

Darstellung und Struktur eines neuartigen spirobicyclischen Phosphorans mit einer $\lambda^3\text{P} - \lambda^5\text{P}$ -Bindung

Herbert W. Roesky*^{a)}, Klaus Ambrosius^{a)} und William S. Sheldrick^{b)}

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt am Main^{a)},
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50, und

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH^{b)},
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

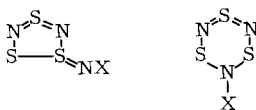
Eingegangen am 31. Mai 1978

Durch Reaktion von $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3](3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NC}(\text{O})\text{NCH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ (1) mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$ konnte die erste $\lambda^3\text{P} - \lambda^5\text{P}$ -koordinierte Verbindung (2) erhalten werden. Die Struktur wurde durch eine Röntgenanalyse belegt. Der λ^3 -Phosphor nimmt eine äquatoriale Position im größeren Ring eines spirobicyclischen Phosphorans mit einem vier- und einem fünfgliedrigen Ring ein. Die Koordination am λ^5 -Phosphor zeigt eine Verzerrung von 21% von einer idealisierten trigonalen Bipyramide in Richtung einer quadratisch-pyramidalen Geometrie. Die sehr verschiedenen axialen P–N-Bindungsabstände von 186.7 (3) und 174.3 (2) pm in den vier- bzw. fünfgliedrigen Ringen weisen auf eine erhebliche Ringspannung im Vierring hin. Die P–P-Bindungslänge ist mit 219.5 pm geringfügig kürzer als sie in Diphosphanen der Koordinationszahl 3 gefunden wird.

Preparation and Structure of a Novel Spirobicyclic Phosphorane with $\lambda^3\text{P} - \lambda^5\text{P}$ Bond

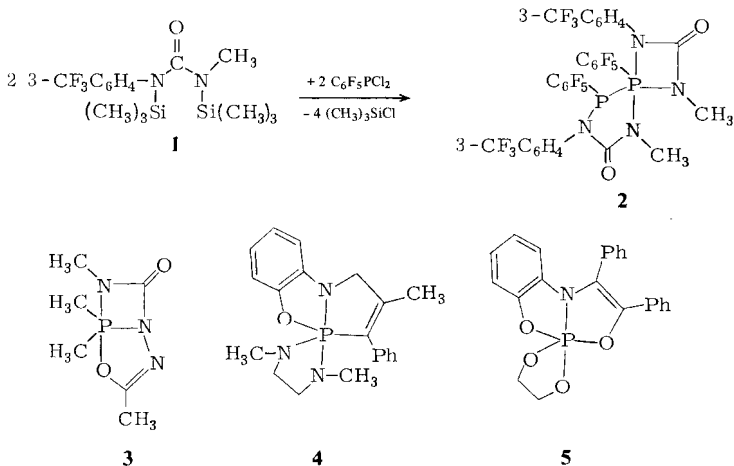
By the reaction of $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3](3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NC}(\text{O})\text{NCH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ (1) with $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$ the first $\lambda^3\text{P} - \lambda^5\text{P}$ coordinated compound (2) is obtained. The structure was established by X-ray analysis. The λ^3 -phosphorus adopts an equatorial position in the larger ring of a spirobicyclic phosphorane which contains one four- and one five-membered ring. The coordination at the λ^5 -phosphorus displays a 21% distortion from an idealised trigonal bipyramid towards a square pyramidal geometry. The very different axial P–N bond lengths of 186.7 (3) and 174.3 (2) pm in the four- and five-membered rings, respectively, are indicative of a significant degree of ring strain in the four-membered ring. The P–P bond length of 219.5 pm is slightly shorter than that which has been observed in diphosphanes with the coordination number 3.

