

Reaktionen koordinierter Liganden, XIV¹⁾**Synthese eines vierzähligen Phosphor-Makrocyclus im Palladium(II)-Templat**

David J. Brauer^a, Franjo Gol^a, Sibbele Hietkamp^a, Helmut Peters^a,
Herbert Sommer^a, Othmar Stelzer^{*a} und William S. Sheldrick^b

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Universität-Gesamthochschule Wuppertal^a,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1, und

Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern^b,
Erwin-Schrödinger-Str., D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 15. März 1985

Die Cyclisierung des diskundären Phosphans $\text{HMeP}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PMeH}$ (**1**) mit *o*-Xylylendichlorid im Pd^{II} -Templat liefert den Komplex des vierzähligen makrocyclischen Liganden **7** in hoher Ausbeute als Gemisch dreier Stereoisomere (**5a–c**). Umkristallisation aus Methanol liefert das *syn*-(*RSRS*)-Isomere in reiner Form (**5a** · CH_3OH). Nach der Röntgenstrukturanalyse (orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$) liegt im ionogen aufgebauten Komplex $[\text{Pd}(\text{7Cl})]^+\text{Cl}^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ein 16-gliedriges Ringsystem vor, das mit seinen vier P-Atomen die Basis der quadratisch pyramidalen Ligandenanordnung im Monokation bildet ($\text{Pd}-\text{P} = 2.302(1), 2.304(1), 2.311(1), 2.306(1)$, $\text{Pd}-\text{Cl} = 3.107(1)$ Å). Die beiden sieben-gliedrigen Chelatringe besitzen Sesselkonformation. Durch Behandeln der Palladiumkomplexe **5a–c** mit KCN läßt sich der makrocyclische Ligand vom Templatzentrum ablösen und auf andere Übergangsmetalle übertragen (**10**, **11**).

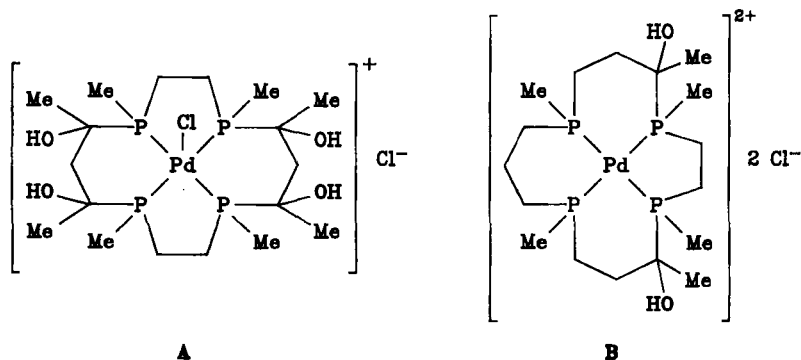
Reactions of Coordinated Ligands, XIV¹⁾**Synthesis of a Tetradentate Phosphorus Macrocycle in a Palladium(II) Template**

Cyclisation of the disecundary phosphane $\text{HMeP}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PMeH}$ (**1**) with *o*-xylylene dichloride within a Pd^{II} template affords tetradentate macrocyclic complexes (**5a–c**) as a mixture of three diastereoisomers. Recrystallisation from methanol yields the pure *syn*-(*RSRS*) isomer (**5a** · CH_3OH). X-ray crystal structure determination (orthorhombic, space group $P2_12_12_1$) reveals a 16-membered tetradentate ring system. The four phosphorus atoms and one chlorine form a square pyramidal arrangement at palladium in the monocation $[\text{Pd}(\text{7Cl})]^+$ ($\text{Pd}-\text{P} = 2.302(1), 2.304(1), 2.311(1), 2.306(1)$, $\text{Pd}-\text{Cl} = 3.107(1)$ Å). Both seven-membered chelate ring systems adopt a chair configuration. If the palladium complexes **5a–c** are treated with KCN, the macrocyclic ligand may be released from the template center and transferred to another transition metal (**10**, **11**).

Seit den ersten Berichten von Pedersen über die Kronenether fanden synthetische Makrocyclen mit N- und S-Donorgruppierungen in der präparativen Chemie und als Modellsubstanzen für biologisch wichtige Systeme zunehmende Beachtung²⁾. Das Studium der Koordinationschemie der Phosphoranaloga der Kronen-

ether wurde bislang durch ihre begrenzte synthetische Zugänglichkeit erschwert. Mehrstufigensynthesen liefern diese Liganden bzw. ihre Komplexe nur in sehr unbefriedigenden Ausbeuten³⁾.

Nach eigenen Arbeiten sind Komplexe (A, B) makrocyclischer Tetraphosphaalkane jedoch durch Addition bifunktioneller Carbonylverbindungen an PH-Gruppen diprimärer oder disekundärer Phosphane im Templat von Übergangsmetall-Ionen nahezu quantitativ und zum Teil in hoher Diastereoselektivität zugänglich^{1,4)}.



Dabei erfolgt der Aufbau des makrocyclischen Ringsystems durch α -Hydroxyalkylierung der zweizähligen Phosphane $\text{HMeP}-[\text{CH}_2]_n-\text{PMeH}$ ($n = 2, 3$) im Templat.

Als weiteres Aufbauprinzip für Komplexe makrocyclischer Oligophosphaalkane bietet sich die cyclisierende Alkylierung disekundärer Phosphane durch bifunktionelle Halogenverbindungen an, über die im folgenden berichtet wird.

Metall-Ionen-assistierte Alkylierung disekundärer Phosphane

Die Bildung eines makrocyclischen vierzähligen Ligandensystems aus zwei Molekülen des disekundären Phosphans $\text{HMeP}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PMeH}$ (**1**) erfordert die vollständige Alkylierung der vier PH-Gruppierungen. Zur Ermittlung geeigneter Reaktionsbedingungen (Base, Lösungsmittel, Natur des Alkylhalogenids) wurde die Alkylierung des disekundären Phosphans in dem als Templat eingesetzten Phosphankomplex **2** zunächst mit monofunktionellen Halogenverbindungen untersucht.

Die Koordination an Übergangsmetalle in positiver Oxidationsstufe verleiht primären und sekundären Phosphanen eine ausgeprägte Acidität, wie H/D-Austauschexperimente zeigen^{4,5)}. Komplex **2** bildet dementsprechend bereits mit Basen wie K_2CO_3 in Ethanol einen (intensiv roten) Phosphidokomplex. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird ein breites Signal, das gegenüber den Resonanzen von **2** um ca. 85 ppm zu hohem Feld verschoben ist, beobachtet. Aus der ethanolischen Lösung ließ sich kein einheitlich zusammengesetztes Produkt isolieren.

Die Umsetzung des aus **2** und K_2CO_3 gebildeten Phosphidokomplexes mit überschüssigem Benzyl- oder Allylchlorid liefert jedoch in glatter Reaktion die Kom-

Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1–3b**, **5a–c**, **7–11**

	$\delta\text{P}^{\text{a)}$	$J[\text{Hz}]$		$\delta\text{P}^{\text{a)}$	$J[\text{Hz}]$
1	-79.6 ^{b)}	191.4 ($^1J(\text{PH})$)	7	-34.8 ^{b,e)}	
2	+6 bis +9 ^{c)}		8	+42 ^{e)}	
			10	+47 ^{e)}	1960 ($^1J(\text{Pt-P})$)
3a	-33.02 ^{b,d)} -33.16			+38 ^{e)}	2160 ($^1J(\text{Pt-P})$)
				+25 ^{e)}	2210 ($^1J(\text{Pt-P})$)
3b	-39.4 ^{b)}		11	+64 ^{e)}	
5a	33.8 ^{e)} 44.0 ^{f)}				
5b	31.4 ^{e)} 46.7 ^{c)} 27.8 ^{g)} 43.1 ^{h)}	-24.7, -8.3, 305.8, -31.5 ^{h)} -33.6, -8.7, 308.0, -21.4 ^{h)}			
5c	33.4 ^{e)} 48.2 ^{h)}				

^{a)} Relativ zu 85proz. H_3PO_4 . — ^{b)} Lösungsmittel CH_2Cl_2 . — ^{c)} Lösungsmittel Methanol. — ^{d)} Diastereomerenpaar. — ^{e)} Breites Signal. — ^{f)} Lösungsmittel Wasser. — ^{g)} Koppelungskonstanten $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{A}'))$, $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B}))$, $^2J(\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B}'))$, $^2J(\text{P}(\text{B})-\text{P}(\text{B}'))$.

