

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 110¹⁾

1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan und *tert*-Butyldiphosphan

Marianne Baudler*, Christian Gruner, Helmut Tschäbunin und Josef Hahn

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

Eingegangen am 24. September 1981

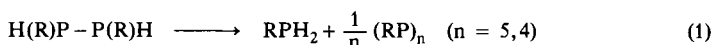
Die Hydrolyse von 1,2-Dikalium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphid, $K_2(tBuP)_2$, bzw. die Methanolyse von 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan führt in guter Ausbeute zu dem bislang unbekanntem 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan (2), das gegenüber Disproportionierungsreaktionen bemerkenswert beständig ist. Es liegt in Lösung bei 0°C als Gemisch aus *d,l*- und *meso*-Form (7:3) vor. Die Zuordnung der Diastereomeren zu den NMR-spektroskopisch beobachteten Spinsystemen ergibt sich aufgrund der unterschiedlichen $^1J(PP)$ - und $^2J(HPP)$ -Kopplungskonstanten der Isomeren. Die bevorzugte *trans*-Anordnung der *tert*-Butylsubstituenten führt bei *d,l*-Konfiguration zu einer *gauche*- und bei *meso*-Konfiguration zu einer überwiegenden *trans*-Konformation der freien Elektronenpaare. 2 wird durch *n*-Butyllithium stufenweise metalliert; mit Diphosphan reagiert es zum *tert*-Butyldiphosphan (3), das nur im Gleichgewicht mit den Ausgangsverbindungen existenzfähig ist.

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 110¹⁾

1,2-Di-*tert*-butyldiphosphane and *tert*-Butyldiphosphane

The hydrolysis of 1,2 dipotassium 1,2-di-*tert*-butyldiphosphide, $K_2(tBuP)_2$, as well as the methanolysis of 1,2-di-*tert*-butyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphane lead in a good yield to the hitherto unknown 1,2-di-*tert*-butyldiphosphane (2), which is remarkably stable against disproportionation reactions. In solution at 0°C 2 exists in a mixture of the *d,l* and *meso* form (7:3). The assignment of the diastereomers to the NMR spectroscopically observed spin systems results from the different $^1J(PP)$ and $^2J(HPP)$ coupling constants of the isomers. The preferred *trans* arrangement of the *tert*-butyl substituents leads to a *gauche*-conformation of the lone electron pairs in the *d,l*- and to a predominant *trans*-conformation in the *meso*-configuration. 2 is metallized stepwise by *n*-butyllithium; it reacts with diphosphane forming *tert*-butyldiphosphane (3), which exists only in the equilibrium with its starting compounds.

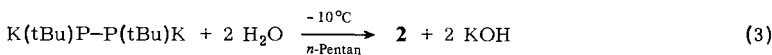
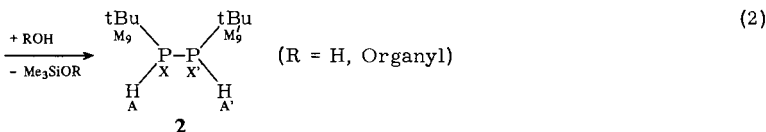
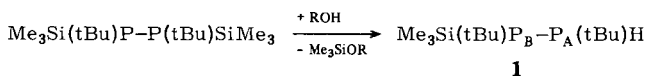
Aus der Verbindungsklasse der 1,2-Diorganyldiphosphane $H(R)P - P(R)H$ sind bisher nur die Vertreter mit $R = CF_3$ ²⁾, Me ³⁾, Ph ^{4,5)}, Et ⁶⁾ und $c-C_6H_{11}$ ⁶⁾ bekannt. Der Grund dafür liegt darin, daß im allgemeinen eine ausgeprägte Tendenz zur Disproportionierung in Monoorganylphosphan und Organylcyclophosphan besteht.



