

Cyclische Doppel-Ylide und ihre korrespondierenden Diphosphonium-triple-ylid-Anionen: Synthese, Struktur und komplexchemisches Verhalten

Hubert Schmidbaur*, Thomas Costa und Beatrix Milewski-Mahrla

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 18. August 1980

Aus Bis(dimethylphosphino)- und Bis(diphenylphosphino)methan (**1a**, **b**) und 1,2-Bis(bromomethyl)benzol werden die cyclischen Diquartärsalze **2a**, **b** erhalten, über die mit Ylidbasen oder KH die ylidischen Halbsalze **4a**, **b** und die Doppel-Ylide **3a**, **b** zugänglich sind. Diese Ylide besitzen nach spektroskopischen Daten nicht die Carbodiphosphoranstruktur, sondern sind unsymmetrische, konjugierte Doppel-Ylide mit fluktuierendem Charakter. Die Hydrolyse führt zum offenkettigen ylidischen Phosphanoxid **5**, die BH_3 -Addition zum Monoaddukt **6**. Mit $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ werden aber zweikernige 1:1-Komplexe gebildet (**7a**, **b**), die sich von der Carbodiphosphoran-Form ableiten. – Die Reaktion von **3b** mit LiR, NaNH_2 , KH und metallischem Barium (in flüssigem Ammoniak) liefert die (Erd)Alkalisalze des zugehörigen Diphosphonium-triple-ylid-Anions (**8**–**11**). Mit $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ entsteht aus **3b** unter Methanentwicklung der Cadmiumkomplex **12**, dessen Kristallstruktur röntgenographisch bestimmt wurde.

Cyclic Double-Ylides and the Corresponding Diphosphonium Triple-Ylide Anions: Synthesis, Structure, and Coordination Chemistry

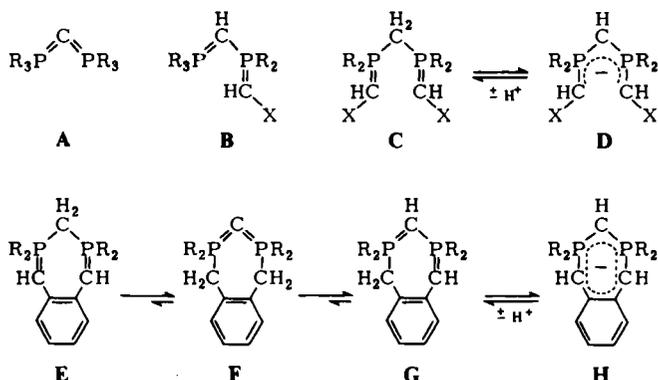
Bis(dimethylphosphino)- and bis(diphenylphosphino)methane (**1a**, **b**) react with 1,2-bis(bromomethyl)benzene to yield cyclic diquaternary phosphonium salts **2a**, **b**, which can be converted into ylidic monosalts **4a**, **b** and double-ylides **3a**, **b** using $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ or KH as a base. According to spectral data, compounds **3a**, **b** are identified as fluxional, unsymmetrical double-ylides, with no evidence for a carbodiphosphorane structure. Hydrolysis leads to an open-chain mono-ylidic phosphane oxide **5**, BH_3 addition gives the side-on mono-adduct **6**. With $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, however, binuclear 1:1 complexes **7a**, **b** are obtained, that are derived from the isomeric carbodiphosphorane form. – The reactions of **3b** with LiR, NaNH_2 , KH, and barium metal (in liquid ammonia) afford (earth)alkaline salts of the corresponding diphosphonium triple-ylide anion (**8**–**11**). A related cadmium complex **12** is generated from **3b** and $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ with evolution of methane. The crystal structure of **12** is determined.

Doppel-Ylide des Phosphors mit den P-Atomen in 1,3-Stellung treten immer dann als „Carbodiphosphorane“ **A** auf, wenn nicht stark elektronenziehende oder mesomeriefähige Reste X eine prototrope Umlagerung zu **B** oder gar zu **C** begünstigen¹. Dies gilt selbst für ringgespannte Systeme².

Besonders einfache Beispiele für die Typen **B** und **C** stellen Benzylid-Verbindungen mit $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$ dar, deren Synthese und komplexchemisches Verhalten teilweise kürzlich schon beschrieben wurden³. Vom hypothetischen **C** war vor allem das korrespon-

Chem. Ber. 114 (1981)

dierende triple-ylidische Anion **D** von Interesse, das gegenüber Elektrophilen mannigfaltige Reaktionsmöglichkeiten besitzt.



Das dem System **C** – **D** zugrundeliegende Prinzip sollte sich in einer cyclischen Variante **G** – **H** wiederfinden lassen, die wegen der vom Ring vorgegebenen Geometrie sogar noch übersichtlichere Verhältnisse gewährleisten mußte. Wegen der Konjugation zweier ylidischer Zentren mit dem gemeinsamen Phenylring waren bezüglich des Ligandverhaltens in Komplexen spezifische Effekte zu erwarten. Wir berichten hier zunächst über zwei Beispiele für **G** und die Metallkomplexe des Anions **H** mit d^0 - und d^{10} -Metallen, von denen einer durch Röntgenbeugung auch strukturell näher charakterisiert wurde. Dabei wurden auch Abkömmlinge einer zu **G** isomeren Form **F** gefunden, die sonst nur ohne Phenyl/Phenyl-Konjugation verwirklicht ist²⁾. In keinem Fall aber treten Isomere **E** mit PCH_2P -Brücken auf.

I. Synthese, Eigenschaften und Addukte der Doppel-Ylide vom Typ **F/G**

Bis(dimethylphosphino)- und Bis(diphenylphosphino)methan (**1a**, **b**) reagieren bereitwillig mit 1,2-Bis(brommethyl)benzol zu den cyclischen diquartären Phosphoniumsalzen **2a**, **b**, die durch äquimolare Mengen Trimethylmethylenphosphoran zu den ylidischen Halbsalzen **4a**, **b** umyliert werden können. **2b** liefert mit zwei Äquivalenten $(CH_3)_3P=CH_2$ darüber hinaus das Doppel-Ylid **3b**, dessen Methylanaloges **3a** aber besser aus **2a** und zwei Äquivalenten Kaliumhydrid dargestellt wird. Bei der zuletzt genannten Reaktion ist ein Überschuß von KH unbedingt zu vermeiden, da sonst unter weiterer H_2 -Entwicklung das Kaliumsalz des Ylid-Anions entsteht (s. u.).

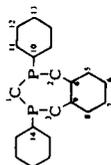
Die Doppel-Ylide **3a**, **b** sind tiefgelbe bis tieforange luftempfindliche Feststoffe, die von Wasser leicht hydrolysiert werden (s. u.). Ihre Zusammensetzung, Molmasse und Konstitution sind durch analytische und spektroskopische Daten gesichert.