Tab. 2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **1**, **3a, b** und **5a–c**; Lösungsmittel Methanol, δC -Werte^{a,b)}

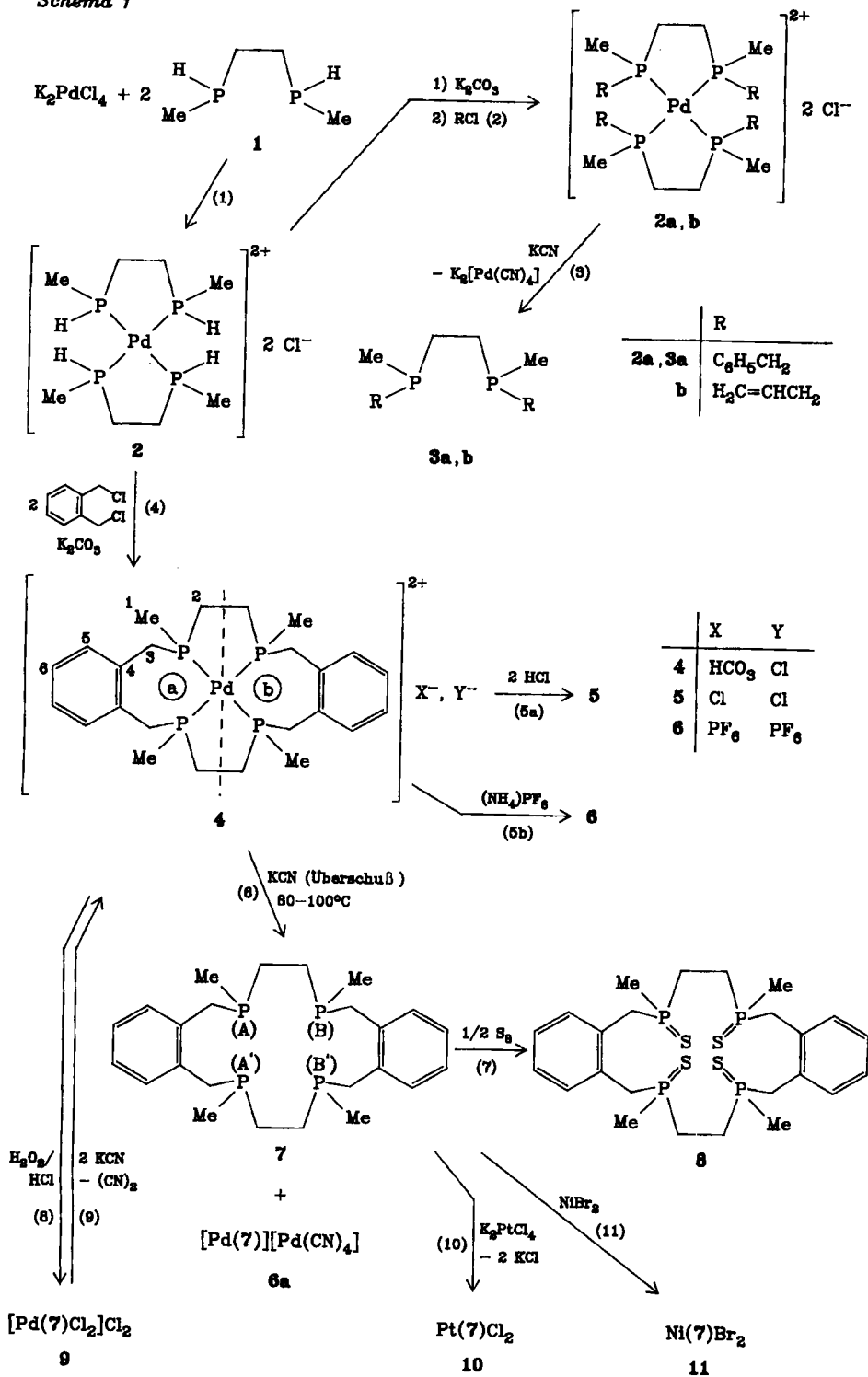
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
1	10.5(3)	24.5(3) ^{e)}					
3a	10.4(3)	24.1(3)	35.9	137.1	128.4(3)	127.7	125.1 ^{e)}
3b	10.6(5)	24.6(3)	34.3	133.5(3)	116.3 ^{e)}		
5a	10.9(5)	29.1(5)	33.6(5)	133.7	133.1	129.2	
5b	12.9(3) ^{d)} 9.1(3) ^{d)}	29.3(M) 25.8(M)	32.3(3) 31.7(3)	135.5 134.0	132.8 131.1	129.1 129.1	
5c	10.9(5)	28.0(5)	32.5(5)	134.1	133.0	129.2	

^{a)} Relativ zu int. TMS. — ^{b)} Aufspaltung höherer Ordnung der ABX- und ABCDX-Spektren (A, B, C, D = ^{31}P ; X = ^{13}C); () = Linienzahl; M = Multiplett; Bezeichnung der C-Atome für **5a–c** siehe Schema 1. — ^{c)} Lösungsmittel CH_2Cl_2 ; ^{d)} Atombezeichnungen: **1**: $\text{C}^1-\text{P}-\text{C}^2-\text{C}^2-\text{P}-\text{C}^1$; **3a**: $\dots\text{C}^2-\text{P}[-\text{C}^1]-\text{C}^3-\text{C}^4-\text{C}^3-\text{C}^6-\text{C}^7$; **3b**: $\dots\text{C}^2-\text{P}[-\text{C}^1]-\text{C}^3-\text{C}^4=\text{C}^5$. — ^{e)} Molekülhälfte a bzw b.

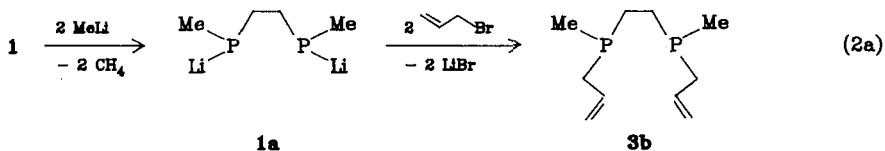
plexe **2a** bzw. **2b**. Die neu gebildeten ditertiären Liganden **3a** und **b** lassen sich durch überschüssiges KCN vom Koordinationszentrum ablösen. Zur unmittelbaren und kontinuierlichen Abtrennung des freigesetzten Phosphans von den anorganischen Salzen wird die Reaktion in einem Zweiphasensystem aus Toluol und Wasser durchgeführt.

Die Liganden **3a** und **b** wurden ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 1 und 2). Durch Metallierung von **1** mit Methylolithium und an-

Schema 1



schließende Umsetzung des gebildeten Lithiumphosphids **1a** mit Allylbromid konnte **3b** unabhängig dargestellt werden.



Mit Halogenverbindungen, die eine geringere Reaktivität als Benzyl- oder Allylchlorid aufweisen (z. B. *n*-BuCl), verlaufen die Umsetzungen nach Gl. (2) nur äußerst langsam und unter Bildung zahlreicher, bisher nicht identifizierter Produkte.

