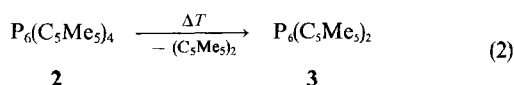




wasserstoffen, THF und heißem *n*-Hexan und ist unter Inertgas bei 0°C ohne merkbare Zersetzung haltbar. Gegenüber Luft ist **2** nur mäßig empfindlich, es färbt sich bei Lichteinfall allerdings allmählich orange-bräunlich. Das Massenspektrum von **2** zeigt bei Anwendung der Elektronenstoß-Ionisationsmethode (EI) wie auch bei chemischer Ionisation (CI) keinen Peak für das Molekül-Ion. Es wird offenbar sehr leicht ein C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Fragment unter Bildung des P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ions (*m/z* = 591) abgespalten. Danach tritt weitere Fragmentierung unter C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub><sup>-</sup>- und P<sub>3</sub>-Abspaltung ein. Den Basispeak bildet das C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub><sup>+</sup>-Fragment.

Erwärmt man das bicyclische Polyphosphan **2** in siedendem Xylo, so wird es innerhalb von 45 Minuten in das Polyphosphan P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**3**) übergeführt<sup>12)</sup> [Gl. (2)]. Die Verbindung kann nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Hochvakuum durch Kristallisation aus *n*-Hexan rein gewonnen werden. Auch bei dieser Reaktion läßt sich die Bildung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen.



Das hellgelbe **3** ist sehr gut löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und THF, weniger gut dagegen in Hexan oder Diethylether. Thermisch ist **3** außerordentlich stabil: erst bei Temperaturen über 180°C tritt Zersetzung ein. Gegen Luft ist **3** nur wenig empfindlich; bei 0°C kann man die Substanz unter Schutzgas ohne Zersetzung lagern. Im Massenspektrum (EI) von **3** findet man neben dem Molekülpeak (*m/z* = 456) das Fragment P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sup>+</sup>. Auch hier bildet wie bei **1** das C<sub>5</sub>Me<sup>+</sup>-Ion den Basispeak.

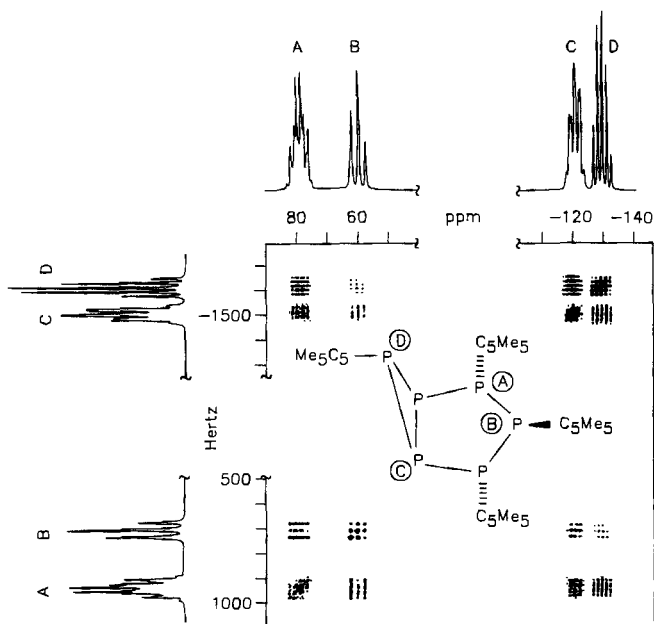


Abb. 1. 2D-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (COSY 45) von P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>4</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 25°C (Multiplikation des FID mit Sinus-Funktion in beiden Dimensionen. Matrix-Größe 512 × 2048, Transformation 1024 × 2048, Meßfrequenz 121 MHz, Meßzeit 5 h; oben und links: 1D-Spektrum)

Untersuchungen von Baudler<sup>10c)</sup> haben gezeigt, daß der mit **2** vergleichbare *tert*-Butyl-substituierte Bicyclus P<sub>6</sub>(*t*Bu)<sub>4</sub><sup>13)</sup> (**4**) bei Thermolyse unter formaler Dimerisierung reagiert. Es entstehen zwei Isomere des Dodecaphosphans P<sub>12</sub>(*t*Bu)<sub>8</sub>.

#### <sup>31</sup>P-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2** und **3**

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (121 MHz) von **2** (siehe Abb. 1) zeigt vier Signalgruppen bei δ = 78 (2P), 60 (1P), -121 (2P) und -129 (1P). Jeweils drei Phosphor-Atome geben Signale im typischen Verschiebungsbereich für Phosphor-Fünfring-Verbindungen (Tiefeld) und Phosphor-Dreiring-Verbindungen (Hochfeld). Die Signalgruppe bei δ = 78 erscheint als komplexes Multiplett, während die Signale der anderen Gruppen eine Triplett- (δ = 60) bzw. Quintett-ähnliche Form (δ = -121 und -129) besitzen.

Zur weiteren Strukturanalyse des Phosphor-Gerüsts von **2** wurden 2D-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren vom COSY-Typ herangezogen. Im COSY-90 findet man für alle denkbaren Kopplungen meist sehr intensive Cross-Peaks. Um eine Unterscheidung der Kopplungen zu ermöglichen, wurde ein COSY-45-NMR-Spektrum aufgenommen (siehe Abb. 1).

Bei Anwendung dieser Pulsfolge zeigen die Cross-Peaks eine bestimmte Vorzugsrichtung, die abhängig ist vom Vorzeichen der Kopplungskonstanten. Es hat sich gezeigt, daß in 2D-<sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (COSY 45) die Cross-Peaks für <sup>1</sup>J-Kopplungen Vorzugsrichtungen aufweisen, die mit der Diagonalen des Spektrums einen Winkel >45° ergeben (negative Vorzugsrichtung)<sup>14)</sup>. Demgegenüber erscheinen die Cross-Peaks für große skalare Fernkopplungen relativ zur Diagonalen mit einer Vorzugsrichtung, die <45° ist (positive Vorzugsrichtung).