Während die NMR-Spektren von **2a**, **b** und **4a**, **b** sofort die Äquivalenz der beiden R_2PCH_2 -Molekülhälften erkennen lassen (Tab. 1), wird für **3a**, **b** in Lösung bei Raumtemperatur eine CH_2PR_2 - und eine $C-CH=PR_2$ -Gruppe erkennbar, wie es Formel **G** vorsieht. Die zweite Deprotonierung des Ringsystems tritt also nicht an der PCH_2P -Brücke (zum Carbodiphosphoran), sondern an einer der Benzylgruppen ein. Beim Erwärmen der Probenlösungen wird ein Protonenplatzwechsel induziert, der aber nur die

Tab. 1. ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Phosphoniumsalze, Ylide und Komplexe^{a)}

	^1H $\delta\text{PCH}_m\text{P}$	$^2J(\text{PH})$	$\delta\text{PCH}_n\text{C}$	$^2J(\text{PH})$	δCH_3	$^2J(\text{PH})$	$\delta\text{C}_6\text{H}_{5/4}$	^{31}P δP	$^2J(\text{PP})$
2a	($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) 4.55, t	15.8	4.85, "d"	$N = 13.5$	2.60, "d"	$N = 12.8$	8.12, s	23.29, s	—
2b	($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) 5.00, t	15.0	5.40, "d"	$N = 12.8$	—	$N = 12.8$	7.30, m	12.98, s	—
4a	(CDCl_3) 0.55, br. s	—	4.30, "d"	$N = 12.8$	2.33, "d"	$N = 11.3$	8.00, s	23.87, s	—
4b	(CDCl_3) 1.20, t	6.2	4.32, "d"	$N = 11.5$	—	$N = 11.5$	7.30, m	14.10, s	—
3a	(C_6D_6) 0.13, br. s	—	2.33, s	br	0.86, d	12.3 ^{b)}	7.20, m	4.15, d	21.4 ^{b)}
3b	(C_6D_6) —	—	3.20, d	14.4 ^{b)}	1.30, d	12.0 ^{b)}	—	—	—
5	(C_6D_6) —	—	2.20, s	br	—	—	6.30, m	4.69, d	21.4 ^{b)}
6	(CDCl_3) —	—	3.35, d	15.0	—	—	7.30, m	10.17, d	21.4
7a	(C_6D_6) —	—	3.90, d	14.0	1.10, s	—	7.30, m	21.14, d	18.9
7b	(ID_gTHF) —	—	—	(3H)	—	—	7.50, m	13.32, d	—
8	(ID_gDioxan) —	—	2.64, "d"	$N = 11.2$	1.20, "d"	$N = 12.0$	6.90, m	25.38, d	—
9	(ID_gDioxan) —	—	—	$N = 12.0$	-0.28, s	(Zn)	—	-5.19, s	—
10	(ID_gDioxan) —	—	4.80, "d"	$N = 12.0$	-1.10, s	(Zn)	7.50, m	—	—
11	(ID_gDioxan) —	—	—	—	—	—	8.80, m	2.26, s	—
12	(C_6D_6) —	—	—	—	—	—	7.10, m	—	—
			—	—	—	—	7.00, m	5.28, s	—
			—	—	—	—	6.70, m	4.57, s	—
			—	—	—	—	6.90, m	2.60, s	—
			—	—	—	—	7.70, m	5.85, s	—
			—	—	—	—	—	12.40, s	—

^{a)} δ -Werte in ppm, J in Hz, bei 25 °C. "d" und N beziehen sich auf $\text{A}_n\text{XX}'\text{A}'_n$ -Spinsysteme. TMS und H_3PO_4 dienen als Standard. — ^{b)} Signale kollabieren beim Erwärmen auf 80 °C. Signaltrennung nur bei Zusatz von LiAlH_4 zu den Probelösungen bei 25 °C.

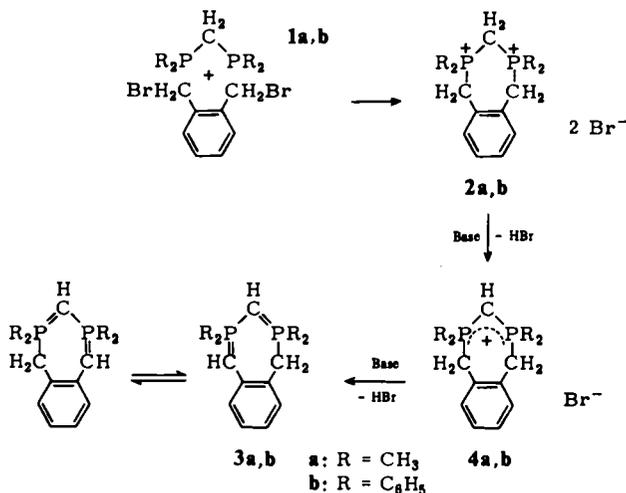


Tab. 1 (Fortsetzung)

^{13}C -NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen mit Zuordnungen entsprechend nebenstehendem Nummerierungsschema („d“, „t“ und N beziehen sich auf AX'X'-Spinsysteme)

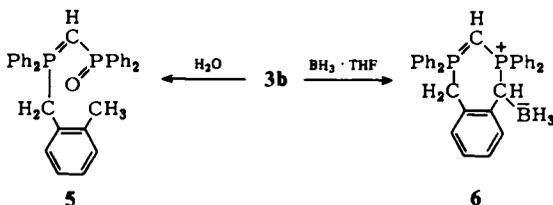
2a	($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H/D}_2\text{O}$): $\delta = 12.21$, „d“, C-10, N = 57.6; 32.42, „d“, C-2, N = 58.6; 130.86, s, C-4; 134.76, s, C-5; 136.45, s, C-6; C-1 ist wegen Austauschverbreiterung nicht lokalisierbar.
3a	(C_6D_6): 2.34, dd, C-1, $^1\text{J}(\text{PC}) = 111.3 \pm 1.0$; 17.32, d, C-10, $^1\text{J}(\text{PC}) = 57.6$; 26.06, d, C-14, $^1\text{J}(\text{PC}) = 58.6$; 32.66, dd, C-2, $^1\text{J}(\text{PC}) = 109.4$, $^3\text{J}(\text{PC}) = 3.9$; 35.45, d, C-3, $^1\text{J}(\text{PC}) = 61.5$; 115.26, s, C-5; 123.25, d, C-4, $^2\text{J}(\text{PC}) = 7.8$; 127.09, s, C-7; 130.21, s, C-8; 130.53, s, C-6; 150.15, s, C-9.
3b	(C_6D_6): 2.11, dd, C-1, $^1\text{J}(\text{PC}) = 115.3 \pm 1.0$; 28.36, dd, C-2, $^1\text{J}(\text{PC}) = 111.4$, $^3\text{J}(\text{PC}) = 3.0$; 34.69, d, C-3, $^1\text{J}(\text{PC}) = 59.70$; Aromatensignale zu stark überlagert.
7a	(C_6D_6): -4.22, s, CH_3 ; 19.95, „d“, C-10, N = 85.0; 37.88, „d“, C-2, N = 70.3; 129.56, s, C-6; 130.27, s, C-5; 133.91, s, C-4; C-1 ist nicht lokalisierbar.
7b	(C_6D_6): -5.32, s, CH_3 ; 0.90, t, C-1, $^1\text{J}(\text{PC}) = 125.0$; 39.83, „d“, C-2, N = 83.0; 128.91, „t“, C-11, N = 4.8; 131.64, s, C-13; 133.85, „t“, C-12, N = 4.9; 144.37, „d“, C-10, N = 53.0; C-4 bis C-6 sind verdeckt.
8	(D_8]Dioxan): 3.25, t, C-1, $^1\text{J}(\text{PC}) = 126.8$; 25.74, „d“, C-2, N = 90.7; 115.72, s, C-5; 127.60, „t“, C-12, N = 3.4; 128.3, s, C-13; 130.53, „t“, C-11, N = 3.8; 141.32, s, C-6; 145.32, „t“, C-10, N = 54.6; C-4 ist verdeckt.
9	(D_8]Dioxan): 3.45, t, C-1, $^1\text{J}(\text{PC}) = 127.0$; 25.74, „d“, C-2, N = 86.0; 118.71, s, C-5; 128.2, „t“, C-12, N = 3.8; 130.41, „t“, C-11, N = 4.2; 140.67, s, C-6; 146.62, „t“, C-10, N = 57.7; C-4 und C-13 sind verdeckt.
10	(D_8]Dioxan): 4.09, t, C-1, $^1\text{J}(\text{PC}) = 124.0$; 29.30, „d“, C-2, N = 99.6; 117.60, s, C-5; 127.02, „t“, C-12, N = 4.9; 128.03, s, C-13; 129.95, „t“, C-11, N = 3.9; 131.43, „t“, C-4, N = 6.9; 140.21, s, C-6; 144.56, „d“, C-10, N = 87.9.
12	(D_8]Dioxan): -1.10, t, C-1, $^1\text{J}(\text{PC}) = 127.4$; 26.35, „d“, C-2, N = 73.2; 122.67, s, C-5; 130.99, „t“, C-11, N = 0.2; 135.21, „t“, C-4, N = 0.3; 141.32, „d“, C-10, N = 37.6; 141.64, s, C-6; C-12 und C-13 sind verdeckt.