Ringschlußreaktionen an $[\text{Pd}(\text{HMeP} - [\text{CH}_2]_2 - \text{PMeH})_2]\text{Cl}_2$ (**2**)

Wird der Palladium(II)-Komplex **2** mit α, α' -Dichlor-*o*-xylol und überschüssigem Kaliumcarbonat in Ethanol umgesetzt, so erhält man in hoher Ausbeute den makrocyclischen Komplex **4** als Salz mit gemischtem Anion ($\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$). Ansäuern mit HCl führt zu **5**, aus dem mit NH_4PF_6 das Hexafluorophosphat **6** zugänglich ist. Die Cyclisierung des diskundären Phosphans **1** zum Tetraphos-

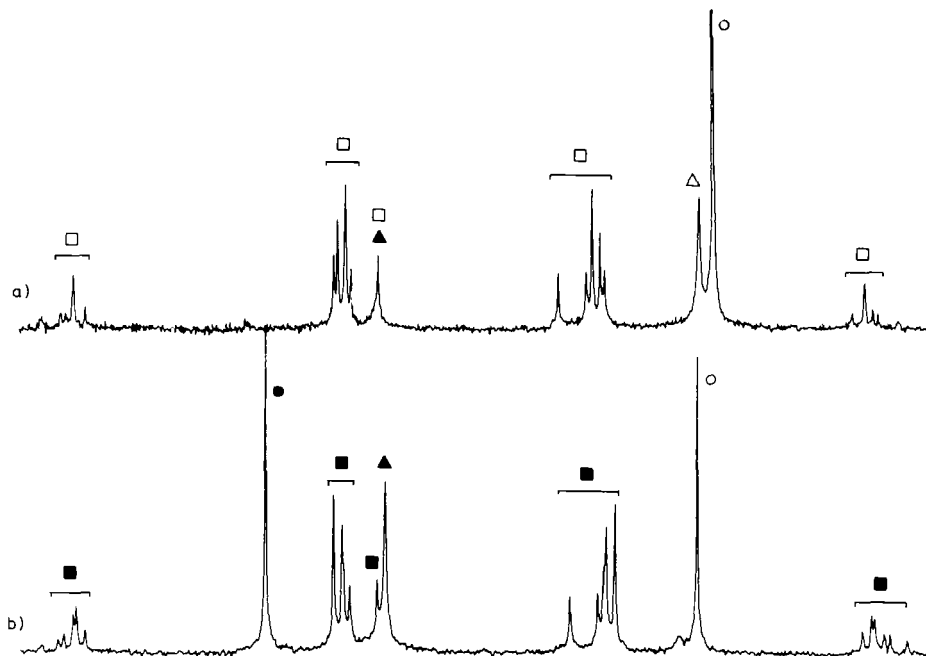


Abb. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5**; a) in CD_3OH , b) in H_2O . Isomere von $[\text{Pd}(\text{7})\text{Cl}]^+$: **5a** (Δ), **5b** (\square), **5c** (\circ); $[\text{Pd}(\text{7})]^{2+}$: \blacktriangle , \blacksquare , \bullet (Isomeres **5a** z. T. abgetrennt)

phacycloalkadien läßt sich als „Eintopfreaktion“ ohne Isolierung des Phosphankomplexes **2** durchführen. Die Ausbeuten an **5** betragen dabei 85–87%.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts in Methanol zeigt das Vorliegen von drei Isomeren **5a–c** im Verhältnis 1:2:1 an. Zwei (**5a**, **c**) ergeben je ein Singulett (A_4 -Spinsystem), das dritte (**5b**) weist das symmetrische Linienmuster eines $AA'BB'$ -Spinsystems⁶⁾ auf (Tab. 1).

Wiederholtes Umkristallisieren des Rohprodukts liefert eines der beiden symmetrischen Isomeren (**5a**, Spinsystem A_4) in reiner Form. Eine Trennung der beiden anderen Isomeren **5b** und **5c** gelang nicht (Abb. 1).

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von **5a** und des Gemisches aus **5b** und **c** in Methanol zeigt das Vorliegen des Dissoziationsgleichgewichts (12a) an (Abb. 2).

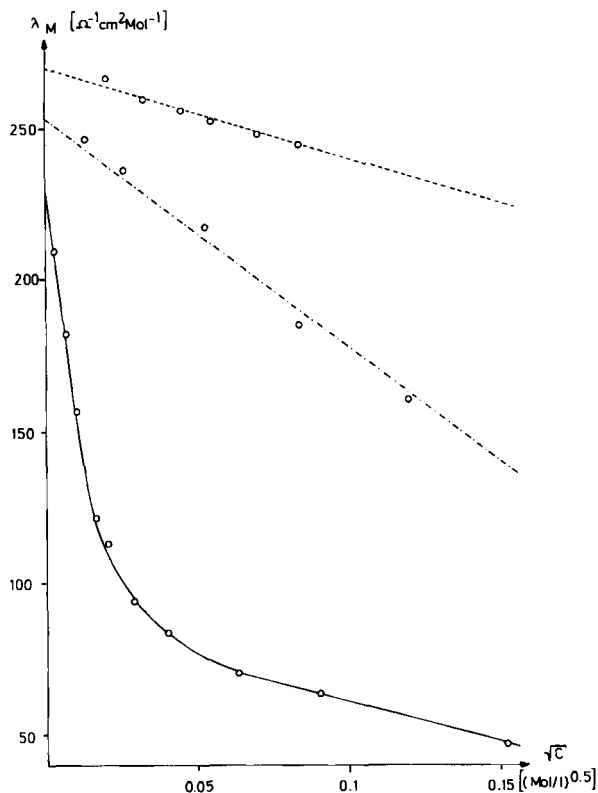
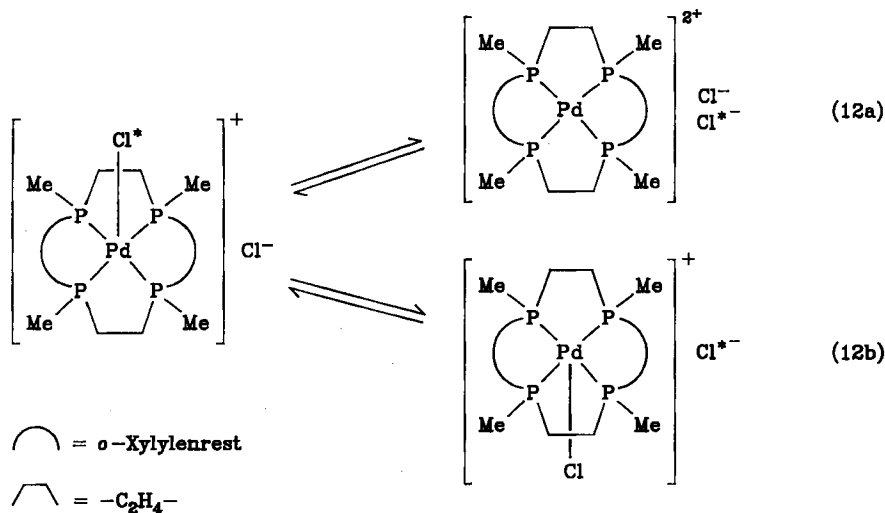


Abb. 2. Darstellung von Λ_M gegen \sqrt{C} für **5a** in CH_3OH (—), in H_2O (- · - ·) und CaCl_2 in H_2O (- - -)

Indem für die Aufnahme des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums gewählten Konzentrationsbereich liegen **5a–c** überwiegend als 1:1-Elektrolyte vor^{7–9)}. Die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Werte von Λ_M (**5a**: 227, **5b** + **5c**: 239 [$\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$]) entsprechen jedoch 1:2-Elektrolyten. Die wäßrigen Lösungen von



5a bzw. des Gemisches aus **5b** und **c** verhalten sich im Konzentrationsbereich $10^{-3} - 10^{-5}$ M wie 1:2-Elektrolyte, wie die Darstellung von Λ_M gegen \sqrt{C} zeigt (Abb. 2). Zum Vergleich wurden die entsprechenden Werte für CaCl_2 in Abb. 2 mit aufgenommen⁸⁾.