Die Chemie des Phosphors mit niederen Koordinationszahlen ist Gegenstand aktueller Grundlagenforschung^{1, 2)}. Im Gegensatz dazu wurden in den letzten Jahren keine neuen Verbindungstypen mit höheren Koordinationszahlen am Phosphor beschrieben. Aufgrund unserer zahlreichen Untersuchungen auf dem Schwefel-Stickstoff-Gebiet konnten wir wiederholt feststellen, daß Verbindungen mit einer S–S-Bindung, aber unterschiedlichen Koordinationszahlen an den Schwefelatomen, besonders stabil waren und sich vorzugsweise bilden^{3, 4)}. Am Beispiel vieler Verbindungen $\text{N}_3\text{S}_3\text{X}$ konnte gezeigt werden,



daß der fünf- und nicht der sechsgliedrige Ring gebildet wird, wenn X ein elektronenziehender Rest ist. Hier ergab sich die interessante Frage, ob diese Bildungstendenz auf den Schwefel beschränkt ist oder sich auf das Nachbarerelement, den Phosphor, ausdehnen läßt. Wir waren besonders an einer $\lambda^3-\lambda^5$ -Phosphor-Phosphor-Koordination interessiert, weil dieser Verbindungstyp bisher unbekannt war.

Als Ausgangsverbindung der Phosphorkomponente wählten wir Dichlor(pentafluorphenyl)phosphan, da diese Verbindung leicht zugänglich ist, einen sterisch anspruchsvollen Liganden hat und in einer Redox-Reaktion die Phosphor-Phosphor Bindung mit unterschiedlichen Koordinationszahlen bilden könnte. Das $C_6F_5PCl_2$ haben wir mit dem substituierten Harnstoff **1** umgesetzt, weil dieser sich schon für die Bildung kleiner als auch großer Ringe bewährt hatte.



Aufgrund massenspektroskopischer Untersuchungen stellte es sich dann heraus, daß bei der angegebenen Reaktion sich kein Vierring bildet, sondern die doppelte Molmasse $m/e = 828$ (4% rel. Int.) beobachtet wird. Die Formulierung als achtgliedriges Ringsystem war anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums nicht möglich. Es wird eine P-P-Kopplung von 184.5 Hz gefunden, und die chemischen Verschiebungen $\delta = -8.6$ und -72.6 weisen bereits auf zwei unterschiedlich koordinierte Phosphoratome hin. Wir konnten feststellen, daß nur das Phosphoratom bei $\delta = -8.6$ mit den *ortho*-Fluoratomen der Pentafluorphenylgruppe koppelt, so daß eventuell die Wanderung einer Pentafluorphenylgruppe erfolgte. Damit waren verschiedene Konstitutionen möglich, die sich anhand von NMR-Untersuchungen nicht eindeutig lösen ließen. Überraschend ist weiterhin die Tatsache, daß die Verbindung gegen Hydrolyse, Luftsauerstoff und thermische Belastung weitgehend stabil ist, eine Eigenschaft, die auch bei Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit unterschiedlichen Koordinationszahlen beobachtet wird.

Beschreibung der Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse liefert für **2** die Konstitution eines spirobicyclischen Phosphorans mit einem vier- und einem fünfgliedrigen Ring. In der Regel treten bei

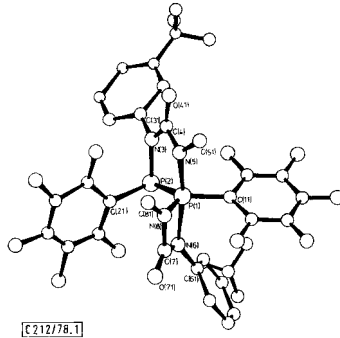
solchen Spirobicyclen Ringe gleicher Größe auf. Die folgenden Aspekte der Molekülstruktur von **2**, deren Bindungsabstände und -winkel in Tab. 1 zusammengefaßt sind, verdienen besonderes Interesse:

1. Der $\lambda^3\text{P}-\lambda^5\text{P}$ -Abstand.
2. Die Verzerrung der Geometrie am pentakoordinierten Phosphoratom P(1) von der einer idealisierten trigonalen Bipyramide.
3. Die Konformationen der vier- und fünfgliedrigen Ringe.
4. Die Koordination an P(2), N(5), N(6) und N(8).
5. Die Korrelation zwischen dem axialen P–N-Abstand und der Ringspannung.