beiden Benzyl/Benzyliden-Funktionen betrifft. Das bei Raumtemperatur im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtete AB-System kollabiert entsprechend ab 80°C zum verbreiterten Singulett. Der Prozeß ist protonenkatalysiert und kann durch Zugabe von Hydriden unterdrückt werden.



In einem Carbodiphosphoran mit siebengliedrigem Ring, an den kein Benzolring anelliert ist, ist demgegenüber ausschließlich die Carbodiphosphoran-Form **F** verwirklicht. Isomere **G** treten dort nicht auf²⁾.

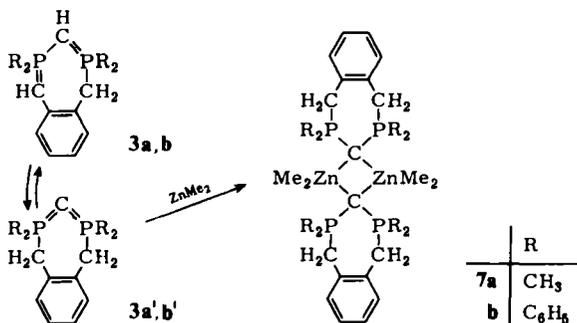
Die kontrollierte *Hydrolyse* von **3b** in Benzol führt unter Ringöffnung zum Phosphanoxid **5**, in dem noch eine Ylid-Funktion erhalten ist. Letztere ist durch die Phosphenylgruppe so stark desaktiviert, daß der Prozeß ohne weiteres auf dieser Stufe angehalten werden kann.



Die *Anlagerung von BH₃* an **3b** ergibt entsprechend nur ein Monoaddukt **6**, in dem die Benzylidengruppe als Donorfunktion beansprucht wird. Spektroskopische Daten beweisen unzweifelhaft, daß die PCHP-Brücke nicht vom BH₃-Akzeptor belegt ist, sondern wie bei der Hydrolyse das weniger reaktive Ylidzentrum darstellt. Bezüglich der Natur von Struktur und Bindung in Phosphanalkylenboranen kann auf kürzlich mitgeteilte Daten verwiesen werden^{4,5)}. **6** reagiert nicht mehr mit überschüssigem H₃B · OC₄H₉.

Dimethylzink liefert mit **3a, b** überraschend keine Addukte, in denen erneut die Benzylid-Funktionen als Donorzentren fungieren, sondern die resultierenden 1:1-

Komplexe **7a**, **b** leiten sich erstmals von den zu **3a**, **b** isomeren Carbodiphosphoran-Formen **3a'**, **b'** ab.



Der Konstitutionsvorschlag **7** basiert auf Analyse, Massenspektren und ¹H-, ¹³C- sowie ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten. Nach den letzteren liegen im Komplex im Gegensatz zum freien Liganden (**3**) vier äquivalente CH₂-Gruppen vor, die durch Protontransfer von der PCHP- zur PCHC-Gruppe entstehen. Die Phosphoratome ergeben entsprechend jeweils nur ein Singulettsignal im ³¹P-Spektrum.

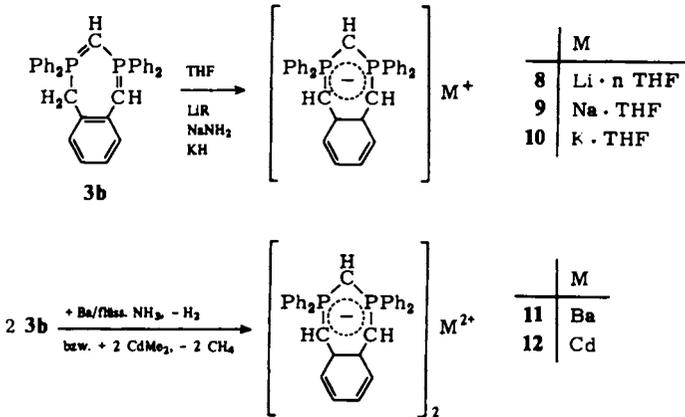
7 ist nicht der erste Fall einer doppelten Metallkoordination am C-Atom eines Carbodiphosphorans. Einem Komplex [(CH₃)₃P]₂C(AuCH₃)₂ wurde schon früher eine analoge Struktur zugewiesen⁶⁾. Schon hier sei darauf hingewiesen, daß die Reaktion von **3b** mit Cd(CH₃)₂ völlig anders verläuft und schon unter milden Bedingungen unter Methanentwicklung ein Salz eines Anions vom Typ **H** liefert (s. u.).

Die Annahme der Existenz eines cyclischen Carbodiphosphorans **3a'**, **b'** ist deshalb gerechtfertigt, weil kürzlich auch andere Verbindungen dieser Reihe synthetisiert und röntgenographisch in ihrer Struktur gesichert werden konnten⁷⁾. Der siebengliedrige Ring in **F** schafft sogar günstige strukturelle Voraussetzungen für eine derartige Form, der in **3a**, **b** nur wegen der Konjugation der Ylidfunktion zum Phenylenring ausgewichen wird. Letztere entfällt aber bei der Adduktbildung, so daß die Isomerisierung konkurrenzfähig wird.