Die Komplektionen $[\text{Pd}(\text{7})\text{Cl}]^+$ weisen vier asymmetrisch substituierte Phosphoratome auf und können daher in Form von sieben Isomeren (Abb. 3, I–VII) vorliegen, von denen jedoch nur drei gebildet werden. Die Isomeren VI und VII entstehen bei der Cyclisierungsreaktion im Templat von **2** offensichtlich nicht, da im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts die für diese Isomeren zu erwartenden Linienmuster von ABCD-Spinsystemen nicht beobachtet werden.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Isomeren **5a** und **c** weisen eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit auf, die auf die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts (12a) zwischen Monokation $[\text{Pd}(\text{7})\text{Cl}]^+$ und Dikation $[\text{Pd}(\text{7})]^{2+}$ zurückzuführen ist. In Methanol/Wasser-Gemischen verschiebt sich das Intensitätsverhältnis der beiden Signale von **5a** mit wachsendem Anteil an Wasser zugunsten des bei niedrigem Feld liegenden (Tab. 1). Das Isomere **5c** zeigt in Methanol nur ein Signal, in Wasser dagegen zwei (33.4 und 48.2 ppm) (Abb. 1b). Die Resonanzen bei 44.0 (**5a**) bzw. 48.2 ppm (**5c**) werden dabei jeweils den Dikationen zugeordnet.

In quadratisch pyramidalen Komplexen $[\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}]^+$ (L = vierzähniiges Phosphan bzw. zwei zweizähniige Phosphane)^{9a,b)} unterliegt der apikale Cl-Ligand einem raschen bimolekularen Austauschprozeß (12b). Dies führt für **5** zur Äquivalenz von Struktur I und II, die beide **5a** (A_4 - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum) zugeordnet werden (siehe Röntgenstrukturanalyse) (Abb. 4 und 6). Für III–V sind unter diesen Bedingungen ebenfalls nur $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vom Typ A_4 zu erwarten (Abb. 3).

Das Isomere **5b** zeigt in Methanol und in wäßriger Lösung, in der das Dissoziationsgleichgewicht (12a) auf die Seite des Dikations $[\text{Pd}(\text{7})]^{2+}$ verschoben ist

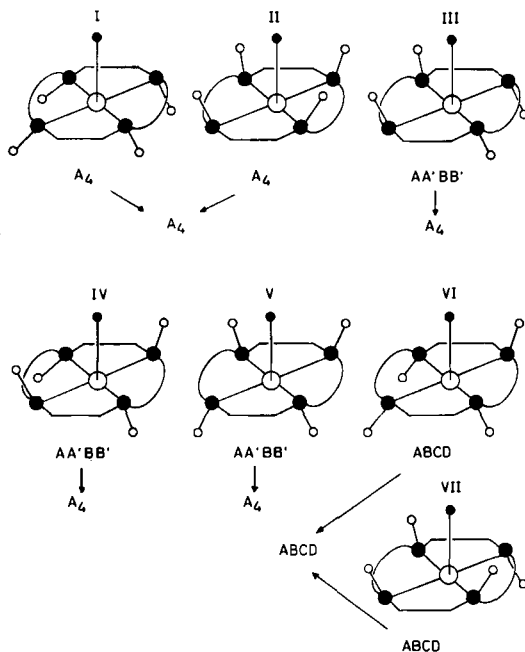
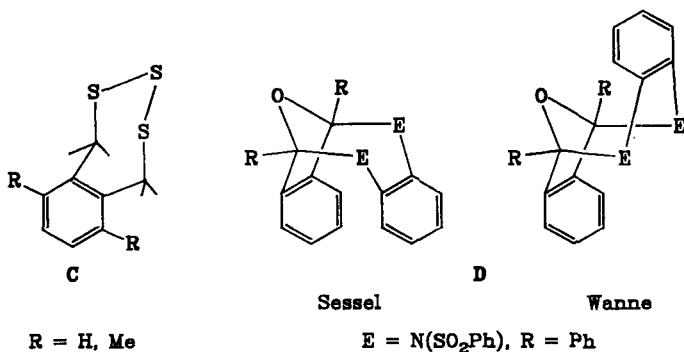


Abb. 3. Konfigurationen der Kationen $[\text{Pd}(7)\text{Cl}]^+$ mit $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spinsystemen
 $\circ = \text{Pd}$, $\bullet = \text{P}$, $\bullet = \text{Cl}$, $\circ = \text{CH}_3$; \rightarrow rascher Austausch des apikalen Cl-Liganden bzw. quadratisch planare Koordination

(s. o.), ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Typ $\text{AA}'\text{BB}'$. Das Vorzeichenmuster der Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten sowie die Größe von $^2J(\text{PP})$ der *trans*-ständigen P-Atome lassen sich mit den entsprechenden Befunden an Palladiumkomplexen $[\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}]\text{Cl}$ (L z. B. $\text{Me}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMe}-[\text{CH}_2]_n-\text{PMe}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMe}_2$; $n = 2, 3$)^{4,9b)} vergleichen.

Das Auftreten eines $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystems wird plausibel, wenn **5b** z. B. Struktur III zugeordnet wird, in der die beiden Chelatsiebenringe unterschiedliche Konfor-



mationen¹⁰⁾ (Sessel-Wanne, Sessel-Twist (mit Pseudorotation), Abb. 4) besitzen, deren gegenseitige Umwandlung wie in den Systemen C¹¹⁾ und D¹²⁾ auf der Zeitskala des NMR-Experiments langsam verläuft. Die Phosphoratome in *trans*-Position befinden sich dann in Übereinstimmung mit der Analyse des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums von **5b** jeweils in unterschiedlicher chemischer Umgebung.

Im IV und V erlaubt die *trans*-Verknüpfung der PME-[CH₂]₂-PME-Einheiten durch die *o*-Xylylenbrücken jeweils nur eine gespannte Twistkonformation für die siebengliedrigen Chelatringe.

Für das Isomere **5c** schlagen wir daher die Struktur III mit Chelatsiebenringen gleicher Konformation (Sessel-Sessel) vor. Der rasche Austausch des apikalen Cl-Liganden führt hier zur Beobachtung eines ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums vom Typ A₄ (Singulett, Abb. 4) für das Monokation [Pd(7)Cl]⁺. Das Dikation [Pd(7)]²⁺ zeigt erwartungsgemäß ebenfalls ein Singulett (Abb. 1b).

