

# Synthese, Struktur und dynamisches Verhalten von 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-1,4-pentadienen<sup>\*)</sup>

Edgar Niecke\*, Ralph Detsch und Martin Nieger

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 12. Dezember 1989

**Key Words:** 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-1,4-pentadienes, dynamic behaviour

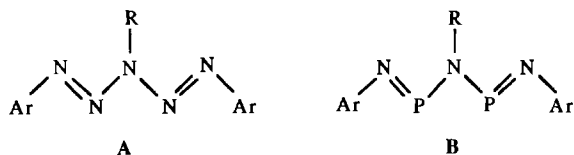
## Synthesis, Molecular Structure, and Dynamic Behaviour of 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-1,4-pentadienes<sup>\*)</sup>

Chloro(arylimino)phosphane (**1**) reacts with the 1,3-diaza-2-phosphaallylic system **3** to form 1,3,5-triaza-2,4-diphospha-1,4-pentadienes  $\text{Ar}-\text{N}=\text{P}-\text{N}(\text{R})-\text{P}=\text{N}-\text{Ar}$  ( $\text{Ar} = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) (**4a-c**). The molecular structure of **4a** ("exo-endo-S conformation") as well

as the dynamic behaviour of the compounds in solution are discussed. The observed temperature dependence of the NMR spectra of **4c** was interpreted as a sigmatropic 1,3-rearrangement followed by a P-N rotation.

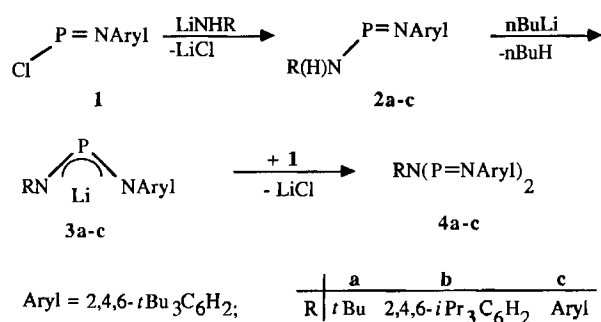
1,5-Diaryl-1,4-pentaazadiene (**A**) sind schon seit 1894 bekannt<sup>1)</sup> und finden als Polymerisationsinitiatoren und photosensitive Stoffe Verwendung<sup>2,3)</sup>. Der formale Ersatz des Stickstoffs in den Positionen 2 und 4 durch Phosphor führt zu der bisher unbekanntem Spezies **B**<sup>4)</sup>.

Schema 1



Wir berichten hier über die Synthese und Struktur der ersten 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-1,4-pentadiene. Grundbaustein für die Synthese ist das P-funktionalisierte Iminophosphan **1**<sup>5)</sup>, aus dem durch Umsetzung mit Lithiumamiden die entsprechenden Amino(imino)phosphane **2a**<sup>6)</sup>, **b**, **c**<sup>7)</sup> zugänglich sind. Metallierung sowie anschließende Reaktion mit einem weiteren Äquivalent **1** führen dann zu den Zielverbindungen **4a-c**<sup>8)</sup>.

Schema 2



Diese fallen bei der Reaktion als unter Inertgas stabile, intensiv dunkelrote Feststoffe an. Ihre Zusammensetzung und Konstitution

sowie die von **2b** sind durch Massen- und NMR-Spektren sowie für **4a** durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **4a-c** beobachtet man im Erwartungsbereich *trans*-konfigurierter Amino(imino)phosphane<sup>7,9)</sup> nur jeweils eine Resonanzabsorption. Temperaturerniedrigung führt bei **4b,c** zu einer Verdopplung der Signale, entsprechend dem Vorliegen von zwei chemisch nicht äquivalenten Phosphorkernen. Eine derartige Aufspaltung zeigt **4a** erst beim Übergang in den festen Zustand, für den im Falle von **4a** eine *S*-Konformation des Moleküls nachgewiesen werden konnte. Diese erklärt auch den aufgrund der *trans*-Beziehung der „lone pairs“ an den Phosphoratomen verschwindenden Betrag für die P-P-Kopplung. Die Äquilibrierung beider Phosphorkerne wäre mit einer Rotation um die P-N-Bindung verein-