Im COSY-45-NMR-Spektrum von **2** treten die Cross-Peaks für die Kopplungen B,C und B,D nur noch schwach bzw. sehr schwach hervor. Eine jeweils gleiche Vorzugsrichtung besitzen die Cross-Peaks der Kopplungen A,C und C,D (negativ) bzw. A,D und B,C (positiv). Für die Kopplung AB kann die Vorzugsrichtung nicht genau festgelegt werden. Aus der Analyse dieser Befunde ergibt sich für **2** die Struktur eines Bicyclo[3.1.0]hexaphosphans, das aus einem Phosphor-Fünfring mit einem daran annellierten Phosphor-Dreiring besteht. Die Stellung der C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden am Phosphor-Fünfring muß *all-trans* sein, da für die <sup>2</sup>J-Kopplung AD ein sehr intensiver Cross-Peak im COSY-45-NMR-Spektrum gefunden wird (<sup>2</sup>J<sub>P(A),P(D)}</sub> = 182 Hz), während der Cross-Peak für die <sup>2</sup>J-Kopplung BC nur schwach ausgebildet ist (<sup>2</sup>J<sub>P(B),P(C)}</sub> = 6 Hz). Dieser Befund kann nur erklärt werden, wenn man in Analogie zu Interpretationen von Baudler<sup>13a)</sup> annimmt, daß die freien Elektronenpaare der Atome A und D zueinander hin und die der Atome B und C voneinander weg gerichtet sind.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **2** findet man für die vinylicen Kohlenstoff-Atome der vier C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Ringe acht Signale. Aufgrund der Chiralität der beiden Phosphor-Atome A sind die vinylicen Kohlenstoff-Atome der daran gebundenen chemisch äquivalenten C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Reste diastereotop und zeigen vier Resonanzen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Die beiden anderen Organo-substituierten Phosphor-Atome B und D sind dagegen prochiral und haben keinen Einfluß auf die Multiplizität der Signale der vinylicen Kohlenstoff-

Atome. Man findet daher für die vinyllischen Kohlenstoff-Atome der betreffenden  $C_5Me_5$ -Ringe jeweils zwei Signale im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum. Die Signale der allyllischen Kohlenstoff-Atome der Cyclopentadienyl-Ringe erscheinen im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum nur mit sehr geringer Intensität. Für die Methyl-Gruppen von **2** erwartet man insgesamt elf Signale, die im Spektrum auch alle zu erkennen sind. Zusätzlich findet man im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **2** die bekannten Signale von *n*-Hexan.

Wegen der beschriebenen Stereochemie ist das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **2** sehr komplex und daher nicht näher analysiert worden. Es treten jedoch keine Signale außerhalb des zu erwartenden Verschiebungsbereiches auf.

Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (121 MHz) von **3** (siehe Abb. 2) zeigt drei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 1:1:1 bei  $\delta = +105$ ,  $+70$  und  $-237$ . Das Signal der Hochfeldgruppe C erscheint als Triplet, während das der Gruppe B ein Teilspektrum eines AA'BB'-Spektrentyps darstellt. Das Signal der Gruppe A ist komplexer; es besteht aus dem anderen AA'BB'-Teilspektrum mit einer zusätzlichen Kopplung zum Signal der Hochfeldgruppe. Die Struktur von **3** ergibt sich bereits aus der Analyse des eindimensionalen  $^{31}P$ -NMR-Spektrums. Das Triplet bei hohem Feld ist typisch für Brückenkopf-Atome in Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Strukturelementen. Die hohe Symmetrie des Spektrums und der AA'BB'-Signaltyp der Gruppe B lassen nur die Strukturform eines Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexaphosphans für **3** zu. Gestützt wird diese Aussage durch eine Analyse des 2D- $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrums (COSY 90; siehe Abb. 2). Hier treten deutliche Cross-Peaks für die Kopplungen AB und AC auf, während der Cross-Peak für die  $^2J$ -Kopplung BC nur sehr schwach erscheint. Dem eindimensionalen  $^{31}P$ -NMR-Spektrum lassen sich bei Anwendung der Regeln für

Spektren erster Ordnung alle Kopplungen bis auf eine direkt entnehmen. Lediglich die Kopplung zwischen den Organo-substituierten und den Brückenkopf-Phosphor-Atomen muß durch Berechnung mit einem Computerprogramm<sup>15)</sup> bestimmt werden.

Bisher konnten bei Polyphosphanen mit Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur nur *exo/exo*- und *exo/endo*-ständige Liganden beobachtet werden<sup>16)</sup>. Durch die bei **3** vorliegende *endo/endo*-Stellung erfahren die peripheren Phosphor-Atome dieses Strukturelementes eine beträchtliche Tieffeld-Verschiebung im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum. Die Brückenkopf-Phosphor-Atome bleiben von den *endo/endo*-Substituenten relativ unbeeinflusst; ihre  $\delta$ -Werte liegen im Erwartungsbereich. Zum Vergleich zeigt Tab. 1 die  $^{31}P$ -NMR-Daten der bisher bekannten Polyphosphane mit Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur.

Tab. 1.  $^{31}P$ -NMR-Daten von Phosphor-Verbindungen mit Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur,  $P_4L_2$

L	$\delta$ (Brücken- kopf)	$\delta$ (Peripher)	$J_{P,P}$ [Hz]
$N(SiMe_3)_2$ <sup>16a)</sup> ( <i>exo/exo</i> )	-287.3	-79.1	225
$N(SiMe_3)_2$ <sup>16a)</sup> ( <i>exo/endo</i> )	-222.5	-19.7, -43.4	$^1J$ : 242, 255 $^2J$ : 31.5
$C_6H_2(tBu)_3$ <sup>16b,c,e)</sup> ( <i>exo/exo</i> )	-274.8	-132.3	175
$C_6H_2(tBu)_3$ <sup>16e)</sup> ( <i>exo/endo</i> )	-221.3	-98.8, -57.0	$^1J$ : 229, 209 $^2J$ : 29.0
$C_5Me_5$ <sup>16d)</sup> ( <i>exo/exo</i> )	-369.8	-147.5	192
$(C_5Me_5)P(3)$ ( <i>endo/endo</i> )	-237	105	217

