolgen.

Wie aus Abb. 5 unmittelbar ersichtlich ist, sind die beiden sterisch anspruchsvollen Phosphonio-Liganden in **5b** *trans*-ständig an den PPC-Dreiring gebunden. Mit einem Torsionswinkel P11–P12–P13–P14 von 169,4° ist die Abweichung vom Idealwert 180°

Abb. 5. Molekülstruktur von **5b** (ORTEP, Schwingungselipsoide 50%; die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Tab. IV. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in **5b** (AlCl_4^-)₂ (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; siehe Abb. 5 für die verwendete Atomnummerierung).

P12–P13	2,210(5)	P13–P14	2,212(4)
P11–P12	2,243(4)	P13–C11	1,84(1)
P12–C11	1,87(1)	P14–C116	1,78(1)
P11–N11	1,63(1)	P14–C122	1,79(1)
P11–N12	1,63(1)	P14–C128	1,78(1)
P11–C12	1,88(1)		
P12–C11–P13	73,2(5)	P12–P13–C11	53,9(4)
P13–P12–C11	52,9(4)	P14–P13–P12	97,1(2)
P11–P12–P13	94,1(2)	P14–P13–C11	98,5(4)
P11–P12–C11	96,7(4)	P13–P14–C116	108,2(4)
P12–P11–N11	103,1(4)	P13–P14–C122	113,0(4)
P12–P11–N12	118,1(4)	P13–P14–C128	106,0(4)
P12–P11–C12	103,3(4)	C116–P14–C122	110,0(5)
C12–P11–N11	114,0(5)	C116–P14–C128	110,4(5)
C12–P11–N12	112,1(5)	C122–P14–C128	109,2(5)
N11–P11–N12	106,2(5)		

gering und dürfte auf Packungseffekte zurückzuführen sein. *cis*-Ständige Substituenten an einer P₂-Einheit in Dreiringen wurden bisher nur bei den Organo-Cyclotriphosphanen [18] beobachtet.

Der PPC-Dreiring bildet ein innerhalb der Fehlergrenzen gleichschenkliges Dreieck. Die P–P- und P–C-Abstände (2,210(5) Å; 1,87(1)/1,84(1) Å) kommen denen in vergleichbaren Heterocyclen nahe, insbesondere im unsubstituierten Phosphiran (CH_2)₂PH₂ (P–C 1,867(5) Å [17]) und im Cyclotriphosphan (*t*-BuP)₃ (P–P 2,216(2)/2,187(2) Å [18]). Auch in den erwähnten Heterodiphosphiranen [19–22] ist der P–P-Abstand bemerkenswert invariant. Die endocyclischen Bindungswinkel (P–C–P 73,2(5)°; C–P–P 52,9(4)/53,9(4)°) sind praktisch identisch mit denen in (*t*-BuP)₂C=CR₂ [16] und dürften eine Konsequenz der Bindungsabstände sein.

Die beiden Phosphonium-Zentren sind in guter Näherung tetraedrisch konfiguriert (Tab. IV), ihre Konformation ist sicherlich sterisch bedingt und muß auch den Raumbedarf der freien Elektronenpaare an den Dreiring-Phosphoratomen P12 und P13 berücksichtigen. Die exocyclischen Winkel zu den Phosphonio-Substituenten sind kleiner als 100° und unterscheiden sich damit von den exocyclischen Winkeln am Phosphor in den meisten anderen dreigliedrigen P-Heterocyclen, wo sie durchweg zwischen 100 und 110° liegen. Ob dies in **5b** auf den elektronischen Einfluß der Phosphonium-Zentren zurückzuführen

ist, oder ob sie in erster Linie durch sterische Faktoren der Substituenten und eventuell auch der freien Elektronenpaare an P12/P13 bedingt sind, kann allerdings an Hand der vorliegenden Ergebnisse noch nicht entschieden werden. Die P–P-Bindungen zu den Ring-Phosphoratomen liegen eindeutig im Bereich von P–P-Einfachbindungen und schließen ähnlich wie in den kürzlich beschriebenen Triphosphan-1,3-diium-Ionen [3] π -Anteile zwischen den Phosphoratomen aus. Die etwas längere Bindung P11–P12 dürfte den größeren Raumbedarf der sperrigen *t*-Butyl-dipiperidinophosphonio-Gruppe widerspiegeln, allerdings ist der beobachtete Bindungslängenunterschied am Rande der Signifikanz.