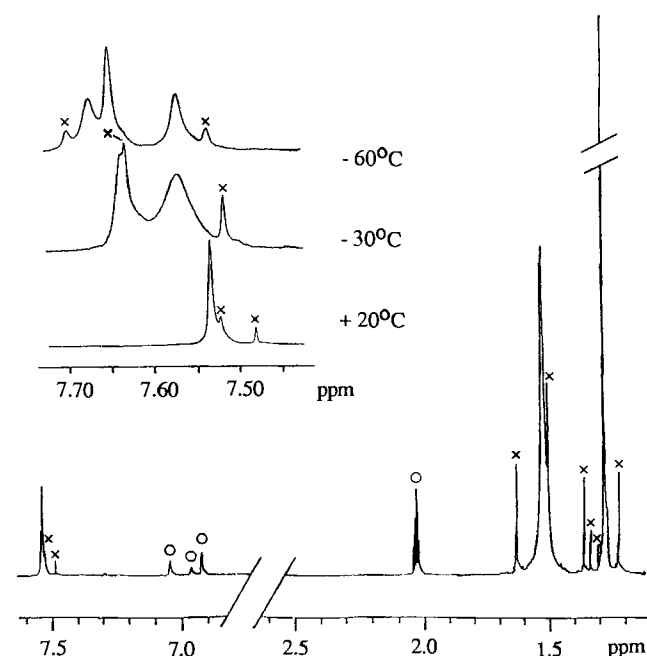
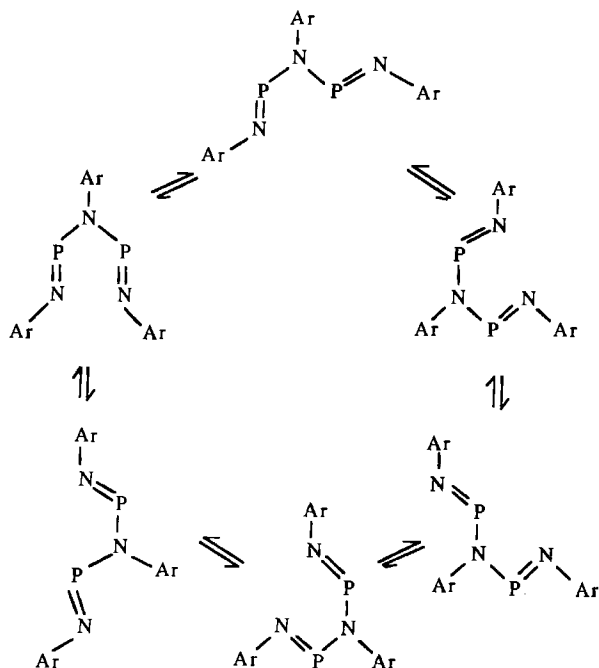


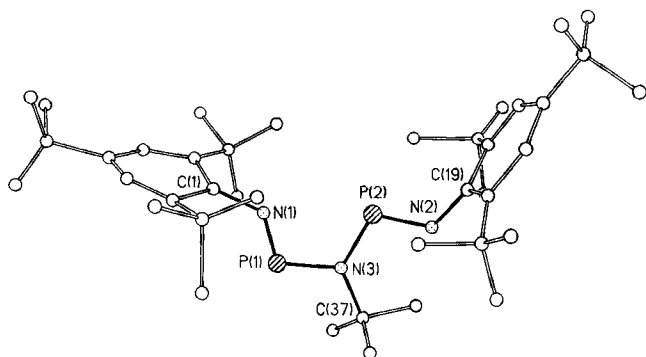
Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **4c** bei Raumtemperatur. Vergrößerung des Aromatenbereichs für 20°C/-30°C/-60°C (x = Verunreinigung; o = Toluol)

<sup>\*)</sup> Vorgetragen auf der XIth International Conference on Phosphorus Chemistry, Tallinn, USSR, July 1989.