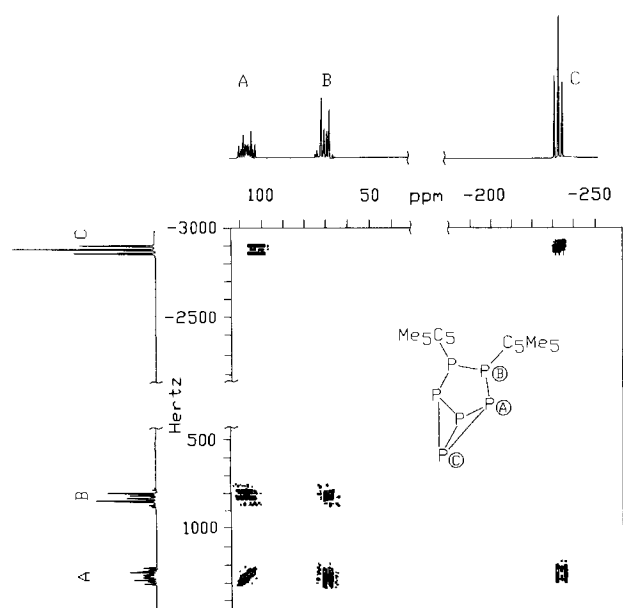


Abb. 2. 2D- $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (COSY 90) von  $P_6(C_5Me_5)_2$  in  $C_6D_6$  bei  $25^\circ C$  (Multiplikation des FID mit Sinus-Funktion in beiden Dimensionen. Matrizen-Größe  $512 \times 2048$ , Transformation  $1024 \times 2048$ , Meßfrequenz 121 MHz, Meßzeit 5 h; oben und links: 1D-Spektrum)

Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von **3** weist aufgrund der Chiralität der Organo-substituierten Phosphor-Atome vier Signale für die vinyllischen Kohlenstoff-Atome und fünf Signale für die Methyl-Gruppen der  $C_5Me_5$ -Ringe auf; die Resonanz für das allyllische Kohlenstoff-Atom ist sehr intensitätsschwach. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **3** ist wie dasjenige von **2** sehr komplex; es zeigt keine Signale außerhalb des Erwartungsbereiches.

### Kristallstrukturen von **2** und **3**

Eine Röntgenstrukturanalyse beweist für **2** die bicyclische Struktur mit *all-trans*-Anordnung der Liganden (siehe Abb. 3). Das Phosphor-Gerüst besteht aus einem in Briefumschlag-Form vorliegenden Phosphor-Fünfring mit einem daran nahezu senkrecht ( $99.2^\circ$ ) angefügten Phosphor-Dreiring. Gegenüber dem bereits bekannten Polyphosphan  $P_6(tBu)_4$ <sup>13)</sup> (**4**) zeigt der Fünfring in **1** eine stärkere Verdrillung<sup>17)</sup>, was auf den größeren Raumbedarf des Pentamethylcyclopentadienyl- im Vergleich zum *tert*-Butyl-Liganden zurückzuführen ist. Die Phosphor-Phosphor-Bindungslängen sind in **2** mit durchschnittlich 222.1 pm deutlich größer als in **4** (219.9 pm). Verbindung **2** verfügt ferner über sehr lange Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen, wobei diese Werte stark von der jeweiligen Position abhän-

gen. So ist die Bindung zu dem am Phosphor-Dreiring gebundenen Liganden um etwa 3 pm kürzer als diejenige zu den Liganden am Phosphor-Fünfring. Von letzteren haben die beiden zueinander *cis*-ständigen Liganden (P2–C11: 195.7 und P4–C31: 194.7 pm) längere P–C-Abstände als der *trans*-ständige (P3–C21: 193.0 pm). Der sehr lange Phosphor–Kohlenstoff(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)-Abstand im Phosphaalken (C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>18)</sup> (P–C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub> = 193.1 pm) wird damit erheblich übertroffen [vgl. dazu (C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)P=P(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: P–C = 188.8 pm]. Die wichtigsten Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2** sind in Tab. 2, 4 und 5 zusammengefaßt.

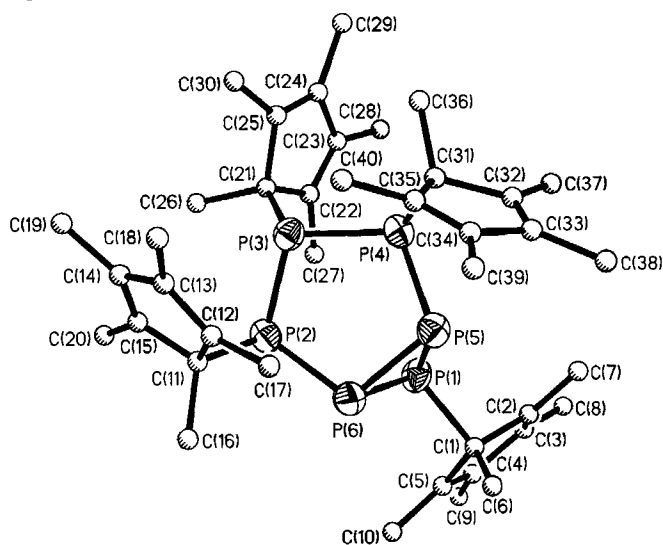


Abb. 3. Kristallstruktur von **2** · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **2** · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