Tab. 1. Molekülgeometrie von **2**

(a) Bindungsabstände (pm)			
P(1) – P(2)	219,5(2)	P(1) – C(11)	182,5(3)
P(2) – C(21)	185,6(3)	P(2) – N(3)	170,6(3)
N(3) – C(31)	143,3(5)	N(3) – C(4)	140,6(5)
C(4) – O(41)	120,0(4)	C(4) – N(5)	136,7(5)
N(5) – C(51)	146,6(5)	P(1) – N(5)	174,3(2)
P(1) – N(6)	186,7(3)	N(6) – C(61)	140,8(4)
N(6) – C(7)	137,4(5)	C(7) – O(71)	120,2(5)
C(7) – N(8)	140,0(4)	N(8) – C(81)	146,5(4)
P(1) – N(8)	166,8(3)		
(b) Bindungswinkel (°)			
N(5) – P(1) – N(6)	169,4(1)	P(2) – P(1) – N(8)	121,6(1)
N(6) – P(1) – N(8)	72,6(1)	N(5) – P(1) – P(2)	90,4(1)
N(6) – P(1) – C(11)	92,3(1)	N(5) – P(1) – N(8)	97,9(1)
N(5) – P(1) – P(2)	91,0(1)	N(5) – P(1) – C(11)	96,3(1)
N(8) – P(1) – C(11)	118,2(1)	C(11)–P(1)–P(2)	117,9(1)
P(1) – P(2) – N(3)	92,9(1)	P(1) – P(2) – C(21)	93,4(1)
C(21)–P(2)–N(3)	105,4(1)	P(2) – N(3) – C(4)	120,5(3)
P(2) – N(3) – C(31)	118,9(2)	C(31)–N(3)–C(4)	119,7(3)
N(3) – C(4) – N(5)	113,6(3)	N(3) – C(4) – O(41)	122,8(3)
O(41)–C(4)–N(5)	123,6(3)	C(4) – N(5) – P(1)	121,2(2)
C(4) – N(5) – C(51)	115,2(3)	C(51)–N(5)–P(1)	121,8(3)
P(1) – N(6) – C(7)	90,6(2)	P(1) – N(6) – C(61)	134,9(2)
C(61)–N(6)–C(7)	126,8(3)	N(6) – C(7) – N(8)	98,3(3)
N(6) – C(7) – O(71)	133,9(3)	O(71)–C(7)–N(8)	127,8(3)
C(7) – N(8) – P(1)	96,5(2)	C(7) – N(8) – C(81)	125,2(3)
C(81)–N(8)–P(1)	135,2(2)		
(c) Abstände von den besten Ebenen (pm)			
1. Ebene P(2), N(3), C(4), N(5): P(2) –0,2, N(3) 0,4, C(4) –0,5, N(5) 0,3, P(1) –19,5			
2. Ebene P(1), N(6), C(7), N(8): P(1) 1,0, N(6) –1,2, C(7) 1,5, N(8) –1,3			

Die P–P-Bindungslänge von 219,5 (2) pm ist etwas kürzer als die typischen Werte für Diphosphane der Koordinationszahl 3 (221–222 pm), aber ähnlich dem nach *Pauling*⁵⁾ aus den kovalenten Radien berechneten Wert von 220 pm. Die hier beobachtete geringe Abhängigkeit des P–P-Abstands von elektronischen Eigenschaften der Substituenten oder Änderungen der Oxidations- bzw. Koordinationszahl des Phosphors scheint, auf der Basis der bisher in der Literatur mitgeteilten Werte (216–224 pm)⁶⁾, ein besonderes Merkmal dieser Bindung zu sein. Auch die vor kurzem bestimmte P–P-koordinative Bindung in $(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{PF}_4[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]$ fällt mit 223,4 (5) pm in diesen Bereich. Wie in Tab. 2 deutlich wird, kann man annähernd trigonal-bipyramidale Geometrie an P(1) mit den Stickstoffatomen N(5) und N(6) auf axialen Positionen beobachten. Auf der Basis von Berechnungen^{8,9)} konnte gezeigt werden, daß die Molekülorbitale für