Schema 3



bar. Im Falle von **4c** mit einer identischen Substitution an allen Stickstoffatomen zeigt der Tieftemperaturfall ( $-60^{\circ}\text{C}$ ) (Abb. 1) drei getrennte Resonanzabsorptionen für die aromatischen Wasserstoffatome entsprechend dem Vorliegen von drei chemisch unterschiedlichen Arylliganden. Temperaturerhöhung führt zunächst zu einer Äquilibrierung der Signale von zwei Liganden ( $\Delta G_{\text{rot}}^{\ddagger} = 48.9 \text{ kJ/mol}$ ) entsprechend dem Einsetzen einer Rotation um die Phosphor-Stickstoff-Amin-Bindung (bzw. einer gekoppelten P–N-Rotation beider Iminophosphanfragmente). Die bei weiterer Temperaturerhöhung zu beobachtende Äquilibrierung der Signale aller drei Arylreste ( $\Delta G_{\text{uml}}^{\ddagger} = 52.1 \text{ kJ/mol}$ ) ist in Übereinstimmung mit einer sich anschließenden 1,3-sigmatropen Umlagerung des Iminophosphanfragments<sup>10</sup>. Durch eine 1,3-Verschiebung eines PN-Aryl-Fragmentes und anschließende Rotation um die neu geknüpfte PN-Einfachbindung durchläuft schließlich jeder Arylrest alle möglichen Positionen gemäß Schema 3.

Abb. 2. Strukturplot von (**4a**)

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [ $^{\circ}$ ]: P(1)–N(1) 152.7(5), P(2)–N(2) 152.9(4), P(1)–N(3) 171.0(4), P(2)–N(3) 171.6(4), N(1)–C(1) 142.8(6), N(2)–C(19) 144.0(6), N(3)–C(37) 152.4(7), P(1)–N(1)–C(1) 125.8(3), N(1)–P(1)–N(3) 106.0(2), P(2)–N(2)–C(19) 120.3(3), N(2)–P(2)–N(3) 109.4(2), P(1)–N(3)–P(2) 115.2(3), P(1)–N(3)–C(37) 114.4(3), P(2)–N(3)–C(37) 130.3(3). Die Atome P(1), P(2), N(1), N(3), C(1), C(19) und C(37) liegen in einer Ebene ( $\sigma = 4.6 \text{ pm}$ )

Der Umlagerungsmechanismus für **4c** wird gestützt durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **4a**. Das zentrale Molekülgerüst,  $(\text{CNP})_2\text{NC}$ , ist im Festkörper planar und besitzt die sterisch begünstigte „*exo-endo-S*“-Konformation, die im Gegensatz zur ebenfalls spannungsfreien „*exo-exo-W*-Form“ die 1,3-Verschiebung eines Iminophosphanfragments erlaubt [N(1)⋯P(2) 286 pm] (Abb. 2).

Die im Grundzustand des Moleküls mögliche Ausbildung eines 6-Elektronen-5-Zentren- $\pi$ -Bindungssystems führt erwartungsgemäß zu relativ langen PN-Amin-Abständen (171–172 pm) im Vergleich zu Amino(imino)phosphanen vom Allyl-Anion-Typ (163 bis 168 pm<sup>6,7</sup>). Damit verbunden ist eine Stärkung der PN-Imin-Bindungen (153 pm), wobei die Bindungswinkel an den Iminstickstoffatomen ( $120^{\circ}$ ,  $126^{\circ}$ ) allerdings keine signifikante Aufweitung erfahren.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. H. Förster, Bruker Physik, Karlsruhe, für die Messung der Festkörper-NMR-Spektren (**4a**, **c**).

## Experimenteller Teil

[(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)imino][2,4,6-triisopropylphenyl-amino]phosphan (**2b**): Eine Suspension von 9.2 mmol des lithiierten (2,4,6-Triisopropylphenyl)amins in 10 ml *n*-Hexan wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 3.0 g (9.2 mmol) **1** in 20 ml *n*-Hexan getropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wird das entstandene LiCl über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Filtrat eingengt. Hierbei kristallisiert **2b** als orangegelber Feststoff aus. Ausb. 2.85 g (61%), Schmp.  $95\text{--}97^{\circ}\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 231.8$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.2$  (d,  $J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$ , 12H, *o*-iPr), 1.4 (d,  $J_{\text{HH}} = 4.0 \text{ Hz}$ , 6H, *p*-iPr), 1.5 (s, 9H, *p*-tBu), 1.8 (s, 18H, *o*-tBu), 2.8 (sept., 1H, *p*-iPr), 3.5 (sept. 2H, *o*-iPr). – MS:  $m/z$  (%) = 508 [ $\text{M}^+$ ] (**44**), 451 [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ] (**29**), 290 [ $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NP}^+$ ] (100), 248 [ $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NP}^+$ ] (**73**) und weitere Bruchstücke.