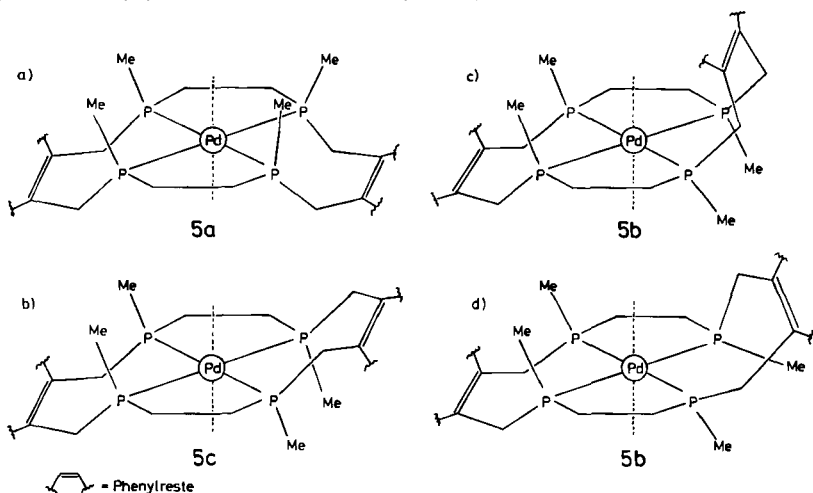


Abb. 4. Konformationen des 16-gliedrigen makrocyclischen Ringsystems. a) Sessel-Sessel-Konformation, Struktur I/II, b) Sessel-Sessel-Konformation, Struktur III, c) Sessel-Twist-Konformation, Struktur III, d) Sessel-Wannen-Konformation, Struktur III.
 - - - rascher Austausch des apikalen Cl-Liganden

Die ¹³C{³¹P, ¹H}-NMR-Spektren von **5a** und **c** in Methanol zeigen für die C-Atome in den Positionen 1–6 in der Molekülhälfte a und b (Indizierung siehe Schema 1) jeweils nur ein Signal. Das Dikation [Pd(7)]²⁺ gibt sich im Fall von **5a** durch intensitätsarme Signale neben den ¹³C-NMR-Resonanzen für C-1, -2 und -3 zu erkennen (Abb. 5a).

Für die C-Atome 1–5 (Indizierung siehe Schema 1) in **5b** werden in Übereinstimmung mit oben stehendem Strukturvorschlag jeweils zwei Signale gleicher Intensität beobachtet. Die energiereiche Wannenkonformation des siebengliedrigen Rings spielt dabei wohl nur die Rolle des Übergangszustandes zwischen den beiden Twistkonformationen (Abb. 4, 5).

Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **5a–c** repräsentieren für die ¹³C-Kerne in den Positionen 1–4 jeweils den X-Teil von Spinsystemen des Typs ABCDX (X = ¹³C;

A, B, C, D = ^{31}P ^{13}C). Im Falle von **5a** und **c** beobachtet man für C-1 bis C-3 Fünflinienmuster. Für **5b** erhält man für C-1 bzw. C-3 (Molekülhälften a und b) ein Dreiliniemuster höherer Ordnung, die Signale für C-2 (Molekülhälfte a und b) weisen komplizierte Feinstruktur auf.

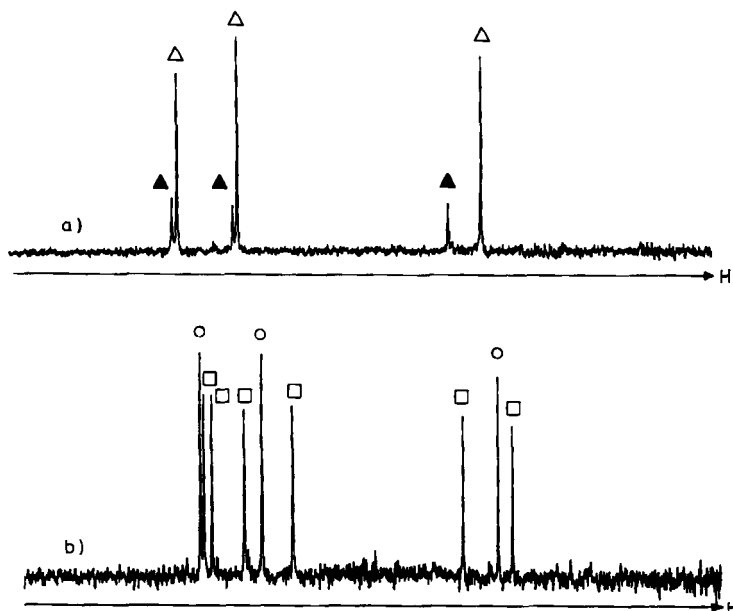
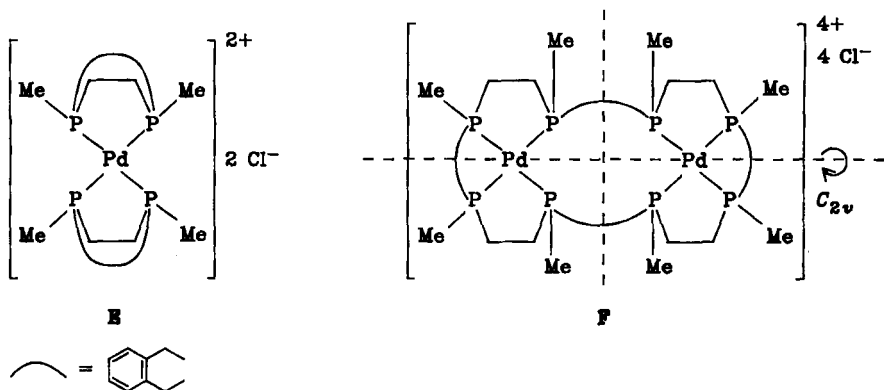


Abb. 5. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum für die CH_2 - und CH_3 -Gruppen von **5a** (a) sowie für das Gemisch **5b/c** (b) in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CD}_3\text{OH}$. Isomeres **5a** [$[\text{Pd}(\eta^7)\text{Cl}]^+$ (Δ), $[\text{Pd}(\eta^7)]^{2+}$ (\blacktriangle), Isomeres **5b** (\square), Isomeres **5c** (\circ)

Innerhalb der Serie **5a** (mit bekannter Struktur), **5b** und **5c** unterscheiden sich die einander entsprechenden Werte der chemischen Verschiebungen δC sowie die Feinstruktur der ^{13}C -NMR-Signale der C-Atome 1–6 nur wenig. Diese Übereinstimmung sowie die nahe beieinander liegenden Werte δP legen auch für **5b** und



c die Struktur von Einkernkomplexen mit makrocyclischen Liganden nahe und erlauben sowohl Komplexe mit achteckrigen zweizähligen Phosphanliganden (E) als auch Zweikernkomplexe des Typs F auszuschließen.

Struktur von 5a

5a fällt aus Methanol als orthorhombisch ($P2_12_12_1$) kristallisierendes Solvat $[\text{Pd}(\text{7})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^- \cdot \text{MeOH}$ an. Die Koordinationsgeometrie an Palladium ist quadratisch pyramidal. Die vier Phosphoratome von 7 bilden eine Ebene, aus der das Palladiumatom geringfügig (0.15 Å) ausgelenkt ist (Abb. 6, Tab. 3, 4). Während die Pd–P-Abstände denen verwandter Strukturen entsprechen^{4,14}, ist die Pd–Cl-Bindung (3.107 Å) im Vergleich zu den typischen Werten von 2.2–2.4 Å¹⁵ noch stärker aufgeweitet als in A (2.831 Å)⁹.

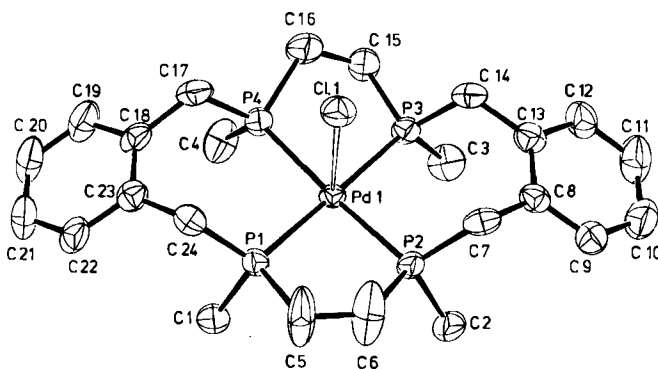


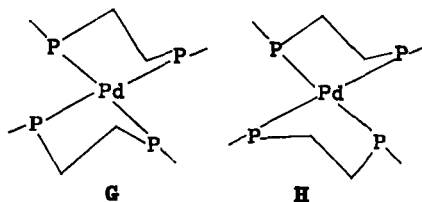
Abb. 6. Struktur des Kations von 5a

Die Lage der Solvatmoleküle (MeOH) in der Elementarzelle erlaubt keine koordinative Wechselwirkung mit den Pd^{II}-Zentren. Dem makrocyclischen Ligandensystem in 5a kommt die *RSRS*-Konfiguration zu; dabei liegen die Chelat-Siebenringe in der energetisch günstigen Sesselkonformation vor.