[C212/78.1]

Abb. 1. Molekülstruktur von **2**

Phosphorane mit einer trigonal-bipyramidalen Geometrie sich energetisch relativ leicht durch eine C_{2v} -Verzerrung in die einer quadratisch-pyramidalen bzw. rechteckig-pyramidalen Geometrie verwandeln können. Eine solche Verzerrung ist in spirobicyclischen Verbindungen des Typs PX_4Y (X sehr elektronegativ) mit zwei gespannten kleinen Ringen besonders wahrscheinlich^{10, 11}). Tatsächlich haben die Röntgenstrukturanalysen von verschiedenen Brenzcatechyl-Derivaten $(C_6H_4O_2)_2PY$ C_{2v} -Verzerrungen zwischen 65 ($Y = F$) und 88% ($Y = OPh$) belegt¹¹). Der beste Maßstab für den Grad der Verzerrung ist durch die Abweichungen der Flächen-Interplanarwinkel von denen einer idealisierten trigonalen Bipyramide gegeben (% Verzerrung = $\sum_i |\delta_i - \delta_i(TBP)| / \sum_i |\delta_i(SP) - \delta_i(TBP)|$)¹²). Für **2** beträgt diese Verzerrung 21%. Obwohl die Ringe in **2**, insbesondere der Vierring, gespannt sind, ist diese Geometrie zu erwarten, da P(2) bevorzugt eine äquatoriale Position einnimmt und der Stickstoff bedeutend weniger elektronegativ als der Sauerstoff ist.

Der Vierring ist planar, dagegen nimmt der Fünfring eine Umschlag-Konformation ein (P(1) von der Ebene versetzt). Die Koordination an N(6) unterscheidet sich von der an den restlichen Stickstoffatomen. Bei N(6) beträgt die Summe der Bindungswinkel nur 352.3° , bei den anderen Atomen N(3), N(5) und N(8) dagegen ist die Annäherung an eine trigonale Koordination wesentlich weiter fortgeschritten (Tab. 1). In dem vergleichbaren Vierring des bicyclischen Phosphorans **3**¹³) ist die Koordination am axialen Stickstoff (Summe der Bindungswinkel = 359.4°) ebenfalls annähernd trigonal. Bemerkenswert

Tab. 2. Axiale P–N- und P–O-Abstände (pm) in trigonal-bipyramidalen Phosphoranen

		$d(P-N)$		$d(P-O)^{10)}$
	N–P–N		N–P–O	O–P–O
acyclische Systeme				160–171
nichtplanare Fünfringe	2	174.3 (2)		163–177
	4 ¹⁴⁾	173.5 (2)		
planare Fünfringe	4	181.9 (2)	5 ¹⁵⁾ 175.5 (2)	175–179
Vierringe	2	186.7 (3)	3 ¹³⁾ 179.9 (2)	179–185