$\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{P}$  (508.8) Ber. C 77.90 H 10.50 N 5.51  
Gef. C 77.65 H 10.63 N 5.21

**Darstellung von 4a–c**: Eine Lösung von 3.1 mmol des Amino(imino)phosphans **2a**<sup>6</sup>, **2b** bzw. **2c**<sup>7</sup> in 10 ml *n*-Pentan wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 2 ml *n*-BuLi (3.2 mmol, 1.6 N in *n*-Hexan) versetzt. Die vollständige Bildung des Li-Salzes wird durch die Aufnahme eines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums überprüft:  $\delta = 355.5$  (Ether/ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , **3a**), 343.2 (Ether/ $\text{C}_6\text{D}_6$ , **3b**), **3c**<sup>7</sup>. Anschließend werden 3.1 mmol der lithiierten Amino(imino)phosphane **3a–c**, in 10 ml *n*-Pentan suspendiert, bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 1.0 g **1** in 20 ml *n*-Pentan getropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. erhält man intensiv dunkelrote Lösungen. Man trennt das ausgefallene LiCl über eine Umkehrfritte ab und engt das Filtrat ein. Das Rohprodukt fällt bei  $-30^{\circ}\text{C}$  als Feststoff aus. **4a–c** können durch Umkristallisation aus Toluol bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gereinigt werden.

**4a**: Ausb. 1.39 g (69%), Schmp.  $135\text{--}140^{\circ}\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 272.6$ ; (Festkörper):  $\delta = 324.2/318.3$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.4$  (s, 18H, *p*-tBu), 1.6 (s, 36H, *o*-tBu), 1.7 (s, 9H, *N*-tBu), 7.6 (s, 2H, Aryl). – MS:  $m/z$  (%) = 651 [ $\text{M}^+$ ] (**9**), 538 [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$ ] (**77**), 391 [ $\text{M}^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NH}$ ] (**58**), 290 [ $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NP}^+$ ] (100) und weitere Bruchstücke.

$\text{C}_{40}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{P}_2$  (651.9) Ber. C 73.69 H 10.36 N 6.45  
Gef. C 73.42 H 10.41 N 6.27

**4b**: Ausb. 0.86 g (35%), Schmp.  $165\text{--}172^{\circ}\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR (Pentan/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 302.1$ ; (Pentan/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $-80^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 323.6/305.6$ . – MS:  $m/z$  (%) = 756 [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$ ] (**1**), 715 [ $\text{M}^+ - 2 \text{C}_3\text{H}_5$ ] (**1**), 596 [ $\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{21}$ ] (**1**), 508 [ $\text{M}^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NP}^+$ ] (**3**), 290

[C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NP<sup>+</sup>] (72), 248 [C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NP<sup>+</sup>] (43), 57 [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>] (100) und weitere Bruchstücke.

**4c:** Ausb. 1.70 g (66%), Schmp. 174–176 °C. — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 306.2; ([D<sub>8</sub>]Toluol; –80 °C); δ = 313.8/298.8; (Festkörper): δ = 288.5/274.8. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.4 (s, 27H, *p*-tBu), 1.7 (s, 54H, *o*-tBu), 7.7 (s, 6H, Aryl). — MS: *m/z* (%) = 839 [M<sup>+</sup>] (1), 596 [M<sup>+</sup> – C<sub>18</sub>H<sub>29</sub> + 2H] (1), 550 [M<sup>+</sup> – C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NP + H] (7), 290 [C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NP<sup>+</sup>] (100) und weitere Bruchstücke.