Dieser Vorgang wird durch Temperaturerhöhung und Nucleophile stark beschleunigt, so daß $\text{H}(\text{Me})\text{P}-\text{P}(\text{Me})\text{H}$ bereits bei Raumtemperatur instabil³⁾ und $\text{H}(\text{Ph})\text{P}-\text{P}(\text{Ph})\text{H}$ durch Hydrolyse von $\text{K}_2(\text{PPh})_2$ nicht rein erhältlich ist^{5,7)}. Da die Disproportionierung intermolekular – sehr wahrscheinlich über einen Vierzentrenmechanismus – erfolgt⁵⁾, sollte das $\text{H}-\text{P}-\text{P}-\text{H}$ -Gerüst durch großvolumige Substituenten R stabilisiert werden. Unter diesem Aspekt war das noch unbekannte 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan (**2**) von besonderem Interesse. Synthese und Eigenschaften dieser Verbindung, über die im folgenden berichtet wird, weisen **2** als bemerkenswert beständiges 1,2-Diorganyldiphosphan aus.

Darstellung und Eigenschaften von **2**

Ein besonders schonendes Verfahren zur Gewinnung von α,ω -PH-substituierten Organyldiphosphanen ist, wie wir zeigen konnten^{5,8)}, die Solvolyse entsprechender Silylverbindungen. Verbindung **2** bildet sich demgemäß glatt bei der Hydrolyse bzw. Methanolyse von 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan^{9,10)}, das in hoher Ausbeute und Reinheit durch Silylierung von $\text{K}(\text{tBu})\text{P}-\text{P}(\text{tBu})\text{K}$ ¹¹⁾ erhältlich ist¹²⁾.



Als Zwischenprodukt der Solvolyse entsteht das 1,2-Di-*tert*-butyl-1-(trimethylsilyl)diphosphan (**1**), das ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch durch ein AB-System ($\delta_\text{A} = -48.3$, $\delta_\text{B} = -82.2$, $J_\text{AB} = -210$ Hz) nachweisbar ist. Bei äquimolarer Umsetzung wird ein Gemisch aus **1** und den beiden symmetrischen Diphosphanen erhalten.

Im Hinblick auf die Stabilitäts-erhöhung durch die *tert*-Butylsubstituenten erschien es nicht ausgeschlossen, **2** auch unmittelbar aus dem entsprechenden Diphosphid gewinnen zu können. Tatsächlich fanden wir, daß **2** – im Unterschied zum 1,2-Diphenyldiphosphan^{5,7)} – durch Hydrolyse von $\text{K}_2(\text{tBuP})_2$ ¹¹⁾ weitgehend unzersetzt generiert und durch anschließende Hochvakuumdestillation in guter Ausbeute rein erhalten werden kann.

Intermediär entsteht $\text{KH}(\text{tBuP})_2$, dessen ³¹P-NMR-Parameter bereits mitgeteilt worden sind¹¹⁾. Die Darstellung von **2** gemäß Gl. (3) hat den Vorteil, daß die Zwischenstufe der Silylverbindung übersprungen werden kann.

Verbindung **2** ist eine farblose, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit, die bei -30°C unter Inertgas längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden kann. Sie löst sich gut in Ethern sowie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Beim Erhit-

zen setzt ab etwa 60°C Disproportionierung in $t\text{BuPH}_2$ und P-reichere *tert*-Butylphosphane ein, die noch näher untersucht werden. Im Massenspektrum (12 eV, ohne Zusatzheizung) treten neben dem Molekülion (m/e 178, Basispeak) nur noch die Fragmentationen $M^+ - \text{Bu}$ (m/e 121; I_{rel} 74), $M^+ / 2$ (89; 14), Bu^+ (57; 37) und das Wasserstoff-Einfangprodukt BuPH_3^+ (91; 4) auf. Das IR- und Ramanspektrum weist starke Banden im Bereich der P-H-Valenz- und -Deformationschwingungen bei 2290 bzw. 800–850 cm^{-1} auf.