II. Alkali- und Erdalkali-Komplexe der Triple-ylid-Anionen vom Typ **H** (**8** – **11**)

Das orange Doppel-Ylid **3b** reagiert mit *Alkylolithiumverbindungen* in Tetrahydrofuran unter rascher Alkanentwicklung zu einer tiefroten Lösung, aus der durch Pentanzusatz ein gelbes Produkt **8** kristallisiert. Das Material enthält wechselnde Mengen Tetrahydrofuran, je nachdem wie lange und bei welcher Temperatur die Präparate getrocknet werden. **8** ist auch in Dioxan gut löslich und zeigt in diesem Solvens ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren, die zweifellos der Formulierung mit Anionen vom Typ **H** entsprechen. Mit *Natriumamid* wird **3b** analog unter Ammoniakentwicklung in das Natriumsalz **9** übergeführt, das wie das aus *Kaliumhydrid* gewonnene Kaliumsalz **10** als Mono-tetrahydrofuranat anfällt. **9** und **10** werden vorteilhafter direkt aus der Salzvorstufe **2b** mit überschüssigem NaNH₂ oder KH erhalten, da eine Isolierung von **3b** nicht

erforderlich ist. Sie bilden ebenfalls tiefrote Lösungen in THF oder Dioxan, deren NMR-Spektren mit denen von **8** weitgehend übereinstimmen.



Anknüpfend an die Resultate röntgenographischer Untersuchungen an Na- und K-Komplexen offenkettiger Benzylide^{3,7} kann angenommen werden, daß in den Lösungen und in den Kristallen von **8**–**10** die Metalle bevorzugte Ionenpaarwechselwirkungen mit den Benzylid-C-Atomen unterhalten. Die Koordinationssphäre der Metalle wird nach Bedarf durch Solvensmoleküle ergänzt. Letzteres sollte bei zweiwertigen Metallen, die zwei Triple-ylid-Anionen binden können, fast ganz entfallen. Auf der Suche nach einem derartigen solvatfreien „Sandwich-Typ“ gelang die Synthese der Bariumverbindung **11**.

Blaue Lösungen von *Bariummetall* in flüssigem Ammoniak reagieren mit **3b** unter Farbumschlag nach orange und Niederschlagsbildung. Nach Abdampfen des Solvens kann aus dem Rückstand mit THF ein Produkt isoliert werden, das nach Trocknen i. Vak. solvatfrei vorliegt. Seine Löslichkeit in THF oder Dioxan ist so gering, daß keine ¹³C-NMR-Spektren erhalten werden konnten. Die Ähnlichkeit der ¹H- und ³¹P-NMR- und IR-Spektren mit denen von **10** ist jedoch so groß, daß man von einer analogen ionischen Struktur ausgehen kann. Die Verhältnisse sollten im übrigen mit denen bei der zugehörigen Cd²⁺-Verbindung vergleichbar sein (s. u.).

III. Synthese und Röntgenstrukturanalyse der Cadmiumverbindung **12**

Dimethylcadmium reagiert im Gegensatz zu Dimethylzink mit **3b** in Toluol schon bei –20°C unter sofortiger Methanentwicklung und Aufhellung der gelben Farbe. Aus Benzol/Toluol/Pentangemischen lassen sich große elfenbeinfarbene Einkristalle erhalten, die noch Benzol/Toluol enthalten, beim Abpumpen aber solvatfrei werden.

Die IR- und NMR-Spektren bestätigen, daß das Produkt **12** keine Cd-ständigen Methylgruppen mehr enthält, und lassen das Vorliegen der gleichen anionischen Komponente wie in den Komplexen **8**–**11** erkennen. Keines der ¹H-, ¹³C- oder ³¹P-NMR-Signale zeigte jedoch eine Spin-Spin-Kopplung dieser Kerne mit den ^{111,113}Cd-Isotopen, so daß die Natur der Kation/Anion-Wechselwirkung spektroskopisch nicht näher zu erfassen war. Aus diesem Grunde wurde eine *Röntgenstrukturanalyse* ausgeführt.

Dabei wurde gefunden, daß die Metallatome nur jeweils zweien der siebengliedrigen Liganden zugeordnet sind, so daß in der Tat diskrete Komplexmoleküle vorliegen.

Detailergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Abbildungen 1 und 2 sowie in den Tabellen 2, 3 zusammengestellt. Abb. 2 läßt erkennen, daß die Koordinationssphäre um das Metallatom sehr ungewöhnlich ist und keine der herkömmlichen Standardgeometrien zugrunde gelegt werden kann.

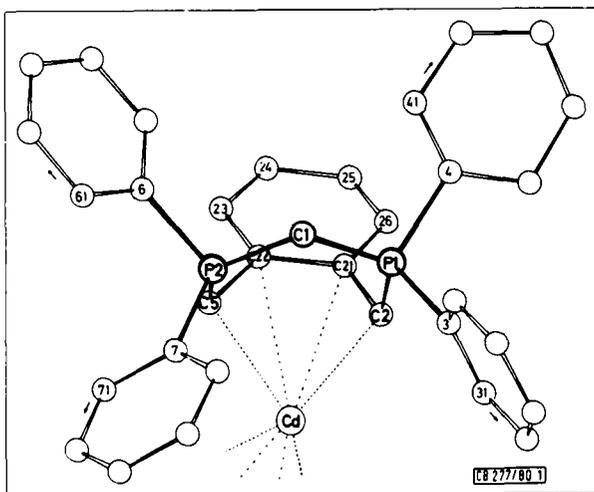


Abb. 1. Koordination eines Liganden am Cadmiumatom im Komplex 12. Der Ligand entspricht dem Diphosphonium-triple-ylid-System vom Typ H

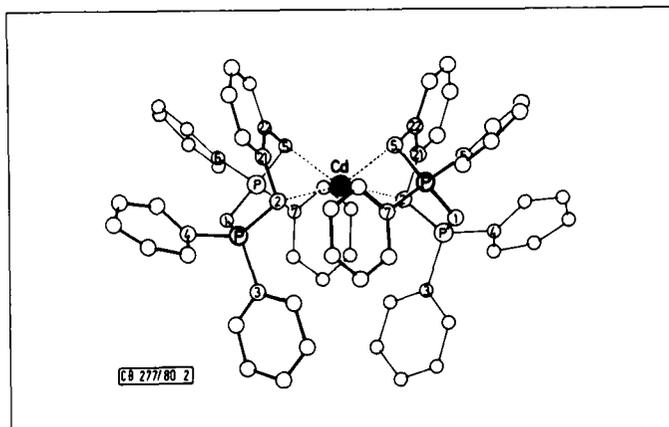


Abb. 2. Molekülstruktur des Komplexes 12. Zwei Liganden des Typs H (vgl. Abb. 1) umgeben das Cadmiumatom in der Weise, daß das Molekül eine zweizählige Drehachse besitzt, die in Bildmitte von unten nach oben durch das Metallatom verläuft