P(2)–P(3)	222.7 (4)	P(3)–P(4)	224.0 (4)
P(1)–P(5)	222.8 (4)	P(4)–P(5)	223.0 (5)
P(1)–P(6)	219.8 (5)	P(2)–P(6)	222.5 (5)
P(5)–P(6)	220.1 (5)	P(1)–C(1)	191.6 (12)
P(2)–C(11)	195.7 (11)	P(3)–C(21)	193.0 (11)
P(4)–C(31)	194.7 (11)		
P(5)–P(1)–P(6)	59.6(1)	P(5)–P(1)–C(1)	103.9(4)
P(6)–P(1)–C(1)	104.4(4)	P(3)–P(2)–P(6)	105.2(2)
P(3)–P(2)–C(11)	100.8(3)	P(6)–P(2)–C(11)	99.3(4)
P(2)–P(3)–P(4)	102.7(2)	P(2)–P(3)–C(21)	103.1(4)
P(4)–P(3)–C(21)	99.4(4)	P(3)–P(4)–P(5)	103.7(2)
P(3)–P(4)–C(31)	105.5(3)	P(5)–P(4)–C(31)	96.9(4)
P(1)–P(5)–P(4)	94.8(2)	P(1)–P(5)–P(6)	59.5(1)
P(4)–P(5)–P(6)	106.4(2)	P(1)–P(6)–P(2)	99.7(2)
P(1)–P(6)–P(5)	60.9(1)	P(2)–P(6)–P(5)	107.0(2)
P(1)–C(1)–C(2)	99.7(7)	P(1)–C(1)–C(5)	100.5(7)
P(1)–C(1)–C(6)	117.9(7)	P(2)–C(11)–C(12)	113.0(7)
P(2)–C(11)–C(15)	104.1(7)	P(2)–C(11)–C(16)	107.2(7)
P(3)–C(21)–C(22)	116.9(8)	P(3)–C(21)–C(25)	103.9(7)
P(3)–C(21)–C(26)	108.7(8)	P(4)–C(31)–C(32)	101.3(7)
P(4)–C(31)–C(35)	114.9(7)	P(4)–C(31)–C(36)	108.6(8)

Die Röntgenstrukturanalyse von **3** (siehe Abb. 4) bestätigt die anhand der spektroskopischen Daten getroffene Aussage, daß die Verbindung eine bisher unbekannte Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexaphosphan-Struktur besitzt. Das Phosphorgerüst besteht aus einem P<sub>4</sub>-Tetraeder, dessen eine Kante

durch eine [P(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Einheit überbrückt ist. Dadurch wird am Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst eine bei dieser Verbindungsklasse bisher nicht beobachtete *endo/endo*-Substitution erzwungen.

Zu Vergleichszwecken werden Polyphosphane mit Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur herangezogen, die röntgenographisch untersucht worden sind, das Bis[bis(trimethylsilylamino)]bicyclo[1.1.0]tetraphosphan P<sub>4</sub>[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>18a)</sup> (**5**) und das Bis(2,4,6-tris-*tert*-butylphenyl)bicyclo[1.1.0]tetraphosphan P<sub>4</sub>Me<sub>2</sub><sup>\*18b,c)</sup> (**6**). Es fällt besonders auf, daß der Abstand zwischen den Brückenkopf-Phosphor-Atomen in **3** (219.6 pm) deutlich länger ist als derjenige in **5** (212.9 pm) und **6** (216.6 pm); Für die relativ kurze P–P-Bindung in **5** ist ein deutlicher Doppelbindungsanteil diskutiert worden<sup>19)</sup>. Im Cyclopolyphosphan **3** unterscheiden sich alle P–P-Bindungen innerhalb des Bicyclobutan-Gerüsts nur geringfügig. Wesentlich kürzer ist allerdings die P–P-Bindung in der P<sub>2</sub>-Brücke (216.4 pm). Die Verbrückung erzwingt einen Faltungswinkel der Phosphor-Dreiecksflächen in der Bicyclobutan-Einheit, der um etwa 20° größer ist als derjenige in **5** oder **6** (**3**: 115.5°; **5**: 95.2°; **6**: 95.5°). Zwangsläufig verlängert sich damit auch der transannulare P(2)–P(2a)-Abstand in **3** im Vergleich zu **5** und **6** (**3**: 321.8 pm; **5**: 281 pm; **6**: 289 pm). Wie im Cyclopolyphosphan **2** treten auch in **3** relativ lange Phosphor–Kohlenstoff(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)-Bindungen auf (P–C = 191.7 pm).

Der Tricyclus **3** stellt einen in der Polyphosphan-Chemie bisher unbekannten Strukturtyp dar. Man kann die Struktur des Phosphor-Gerüsts einerseits als das Phosphor-Analogon des 3,4-Dihydrobenzvalens, andererseits als eine durch eine P<sub>2</sub>-Einheit überbrückte Phosphor-Verbindung mit Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur und erzwungener *endo/endo*-Substitution beschreiben. Die wichtigsten Daten zur Kristallstruktur von **3** sind in den Tabellen 3, 4 und 6 zusammengefaßt.

#### Zur Ursache der Thermolabilität von **1** und **2**

Die Bildung des Bicyclohexaphosphans **2** aus dem Cyclotriphosphan **1** kann man sich formal so vorstellen, daß nach homolytischer Spaltung von zwei der drei Phos-

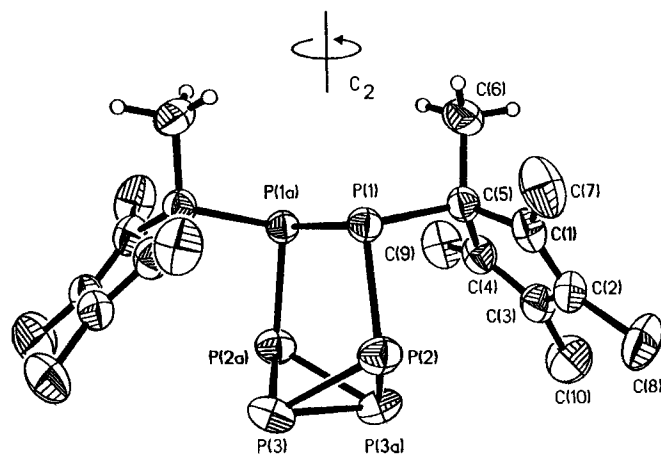
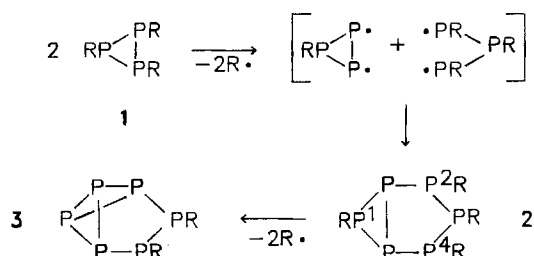