Konfiguration und Konformation von 2

Weitergehende Aussagen zur Struktur von 2 ergeben sich aus den Kernresonanzspektren.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50% in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 0°C) zeigt zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 7:3 bei –62.0 ppm (Isomeres I) und –60.8 ppm (Isomeres II), die ohne ^1H -Entkopplung in die komplexeren XX' -Teilspektren zweier $\text{AA}'\text{XX}'\text{M}_9\text{M}'_9$ -Spinsysteme aufspalten. Daraus folgt, daß 2 unter den Meßbedingungen in zwei Diastereomeren (*d,l*- und *meso*-Form) vorliegt.

Tab. 1. ^1H -, ^{31}P -, ^{13}C -NMR-Parameter^{a,b}) von 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan (2) in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ^c) bei 0°C

	Isomeres I ($\approx 70\%$)	Isomeres II ($\approx 30\%$)
$^1J(\text{PP})$	(–)206.6	(–)162.7
$^1J(\text{PH})$	(+)191.9	(+)190.7
$^2J(\text{HPP})$	(+)2.4	(+)14.2
$^3J(\text{HPPH})$	(+)13.0	(+)9.4
$N(\text{CP})^{\text{d}}$	2.8	7.8
$N(\text{CCP})^{\text{e}}$	19.4	17.3
$\delta(\text{P})$	–62.0	–60.8
$\delta(\text{PH})$	3.35	2.99
$\delta(\text{CCH}_3)$	1.19	1.22
$\delta(^{13}\text{CCH}_3)$	27.13	27.85
$\delta(\text{C}^{13}\text{CH}_3)$	31.33	31.51

^a) Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS (^1H , ^{13}C) bzw. 85proz. H_3PO_4 (^{31}P); Kopplungskonstanten in Hz (Vorzeichen analog zu $\text{P}_2\text{H}_4^{15}$) und $(\text{PHCF}_3)_2^{16}$). – ^b) Obwohl die berechnete Standardabweichung Werte von durchschnittlich 0.3 Hz ergibt, dürfte wegen der benutzten Näherung der maximale Fehler der PP- und PH-Kopplungen ± 1 Hz betragen. – ^c) Konzentration der Probelösung: 5% für ^1H -, 50% für ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren. – ^d) $N(\text{CP}) = |^1J(\text{CP}) + ^2J(\text{CPP})|$. – ^e) $N(\text{CCP}) = |^2J(\text{CCP}) + ^3J(\text{CCPP})|$.

Das Spektrum der PH-Protonen besteht wegen der kleinen Kopplungen zwischen $\text{H}_{\text{A}(\text{A}')}$ und $\text{H}_{\text{M}(\text{M}')}$ in erster Näherung aus den AA' -Teilen zweier $\text{AA}'\text{XX}'$ -Systeme. Aufgrund des wesentlich einfacheren Habitus können die PP-, PH- und HH-Kopplungen der beiden Isomeren daraus ermittelt werden.

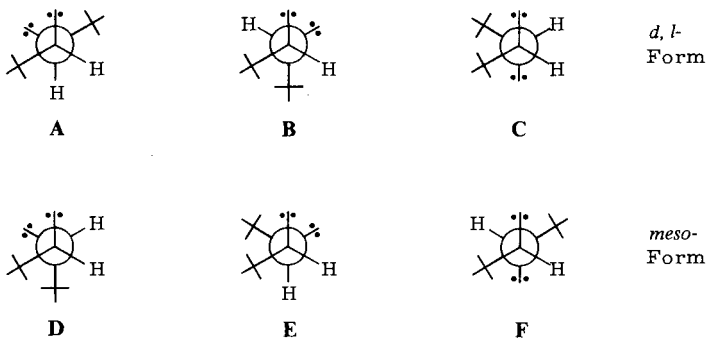
Entscheidend ist in diesem Zusammenhang die eindeutige Identifizierung der intensitätsschwachen äußeren Doppellinien in den AA' -Teilspektren, die nur im Tieffeldbereich beobachtbar sind, da sie bei hohem Feld durch die Signale der *tert*-

Butylprotonen verdeckt werden. Die Lokalisierung der betreffenden Linien gelingt mit Hilfe des ^{31}P -NMR-Spektrums, in dem die gleichen Abstände auftreten.