Experimenteller Teil

tert-Butyl-dipiperidinophosphan

Zu 19,41 ml (196,0 mmol) Piperidin in 400 ml Toluol wurden 7,42 g (46,7 mmol) *tert*-Butyl-dichlorphosphan in 50 ml Toluol und 150 ml Monoglyme bei R.T. unter Rühren innerhalb 30 min zugefropt. Es entstand ein farbloser Niederschlag. Nach 4 h Rückflußkochen und Abfritten des Niederschlags wurden aus dem Filtrat bei etwa 1 bar die Lösungsmittel und bei 0,06 bar das Produkt als Fraktion bei 89–90 °C abdestilliert. Ausbeute 8,06 g (67%).

¹H-NMR: δ = 1,0 (d, J_{PCH} = 13,4 Hz, CH₃); 1,5 (m, CH₂-3,4,5); 3,1 (m, CH₂-2,6); Intensitätsverhältnis 9:12:8. – ³¹P-NMR: δ = 115,8.

1,1,1-Triphenyl-3,3,3-trimorpholino-triphosphenium-tetrachloroaluminat (3d) [1]

1,21 g (1,50 mmol) Hexaphenyl-triphosphenium-tetrachloroaluminat (**1** AlCl₄) [1] und 0,46 g (1,59 mmol) Trimorpholinophosphan [16] wurden in 3,5 ml Methylenchlorid gelöst. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung zeigte das ABC-Signal von **3d** und ein Singulett bei δ = −5 für Triphenylphosphan. Um dieses auszuwaschen wurde die Lösung mit 30 ml Cyclohexan gerührt. Es entstanden zwei Phasen, von denen die leichtere abgetrennt und die schwerere noch dreimal in der gleichen Weise behandelt, dann auf 2 ml eingengt und auf 3 °C gekühlt wurde. Es schieden sich 0,50 g (42%) **3d** in hellgelben Kristallen ab; Schmp. 146 °C.

C₃₀H₃₉N₃O₃P₃[AlCl₄] (751,4)

Ber. C 47,95 H 5,23 N 5,59,
Gef. C 48,42 H 6,01 N 6,03.

1,1,1-Triphenyl-3,3,3-tris(dimethylamino)-, 1,1,1-Triphenyl-3-tert-butyl-3,3-dipiperidino- und 1,1,1-Triphenyl-3,3,3-tripiperidino-triphosphenium-tetrachloroaluminat (3a, b, c) [1] wurden auf die gleiche Weise aus äquimolaren Mengen **1** AlCl₄ und Tris(dimethylamino)phosphan, tert-Butyl-dipiperidino-phosphan bzw. Tripiperidinophosphan [15] dargestellt. **3a** und **3c** fallen nach dem vollständigen Eindampfen der ausgewaschenen Methylenchloridlösung als blaßgelbe viskose Öle an und werden als solche unmittelbar weiterverwendet, **3b** kristallisiert aus der Lösung als hellgelbes Pulver aus; Schmp. 132 °C; Ausbeute 1,00 g (88%).

C₃₂H₄₄N₂P₃[AlCl₄] (718,4)

Ber. C 53,50 H 6,17 N 3,90,
Gef. C 53,16 H 6,44 N 4,13.

Hexakis(dimethylamino)-triphosphenium-tetrachloroaluminat (7) [1]

1,21 g (1,58 mmol) **1** AlCl₄ [1] und 0,58 ml (3,16 mmol) P(NMe₂)₃ wurden in 3,5 ml Methylenchlorid 15 min gerührt und das entstandene Ph₃P wie vorstehend beschrieben mit 4×30 ml Cyclohexan ausgewaschen. Nach dem Eindampfen blieb **7** AlCl₄ als hellgelbe Festsubstanz zurück.

1,1,1,3,3,3-Hexaphenyl-2-ethyl-triphosphandium-tetrachloroaluminat [3]

Zu 1,57 g (2,05 mmol) **1** AlCl₄ [1] und 0,33 g (2,50 mmol) AlCl₃ wurden 20 ml auf 0 °C gekühltes Methylenchlorid und 0,18 ml (2,50 mmol) Ethylchlorid gegeben und 30 min bei 0 °C gerührt. Nach dem Einengen auf die Hälfte schieden sich aus der

Lösung 0,72 g (38%) des Diiumsalzes in farblosen, nadeligen Kristallen ab. Schmp. 52 °C; sie zerfließen bei R.T. innerhalb weniger Stunden.