Tab. 2. Atomkoordinaten in Kristallen des Komplexes 12

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cd	0.0000(0)	0.2544(1)	0.2500(0)	2.7(1)	2.7(1)	3.3(1)	0.0(0)	2.5(1)	0.0(0)
F1	0.1706(3)	0.1451(3)	0.2179(2)	2.4(2)	2.2(2)	2.4(2)	-0.2(1)	1.9(2)	-0.5(1)
F2	0.3372(3)	0.2673(3)	0.3773(2)	2.4(2)	2.5(2)	2.6(2)	-0.4(1)	1.9(1)	-0.5(1)
C1	0.3244(13)	0.1832(9)	0.3164(7)	3.3(6)	3.1(6)	2.4(6)	-0.1(5)	2.4(6)	-0.8(5)
C2	0.0277(13)	0.2261(8)	0.1708(8)	3.2(6)	1.4(7)	4.2(7)	0.4(5)	3.1(6)	0.6(5)
C21	0.0582(13)	0.3356(10)	0.1686(8)	2.9(7)	2.5(6)	3.8(7)	0.3(6)	2.7(6)	-0.1(6)
C22	0.1437(13)	0.3992(9)	0.2401(8)	3.3(7)	2.5(6)	2.8(6)	0.1(5)	2.9(6)	-0.2(5)
C23	0.1713(15)	0.5050(11)	0.2370(9)	4.3(8)	3.3(7)	4.4(8)	-0.3(6)	3.9(8)	-0.5(6)
C24	0.1105(18)	0.5472(12)	0.1616(11)	7.9(11)	3.1(7)	7.7(11)	-0.2(7)	7.2(10)	0.2(7)
C25	0.0247(16)	0.4430(13)	0.0913(10)	5.7(9)	4.3(8)	5.2(9)	2.4(7)	4.8(8)	2.1(7)
C26	-0.0005(15)	0.3790(11)	0.0937(8)	5.9(9)	3.8(7)	3.6(7)	1.1(6)	4.2(7)	0.7(6)
C5	0.1989(12)	0.3584(10)	0.3185(8)	2.4(6)	3.0(6)	3.9(7)	-0.3(5)	2.7(6)	-0.7(6)
C3	0.1255(14)	0.0092(10)	0.2115(8)	2.9(7)	2.8(6)	2.3(6)	0.1(5)	2.0(6)	-0.3(5)
C31	-0.0076(13)	-0.0216(10)	0.1651(8)	2.4(7)	2.9(7)	4.1(7)	0.3(5)	2.3(6)	0.7(6)
C32	-0.0386(14)	-0.1256(11)	0.1627(9)	3.0(7)	3.2(7)	3.9(8)	-1.0(6)	2.0(7)	-0.2(6)
C33	0.0634(15)	-0.1999(10)	0.2047(9)	3.5(7)	2.7(6)	4.3(8)	-0.5(6)	2.9(7)	-0.3(6)
C34	0.1966(16)	-0.1727(10)	0.2506(10)	4.9(9)	2.1(6)	5.0(8)	1.0(6)	3.7(8)	0.4(6)
C35	0.2291(14)	-0.0679(11)	0.2558(9)	2.7(7)	3.0(7)	4.0(7)	0.1(6)	2.1(6)	-0.6(6)
C4	0.1945(14)	0.1485(10)	0.1558(9)	3.6(7)	2.9(7)	4.9(8)	-0.1(6)	3.4(7)	-0.8(6)
C41	0.2895(19)	0.2157(16)	0.1740(10)	7.3(11)	11.2(16)	4.6(9)	-5.3(10)	4.8(9)	-3.3(9)
C42	0.2947(24)	0.2289(23)	0.1241(16)	10.4(15)	17.5(24)	10.6(15)	-6.1(16)	9.9(14)	-3.0(17)
C43	0.2151(25)	0.1739(20)	0.0550(14)	9.8(15)	12.8(17)	6.9(12)	-2.7(13)	7.6(13)	-3.6(12)
C44	0.1138(31)	0.1193(25)	0.0291(17)	19.1(24)	24.3(30)	14.1(20)	-18.2(24)	15.6(21)	-15.3(21)
C45	0.1079(25)	0.1028(21)	0.0798(14)	14.3(18)	18.5(22)	10.2(17)	-11.3(17)	11.6(15)	-11.1(15)
C6	0.5102(12)	0.3291(10)	0.4509(8)	2.4(6)	3.1(6)	2.6(6)	-1.0(5)	2.0(6)	-1.5(5)
C61	0.6187(14)	0.3102(10)	0.5362(9)	2.8(7)	3.4(7)	3.5(7)	-0.5(6)	2.3(7)	-0.8(6)
C62	0.7466(14)	0.3607(13)	0.5891(9)	2.8(7)	5.1(9)	4.3(8)	0.1(7)	2.4(7)	-1.4(7)
C63	0.7623(15)	0.4341(12)	0.5544(10)	3.5(8)	5.0(9)	4.6(9)	-1.3(7)	3.4(8)	-1.9(7)
C64	0.6564(16)	0.4515(11)	0.4699(10)	4.5(9)	3.9(8)	5.5(9)	-2.2(7)	3.9(8)	-1.6(7)
C65	0.5290(14)	0.4009(12)	0.4177(9)	3.6(7)	5.0(8)	4.1(8)	-1.2(6)	3.1(7)	-1.1(6)
C7	0.3488(12)	0.1990(11)	0.4478(8)	1.3(6)	3.9(7)	2.8(6)	0.0(5)	1.3(6)	0.0(5)
C71	0.3528(13)	0.3102(14)	0.4979(8)	4.3(7)	5.7(8)	3.0(6)	0.5(8)	2.9(6)	0.1(8)
C72	0.3658(16)	0.2048(15)	0.5525(10)	4.5(8)	7.0(11)	3.8(8)	0.6(7)	3.5(8)	0.7(7)
C73	0.3747(15)	0.0989(17)	0.5572(10)	2.9(8)	8.9(13)	3.3(8)	0.3(8)	2.3(7)	1.9(8)
C74	0.3723(15)	0.0394(13)	0.5094(10)	3.4(8)	5.5(9)	3.4(8)	-0.5(7)	2.1(7)	1.4(7)
C75	0.3614(14)	0.0904(12)	0.4540(9)	2.8(7)	4.4(8)	3.2(7)	-0.6(6)	1.9(6)	0.5(6)

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
H1	0.4145	0.1530	0.3425	8.0	H44	0.0135	0.1225	-0.0363	12.0
H2	-0.0651	0.2006	0.1486	8.0	H45	-0.0137	0.0829	0.0460	12.0
H23	0.2327	0.5481	0.2860	8.0	H61	0.6103	0.2586	0.5624	8.0
H24	0.1337	0.6214	0.1622	8.0	H62	0.8307	0.3466	0.6518	8.0
H25	-0.0194	0.5139	0.0421	8.0	H63	0.8514	0.4754	0.5919	8.0
H26	-0.0615	0.3380	0.0437	8.0	H64	0.6777	0.4973	0.4491	8.0
H5	0.1622	0.3832	0.3396	8.0	H65	0.4548	0.4170	0.3593	8.0
H31	-0.0830	0.0335	0.1332	8.0	H71	0.3406	0.3354	0.4925	8.0
H32	-0.1366	-0.1472	0.1264	8.0	H72	0.3694	0.2428	0.5897	8.0
H33	0.0380	-0.2715	0.1989	8.0	H73	0.3729	0.0644	0.5914	8.0
H34	0.2659	-0.2272	0.2755	8.0	H74	0.3771	-0.0380	0.5165	8.0
H35	0.3224	-0.0473	0.2872	8.0	H75	0.3614	0.0491	0.4205	8.0
H41	0.3632	0.2543	0.2322	12.0					
H42	0.3689	0.2787	0.1418	12.0					
H43	0.2484	0.1729	0.0297	12.0					