ist der P(1)–N(6)-Abstand von 186.7 (3) pm in **2**. Alle bisher beobachteten axialen P–N-Abstände liegen im Bereich 174–182 pm. Obwohl bekannt ist¹⁰⁾, daß der axiale P–O-Abstand mit zunehmender Ringspannung wesentlich zunimmt, so daß die Bindung um 15–25 pm länger in viergliedrigen Ringen ist als in acyclischen Systemen, konnte mangels Daten ein solcher Trend bei dem P–N-Abstand nicht bestätigt werden. Jetzt erlauben die Strukturdaten für die N–P–N-hypervalente Bindung in **2** und **4** eine erste Aussage und liefern zusammen mit den axialen Abständen in **3** und **5** Informationen über das Ausmaß der Polarisierung in der N–P–O-hypervalenten Bindung. Diesen Daten zufolge (Tab. 2) nimmt der P–N-Abstand mit zunehmender Ringspannung wesentlich zu. Auch die Ausmaße der Verlängerung ähneln denen der P–O-Bindung. Eine Polarisierung der hypervalenten X–P–Y-Bindung (X elektronegativer als Y) sollte zu einer relativen Verlängerung des P–X- bzw. zu einer relativen Verkürzung des P–Y-Abstands führen. Ein Vergleich der Strukturdaten für **2**–**5** deutet darauf hin, daß die Polarisierung der hypervalenten N–P–O-Bindung mit einer Verkürzung des P–N-Abstands gegenüber dem der N–P–N-Bindung um 6–7 pm verbunden ist. Gleichzeitig ist der P–O-Abstand von 179.8 (1) in **3** länger als in anderen planaren Fünfringen mit Heteroatomen, bei denen π -Delokalisierung möglich ist. Die Tatsache, daß der axiale P–O-Abstand von 165.4 (2) pm in **5** mit einer Ausnahme¹⁶⁾ kürzer ist als in den bisher untersuchten nichtplanaren Fünfringen, muß wahrscheinlich durch die in diesem Fall geringere Ringspannung zu erklären sein.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen **1**¹⁷⁾ und $C_6F_5PCl_2$ ¹⁸⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. – NMR-Spektren: $(CH_3)_4Si$, $CFCl_3$ und 85proz. H_3PO_4 als äußerer Standard. – Massenspektrum: 70 eV, Gerät CH 7 der Firma Varian.

3,8-Dimethyl-4,5-bis(pentafluorphenyl)-1,6-bis[3-(trifluormethyl)phenyl]-1,3,6,8-tetraaza-4 λ^2 ,5 λ^2 -diphosphaspiro[3,4]octan-2,7-dion (2): Zu 18.1 g (50 mmol) **1** in 150 ml CCl_4 werden 13.45 g (50 mmol) $C_6F_5PCl_2$ getropft. In schwach exothermer Reaktion entsteht zunächst eine klare Lösung. Im Laufe mehrerer Stunden fällt **2** als feinkristalliner Niederschlag aus. Nach Absaugen, Waschen mit CCl_4 und Trocknen bei 100 °C i. Vak. ist die Substanz rein. Aus CH_2Cl_2 fällt das Produkt in Form großer, farbloser Kristalle. Ausb. 18 g (87%), Schmp. 153 °C.

IR (Nujol): 3080 s, 2940 s, 1760 sst, 1705 sst, 1645 m, 1618 s, 1597 s, 1521 st, 1489 sst, 1457 m, 1443 m, 1426 m, 1398 s, 1381 s, 1364 m, 1339 st, 1304 sst, 1251 m, 1210 m, 1183 m, 1171 st, 1140 sst, 1100 sst, 1077 st, 1067 st, 989 sst, 968 m, 947 s, 925 s, 917 s, 903 s, 886 s, 864 m, 825 m, 805 m, 799 st, 781 m, 762 m, 731 s, 703 st, 692 m, 678 s, 660 cm^{-1} s. – MS: *m/e* = 828 (M, 4%), 809 (M – F, 0.5%), 771 (M – CH_3NCO , 3%), 200 ($CF_3C_6H_4NCNCH_3$, 100%). – ¹H-NMR: CH_3 δ = 3.35, 3.52, C_6H_4 7.73, 8.07, J_{H-P} = 6.4 und 16 Hz. – ³¹P-NMR: δ = –8.6, –72.6, J_{P-P} = 184.5, J_{P-F} = 87 und 68 Hz.