Abb. 4. Kristallstruktur von **3** (Symmetrieoperation:  $x, y, 1/2 - z$ )

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von 3

P(1)–P(2)	218.9(1)	P(2)–P(1)–P(1a)	103.6(1)
P(1)–C(5)	191.7(4)	C(5)–P(1)–P(1a)	104.4(1)
P(1)–P(1a)	216.4(2)	P(1)–P(2)–P(3)	107.3(1)
P(2)–P(3)	220.0(1)	P(1)–P(2)–P(3a)	103.8(1)
P(2)–P(3a)	219.5(1)	P(3)–P(2)–P(3a)	60.0(1)
P(3)–P(3a)	219.6(2)	P(2)–P(3)–P(2a)	94.2(1)
		P(2)–P(3)–P(3a)	59.9(1)
		P(2a)–P(3)–P(3a)	60.1(1)

phor–Kohlenstoff-Bindungen in **1** das verbleibende  $RP_3$ -Fragment sich mit einem durch P–P-Spaltung entstehenden  $RP-PR-PR$ -Fragment unter P–P-Verknüpfung verbindet [Gl. (3)]. Zur Bildung des Tricyclohexaphosphans **3** aus **2** ist notwendig, daß zwei Phosphor–Kohlenstoff-Bindungen [in Gl. (3) an  $P^1$  und  $P^{2/4}$ ] gespalten werden und die entstehenden Fragmente sich intramolekular durch P–P-Verknüpfung stabilisieren.



Voraussetzung für das Reaktionsverhalten von **1** und **2** sind vergleichsweise schwache Phosphor–Kohlenstoff-Bindungen in diesen Systemen. Für **2** werden diese durch die röntgenstrukturanalytisch nachgewiesenen langen P–C-Abstände zweifelsfrei belegt. Von **1** liegt bisher keine Röntgenstrukturanalyse vor. Rückschlüsse auf Struktur und Bindungsstärken können jedoch indirekt aus den  $^{31}P$ -NMR-Daten gezogen werden.

Untersuchungen von Hahn und Baudler<sup>20,21)</sup> haben gezeigt, daß bei Cyclotriphosphanen ein direkter Zusammenhang zwischen geometrischen Parametern und  $^{31}P$ -NMR-Daten besteht. Spin-Systeme vom  $A_2B$ - bis  $A_2X$ -Typ sprechen für eine *cis/cis/trans*-Anordnung der Liganden. Bei Cyclotriphosphanen<sup>21)</sup> mit kleinen Liganden (Methyl, Ethyl, Cyclohexyl, Isopropyl) wie auch bei Cyclomonocarbaphosphanen beobachtet man für die P-Atome mit *cis*-ständigen Liganden eine Hochfeldverschiebung, bei Anwesenheit sperriger Liganden (Phenyl, *tert*-Butyl) dagegen eine Tieffeld-Verschiebung im Vergleich zur Verschiebung der P-Atome mit *trans*-ständigen Liganden<sup>20)</sup>. Die Tieffeld-Verschiebung ist die Folge einer Umhybridisierung am Phosphor-Atom, die durch eine Aufweitung der exocyclischen P–P–C-Winkel verursacht wird. Im Cyclotriphosphan  $[P(tBu)_3]_3$  konnte eine Winkelaufweitung röntgenographisch belegt werden. Die geometrischen Verhältnisse in Cyclotriphosphanen wirken sich auch auf die  $^1J_{P(cis),P(trans)}$ -Kopplungskonstanten aus. Sterisch anspruchsvolle Liganden bewirken stärker negative  $^1J$ -Werte.

Verbindung **1** besitzt ähnliche  $^{31}P$ -NMR-Daten wie die von Baudler untersuchte *tert*-Butyl-substituierte Spezies<sup>22)</sup>. Die geometrischen Gegebenheiten sollten demnach vergleichbar sein. So ist anzunehmen, daß die Pentamethylcy-

cloptadienyl-Liganden an den Phosphor-Atomen mit *cis*-ständigen Liganden zu einer Vergrößerung der exocyclischen P–P–C-Bindungswinkel führen. Der damit einhergehende zunehmende s-Anteil in den Bindungsoberflächen der Phosphor-Atome erklärt zusammen mit einem intrinsischen „Pentamethylcyclopentadienyl-Effekt“<sup>23)</sup> die Schwächung der P–C-Bindungen. Darüberhinaus ist anzunehmen, daß auch die P–P-Bindung zwischen den Phosphor-Atomen mit *cis*-ständigen Liganden entsprechend geschwächt wird. Die beobachtete Thermolabilität von **1** wird somit verständlich.