Die siebengliedrigen Ringe der Triple-ylid-Anionen sind im Sinne einer Bootform gefaltet und werden mit den Benzylid-C-Atomen C2 und C5 dem Metall zugeordnet (Abb. 1). Das P-C-P-Brückenatom C1 ist dagegen vom Metall abgewendet und besitzt die für nicht koordinierte Ylide typisch kurzen Abstände P1-C1 und P2-C1 von 168.1 bzw. 172.6 pm. Der Winkel P1-C1-P2 beträgt 123.8°. Die Abstände P1-C2 und P2-C5 sind jedoch mit 176.4 bzw. 175.4 pm deutlich länger, da die zugehörigen ylidischen Doppelbindungen durch die Metall-Koordination auf eine geringere Bindungsordnung reduziert werden. Die Winkel P1-C2-C21 und P2-C5-C22 sind deshalb mit 109.1 bzw. 115.4° eher dem Tetraederwinkel angenähert. Auch die Winkel an den beiden Phosphoratomen entsprechen grob den erwarteten Tetraederwinkeln.

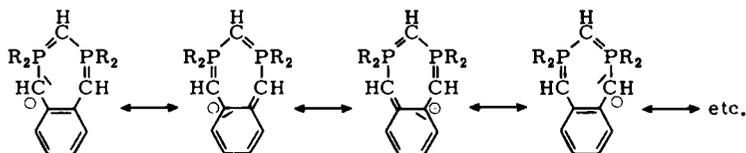
Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexes 12

Abstände (in pm)			
C4 - C5	237.3(18)	P1 - C1	168.1(13)
C4 - C2	231.0(21)	P1 - C2	176.4(20)
C4 - C21	291.1(22)	P1 - C3	181.2(15)
C4 - C22	296.0(20)	P1 - C4	181.8(24)
C4 - P1	346.3(6)	P2 - C1	172.6(17)
C4 - P2	327.9(5)	P2 - C5	175.4(17)
C - C (Phenyl)	137.6 (mittel)	P2 - C6	182.7(18)
		P2 - C7	182.7(19)
		C2 - C21	147.5(20)
		C5 - C22	149.9(22)
		C21 - C22	139.1(18)
		C22 - C23	142.3(21)
		C23 - C24	140.4(26)
		C24 - C25	138.2(23)
		C25 - C26	138.4(24)
		C26 - C21	141.7(23)

Winkel (in Grad)			
C2 - C4 - C5	76.1(6)	P1 - C1 - P2	123.8(10)
C5 - C4 - C5*	112.4(6)	P2 - C5 - C22	115.4(12)
C2 - C4 - C2*	162.1(6)	P1 - C2 - C21	109.1(12)
C5 - C4 - C2*	114.4(6)	C5 - C22 - C21	119.8(15)
		C2 - C21 - C22	120.5(16)
C1 - P1 - C3	113.6(8)	C1 - P2 - C5	114.1(8)
C1 - P1 - C4	106.6(9)	C1 - P2 - C6	105.3(8)
C1 - P1 - C2	113.2(8)	C1 - P2 - C7	113.5(8)
C3 - P1 - C4	104.2(8)	C5 - P2 - C6	113.3(8)
C3 - P1 - C2	108.8(8)	C5 - P2 - C7	107.2(8)
C4 - P1 - C2	109.9(8)	C6 - P2 - C7	102.9(8)

Das Metall liegt auf einer zweizähligen Achse, die die beiden zugehörigen Anionen ineinander überführt. Die beiden Anionen haben engsten Metallkontakt über C2 und C5 mit Abständen von 231.0 bzw. 237.3 pm. Daneben sind auch die beiden Phenylen-C-Atome C21 und C22 mit 291.1 bzw. 296.0 pm dem Koordinationszentrum noch relativ nahe (Abb. 1). Die Koordinationszahl des Metalls ist damit zu 4 bzw. 8 anzugeben, mit zwei trapezförmigen Donorflächen C2-C21-C22-C5.

Diese Zuordnung entspricht einfachen Valence-bond-Formulierungen, nach denen C21 und C22 durch Delokalisation der Carbanionladungen von C2 und C5 eine geringe negative Teilladung besitzen.



Die Kristalle von **12** enthalten große Hohlräume, in denen geeignete Lösungsmittelmoleküle bequem Platz finden. In der Tat wurden bei einer ersten Charge vom Kristallen im Zuge der Beugungsanalyse Benzol- und Toluoleinschlüsse lokalisiert. Erst bei sehr langsamer und vorsichtiger Kristallisation waren die Kristalle frei von Einlagerungen. Die Zellkonstanten und die Atomlagen solvathaltiger und solvatfreier Kristalle waren überraschenderweise praktisch gleich.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie* sowie – durch Chemikalienspenden – von der *Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack*.

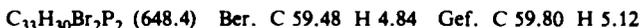
Experimenteller Teil

Allgemeines: Die Arbeiten wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbereitet. – **Geräte:** IR-Spektrometer Perkin-Elmer 577 (in Nujol); NMR-Spektrometer Jeol C 60 HL, Jeol FX 60 und Bruker XL 90; Massenspektrometer Varian 311 A (70 eV); Vierkreis-diffraktometer Syntex P₂.

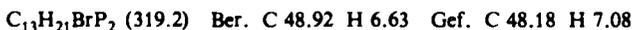
2,3,4,5-Tetrahydro-2,2,4,4-tetramethyl-1H-2,4-benzodiphosphepin-2,4-diiium-dibromid (2a): Zu einer Lösung von 3.4 g Bis(dimethylphosphino)methan (**1a**)⁸⁾ (24.8 mmol) in 40 ml Toluol tropft man bei –10°C eine Lösung von 6.5 g 1,2-Bis(brommethyl)benzol (24.8 mmol). Man läßt unter Rühren erwärmen und rührt 16 h bei Raumtemperatur. Nach Abfiltrieren des farblosen Niederschlags wird aus Methanol/Ether umkristallisiert und bei 120°C/10⁻³ mbar getrocknet. Ausb. 8.8 g (89%), Schmp. 266°C. – MS: M⁺ – ⁷⁹Br m/e = 321; M⁺ – ⁸¹Br 319.