Die für das AA'XX'-System mit dem Programm LAME¹³⁾ berechneten Parameter und die dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum entnommenen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Da $J(\text{PP})$ wesentlich größer als die CP-Kopplungskonstanten ist, können aus dem ^{13}C -Spektrum lediglich die Summen $N(\text{CP}) = |^1J(\text{CP}) + ^2J(\text{CPP})|$ und $N(\text{CCP}) = |^2J(\text{CCP}) + ^3J(\text{CCPP})|$ ermittelt werden¹⁴⁾.

Die Zuordnung der für das Isomere I und das Isomere II erhaltenen Parametersätze zu den beiden Diastereomeren von **2** ist aufgrund der Unterschiede in den Kopplungskonstanten $^1J(\text{PP})$ und $^2J(\text{HPP})$ möglich. Eine eindeutige Korrelation ergibt sich aus der bekannten Abhängigkeit der $^1J(\text{PP})$ -Kopplungskonstante vom Torsionswinkel zwischen den freien Elektronenpaaren benachbarter P-Atome¹⁷⁻²⁰⁾. Eine dem Betrag nach kleine $^1J(\text{PP})$ -Kopplung entspricht demnach einer *trans*- und eine große Kopplung einer *gauche*-Stellung der freien Elektronenpaare. Die alternative Interpretation für einen im Betrag großen $^1J(\text{PP})$ -Wert, nämlich eine Aufweitung der Bindungswinkel am Phosphor²¹⁻²³⁾, scheidet bei **2** aus, da dann die betreffenden P-Atome gleichzeitig eine Signal-Tiefeldverschiebung aufweisen müßten^{22,23)}, was nicht der Fall ist.

Die *d,l*- bzw. *meso*-Form von **2** kann jeweils in drei Konformationen vorliegen (**A-F**):



Da die sterischen Wechselwirkungen zwischen den sperrigen *tert*-Butylsubstituenten in **A** und **F** am geringsten sind, sollten diese Konformationen im zeitlichen Mittel eine erhöhte Population aufweisen^{21,24)}. Hieraus ergibt sich im vorliegenden Fall $|^1J(\text{PP})_{d,l}| > |^1J(\text{PP})_{meso}|$. Dementsprechend ist das Isomere I mit der im Betrag großen $^1J(\text{PP})$ -Kopplungskonstante der *d,l*-Form und das Isomere II mit der kleinen Kopplung der *meso*-Form von **2** zuzuordnen. Aus den unterschiedlichen $^1J(\text{PP})$ -Kopplungen der beiden Isomeren geht hervor, daß bei **2** der dominierende Einfluß auf die Konformeren-Population von der sterischen Wechselwirkung der *tert*-Butylsubstituenten und nicht von dem Bestreben der freien Elektronenpaare, eine *gauche*-Stellung einzunehmen („*gauche*-Effekt“²⁵⁾), ausgeht.

Die getroffene Zuordnung wird durch die unterschiedlichen $^2J(\text{HPP})$ -Kopplungskonstanten der Isomeren I und II bestätigt. Große $|^2J(\text{XYP})|$ -Werte (z. B. für CCP-²⁶⁻²⁹⁾, CNP-³⁰⁾, PPP-³¹⁾ bzw. HCP-Kopplungskonstanten³²⁾ treten stets auf,