C₃₈H₃₅P₃[Al₂Cl₈] (922,1)

Ber. C 49,50 H 3,83,
Gef. C 48,91 H 4,00.

¹H-NMR: δ = 2,5 (q, J_{HCH} = 8,0 Hz, CH₂); 1,0 (dt, J_{PCH} = 22,7 Hz, CH₃). – ¹³C{¹H}-NMR: δ = 15,7 (dt, J_{PC} = 28,0 Hz, J_{PPC} = 2,8 Hz, CH₂); 12,7 (dt, J_{PCC} = 20,4, J_{PPCC} = 6,1 Hz, CH₃); 115,4 (A-Teil eines AXX'Y-Spinsystems, J_{PC} = 73,8, J_{PPC} = 8,9, J_{PPPC} = 1,4 Hz, C-i); 133,9 (C-o); 131,8 (C-m); 136,8 (C-p). – ³¹P-NMR: Tab. II.

1,1,1-Triphenyl-3,3,3-tris(dimethylamino)-2-ethyl-triphosphandium-tetrachloroaluminat

1,58 mmol **3a** AlCl₄ (s.o.), 0,24 g (1,80 mmol) AlCl₃, 5 ml Methylenchlorid und 0,13 ml (1,80 mmol) Ethylchlorid wurden 15 min bei 20 °C gerührt. Das ³¹P-NMR-Spektrum (Tab. II) zeigte die ausschließliche Bildung des Diium-Ions und blieb über 3 Wochen unverändert.

1,1,1,3,3,3-Hexakis(dimethylamino)-2-ethyl-triphosphandium-tetrachloroaluminat

Bei 0 °C wurden 1,58 mmol **7** AlCl₄ (s.o.), 0,24 g (1,80 mmol) AlCl₃, 5 ml Methylenchlorid und 0,13 ml (1,80 mmol) Ethylchlorid 30 min gerührt. Das ³¹P-NMR-Spektrum (Tab. II) zeigte die ausschließliche Bildung des Diium-Ions.

1,1,1,3,3,3-Hexaphenyl-2-chlormethyl-triphosphandium-tetrachloroaluminat [3]

Aus der Lösung von 0,73 g (0,95 mmol) **1** AlCl₄ [1] und 0,17 g (1,25 mmol) AlCl₃ in 6 ml CH₂Cl₂ scheidet sich beim langsamen Einengen (1 ml/Woche) das Chlormethylderivat in farblosen nadeligen Kristallen ab. Nach dem Abtrennen vom Lösungsmittel zerfließen diese innerhalb weniger Minuten. Zu AlCl₃-haltigem Methylenchlorid können sie unzerlegt gelöst und spektroskopiert werden.

¹H-NMR: δ = 4,2 (dt, J_{PCH} = 7,9, J_{PPCH} = 10,3 Hz, CH₂). – ¹³C{¹H}-NMR: δ = 32,4 (d, J_{PC} = 31,6 Hz, CH₂); 114,9 (A-Teil eines AXX'Y-Spinsystems, J_{PC} = 72,7, J_{PPC} = −8,3, J_{PPPC} = 1,2 Hz, C-i); 134,7 (C-o); 132,4 (C-m); 137,0 (C-p). – ³¹P-NMR: Tab. II.

1-Triphenylphosphonio-2-tris(dimethylamino)-phosphonio-diphosphiran-tetrachloroaluminat (5a)

3,40 mmol **3a** AlCl₄ (s.o.) und 0,45 g (3,40 mmol) AlCl₃ wurden in 10 ml Methylenchlorid gelöst. Die

zu verschiedenen Zeiten ^{31}P -NMR-spektroskopisch (Tabn. I, II) ermittelte Produktzusammensetzung ist in Abb. 4 dargestellt. Nach 14 d wurde die Reaktionslösung auf die Hälfte eingengt. Innerhalb von 3 Monaten schieden sich daraus farblose rautenförmige Kristallplättchen ab. Sie lösen sich nur bei Zusatz von AlCl_3 in CH_2Cl_2 und können dann ^{31}P -NMR-spektroskopisch als **5a** identifiziert werden.