2,3,4,5-Tetrahydro-2,2,4,4-tetraphenyl-1H-2,4-benzodiphosphepin-2,4-diiium-dibromid (2b): Man erhitzt 5.0 g Bis(diphenylphosphino)methan (**1b**)⁹⁾ (13.0 mmol) und 3.4 g 1,2-Bis(brommethyl)benzol (13.0 mmol) in 75 ml Toluol 2 h unter Rückfluß. Nach Erkalten filtriert man den farblosen Niederschlag ab, wäscht mehrmals mit Pentan und trocknet. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Ether trocknet man bei 140°C/10⁻³ mbar. Ausb. 7.5 g (89%), Schmp. 310°C (Zers.). – MS: M⁺ – ⁷⁹Br m/e = 569; M⁺ – ⁸¹Br 567.



2,5-Dihydro-2,2,4,4-tetramethyl-1H-2,4λ⁵-benzodiphosphepin-2-ium-bromid (4a): Zu einer Suspension von 0.80 g **2a** (2.0 mmol) in 10 ml THF tropft man 0.18 g Trimethylmethylenphosphoran¹⁰⁾ (2.0 mmol) in 3 ml THF. Man rührt 24 h, filtriert ab, wäscht den Niederschlag mehrmals mit wenig THF, löst in 10 ml CH₂Cl₂/Methanol (10:1) und versetzt vorsichtig mit wenig Ether. Es kristallisieren farblose Würfel aus. Ausb. 0.56 g (88%), Schmp. 208°C (Zers.).



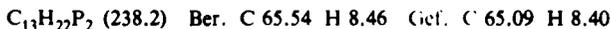
2,5-Dihydro-2,2,4,4-tetraphenyl-1H-2,4λ⁵-benzodiphosphepin-2-ium-bromid (4b): Zu einer Suspension von 0.90 g **2b** (1.2 mmol) in 10 ml THF tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.13 g Trimethylmethylenphosphoran (1.2 mmol) in 2 ml THF. Nach 24 h filtriert man, wäscht den Rückstand mit Ether und extrahiert mit 15 ml CH₂Cl₂. Der Extrakt wird eingeeengt und auf –78°C gekühlt. Man erhält farblose Kristalle. Ausb. 0.50 g (62%). Das Produkt enthält noch 7% (CH₃)₄P⁺Br⁻, dessen Anteil NMR-spektroskopisch bestimmbar ist.



Die Analysenwerte entsprechen der ¹H-NMR-spektroskopisch gefundenen Zusammensetzung 0.93 **3b** + 0.07 (CH₃)₄P⁺Br⁻ (Ber. C 66.93 H 5.28).

Doppel-Ylide 3a, b

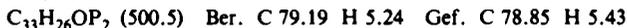
2,2,4,4-Tetramethyl-1H-2λ⁵,4λ⁵-benzodiphosphepin (3a): Man erhitzt eine Suspension von 8.3 g **2a** (20.7 mmol) und 1.83 g Kaliumhydrid (45.6 mmol) in 60 ml THF 20 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird vom Ungelösten abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man löst in heißem Toluol und erhält beim Abkühlen und Zusetzen von wenig Pentan sandgelbe Kristalle. Zur Reinigung kann auch bei 100°C/10⁻⁴ mbar sublimiert werden. Ausb. 2.5 g (53%), Schmp. 105°C. – MS: M⁺ m/e = 238. Ionen bei m/e = 223, 208, 193 und 178 entsprechen der Abspaltung von 1–4 Methylgruppen.



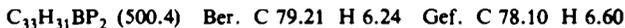
2,2,4,4-Tetraphenyl-1H-2λ⁵,4λ⁵-benzodiphosphepin (3b): Man versetzt eine Suspension von 6.4 g **2b** (9.9 mmol) in 45 ml Toluol tropfenweise mit einer Lösung von 1.73 g Trimethylmethylenphosphoran (19.2 mmol) in 5 ml Toluol. Die Lösung färbt sich tief orange unter gleichzeitiger Erwärmung. Nach 1 h filtriert man ab, engt die Lösung auf 30 ml ein und versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Pentan. Ausb. 3.2 g (66%) orangefarbene Kristalle, Schmp. 122°C. – MS: M⁺ m/e = 486. – IR: 945 und 960 cm⁻¹ ν(P=C).



[(2-Methylphenylmethyl)diphenylphosphoranylidenmethyl]diphenylphosphanoxid (5): Man versetzt eine gelbe Lösung von 0.40 g **3b** (0.80 mmol) in THF solange langsam mit feuchtem THF, bis die Farbe verschwunden ist. Auf Zusatz von Pentan kristallisieren farblose Nadeln. Ausb. 0.35 g (85%), Schmp. 174°C. – MS: M⁺ m/e = 500. – IR: 970 ν(P=C); 1100, 1115 cm⁻¹ ν(P=O).



2,5-Dihydro-2,2,4,4-tetraphenyl-1H-2λ⁵,4λ⁵-benzodiphosphepin-2-ium-1-borat (6): Zu einer Lösung von 0.50 g **3b** (1.0 mmol) in 5 ml THF tropft man bei –78°C eine Lösung von 85 mg BH₃·THF (1.0 mmol) in 2 ml THF. Beim Erwärmen der anfangs klaren orangefarbenen Lösung fällt ein farblos Niederschlag aus. Man entfernt bei Raumtemp. das Solvens und kristallisiert aus CH₂Cl₂/CHCl₃/Ether um. Farblose Nadeln, Ausb. 0.30 g (60%), Schmp. 209°C (Zers.). – MS: M⁺ m/e = 500. – IR: 2285 und 2220 cm⁻¹ ν(BH₃).



Bis[μ-(2,3,4,5-tetrahydro-2,2,4,4-tetraphenyl-1H-2λ⁵,4λ⁵-benzodiphosphepin-3-yliden)]-bis(dimethylzink) (7b): Zu 0.80 g **3b** (1.7 mmol) in 10 ml THF tropft man unter Kühlung 81.3 mg Zn(CH₃)₂ (1.3 ml einer Lösung in Ether, Überschuß). Es wird Farbaufhellung beobachtet, jedoch keine Gasentwicklung. Man läßt erwärmen und setzt bis zur beginnenden Trübung Pentan zu. Bei –20°C erhält man elfenbeinfarbene Kristalle. Ausb. 0.74 g (75%), Schmp. ab 117°C (Zers.). – IR: 1140, 1165 cm⁻¹ ν(P–C–P).



Bis[μ-(2,3,4,5-tetrahydro-2,2,4,4-tetramethyl-1H-2λ⁵,4λ⁵-benzodiphosphepin-3-yliden)]-bis(dimethylzink) (7a): Wie vorstehend beschrieben, erhält man aus 0.80 g **3a** (3.4 mmol) und 0.32 g Zn(CH₃)₂ ein kristallisiertes, elfenbeinfarbenes Produkt, Ausb. 0.75 g (70%), Schmp. ab 103°C (Zers.). – MS: Als Ion größter Masse wird m/e = 559 beobachtet, das der Abspaltung von 6 CH₃-Gruppen entspricht. Dieses und die folgenden Ionen besitzen das für 2 Zinkatome geforderte Isotopenmuster. m/e = 544, 529. – IR: 1145, 1190 cm⁻¹ ν(P–C–P).