### Fazit

Unsere Untersuchungen zeigen, daß Phosphor–Kohlenstoff-Bindungen in Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Polyphosphanen thermisch leicht gespalten werden können. Durch Thermolyse des Cyclotriphosphans **1** wird die Synthese von zwei neuen  $C_5Me_5$ -substituierten Polyphosphanen **2** und **3** ermöglicht, die in guten Ausbeuten und ohne Anwendung von aufwendigen Trennmethode isolierbar sind. Mit dem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden besitzen die neuen Polyphosphane eine Funktionalität, die eine vielseitige präparative Anwendung verspricht<sup>8)</sup>.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Argon ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren für die Arbeit mit metallorganischen Reagenzien entsprechend vorbereitet. – NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur in  $C_6D_6$  als Lösungsmittel aufgenommen (Heterokern-Spektren Protonen-breitbandentkoppelt); chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungen in Hz. Geräte:  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR: Bruker AM 300,  $^1H$ -NMR: 300 MHz,  $^{13}C$ -NMR: 75 MHz,  $^{31}P$ -NMR: 121 MHz. – MS: Finnigan MAT 311A (70 eV, 300  $\mu A$  Emission). CI-MS: Finnigan GC-MS 1020 B (Direkteinlaß, CI-Quelle: Isobutan). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Universität Bielefeld. – Röntgenstrukturanalyse: Syntex –  $P_2$ -Vierkreisdiffraktometer. Kristalldaten und Einzelheiten der Intensitätsmessung sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Die Elementarzellen-Dimensionen wurden bei 21 °C aus der Verfeinerung der Winkelpositionen von 15 Reflexen ( $15^\circ < 2\theta < 25^\circ$ ) ermittelt. Lorentz- und Polarisationskorrekturen sind angewendet worden. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit Hilfe von Direkten Methoden (SHELXTL-Programmpaket<sup>24)</sup>). Nach der Ermittlung der Positionen der schweren Atome wurden die Positionen der restlichen Nichtwasserstoff-Atome durch aufeinanderfolgende Differenz-Fourier-Synthesen und „Kleinste-Quadrat-Verfeinerungen“ bestimmt. Die abschließenden Verfeinerungen konvergieren zu den in Tab. 4 angegebenen Werten. Während der letzten Verfeinerungszyklen variierte kein Parameter um mehr als 0.1  $\sigma$  ( $\sigma$  = Standardabweichung des Parameters). Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine signifikanten Maxima. Die Atomstreuformfaktoren wurden Standardquellen<sup>25)</sup> entnommen. Anomale Dispersionskorrekturen wurden für alle Atome vorgenommen. Atomkoordinaten und Temperaturparameter finden sich in Tab. 5 und 6.

2,3,4,6-Tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)bicyclo[3.1.0]hexaphosphan (**2**): Eine Lösung von 3.40 g (6.82 mmol) **1** in 35 ml Benzol wird 20 h unter Rückfluß erwärmt. Man kondensiert von

Tab. 4. Daten zu den Kristallstrukturen von **2** und **3**<sup>26,27)</sup>

	2 · C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	3
Summenformel	P <sub>6</sub> C <sub>46</sub> H <sub>74</sub>	P <sub>6</sub> C <sub>20</sub> H <sub>30</sub>
Molmasse	812.94	456.30
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.35 × 0.35	0.75 × 0.45 × 0.4
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	C2/c
a [pm]	1548.4(4)	1106.6(5)
b [pm]	1847.5(4)	1310.9(5)
c [pm]	1717.7(3)	1687.6(8)
β [°]	95.08(2)	106.41(3)
V [pm <sup>3</sup> ]	4894.3	2348.5
Z	4	4
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.10	1.30
μ (Mo-K <sub>α</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]	2.42	4.53
F(000) [Elektronen]	1760	960
Strahlung (λ = 71.069 pm, Graphit-Monochromator)		Mo-K <sub>α</sub>
Art der Messung		ω-Scan
Meßbereich (2θ) [°]	4–48	4–56
Reflexmessung		1° in ω symmetrisch um K <sub>α1,2</sub> -Maximum
Meßgeschwindigkeit [° min <sup>-1</sup> ]	3.5–29.3	2.9–29.3
Meßzeitverhältnis		
Untergrund/Reflexe	0.6	0.6
Referenzreflexe		3 Reflexe alle 100 Reflexe
Zahl der gemessenen Reflexe	7633	2907
Zahl der unabhängigen beobachteten Reflexe		
[F <sub>o</sub> > 3.92 · σ(F <sub>o</sub> )]	3218	1943
Zahl der Variablen	439	121
R/R <sub>w</sub> <sup>a)</sup>	0.109/0.094	0.052/0.059
g <sup>b)</sup>	0.0002	0.0002

<sup>a)</sup>  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$ . – <sup>b)</sup>  $1/w = \sigma(F) + gF^2$ .

der Reaktionslösung das Lösungsmittel im Vakuum ab und versetzt das verbleibende orangefarbene Öl (3.50 g) mit der doppelten Menge *n*-Hexan. Sofort oder nach kurzer Zeit erstarrt das Öl zu einem gelben Kristallbrei. Überschüssige Flüssigkeit wird mit einer Spritze entfernt [in der überstehenden Flüssigkeit läßt sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nachweisen]. Man kristallisiert aus 15 ml heißem *n*-Hexan um; dabei wird in der Wärme von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Bei –20°C scheidet sich das Hexan-Addukt von **2** ab; Ausb. 2.05 g (66%) gelbe Nadeln, Schmp. 99°C (Zers., unkor.). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.9–2.2 (komplexe Multipletts, C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub> und *n*-Hexan). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 14.3, 23.0 und 31.9 (jeweils s, *n*-Hexan), 11.0, 11.1, 11.2, 11.4, 11.6, 12.3, 12.9, 13.1, 19.8, 20.0, 22.5 (CH<sub>3</sub>), 57–60 (Allyl-C), 134.8, 135.5, 136.0, 136.4, 139.7, 141.0, 141.6, 141.7 (Vinyl-C). – <sup>31</sup>P-NMR (zur Numerierung der Phosphor-Atome siehe Abb. 3): δ = 78 (P<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>), 60 (P<sub>3</sub>), –121 (P<sub>5</sub>, P<sub>6</sub>) und –129 (P<sub>1</sub>). Beträge der Kopplungen nach Berechnung mit einem Computerprogramm<sup>15)</sup> (AA'XX'QM-Spinsystem):  $J_{P_5, P_6} = 205$  Hz,  $J_{P_2, P_6} = J_{P_4, P_5} = 267$  Hz,  $J_{P_4, P_6} = J_{P_2, P_5} = 15$  Hz,  $J_{P_3, P_6} = J_{P_3, P_5} = 6$  Hz,  $J_{P_1, P_5} = J_{P_1, P_6} = 179$  Hz,  $J_{P_2, P_4} = 23$  Hz,  $J_{P_2, P_3} = J_{P_3, P_4} = 284$  Hz,  $J_{P_1, P_2} = J_{P_1, P_4} = 182$  Hz,  $J_{P_1, P_3} = 4$  Hz. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 591 (18) [P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 456 (2) [P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 363 (4) [P<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 321 (34) [P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 135 (100) [C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub><sup>+</sup>].