1-Triphenylphosphonio-2-tert-butyl-dipiperidino-phosphonio-diphosphiran-tetrachloroaluminat (5b)

3,59 mmol **3b** AlCl_3 (s. o.) und 0,48 g (3,59 mmol) AlCl_3 wurden in 10 ml Methylenchlorid gelöst und die Lösung nach 1 d um ein Viertel eingengt; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = +82$ (*t*-BuPiperidino $_2\text{PCl}^+$); $+5$ (Ph_3PH^+), ABMN (Tab. I, **5b**) in gleicher molarer Konzentration. Innerhalb von 3 d schieden sich daraus farblose, quaderförmige Kristalle von **5b** (AlCl_4) $_2$ ab, die im Kontakt mit der Mutterlauge beliebig haltbar sind, nach der Isolierung aber innerhalb einer Stunde zerfließen; Schmp. 49 °C.

1-Triphenylphosphonio-2-tripiperidinophosphonio-diphosphiran-tetrachloroaluminat (5c)

3,20 mmol **3c** AlCl_3 (s. o.) und 0,43 g (3,20 mmol) AlCl_3 wurden in 5 ml Methylenchlorid gelöst. Nach 20 h $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = +46$ (Piperidino $_3\text{PCl}^+$); $+5$ (Ph_3PH^+), ABMN (Tab. I, **5c**) in etwa gleicher molarer Konzentration. Durch Einengen und Kühlen der Lösung ließen sich keine Kristalle erzielen.

Röntgenstrukturanalyse von 5b (AlCl_4^-) $_2$

Kristalldaten: $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{Al}_2\text{Cl}_8\text{N}_2\text{P}_4$, $M_r = 932,23$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 9,907(2)$, $b = 36,376(6)$, $c = 12,340(2)$ Å, $\beta = 92,53(1)^\circ$, $V = 4442,72$ Å 3 , $d_{\text{ber.}} = 1,394$ g/cm 3 für $Z = 4$ bei -40 °C, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 7,18$ cm $^{-1}$, $F(000) = 1920$, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0,71069$ Å, Graphit-Monochromator, ω -scan, scan-Geschwindigkeit 0,9–29,3°/min, $\Delta\omega = 0,9^\circ$, $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0,572$, hkl -Bereich: $+10, +39, \pm 14$.

Das Tetrachloroaluminat von **5b** konnte wie das von **5a** aus der Reaktionslösung kristallin isoliert werden. Die Zersetzlichkeit beim Wiederauflösen verhinderte aber eine Umkristallisation. Von einem geeigneten Einkristall von **5b** (AlCl_4^-) $_2$ wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (Syntex $P2_1$) bei -40 °C die integrierten Intensitäten von 7315 Reflexen vermessen. Nach L_p -Korrektur und Mitteln äquivalenter Daten ($R_{\text{int}} = 0,06$, SHELX 76) verblieben 6735 Strukturaktoren, von denen 1755 mit $F_o \leq 4,0 \sigma(F_o)$ als „unbeobachtet“ eingestuft wurden. Monokline Zellsymmetrie und systematische Auslöschungen ergaben $P2_1$ und $P2_1/m$ als mögliche

Raumgruppen. Reduzierte Zellen-Berechnungen (TRACER) ergaben keine Anzeichen für höhere Symmetrie. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (MULTAN 80) in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$ gelöst, die große Teile der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle ergaben. Lösungsversuche in $P2_1/m$ scheiterten. Nach Vervollständigung der Struktur durch Differenz-Fourier-Synthesen deuteten hohe Korrelationen bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollen Matrix auf eine Symmetrie-Verknüpfung der beiden unabhängigen Moleküle hin. In der Tat ließen sich die Koordinaten äquivalenter Atome zu Paaren ordnen, aus denen deutlich ein Symmetriezentrum in $P2_1/n$ hervorging. Nach der entsprechenden Koordinatentransformation konvergierte die Verfeinerung eines unabhängigen Moleküls in $P2_1/n$ bei $R = 0,114$, $R_w = 0,112$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ für 442 Parameter in zwei großen Blöcken und 4980 beobachtete Reflexe. Dabei wurden alle Nicht-H-Atome anisotrop behandelt, die H-Atome (12 gefunden, 34 berechnet, XANADU) blieben fixiert mit $U_{\text{iso}} = 0,05$ Å 2 . Die minimierte Funktion war dabei $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ (SHELX 76). Die Restelektronendichte ($+0,83/-0,86$ e/Å 3) deutete weder in $P2_1/n$ noch in $P1$ (gerechnet mit vier unabhängigen Molekülen und allen gemessenen Reflexen) auf das Vorliegen weiterer Atome in der Zelle hin. Alternative Verfeinerungsversuche in $P2_1$ nach der Block-Diagonal-Methode (zur Vermeidung der Korrelationen) ergaben zwar geringere R -Werte, aber z. T. deutlich verzerrte Molekülgeometrien. Da die in $P2_1/n$ erhaltenen Strukturparameter innerhalb der Fehlergrenzen mit Erwartungswerten übereinstimmen, erachten wir diese als die richtige Raumgruppe. Da keine Anzeichen für cokristallisiertes Lösungsmittel gefunden wurden, das eventuell nur entsprechend $P2_1$ in das Gitter hätte eingebaut sein können, sehen wir die Ursache für die schlechten R -Werte und die Verletzung der systematischen Auslöschungen entweder in (geringen) Abweichungen von der $P2_1/n$ -Symmetrie oder in Meßungenauigkeiten [23]. Der Gang der Monitorreflexe zeigte allerdings keine systematischen Intensitätsfluktuationen an. Weitere Einzelheiten zur verwendeten Methodik bei Datensammlung und Verfeinerung sind in Ref. [24] beschrieben. Dort finden sich auch die Quellen der Streukurven und Referenzen für die verwendeten Programme.