$C_{30}H_{14}F_{16}N_4O_2P_2$ (828.4) Ber. C 43.48 H 1.69 F 36.72 P 7.49
Gef. C 43.6 H 1.8 F 36.4 P 7.5

Röntgenstrukturanalyse

2 kristallisiert aus Methylenchlorid in farblosen quaderförmigen Kristallen der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 1075.4$ (6), $b = 1508.3$ (9), $c =$

1072.8 (6) pm, $\alpha = 90.18$ (5), $\beta = 110.86$ (5), $\gamma = 98.00$ (4) $^\circ$, $Z = 2$, $D_{\text{ber.}} = 1.71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Struktur wurde mit Hilfe von direkten Methoden und sukzessiven Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und zu $R_w = 0.048$, $R = 0.051$ für 4182 Reflexe verfeinert [Syntex P₂₁-Diffraktometer, $\Theta - 2\Theta$ -Betrieb, $2\Theta \leq 55.0^\circ$, Mo-K α -Strahlung, $I > 2.0 \sigma(I)$]. Die Gewichte sind durch die Gleichung $w = K(\sigma^2(F_o) + gF_o^2)^{-1}$ gegeben; K und g wurden auf 1.8457 bzw. 0.000387 verfeinert. Beide CF₃-Gruppen unterliegen einfachen Fehlordnungen (Verdrillung um ca. 60 $^\circ$ um die C-C-Achse), die mit Besetzungsfaktoren von 0.75 [F(331)-F(333)] und 0.25 [F(334)-F(336)] bzw. 0.6667 [F(631)-F(633)] und 0.3333 [F(634)-F(636)] für die beteiligten Fluoratome gut beschrieben werden konnten. Die Lagen aller Wasserstoffatome konnten lokalisiert werden und wurden zusammen mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren für die Methyl- bzw. Phenyl-Protonen in die letzten Verfeinerungszyklen einbezogen. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Kristallographische Berechnungen wurden mit SHEIX (G. M. Sheldrick) und mit eigenen Programmen (W. S. S.) durchgeführt. Die Strukturfaktorliste sowie die Lageparameter der Wasserstoffatome können angefordert werden (W. S. S.).

Tab. 3. Lageparameter der Atome von **2** ($\times 10^4$)

	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	
P(1)	3729(1)	2478(1)	3966(1)	F(335)	2519(12)	6327(15)	7469(36)
P(2)	2035(1)	2384(1)	4671(1)	F(336)	920(23)	6143(9)	8042(15)
N(3)	2796(2)	3258(2)	5825(2)	O(41)	4665(2)	4310(1)	6779(2)
D(4)	4112(3)	3669(2)	6021(3)	O(51)	5951(3)	3756(2)	5303(3)
N(5)	4677(2)	3287(2)	5236(2)	O(61)	1937(3)	1309(2)	1508(3)
N(6)	2890(3)	1464(2)	2817(2)	O(62)	757(3)	1672(2)	1189(3)
D(7)	4009(3)	1052(2)	3372(3)	O(63)	-201(4)	1547(2)	-90(3)
N(8)	6790(2)	1727(2)	4343(2)	O(64)	1(5)	1051(3)	-1056(4)
D(21)	2468(3)	1360(2)	3582(3)	O(65)	1177(5)	701(3)	-741(4)
D(22)	1691(3)	531(2)	4974(3)	O(66)	2132(4)	619(2)	527(4)
C(23)	1873(4)	-247(2)	5561(4)	O(631)	-1462(5)	1907(3)	-363(4)
C(24)	2804(5)	-271(3)	6800(5)	F(631)	-1170(7)	2796(4)	-168(11)
C(25)	3577(4)	510(3)	7457(4)	F(632)	-2077(11)	1653(12)	445(12)
C(26)	3432(3)	1307(2)	6841(3)	F(633)	-2223(15)	1801(12)	-1620(7)
F(22)	731(2)	538(1)	3760(2)	F(634)	-1035(26)	2156(20)	594(16)
F(23)	1109(2)	-1012(1)	4911(3)	F(635)	-2588(11)	1344(9)	-1025(29)
F(24)	2968(3)	-1045(2)	7391(3)	F(636)	-1788(20)	2588(16)	-1140(31)
F(25)	4506(2)	501(2)	6678(2)	O(71)	4209(4)	333(1)	3177(2)
F(26)	4245(2)	2048(1)	7504(2)	O(81)	6024(4)	1625(2)	5451(4)
C(31)	2004(3)	3668(2)	6424(3)	C(11)	3665(3)	3187(2)	2580(3)
C(36)	1241(4)	3146(3)	7003(4)	D(12)	3047(2)	3941(2)	2380(3)
C(35)	423(5)	3346(3)	7530(5)	C(13)	2977(3)	4486(2)	1352(3)
C(34)	423(4)	4452(3)	7503(5)	C(14)	3583(4)	4290(2)	472(3)
C(33)	1195(3)	4966(2)	6943(3)	C(15)	4212(4)	3547(2)	619(3)
C(32)	1982(3)	4587(2)	6385(3)	C(16)	4266(3)	3011(2)	1634(3)
C(331)	1282(4)	5968(3)	6985(5)	F(12)	2473(2)	4155(1)	3248(2)
F(331)	2345(6)	6387(5)	7866(9)	F(13)	2339(2)	5196(1)	4203(2)
F(332)	263(5)	6287(3)	7079(9)	F(14)	3584(2)	4827(2)	-314(2)
F(333)	1352(7)	6316(4)	5833(6)	F(15)	5800(3)	3354(2)	-235(2)
F(334)	330(29)	6175(12)	6030(26)	F(16)	4900(2)	2297(1)	1772(2)