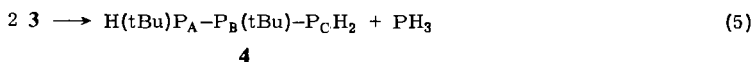
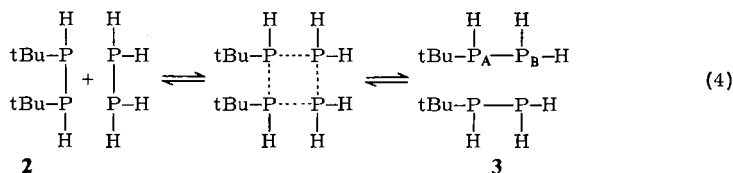
wenn das X-Atom *gauche* zum freien Elektronenpaar am β -Phosphoratom angeordnet ist. Dies ist für die an Phosphor gebundenen H-Atome von **2** beim Rotameren **F** der Fall, nicht jedoch bei **A**, so daß das Isomere **II** mit der größeren ${}^2J(\text{HPP})$ -Kopplung *meso*-Konfiguration und das Isomere **I** entsprechend *d,l*-Konfiguration aufweisen muß.

Aus dem Voranstehenden ergibt sich ferner, daß beide Isomere dem Betrag nach große ${}^2J(\text{CPP})$ -Kopplungskonstanten und – bei entgegengesetzten Vorzeichen von ${}^1J(\text{CP})$ und ${}^2J(\text{CPP})$ ³³⁾ – dementsprechend relativ kleine und zugleich ähnliche $N(\text{CP})$ -Werte haben sollten. Der vergleichsweise größere $N(\text{CP})$ -Wert des Isomeren **II** weist darauf hin, daß bei der *meso*-Form neben dem Rotameren **F** auch die Rotameren **D** und **E**, in denen jeweils nur *eine gauche*-Beziehung zwischen *tert*-Butylgruppe und freiem Elektronenpaar am β -Phosphoratom realisiert ist, im Konformeren-Gleichgewicht auftreten. Demnach hat der „*gauche*-Effekt“, d. h. das Bestreben der freien Elektronenpaare an den P-Atomen zur *gauche*-Stellung, doch einen gewissen, wenn auch untergeordneten, Einfluß auf die Konformeren-Population von **2**.

Reaktionen von **2**

2 reagiert mit *n*-Butyllithium (Überschuß) bei Raumtemperatur nur zum Monolithium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphid, $\text{Li}(\text{tBu})\text{P}_B-\text{P}_A(\text{tBu})\text{H}$, das im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch ein AB-System ($\delta_A = -14.9$, $\delta_B = -68.4$, $J_{AB} = -288.5$ Hz) charakterisiert ist. Vollständige Metallierung zum 1,2-Dilithium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphid (stark verbreitertes ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta \approx -70$) tritt erst bei höherer Temperatur (siedendes Tetrahydrofuran) ein. Beide Salze sind in polaren Solventien gut, in unpolaren praktisch nicht löslich.

Mit Diphosphan, P_2H_4 , erfolgt oberhalb von 10°C in Tetrahydrofuran oder Monoglyme teilweise Umsetzung zum *tert*-Butyldiphosphan (**3**), das bei $+60^\circ\text{C}$ in Konzentrationen bis zu 28 P-% erhalten werden konnte. Es ist im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch ein AB-System ($\delta_A = -67.8$, $\delta_B = -203.5$, $J_{AB} = -168.4$ Hz) charakterisiert. Die Bildung von **3** verläuft sehr wahrscheinlich über einen cyclischen Übergangszustand.



Als Nebenprodukte entstehen das 1,2-Di-*tert*-butyltriphosphan (**4**) (ABC-System, $\delta_A = -18.0$, $\delta_B = -58.7$, $\delta_C = -164.3$, $J_{AB} = -235.5$ Hz, $J_{BC} = -216.1$ Hz, $J_{AC} = 7.9$ Hz, sowie sehr schwache Signale für ein weiteres Diastereomeres), PH_3 , tBuPH_2 und kleine Mengen P_3H_5 ³⁴⁾. Eine destillative Abtrennung von **3** ist wegen der raschen Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes (4) nicht möglich.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Luftausschluß in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer HX 90 E der Fa. Bruker-Physik AG. – Massenspektren: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 457. – Ramanspektren: Cary 82 Laser-Raman-Spektrophotometer.