In den Chelatfünfringen sind die P–Pd–P-Valenzwinkel um ca. 10° kleiner als in den siebengliedrigen. Während im Chelatring Pd1–P4–C16–C15–P3 typische Werte für die C–C-Bindungslängen (1.507(8) Å) und P–C–C-Valenzwinkel vorliegen, weist das Ringsystem Pd1–P1–C5–C6–P2 scheinbar stark abweichende Werte auf (P1–C5–C6 = 118.6°, P2–C6–C5 = 120.8°, C5–C6 = 1.298(9) Å). Die stark deformierten thermischen Ellipsoide für C5 und C6 deuten auf eine Fehlordnung beider Atome hin.

In Komplexen von linearen Tetraphosphaalkanen, z. B. $[\text{Ni}(\text{MeHP}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMe}-[\text{CH}_2]_2-\text{PMe}-[\text{CH}_2]_3-\text{PMeH})\text{Br}]\text{Br}^{16}$, und makrocyclischen Tetraphosphaalkanen, z. B. A⁴, liegen die Chelatfünfringe in einer Twistform vor. Die C–C-Vektoren bilden mit der von den vier Phosphoratomen aufgespannten Ebene Winkel von ca. 28°.

Die große Flexibilität des makrocyclischen Liganden 7 erlaubt für die Chelatfünfringe zwei Anordnungen G und H. Liegen beide im Verhältnis 1:1 im Kristall



Reaktionen der Komplexe 5a – c

In der letzten Stufe der Templatsynthese galt es nun, den neugebildeten makrocyclischen Liganden **7** vom metallischen Koordinationszentrum abzulösen. Dies gelang in ca. 30proz. Ausbeute durch Umsetzung von **5a–c** mit überschüssigem Kaliumcyanid in wäßriger Lösung. Das dabei entstehende Tetracyanopalladat(II)-Ion bildet mit dem Komplexbildung von **5** ein schwerlösliches Salz der Zusammensetzung $[\text{Pd}(\mathbf{7})][\text{Pd}(\text{CN})_4]$. Es zeigt im IR-Spektrum die für Tetracyanopalladate typische CN-Valenzschwingungsbande bei 2140 cm^{-1} ¹⁷.

Das nach Gl. (6) freigesetzte 16-gliedrige Tetraphosphacycloalkadien **7** fällt als hochviskoses Öl an. Sein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist ein verbreitertes Signal bei -34.8 ppm auf und zeigt im Massenspektrum den für **7** zu erwartenden Molekülpeak bei $m/z = 448$.

Zur weiteren Charakterisierung wurde **7** durch Umsetzung mit S_8 in das Tetrasulfid **8** übergeführt. Die Beobachtung mehrerer Signale im Bereich um $+44.0\text{ ppm}$ sowie die Elementaranalyse belegen die vollständige Schwefelung von **7**.

Mit Übergangsmetallhalogeniden, wie NiBr_2 und K_2PtCl_4 , reagiert **7** zu den Komplexen **11** bzw. **10** mit der zu **5** analogen Zusammensetzung $\text{M}(\mathbf{7})\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}$, $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{M} = \text{Ni}$, $\text{X} = \text{Br}$). In Methanol liegen **11** und **10** als 1:1-Elektrolyte vor, wie Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zeigen. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dieser Lösungen zeigen Signale bei $+69$ bis $+49$ (**11**) und $+45.0\text{ ppm}$ (**10**). Im Falle von **10** werden ^{195}Pt -Satelliten beobachtet. Für $^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ ergibt sich ein Wert von 2200 Hz , der typisch für Komplexe $[\text{Pt}(\text{L})\text{Cl}]\text{Cl}$ ($\text{L} =$ makrocyclischer, vierzähliger Phosphanligand) ist¹.

Das makrocyclische Tetraphosphaalkadien **7** bildet auch mit Palladium in der Oxidationsstufe IV stabile Komplexe. Wird **5a** mit einem Gemisch von 30proz. H_2O_2 und konz. Salzsäure umgesetzt, so erhält man ein orangerotes feinkristallines Produkt der Zusammensetzung $\text{Pd}(\mathbf{7})\text{Cl}_4$ (**9**). Es ist in Wasser und Methanol nur wenig löslich und zeigt das Verhalten eines 2:2-Elektrolyten. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ist im Vergleich zu **5a** um 19.8 ppm tieffeldverschoben.

Wird **9** mit zwei Äquivalenten KCN umgesetzt, so erfolgt Reduktion von Pd^{IV} zu Pd^{II} . Der Komplex **5a** wird entsprechend Gl. (9) quantitativ zurückgebildet.

Phosphankomplexe mit Palladium in der Oxidationsstufe +IV sind wenig bekannt. Als Beispiele seien die von *Levason* und Mitarb. beschriebenen Komplexanionen $[\text{Pd}(\text{L})\text{X}_5]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$)¹⁸ und -kationen $[\text{Pd}(\text{L}_2)\text{X}_2]^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2$, $\text{Me}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_2\text{-PMe}_2$)¹⁹ genannt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und

Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. K. Gehrman, Hoechst AG, Werk Knapsack, danken wir für die kostenlose Bereitstellung von Chemikalien. Herrn Dr. J. Hahn, Institut für Anorganische Chemie, Universität Köln, gilt unser Dank für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit.¹⁾. Die Verbindung **2** wurde nach Lit.⁴⁾, **1** entsprechend Lit.²⁰⁾ dargestellt.

Darstellung von 2a und b: Eine Lösung von 3.37 g (8.0 mmol) bzw. 1.42 g (3.4 mmol) des Komplexes **2** in 20 ml Ethanol wurde mit 11.8 g (80.0 mmol) bzw. 4.65 g (34.0 mmol) K_2CO_3 versetzt. Unter Wärmeentwicklung färbten sich die Lösungen intensiv rot. Anschließend wurden 40.0 g (0.316 mol) Benzylchlorid bzw. 15.0 g (0.196 mol) Allylchlorid zugetropft, und es wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nicht umgesetztes K_2CO_3 und gebildetes KCl wurden abfiltriert, und das Filtrat wurde bei 20°C/0.1 mbar zur Trockene eingeeengt. Zur vollständigen Abtrennung von anorganischen Salzen wurde der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung filtriert bzw. zentrifugiert. Nach Abziehen des CH_2Cl_2 i. Vak. erhielt man **2a** und **2b** als blaßgelbe Pulver als Solvate mit CH_2Cl_2 .

Dichlorobis[1,2-ethandiylbis(benzylmethylphosphan-P,P')]palladium(II)-Dichlormethan (2a): Ausb. 6.03 g (96%).

$C_{37}H_{50}Cl_4P_4Pd$ (866.9) Ber. C 51.26 H 5.81 Gef. C 51.20 H 6.16

Dichlorobis[1,2-ethandiylbis(methyl-2-propenylphosphan-P,P')]palladium(II)-Dichlormethan (2b): Ausb. 1.17 g (60%).