**Alkali-diphosphonium-triple-ylide**

Lithium-2,2,4,4-tetraphenyl-1H-2λ⁵,4λ⁵-benzodiphosphepinid-Tetrahydrofuran (8): Man kühlt eine Lösung von 0.80 g **3b** (1.6 mmol) in 10 ml THF auf –10°C und tropft unter Rühren

0.11 g n-Butyllithium in Hexan dazu (1.6 mmol). Unter Gasentwicklung vertieft sich die Farbe der Lösung nach dunkelrot. Nach Zusatz von 2 ml Pentan kristallisieren gelbe Schuppen aus, die beim Trocknen ($50^{\circ}\text{C}/10^{-2}\text{mbar}$) etwas nachdunkeln. Ausb. 0.66 g (73%), Schmp. 154°C (Zers.). – IR: 920, 940 cm^{-1} ($\nu(\text{P}=\text{C})$).

$\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{LiOP}_2$ (564.6) Ber. C 78.71 H 6.25 Gef. C 75.82 H 6.43

Natrium-2,2,4,4-tetraphenyl-1H-2 λ^5 ,4 λ^5 -benzodiphosphepinid-Tetrahydrofuran (9): Eine Suspension von 4.6 g **2b** (7.1 mmol) und 1.7 g Natriumamid (43.6 mmol; Überschuß) werden in 70 ml THF bis zur Beendigung der Gasentwicklung unter Rückfluß gekocht. Man frittet die tiefrote Lösung vom Niederschlag ab und engt i. Vak. auf 15 ml ein. Nach Zusatz von Pentan kristallisieren bei -20°C orangegelbe Würfel aus. Ausb. 3.0 g (84%), Schmp. 145°C (Zers.). – IR: 980, 990 cm^{-1} ($\nu(\text{P}=\text{C})$).

$\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{NaOP}_2$ (580.6) Ber. C 76.54 H 6.08 Gef. C 76.49 H 6.67

Kalium-2,2,4,4-tetraphenyl-1H-2 λ^5 ,4 λ^5 -benzodiphosphepinid-Tetrahydrofuran (10): Wie für 9 beschrieben, aus 4.4 g **2b** (6.7 mmol) und 1.2 g Kaliumhydrid (30.3 mmol, Überschuß). Ausb. 2.5 g (62%), Schmp. 202°C (Zers. ab 102°C). – IR: 925, 945 cm^{-1} ($\nu(\text{P}=\text{C})$).

$\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{KOP}_2$ (596.7) Ber. C 74.47 H 5.91 Gef. C 74.46 H 6.19

Barium-bis(2,2,4,4-tetraphenyl-1H-2 λ^5 ,4 λ^5 -benzodiphosphepinid) (11): Man trocknet flüssiges Ammoniak über Na und kondensiert ca. 30 ml in das Reaktionsgefäß, das 0.13 g Bariummetall (0.90 mmol) enthält. Zu der tiefblauen Lösung gibt man bei -38°C 1.0 g **3b** (2.0 mmol). Unter Gasentwicklung färbt sich die Suspension orangegelb. Man läßt das NH_3 verdampfen und nimmt in THF auf. Nach Abfrühen vom Ungelösten versetzt man mit Pentan und läßt kristallisieren. Orangegelbe Plättchen. Ausb. 0.65 g (60%), Schmp. 208°C (Zers.). – IR: 925, 940 cm^{-1} ($\nu(\text{P}=\text{C})$).

$\text{C}_{66}\text{H}_{54}\text{BaP}_4$ (1108.4) Ber. C 71.02 H 4.91 Gef. C 71.02 H 5.28

Cadmium-bis(2,2,4,4-tetraphenyl-1H-2 λ^5 ,4 λ^5 -benzodiphosphepinid) (12): Man löst 0.90 g **3b** (1.9 mmol) in 15 ml Toluol und kühlt auf -20°C . Dazu tropft man 0.28 g $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ (0.14 ml, 1.0 mmol) in 5 ml Toluol. Die Lösung hellt sich unter Gasentwicklung auf. Man läßt erwärmen und versetzt mit Pentan. Beim Kühlen auf -20°C erhält man elfenbeinfarbige Kristalle. Ausb. 0.65 g (64%), Schmp. 197°C (Zers.).

$\text{C}_{66}\text{H}_{54}\text{CdP}_4$ (1083.5) Ber. C 73.03 H 5.20 Cd 10.35 Gef. C 72.67 H 5.37 Cd 9.8

Röntgenstrukturanalyse von 12

Kristalldaten: $(\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{P}_2)_2\text{Cd}$; $M = 1083.5$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 1480.4(1.3)$, $b = 1269.3(7)$, $c = 2464(3)$ pm, $\beta = 140.12(4)$, $V = 2968.7 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.2$ g/cm³.

Strukturlösung: Auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2₁) wurden bei 0°C 4105 unabhängige Reflexe ($2^{\circ} \leq 2\theta \leq 48^{\circ}$) vermessen (Mo- K_{α} , Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm). Davon wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur 2946 Strukturaktoren mit $F_o \geq 4.2 \sigma(F_o)$ zur Lösung der Struktur nach der Schweratommethode (Syntex-XTL) herangezogen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollen Matrix konvergierte gegen $R_1 = 0.087$ bzw. $R_w = 0.097$. Dabei wurden alle schweren Atome anisotrop verfeinert. Wasserstoffe wurden nach idealer Geometrie berechnet und ihre Parameter während der Verfeinerung konstant gehalten.

- 1) *H. Schmidbaur*, Nachr. Chem. Techn. Labor **27**, 620 (1979); *H. Schmidbaur*, *G. Haßberger*, *U. Deschler*, *U. Schubert*, *Ch. Kappenstein* und *A. Frank*, Angew. Chem. **91**, 437 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 408 (1979), dort weitere Literatur.
- 2) *H. Schmidbaur*, *T. Costa*, *B. Milewski-Mahrla* und *U. Schubert*, Angew. Chem. **92**, 557 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 555 (1980).
- 3) *H. Schmidbaur*, *U. Deschler*, *B. Zimmer-Gasser* und *D. Neugebauer*, Chem. Ber. **113**, 902 (1980).
- 4) *H. Schmidbaur*, *G. Müller* und *G. Blaschke*, Chem. Ber. **113**, 1480 (1980).
- 5) *H. Schmidbaur*, *G. Müller*, *B. Milewski-Mahrla* und *U. Schubert*, Chem. Ber. **113**, 2575 (1980).
- 6) *H. Schmidbaur* und *O. Gasser*, Angew. Chem. **88**, 542 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 502 (1976).
- 7) *H. Schmidbaur*, *U. Deschler*, *B. Milewski-Mahrla* und *B. Zimmer-Gasser*, Chem. Ber. **114**, 608 (1981).
- 8) *H. H. Karsch* und *H. Schmidbaur*, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 762 (1977).
- 9) *K. Issleib* und *D. W. Müller*, Chem. Ber. **92**, 3175 (1959).
- 10) *H. Schmidbaur*, Inorg. Synth. XVIII, 136 (1978).

[277/80]