C<sub>54</sub>H<sub>87</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (840.3) Ber. C 77.19 H 10.44 N 5.00  
Gef. C 76.54 H 10.52 N 4.79

Tab. 1. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturparameter (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>). *U* ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*<sub>ij</sub>-Tensors [Lösungsmittel Toluol: C(1T), C(2T), C(3T), C(4T); Besetzungsfaktor (C(4T)) = 0.5]

	x	y	z	U(eq)
P(1)	5803(2)	-387(1)	3734(1)	65(1)
P(2)	6387(2)	-1649(1)	2150(1)	65(1)
N(1)	6404(4)	212(3)	3132(3)	44(2)
N(2)	6424(4)	-2662(3)	1771(2)	40(2)
N(3)	5739(4)	-1514(3)	3162(3)	49(2)
C(1)	6599(5)	1197(3)	3323(3)	39(2)
C(2)	7893(5)	1840(3)	3777(3)	43(2)
C(3)	7971(6)	2790(3)	4009(3)	44(2)
C(4)	6909(5)	3135(3)	3802(3)	41(2)
C(5)	5719(5)	2479(3)	3292(3)	45(2)
C(6)	5529(5)	1514(3)	3023(3)	45(2)
C(7)	9183(5)	1537(4)	4000(4)	55(3)
C(8)	10504(6)	2391(4)	4287(5)	92(4)
C(9)	9460(6)	854(4)	3167(4)	87(3)
C(10)	9022(8)	1120(5)	4787(5)	104(4)
C(11)	7110(6)	4202(3)	4098(3)	49(2)
C(12)	7401(8)	4585(4)	5119(4)	88(3)
C(13)	5827(7)	4445(4)	3806(5)	95(4)
C(14)	8297(8)	4688(4)	3664(5)	100(4)
C(15)	4189(6)	863(4)	2398(4)	68(3)
C(16)	3210(7)	287(5)	2901(6)	142(6)
C(17)	3338(7)	1423(4)	2061(5)	110(4)
C(18)	4492(8)	195(5)	1572(5)	140(5)
C(19)	6972(5)	-2949(3)	938(3)	34(2)
C(20)	8361(5)	-2972(3)	985(3)	36(2)
C(21)	8878(5)	-3221(3)	153(3)	44(2)
C(22)	8122(5)	-3444(3)	-678(3)	41(2)
C(23)	6751(5)	-3454(3)	-686(3)	41(2)
C(24)	6114(5)	-3234(3)	95(3)	37(2)
C(25)	9317(5)	-2785(4)	1868(3)	52(3)
C(26)	8641(7)	-3490(4)	2365(4)	85(4)
C(27)	10732(7)	-2923(5)	1695(4)	101(4)
C(28)	9622(7)	-1774(4)	2509(4)	81(3)
C(29)	8754(6)	-3708(4)	-1550(3)	52(3)
C(30)	9989(10)	-2950(6)	-1581(5)	177(6)
C(31)	7797(9)	-3895(8)	-2379(4)	175(7)
C(32)	9184(11)	-4574(6)	-1606(6)	172(7)
C(33)	4546(5)	-3365(4)	-30(3)	50(2)
C(34)	4194(7)	-2441(5)	232(5)	106(4)
C(35)	3889(6)	-3861(6)	-1013(4)	112(4)
C(36)	3822(6)	-3989(5)	509(4)	91(4)
C(37)	5199(6)	-2228(3)	3666(3)	49(2)
C(38)	4333(9)	-3148(5)	3024(5)	141(5)
C(39)	4355(10)	-1902(5)	4370(5)	169(6)
C(40)	6415(9)	-2375(7)	4114(6)	159(7)
C(1T)	375(14)	9276(6)	100(8)	151(7)
C(2T)	-802(14)	9429(7)	465(7)	190(9)
C(3T)	-1269(11)	10167(8)	357(6)	179(8)
C(4T)	-2569(18)	10329(19)	746(16)	295(25)

Strukturbestimmung von **4a**<sup>11,12</sup>: Ein roter Kristall, gewonnen aus Toluol, wurde auf einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 0.71069 Å)

vermessen (ω-Scans). Von 5837 symmetricunabhängigen Reflexen wurden 3599 Reflexe mit |*F*| > 4σ(*F*) zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung verwendet. Die Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome mit einem „Riding“-Modell verfeinert. Das mitkristallisierte Lösungsmittel Toluol ist fehlgeordnet (Besetzungsfaktor 0.5). Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem SHELXTL-Programm-System<sup>12</sup> durchgeführt.