Literatur

- ¹ E. Niecke und O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* **23**, 395 (1975).
- ² H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons und N. P. C. Westwood, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 446 (1978).
- ³ H. W. Roesky und E. Janßen, *Chem. Ber.* **108**, 2531 (1975).
- ⁴ H. W. Roesky, G. Holtschneider, H. Wiezer und B. Krebs, *Chem. Ber.* **109**, 1358 (1976).
- ⁵ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edit., Cornell University Press, New York 1960.
- ⁶ L. S. Khaikin und L. V. Vilkov, *Russ. Chem. Rev.* **40** (12), 1014 (1971); ein sehr kurzer P-P-Abstand von 214(1) pm wurde im Chelatring von (CO)₄Mo[P(CH₃)₂P(CH₃)P(CH₃)₂] gefunden, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **108**, 2242 (1975).

- ⁷⁾ *W. S. Sheldrick, J. A. Gibson und G.-V. Röschenhaler, Z. Naturforsch., Teil B 33, 1102 (1978).*
⁸⁾ *R. Hoffman, J. M. Howell und E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 94, 3047 (1972).*
⁹⁾ *A. Strich und A. Veillard, J. Am. Chem. Soc. 95, 5574 (1973).*
¹⁰⁾ *W. S. Sheldrick, Top. Curr. Chem. 73, 1 (1978).*
¹¹⁾ *R. R. Holmes und J. A. Deiters, J. Am. Chem. Soc. 99, 3318 (1977).*
¹²⁾ *E. L. Muetterties und L. J. Guggenberger, J. Am. Chem. Soc. 96, 1748 (1974).*
¹³⁾ *A. Schmidpeter, J. Lubert, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. 109, 3581 (1976).*
¹⁴⁾ *A. Schmidpeter, D. Schomburg, W. S. Sheldrick und J. H. Weinmaier, unveröffentlicht.*
¹⁵⁾ *A. Schmidpeter, D. Schomburg, W. S. Sheldrick und J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 88, 851 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 78 (1976).*
¹⁶⁾ *E. Duff, D. R. Russell und S. Trippett, Phosphorus 4, 203 (1974).*
¹⁷⁾ *H. W. Roesky und K. Ambrosius, Z. Naturforsch., im Druck.*
¹⁸⁾ *M. G. Barlow, M. Green, R. N. Haszeldine und H. G. Higson, J. Chem. Soc. 1966, 1592.*

[212/78]