P<sub>6</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (812.94) Ber. C 67.96 H 9.18  
Gef. C 68.36 H 8.85

3,4-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexaphosphan (**3**): Man löst 950 mg (1.17 mmol) **2** · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> in 10 ml Xylol-Isomerenmischung und erwärmt die Lösung 45 min unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand (900 mg orangefarbenes Öl) in 10 ml heißem *n*-Hexan aufgenom-

Tab. 5. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturparameter<sup>a)</sup> (× 10<sup>-1</sup>) [pm<sup>2</sup>] von **2** · C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
P(1)	1245(2)	3678(2)	6241(2)	46(1)
P(2)	2218(2)	5004(2)	7358(2)	45(1)
P(3)	3474(2)	4426(2)	7607(2)	43(1)
P(4)	3207(2)	3345(2)	7045(2)	45(1)
P(5)	1847(2)	3104(2)	7294(2)	47(1)
P(6)	1204(2)	4156(2)	7409(2)	51(1)
C(1)	140(7)	3217(6)	6036(6)	53(5)
C(2)	373(8)	2650(6)	5435(6)	61(5)
C(3)	106(9)	2904(8)	4718(8)	87(7)
C(4)	-367(8)	3620(7)	4794(8)	82(6)
C(5)	-354(7)	3801(6)	5581(7)	62(5)
C(6)	-306(8)	2913(7)	6745(7)	69(6)
C(7)	845(9)	1945(7)	5656(8)	90(7)
C(8)	238(10)	2550(10)	3920(8)	134(9)
C(9)	-759(11)	4040(10)	4050(11)	167(10)
C(10)	-806(10)	4412(7)	5918(11)	129(9)
C(11)	2107(7)	5476(6)	8364(6)	45(5)
C(12)	2407(7)	4996(7)	9065(6)	48(5)
C(13)	3170(7)	5287(6)	9399(6)	47(5)
C(14)	3403(7)	5937(6)	8981(6)	48(5)
C(15)	2766(7)	6085(6)	8387(6)	48(5)
C(16)	1164(8)	5751(7)	8356(7)	67(6)
C(17)	1914(8)	4327(6)	9327(7)	70(6)
C(18)	3699(8)	4975(7)	10113(7)	71(6)
C(19)	4196(8)	6398(8)	9198(8)	86(6)
C(20)	2684(9)	6749(6)	7854(7)	71(6)
C(21)	4193(7)	4842(6)	6861(6)	49(5)
C(22)	4012(8)	4609(6)	6023(6)	52(5)
C(23)	4666(8)	4224(6)	5802(6)	51(5)
C(24)	5328(8)	4149(6)	6446(7)	58(5)
C(25)	5091(7)	4495(6)	7070(7)	54(5)
C(26)	4198(9)	5692(6)	6963(7)	70(6)
C(27)	3176(8)	4845(7)	5529(7)	76(6)
C(28)	4747(9)	3898(7)	4989(8)	83(7)
C(29)	6185(9)	3723(8)	6401(8)	94(7)
C(30)	5583(8)	4648(7)	7871(7)	79(6)
C(31)	3758(7)	2641(6)	7766(6)	51(5)
C(32)	3311(7)	1917(6)	7464(8)	59(5)
C(33)	2855(8)	1661(7)	8053(7)	71(6)
C(34)	2983(8)	2144(6)	8741(7)	62(5)
C(35)	3512(7)	2690(6)	8606(7)	55(5)
C(36)	4765(7)	2669(7)	7698(8)	76(6)
C(37)	3401(9)	1641(7)	6637(8)	79(6)
C(38)	2296(10)	975(7)	8021(10)	111(8)
C(39)	2569(9)	1995(8)	9519(8)	91(7)
C(40)	3929(9)	3247(7)	9173(7)	75(6)
CH(1)	971(16)	5250(14)	1249(15)	227(11)
CH(2)	1700(18)	5778(15)	1484(17)	281(14)
CH(3)	1695(18)	6297(15)	799(17)	263(14)
CH(4)	2461(18)	6753(16)	1125(16)	271(14)
CH(5)	2182(18)	7234(15)	432(17)	284(15)
CH(6)	2868(16)	7818(14)	424(14)	230(11)

CH = C(Hexan)

<sup>a)</sup> Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*<sub>ij</sub>-Tensors.

men. Man filtriert von Ungelöstem ab und läßt bei –20°C kristallisieren; Ausb. 210 mg (39%) (hellgelbe Kristalle), Schmp. 180°C (Zers., unkor.). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.9–2.1 (komplexe Multipletts, C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 10.9, 11.3, 11.7, 13.6, 21.7 (CH<sub>3</sub>), 56.2–58.4 (Allyl-C), 136.8, 137.7, 139.5, 140.2 (Vinyl-C). – <sup>31</sup>P-NMR (zur Numerierung der Phosphor-Atome siehe Abb. 4): δ = 105 (P<sub>2</sub>, P<sub>2A</sub>) 70 (P<sub>1</sub>, P<sub>1A</sub>), –237 (P<sub>3</sub>, P<sub>3A</sub>) (rel. Intensitäten 1:1:1). Beträge der Kopplungskonstanten nach Berechnung mit einem Computerprogramm<sup>15)</sup> (AA'BB'X<sub>2</sub>-Spinsystem):  $J_{P_2, P_3} = J_{P_2A, P_3} = 217$  Hz,  $J_{P_1, P_3} = J_{P_1A, P_3} = 1$  Hz,  $J_{P_1, P_2} = J_{P_1A, P_2A} = 387$  Hz,  $J_{P_1, P_2A} = J_{P_1A, P_2} = 8$  Hz,  $J_{P_2, P_2A} = 56$  Hz,  $J_{P_1, P_1A} =$