$C_{21}H_{42}Cl_4P_4Pd$ (666.7) Ber. C 37.83 H 6.34 Gef. C 38.34 H 6.70

Ligandenverdrängung an 2a und b: Die Suspension von 6.03 g (7.7 mmol) **2a** in 40 ml Wasser bzw. die Lösung von 1.09 g (1.9 mmol) **2b** in 20 ml Wasser wurde mit 30 ml Toluol überschichtet und mit 3.2 g (49.1 mmol) Kaliumcyanid versetzt. Die Reaktionsgemische wurden 1 h auf 60°C erwärmt, und anschließend wurde die Toluolphase abgetrennt. Nach Abziehen des Toluols und anderer bei 20°C/0.1 mbar flüchtiger Anteile verblieben **3a** und **b** als farblose viskose Öle.

1,2-Ethandiylbis(benzylmethylphosphan) (3a): Ausb. 3.7 g (79%).

$C_{18}H_{24}P_2$ (302.3) Ber. C 71.51 H 8.00 Gef. C 70.17 H 7.69

1,2-Ethandiylbis(methyl-2-propenylphosphan) (3b): Ausb. 0.10 g (26%), wurde ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Darstellung von 3b aus 1: Eine Lösung von 5.05 g (41.7 mmol) **1** in 40 ml Diethylether wurde bei 20°C mit 2.01 g Methylolithium, gelöst in 60 ml Ether, versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf -50°C abgekühlt und die Lösung von 12.34 g (102 mmol) Allylbromid in 40 ml Ether im Verlauf von 2 h zugetropft. Das nach Abziehen aller flüchtigen Komponenten aus dem Reaktionsgemisch (bei -40°C/0.1 mbar) verbleibende Rohprodukt wurde mit 50 ml Petrolether (40-60°C) versetzt und mit 40 ml Wasser unterschichtet. Die Petroletherphase wurde abgetrennt und i. Vak. eingeeengt. Die fraktionierte Destillation des Rückstandes bei 2 mbar lieferte **3b**. Ausb. 3.5 g (21%), Sdp. 56°C/0.2 mbar.

$C_{10}H_{20}P_2$ (202.2) Ber. C 59.40 H 9.96 Gef. C 58.78 H 10.99

Chloro(5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-dodecahydro-6,9,16,19-tetramethyldibenzo[f,n]-[1,4,9,12]tetraphosphacyclohexadecin-P,P',P'',P''')palladium(II)-hydrogencarbonat.

Eine Lösung von 4.40 g (10.4 mmol) **2** in 100 ml Ethanol wurde unter N_2 mit 9.91 g (0.10 mol) K_2CO_3 und 3.63 g (20.8 mmol) 1,2-Bis(chlormethyl)benzol (α,α' -Dichlor-*o*-xylol)

versetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich im Verlauf der Umsetzung von Gelb über Rot nach Orange. Nach 1 h wurde abfiltriert, und das Filtrat und der Rückstand wurden zweimal mit je 20 ml Ethanol gewaschen. Ausb. 6.28 g (97%) 4.

$C_{25}H_{37}ClO_3P_4Pd$ (651.3) Ber. C 46.10 H 5.73 Cl 5.44 Gef. C 46.56 H 6.00 Cl 4.64

Durch Umsetzung mit überschüssigem NH_4PF_6 in Ethanol ließ sich 4 quantitativ in das Hexafluorophosphat 6 überführen.

$C_{24}H_{36}F_{12}P_6Pd$ (844.8) Ber. C 35.06 H 4.71 Gef. C 35.55 H 4.74

„Eintopfsynthese“ von Dichloro(5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-dodecahydro-6,9,16,19-tetramethyldibenzo[f,n][1,4,9,12]tetraphosphacyclohexadecin-P,P',P'',P''')palladium(II)-Methanol (5): Die Lösung von 6.78 g (20.0 mmol) K_2PdCl_4 in 100 ml Ether wurde unter kräftigem Rühren mit 5.08 g (40 mmol) 1 versetzt. Nach 8 h wurden 27.7 g (0.20 mol) Kaliumcarbonat und 7.0 g (40 mmol) α,α' -Dichlor-o-xylol zugegeben. Die ursprünglich gelbe Lösung färbte sich unter Wärmeentwicklung tiefrot. Es wurde 2 h weitergerührt und die gelbe Suspension anschließend abfiltriert. Der Rückstand wurde zweimal mit je 20 ml Ethanol gewaschen, und die vereinigten Filtrate wurden bis zur bleibenden sauren Reaktion mit konz. Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen auf $-25^\circ C$ fielen 3.0 g farblose Kristalle aus (5a). Aus der Mutterlauge konnten 8.4 g eines Gemisches von 5a, b und c isoliert werden. Erneutes Umkristallisieren aus Methanol bei $-25^\circ C$ lieferte 4.1 g eines feinkristallinen Feststoffes (5b und c). 5a – c kristallisieren mit je einem Molekül CH_3OH . Gesamtausb. 11.4 g (87%).

$C_{25}H_{40}Cl_2OP_4Pd$ (657.8) Ber. C 45.65 H 6.13
 Isomeres 5a Gef. C 45.80 H 6.20
 Isomerengemisch 5 und c Gef. C 45.74 H 5.90

Ligandenverdrängung aus 5

5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-Dodecahydro-6,9,16,19-tetramethyldibenzo[f,n][1,4,9,12]tetraphosphacyclohexadecin (7): Die Lösung von 20.0 g KCN in 80 ml Wasser wurde mit 60 ml Toluol überschichtet. Das Zweiphasensystem wurde auf $80^\circ C$ erwärmt und eine Lösung von 6.3 g (9.6 mmol) 5 in 20 ml Wasser unter kräftigem Rühren zugegeben. Nach 15 min wurde die Toluolphase abgetrennt, und alle flüchtigen Anteile wurden bei $20-40^\circ C/0.1$ mbar abgezogen. Es verblieb ein hochviskoses, blaßgelbes Öl, Ausb. 1.18 g 7 (27.5%), das mit Hilfe der $^{31}P\{^1H\}$ -NMR- und Massenspektren und Überführung in das Tetrasulfid sowie die Nickel(II)- und Platin(II)-Komplexe charakterisiert wurde.

$C_{24}H_{36}P_4$ (448.45) Gef. 448 (MS)

Aus der hellgelben wäßrigen Phase schied sich ein in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert, mit 20 ml Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Seine Zusammensetzung entsprach der von 6a, einem Komplex vom Typ des Magnus-Salzes.

(5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-Dodecahydro-6,9,16,19-tetramethyldibenzo[f,n][1,4,9,12]-tetraphosphacyclohexadecin-P,P',P'',P''')palladium(II)-tetracyanopalladat(II) (6a)

$C_{28}H_{36}N_4P_4Pd_2$ (765.3) Ber. C 43.94 H 4.74 N 7.32 Gef. C 43.70 H 4.78 N 7.46

5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-Dodecahydro-6,9,16,19-tetramethyldibenzo[f,n][1,4,9,12]-tetraphosphacyclohexadecin-6,9,16,19-tetrasulfid (8): Die Lösung von 1.31 g (2.9 mmol) 7 in 80 ml Benzol wurde mit 0.37 g (11.6 mmol) Schwefel versetzt. Im Verlauf der leicht exothermen Reaktion fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Ausb. 0.79 g (47%).

$C_{24}H_{36}P_4S_4$ (576.7) Ber. C 49.99 H 6.29 P 21.48 Gef. C 50.13 H 6.31 P 19.80

Darstellung von 10 und 11: K_2PtCl_4 (0,4 g, 1,0 mmol) bzw. $NiBr_2 \cdot 3H_2O$ (0,6 g, 2,2 mmol) wurden in je 5 ml Ethanol gelöst bzw. suspendiert, und 0,45 g (1,0 mmol) bzw. 1,0 g (2,2 mmol) **7** in je 10 ml Ethanol wurden zugegeben. Nach 8 h Rühren wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und der Rückstand in 10 ml Dichlormethan aufgenommen. Es wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Dabei fiel **10** als farbloses, **11** als braunes Pulver an.