Kristallgröße 0.2 × 0.3 × 0.5 mm; triklin; Raumgruppe *P*1̄ (Nr. 2); Summenformel C<sub>40</sub>H<sub>67</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub> · 1/2 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>; Molekülmasse 689.0; *a* = 10.117(4), *b* = 15.479(5), *c* = 15.514(6) Å, α = 105.83(3)°, β = 93.04(3)°, γ = 105.60(3)°; *V* = 2.230 nm<sup>3</sup>; *Z* = 2; μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 0.12 mm<sup>-1</sup>; ρ<sub>ber.</sub> = 1.04 g cm<sup>-3</sup>; 2θ<sub>max.</sub> = 45°; 442 verfeinerte Parameter; Restelektronendichte 0.54 e/Å<sup>3</sup>; *R* = 0.078; *R*<sub>w</sub> = 0.077 (*w*<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>(*F*) + 0.0005 *F*<sup>2</sup>). Der Kristall wurde nur bis 2θ = 45° vermessen, da die Streukraft des Kristalls im Bereich oberhalb 2θ = 45° so gering war, daß kaum noch „beobachtbare“ Reflexe vorhanden waren. Eine Senkung der σ-Schwelle von 4σ(*F*) auf 3σ(*F*) bringt nur 316 zusätzliche beobachtete Reflexe und erhöht das Daten/Parameter-Verhältnis nur unwesentlich von 8.3 auf 9.0. Die hohen *U*-Werte der CMe<sub>3</sub>-Gruppen deuten auf den Übergang zu einer dynamischen Fehlordnung hin, wie sie häufig bei peripheren Gruppen auftreten. Eine statistische Fehlordnung liegt nicht vor.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 117688-09-2 / **2a**: 125454-44-6 / **2b**: 125454-45-7 / **2c**: 125454-46-8 / **3a**: 125454-47-9 / **3b**: 125454-48-0 / **3c**: 125454-49-1 / **4a**: 125454-50-4 / **4a** · 1/2 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>: 125454-53-7 / **4b**: 125454-51-5 / **4c**: 125474-99-9 / LiNHC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>IPr<sub>3</sub>: 125454-52-6

<sup>1</sup> H. von Pechmann, L. Frobenius, *Chem. Ber.* **27** (1894) 898.

<sup>2</sup> Phillips Petroleum Co. (J. E. Wicklatz, Inv.), US Pat. 2520497, 2564632 (1947), [*Chem. Abstr.* **45**, 2978e, 10656b (1951)].

<sup>3</sup> V. Chmatal, M. Remes, V. Zverina, M. Matrká, J. Kroupa, O. Gorgon, Inv., Czech. Pat. 169, 589 (Cl. G03C5/18), 15. Juni 1977, Appl. 74/7, 427, 31. Oktober 1974; 4pp [*Chem. Abstr.* **88** (1978) P 113351a].

<sup>4</sup> S. Goldschmidt, H.-L. Krauß, *Liebigs Ann. Chem.* **595** (1955) 193. Bei der von Goldschmidt beschriebenen Verbindung kann es sich nicht um ein Iminophosphan handeln, da er sie als farblos, reaktionsträge und stabil gegen H<sub>2</sub>O beschreibt.

<sup>5</sup> E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1715.

<sup>6</sup> E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, noch unveröffentlicht.

<sup>7</sup> P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. B. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1633; P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, H. D. Williams, *ibid.* **1986**, 1634.

<sup>8</sup> Die zu **4a**–**c** analoge Oxa-Verbindung (RN=P)<sub>2</sub>O wird durch Umsetzung von **1** mit H<sub>2</sub>O/Et<sub>3</sub>N erhalten; MS: *m/z* (%) = 596 [M<sup>+</sup>] (14), 290 [C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NP<sup>+</sup>] (100) und weitere Bruchstücke; <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 134.

<sup>9</sup> V. D. Romanenko, A. V. Ruban, L. N. Markovski, *Zh. Obshch. Khim.* **57** (1987) 1433.

<sup>10</sup> Eine 1,3-Verschiebung eines PN-Aryl-Fragmentes ist bekannt. E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1713.

<sup>11</sup> Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514-Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54299, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>12</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXTL, An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Univ. Göttingen 1978; G. M. Sheldrick, *SHELXTL User Manual*, Nicolet XRD Corp., Fremont/California 1981.