Tab. III enthält die Atomkoordinaten der Nicht-H-Atome, Tab. IV wichtige Bindungsabstände und -winkel. Abb. 5 zeigt die Molekülstruktur des Kations. Atomparameter-Listen und beobachtete und berechnete Strukturaktoren-Amplituden wurden hinterlegt [25].

- [1] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt und W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **97**, 214 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 226 (1985).
- [2] S. Lochschmidt und A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch.* **40b**, 765 (1985).
- [3] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, K. Karaghiosoff und W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1447.
- [4] M. Baudler und F. Saykowski, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1208 (1978); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **486**, 39 (1982).
- [5] A. Schmidpeter und S. Lochschmidt, *Angew. Chem.* **98**, Heft 3 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, Number 3 (1986).
- [6] Die HCl-Spaltung von Diphosphonium-Ionen verläuft sonst allerdings stets in der umgekehrten Richtung: K. Issleib und W. Seidel, *Chem. Ber.* **92**, 2681 (1959); F. Seel und R. D. Vellermann, *Chem. Ber.* **104**, 2967 (1971).
- [7] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt und A. Willhalm, *Angew. Chem.* **95**, 561 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 545 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 710.
- [8] M. Baudler, *Angew. Chem.* **94**, 520 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 492 (1982).
- [9] W. Hölderich und G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **457**, 127 (1979).
- [10] Wegen der Komplexität der Spektren ließ sich diese PCH-Kopplung bislang weder bei den Phosphiranen [11] noch bei den Diphosphiranen [4] angeben.
- [11] S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell und R. Tang, *Tetrahedron* **25**, 1097 (1969).
- [12] L. D. Quin, *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, Wiley, New York 1981, S. 325.
- [13] S. Lochschmidt und A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.
- [14] Vgl. dazu die entsprechenden Beobachtungen bei der Alkylierung von phenyl- und dimethylaminosubstituierten Phosphanchalkogeniden: A. Schmidpeter und H. Brecht, *Z. Naturforsch.* **24b**, 179 (1969).
- [15] R. Burgada, *Ann. Chim. (Paris)* **8**, 374 (1963).
- [16] Die Struktur eines PPC-Heterocyclus mit olefinischem C-Atom wurde beschrieben: M. Baudler, F. Saykowski, M. Hintze, K.-F. Tebbe, Th. Heinlein, A. Vissers und M. Fehér, *Chem. Ber.* **117**, 1542 (1984).
- [17] M. T. Bowers, R. A. Beaudet, H. Goldwhite und R. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 17 (1969); B. A. Arbuzov, V. D. Cherepinski-Malov, E. N. Dianova, A. I. Gusev und V. A. Sharapov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **243**, 358 (1978).
- [18] J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch.* **37b**, 797 (1982).
- [19] M. Fehér, R. Fröhlich und K.-F. Tebbe, *Z. Kristallogr.* **154**, 335 (1981).
- [20] K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468**, 202 (1980).
- [21] M. Fehér, R. Fröhlich und K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474**, 31 (1981).
- [22] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, B. Krebs und H. Grewe, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1566 (1981).
- [23] Der Kristall war mit seiner *b*-Achse nicht parallel zur φ -Achse des Diffraktometers montiert, so daß auch häufige Renninger-Reflexe ausgeschlossen werden können.
- [24] H. H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, *Organometal.* **4**, 1624 (1985).
- [25] Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51704, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.