(5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-Dodecahydro-6,9,16,19-tetramethyldibenzo[f,n][1,4,9,12]-tetraphosphacyclohexadecin-P,P',P'',P''')platin(II)-dichlorid (**10**): Ausb. 0,49 g (68%).

$C_{24}H_{36}Cl_2P_4Pt$ (714.5) Ber. C 40.35 H 5.08 Gef. C 39.63 H 5.49

(5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-Dodecahydro-6,9,16,19-tetramethyldibenzo[f,n][1,4,9,12]-tetraphosphacyclohexadecin-P,P',P'',P''')nickel(II)-dibromid (**11**): Ausb. 1,42 g (95.5%).

$C_{24}H_{36}Br_2NiP_4$ (667.0) Ber. C 43.22 H 5.44 Gef. C 43.12 H 5.90

Oxidation von 5a mit H_2O_2/HCl zu Dichloro(5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-dodecahydro-6,9,16,19-tetramethyldibenzo[f,n][1,4,9,12]tetraphosphacyclohexadecin-P,P',P'',P''')palladium(IV)-dichlorid (9): Zu einer Lösung von 0,30 g (0,45 mmol) **5a** in 5 ml Wasser wurde unter Rühren und Eiskühlung ein Gemisch aus 2 ml 35proz. H_2O_2 und 2 ml konz. Salzsäure gegeben. Es bildete sich ein feinkristalliner orangefarbener Niederschlag, der abfiltriert und mit 10 ml Wasser gewaschen wurde. Nach Trocknen bei $20^\circ C/0.01$ mbar verblieben 250 mg **9** (80%).

$C_{24}H_{36}Cl_4P_4Pd$ (696.7) Ber. C 41.38 H 5.21 Cl 20.36 Gef. C 40.58 H 5.60 Cl 20.62

Röntgenstrukturanalyse von **5a**²⁴⁾

Aus Methanol ($-20^\circ C$) wurden Kristalle der Zusammensetzung $[Pd(7)Cl]Cl \cdot CH_3OH$ erhalten. Weissenberg-Aufnahmen führten zur Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Gitterkonstanten ($a = 12.002(1)$, $b = 15.001(1)$, $c = 16.239(2)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z = 4$) wurden mit Hilfe eines Syntex $P2_1$ -Diffraktometers mit Graphit-monochromatisierter Mo- K_α -Röntgenstrahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) bestimmt (Kristallgröße $0.22 \times 0.22 \times 0.16$ mm). $D_v = 1.55$ gcm⁻³. Intensitätsmessungen nach dem $\Theta-2\Theta$ -Verfahren. Die Zahl der gemessenen bzw. beobachteten Reflexe betrug 2901 bzw. 2744 ($|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$), das Reflex-Parameter-Verhältnis 2744/344. Die Daten wurden (empirisch) absorptionskorrigiert. Die Lage der P-, Pd- und Cl-Atome wurde mit Direkten Methoden ermittelt, eine Differenz-Fourier-Synthese lieferte die Positionen der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome. Dispersionskorrigierte Streufaktoren wurden den International Tables²¹⁾ entnommen. Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Minimalisierung der Funktion $\sum w \parallel F_o \parallel - \parallel F_c \parallel^2$. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome ließen sich die Lagen der H-Atome durch die Differenz-Fourier-Synthese abbilden. Diese wurden dann in idealen Positionen festgehalten (C-H = 0,95 Å, H-C-H, H-C-C = 109,5°) und isotrop verfeinert. Die endgültigen Werte für $R = \sum \parallel F_o \parallel - \parallel F_c \parallel / \sum \parallel F_o \parallel$ bzw. $R_w = \{\sum w(\parallel F_o \parallel - \parallel F_c \parallel)^2 / \sum w \parallel F_o \parallel^2\}^{1/2}$ betragen 0,027 und 0,029. Verwendet wurden die Programme SHELX-76²²⁾ und ORTEP^{23,24)}.

¹⁾ XIII. Mitteil.: R. Bartsch, S. Hietkamp, H. Peters und O. Stelzer, Inorg. Chem. **23**, 3304 (1984).

²⁾ C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7017 (1967); J. J. Christensen, D. J. Eatough und R. M. Izatt, Chem. Rev. **74**, 351 (1974).

³⁾ L. Horner, P. Walach und H. Kunz, Phosphorus Sulfur **5**, 171 (1978); E. P. Kyba, C. W. Hudson, M. J. McPhaul und A. M. John, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8053 (1977); R. E. Davies, C. W. Hudson und E. P. Kyba, ebenda **100**, 3642 (1978); T. A. DelDonno und W. Rosen,

- Inorg. Chem. **17**, 3714 (1978); J. Am. Chem. Soc. **99**, 8051 (1977); M. Ciampolini, P. Dapporto, A. Dei, N. Nardi und F. Zanobini, Inorg. Chem. **21**, 489 (1982).
- ⁴⁾ R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, H. Peters und O. Stelzer, Inorg. Chem. **22**, 3624 (1983).
- ⁵⁾ M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, Chem. Ber. **114**, 2568 (1981).
- ⁶⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 399, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sidney, Paris, Braunschweig 1967.
- ⁷⁾ R. D. Feltham und R. G. Hayter, J. Chem. Soc. **1964**, 4587; R. K. Burgess und D. A. Zatko, J. Chem. Educ. **52**, 649 (1981).
- ⁸⁾ G. C. Benson und A. R. Gordon, J. Chem. Phys. **13**, 470 (1945).
- ⁹⁾ ^{9a)} N. K. Roberts und S. B. Wild, Inorg. Chem. **20**, 1900 (1981). — ^{9b)} M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, Chem. Ber. **114**, 3691 (1981).
- ¹⁰⁾ J. B. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4537 (1961); A. C. Guimaraes und J. B. Robert, Tetrahedron Lett. **1976**, 473.
- ¹¹⁾ A. Kabuß, A. Lüttringhaus, H. Friebohn, H. G. Schmid und R. Mecke, Tetrahedron Lett. **1966**, 719.
- ¹²⁾ W. Friedrichsen, Adv. Heterocycl. Chem. **26**, 193 (1980).
- ¹³⁾ J. Wunsink und H. Günther, Org. Magn. Reson. **13**, 249 (1980).
- ¹⁴⁾ P. Groth, Acta Chem. Scand. **24**, 2785 (1970).
- ¹⁵⁾ C. A. McAuliffe und W. Levason, Phosphine, Arsine, and Stibine Complexes of the Transition Elements, S. 191, Elsevier, New York 1979.
- ¹⁶⁾ M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, Chem. Ber. **115**, 1389 (1982).
- ¹⁷⁾ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 153, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.
- ¹⁸⁾ D. J. Gulliver und W. Levason, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1982**, 1985.
- ¹⁹⁾ L. R. Gray, D. J. Gulliver, W. Levason und M. Webster, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1983**, 133.
- ²⁰⁾ M. Baacke, O. Stelzer und V. Wray, Chem. Ber. **113**, 1356 (1980).
- ²¹⁾ J. A. Ibers und W. C. Hamilton (Herausg.), International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. IV, The Kynoch Press, Birmingham 1974.
- ²²⁾ G. M. Sheldrick, SHELX, A Program for Crystal Structure Determination, Universität Cambridge 1976.
- ²³⁾ C. K. Johnson, ORTEP 2, Report ORNL-3796, Oak Ridge, National Laboratory, Tennessee.
- ²⁴⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 559, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[56/85]