1,2-Dikalium-1,2-di-tert-butylidiphosphid wurde durch Spaltung von $(t\text{BuP})_4$ mit Kalium im Verhältnis 1 : 4 nach Lit.¹¹⁾ dargestellt.

Diphosphan wurde durch Hydrolyse von Calciumphosphid unter milden Bedingungen und Auftrennung der flüchtigen Reaktionsprodukte durch fraktionierende Kondensation und Hochvakuumdestillation erhalten³⁵⁾. Das Umfüllen geschah mit Hilfe der Kanülentechnik³⁶⁾. Alle Arbeiten mit Diphosphan wurden unter Ausschluß von Tageslicht bei schwachem Rotlicht ausgeführt.

1,2-Di-tert-butylidiphosphan (2): Zu einer Suspension von 40.5 g (0.139 mol) $\text{K}_2(t\text{BuP})_2 \cdot 0.5$ THF in 250 ml *n*-Pentan werden bei -10°C unter starkem Rühren innerhalb von 15 min 24.0 ml (1.33 mol, Überschuß) Wasser getropft. Sobald die anfangs grüne Suspension farblos geworden ist, kühlt man auf -78°C ab, um überschüssiges Wasser und gebildetes Kaliumhydroxid auszufrieren. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels in der Kälte wird das Rohprodukt bei 0°C und $5 \cdot 10^{-4}$ Torr durch Umkondensieren gereinigt; Ausb. 14.6 g **2** (59%); ^{31}P -NMR-spektroskopische Reinheit 100%. – IR (100%): 2945 sst, 2932 sst, 2888 st, 2855 st, 2285 st, 1465 m Sch, 1457 st, 1387 schw, 1360 st, 1257 sschw, 1181 m, 1070 schw, 1026 schw, 1017 schw Sch, 938 schw, 840 m, 817 st, 647 schw, 612 sschw, 578 sschw, 472 sschw, 450 sschw, 392 sschw, 358 cm^{-1} schw. – Raman (Krypton 647.1 nm): 165 m, 187 m, 248 m, 320 sschw, 368 schw, 402 schw, 489 m, 587 st, 631 m, 710 schw, 819 m, 944 schw, 1028 sschw, 1188 m, 1210 m, 1378 sschw, 1407 sschw, 1462 m, 2298 m, 2718 schw, 2782 schw, 2869 st, 2901 st, 2922 st, 2950 cm^{-1} st Sch.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{P}_2$ (178.2) Ber. C 53.92 H 11.31 P 34.76

Gef. C 53.86 H 11.23 P 34.54 Molmasse 178 (MS)

Reaktion von 2 mit Diphosphan: Zu 2.98 g (16.7 mmol) **2** in 20 ml Monoglyme wird bei 60°C unter Rühren innerhalb von 15 min eine auf -10°C gekühlte Lösung von 1.10 g (16.7 mmol) P_2H_4 in 10 ml Monoglyme getropft. Zur Vervollständigung der Umsetzung rührt man noch 1 h bei 60°C nach; anschließend beträgt der Gehalt an *tert*-Butylidiphosphan (**3**) 28 P-% ($^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt).

1) 109. Mittell.: M. Baudler, Y. Aktalay, Th. Heinlein und K.-F. Tebbe, Z. Naturforsch., im Druck.

2) W. Mahler und A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc. **80**, 6161 (1958).

3) J. P. Albrand, S. P. Anderson, H. Goldwhite und L. Huff, Inorg. Chem. **14**, 570 (1975).

4) J. P. Albrand und D. Gagnaire, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8630 (1972).

5) M. Baudler, B. Carlsohn, D. Koch und P. K. Medda, Chem. Ber. **111**, 1210 (1978).