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturparameter<sup>a)</sup> ( $\times 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] von **3**

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
P(1)	479(1)	2173(1)	3155(1)	34(1)
P(2)	872(1)	3789(1)	3442(1)	44(1)
P(3)	844(1)	4564(1)	2281(1)	51(1)
C(1)	-231(3)	2262(3)	4546(2)	44(1)
C(2)	-898(4)	3038(3)	4714(2)	49(1)
C(3)	-1985(4)	3215(3)	4017(2)	50(1)
C(4)	-1984(3)	2562(3)	3395(2)	41(1)
C(5)	-825(3)	1911(2)	3671(2)	35(1)
C(6)	-1090(4)	767(3)	3580(3)	53(1)
C(7)	931(4)	1772(4)	5086(2)	66(2)
C(8)	-607(6)	3645(4)	5502(3)	86(2)
C(9)	-2995(3)	2424(3)	2606(2)	59(1)
C(10)	-2978(5)	4012(4)	4008(4)	85(2)

<sup>a)</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

386 Hz. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 456 (9) [ $P_6(C_5Me_5)_2^+$ ], 321 (44) [ $P_6(C_5Me_5)^+$ ], 135 (100) [ $C_5Me_5^+$ ].

$P_6(C_5Me_5)_2$  (456.3) Ber. C 52.65 H 6.63 Gef. C 51.05 H 7.06

CAS-Registry-Nummern

1: 99222-13-6 / 2: 129705-26-6 / 2 ·  $C_6H_{14}$ : 129783-58-0 / 3: 120295-56-9

<sup>1)</sup> P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **6** (1987) 123.

<sup>2)</sup> P. Jutzi, U. Meyer, *Angew. Chem.* **98** (1986) 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 919.

<sup>3)</sup> P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **326** (1987) C6.

<sup>4)</sup> P. Jutzi, U. Meyer, *Phosphorus Sulfur* **40** (1988) 275.

<sup>5)</sup> P. Jutzi, U. Meyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 559.

<sup>6)</sup> P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **333** (1987) C18.

<sup>7)</sup> P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) C5.

<sup>8)</sup> P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1399.

<sup>9)</sup> M. Baudler, J. Hahn, E. Clef, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 438.

<sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> M. Baudler, Y. Aktaly, V. Arndt, K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1002. — <sup>10b)</sup> M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 275. — <sup>10c)</sup> M. Baudler, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 345.

<sup>11)</sup> Die Darstellung von **1** wurde in Lit.<sup>7)</sup> bereits kurz beschrieben. Verbesserte Methode: man gibt zu einer Lösung von 55.0 g (169 mmol)  $C_5Me_5PBr_2$  in 600 ml THF unter Rühren 4.10 g (0.169 mmol) Magnesium-Späne. Die Reaktionsmischung erwärmt sich binnen 10 min zum Sieden und färbt sich dabei goldgelb. Man rührt noch ca. 12 h und bringt dann eventuell ausgefallenes  $MgBr_2$  durch Erwärmen wieder in Lösung. Das Magnesiumbromid wird durch Zugabe von 1,4-Dioxan gefällt und abfiltriert. Man engt das Filtrat bis zur Trockene ein und kristallisiert den Feststoff aus Toluol um; Ausb. 20.5 g (73%) **1**.

<sup>12)</sup> Auch eine Thermolyse von **1** in Xylol führt zu **3**.

<sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> M. Baudler, Y. Aktaly, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 967. — <sup>13b)</sup> K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Z. Kristallogr.* **160** (1982) 285.

<sup>14)</sup> J. Hahn in *Methods in Stereochemical Analysis*, S. 331 ff., VCH Publishers, Deerfield Beach, 1987.

<sup>15)</sup> Die NMR-Simulationen wurden mit dem Computerprogramm PANIC, Vers. 840419.0, der Firma Bruker durchgeführt.

<sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 553. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 544. — <sup>16b)</sup> R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1056. — <sup>16c)</sup> E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **551** (1987) 85. — <sup>16d)</sup> Siehe Lit.<sup>7)</sup>. — <sup>16e)</sup> Siehe Lit.<sup>6)</sup>.

<sup>17)</sup> Die Torsionswinkel im Phosphor-Fünfring betragen:  $P_6(C_5Me_5)_4$ : P3–P2–P6–P5: 18.2°, P6–P2–P3–P4: 34.9°, P2–P3–P4–P5: 38.4°, P3–P4–P5–P6: 27.7°, P4–P5–P6–P2: 6.0°.  $P_6(tBu)_4$ : (in der gleichen Reihenfolge) 8.9°, 16.2°, 17.4°, 11.8° und 1.8°.

<sup>18)</sup> D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Chimia* **39** (1985) 277.

<sup>19)</sup> W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2992.

<sup>20)</sup> J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 797.

<sup>21)</sup> M. Baudler, E. Tolls, E. Clef, B. Kloth, D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **435** (1977) 21.

<sup>22)</sup>  $[P(tBu)]_3$ :  $\delta = -71$  (2P),  $-110$  (1P) [ $^1J_{P,P} = -201$  Hz];  $(PC_5Me_5)_3$ :  $\delta = -89$  (2P),  $-125$  (1P) [ $^1J_{P,P} = -213$  Hz].

<sup>23)</sup> P. Jutzi, *Comments on Inorg. Chem.* **6** (1987) 565.

<sup>24)</sup> Nicolet XRD Corp., *SHELXTL*, Revision 5.1, Dezember 1985.

<sup>25)</sup> International Tables for X-ray Crystallography, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.

<sup>26)</sup> **3** wurde zuerst [P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, M. Penk, *Angew. Chem.* **101** (1989) 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 600] mit Gitterkonstanten verfeinert, die aus drei symmetrieunabhängigen Reflexen errechnet wurden, wobei die Achslängen gegenüber den hier angegebenen um etwa 0.2% kleiner waren.

<sup>27)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturen von **2** und **3** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-54453 und CSD-53719, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[189/90]