6) J. P. Albrand und C. Taieb, vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Durham, N. C. (USA), 1. – 5. 6. 1981.

7) K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber. **99**, 1310 (1966).

8) M. Baudler und G. Reuschenbach, Phosphorus and Sulfur **9**, 81 (1980).

- 9) *H. Schumann* und *R. Fischer*, *J. Organomet. Chem.* **88**, C 13 (1975); *H. Schumann* und *L. Rösch*, *Chem. Ber.* **107**, 854 (1974).
- 10) *M. Baudler*, *J. Hahn*, *H. Dietsch* und *G. Fürstenberg*, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 1305 (1976).
- 11) *M. Baudler*, *Ch. Gruner*, *G. Fürstenberg*, *B. Kloth*, *F. Saykowski* und *U. Özer*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 169 (1978).
- 12) *M. Baudler* und *Ch. Gruner*, unveröffentlicht.
- 13) *C. W. Haigh* in *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (E. F. Mooney), Bd. **4**, S. 311, Academic Press, London-New York 1971.
- 14) *R. K. Harris*, *Can. J. Chem.* **42**, 2275 (1964).
- 15) *R. M. Lynden-Bell*, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 888 (1961).
- 16) *J. P. Albrand*, *J. B. Robert* und *H. Goldwhite*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 949.
- 17) *A. H. Cowley* und *W. D. White*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1917 (1969).
- 18) *J. P. Albrand*, *D. Gagnaire* und *J. B. Robert*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6498 (1973); **96**, 1643 (1974).
- 19) *J. P. Albrand* und *J. B. Robert*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 644.
- 20) *J. P. Albrand*, *H. Faucher*, *D. Gagnaire* und *J. B. Robert*, *Chem. Phys. Lett.* **38**, 521 (1976).
- 21) *H. C. E. McFarlane* und *W. McFarlane*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 582.
- 22) *S. Aime*, *R. K. Harris*, *E. M. McVicker* und *M. Fild*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2144.
- 23) *H. C. E. McFarlane*, *W. McFarlane* und *J. A. Nash*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 240.
- 24) *R. K. Harris*, *E. M. McVicker* und *M. Fild*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 886.
- 25) *S. Wolfe*, *Acc. Chem. Res.* **5**, 102 (1972).
- 26) *G. A. Gray*, *S. E. Cremer* und *K. L. Marsi*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2109 (1976).
- 27) *S. Sørensen* und *H. J. Jakobsen*, *Org. Magn. Reson.* **9**, 101 (1977).
- 28) *L. D. Quin*, *M. J. Gallagher*, *G. T. Cunkle* und *D. B. Chesnut*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3136 (1980).
- 29) *M. Baudler* und *F. Saykowski*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 30) *M. P. Simonnin*, *R. M. Lequan* und *F. W. Wehrli*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1204.
- 31) *M. Baudler*, *E. Därr* und *J. Hahn*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 32) *J. P. Albrand*, *D. Gagnaire* und *J. B. Robert*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1469; *J. P. Albrand*, *D. Gagnaire*, *J. Martin* und *J. B. Robert*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 40.
- 33) *E. G. Finer* und *R. K. Harris*, *Mol. Phys.* **13**, 65 (1967).
- 34) *P. Junkes*, *M. Baudler*, *J. Dobbers* und *D. Rackwitz*, *Z. Naturforsch., Teil B* **27**, 1451 (1972).
- 35) *M. Baudler*, *H. Ständeke*, *M. Borgardt*, *H. Strabel*, *J. Dobbers*, *A. Schultes* und *D. Rackwitz* in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer), 3. Aufl., Bd. **1**, S. 514, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1975.
- 36) *F. Fehér*, *G. Kuhlbörsch* und *H. Luhlrich*, *Z. Naturforsch., Teil B* **14**, 466 (1959); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **303**, 294 (1960).

[344/81]