

Notiz / Note

Reaktive E=C(p-p) π -Systeme, XXXVIII^[1]Molekül- und Elektronenstruktur des 2-(Diisopropylamino)-1 λ^3 -phosphaethins $iPr_2NC\equiv P$ Gerd Becker^a, Matthias Böhringer^a, Rolf Gleiter^b, Karl-Heinz Pfeifer^b, Joseph Grobe^{*c}, Duc Le Van^c und Marianne Hegemann^cInstitut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart^a, Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart, GermanyOrganisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg^b, Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg, GermanyAnorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster^c, Wilhelm-Klemm-Straße 8, 48149 Münster, Germany

Eingegangen am 27. Dezember 1993

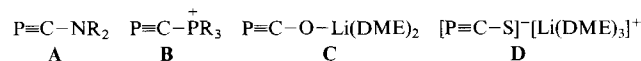
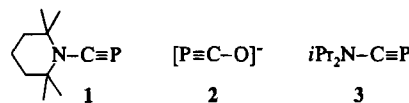
Key Words: λ^3 -Phosphaalkyne, 2-amino- / PE Spectroscopy / Calculations, ab initio**Reactive E=C(p-p) π -Systems, XXXVIII^[1]. – Molecular and Electronic Structure of 2-(Diisopropylamino)-1 λ^3 -phosphaethyne $iPr_2NC\equiv P$**

The molecular structure of 2-(diisopropylamino)-1 λ^3 -phosphaethyne $iPr_2NC\equiv P$ (**3**) has been investigated by X-ray diffraction using a single crystal grown from the melt at -50.2°C . Bond distances and angles indicative for the electronic structure are: P=C 155.2(2), N-C(sp) 131.2(3) pm, P-C-N 179.2(2) $^\circ$; with a sum of angles 359.8 $^\circ$ the nitrogen atom has a trigonal-planar coordination. The reported geo-

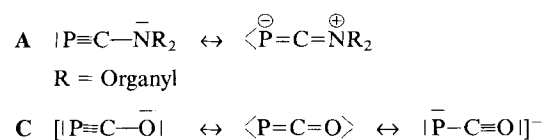
metrical parameters of **3** have been reproduced by ab initio calculations (3-21G and DZP basis), showing that the lengthening of the P=C and the shortening of the C-N bond can be rationalized by the interaction of the π system of the triple bond with the 2p orbital at N. The He(I) photoelectron spectrum of **3** confirms the strong interaction.

Mit der Darstellung des überraschend stabilen 2-*tert*-Butyl- λ^3 -phosphaethins $tBuC\equiv P$ durch Becker et al.^[2] 1981 setzte eine stürmische Entwicklung in der Chemie der λ^3 -Phosphaalkyne mit Schwerpunkten auf dem Gebiet der λ^3 -Phospha-Heterocyclen und der Übergangsmetallkomplexe ein^[3,4]. Heterosubstituierte Phosphaalkyne wurden in diesem Zusammenhang bisher kaum erforscht. Die derzeit vorliegenden Untersuchungen betreffen vor allem Derivate der Typen A–D^[5–10].

Zur Erklärung der von $tBuC\equiv P$ erheblich abweichenden Reaktivität von $iPr_2NC\equiv P$ (**3**)^[12] sind die Molekül- und Elektronenstruktur dieser Verbindung von besonderem Interesse. Wir berichten hier über Ergebnisse von Röntgenbeugungs- und PE-spektroskopischen Untersuchungen sowie von quantenchemischen Berechnungen.



Auf der Grundlage der Strukturdaten des 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1 λ^3 -phosphaethins (**1**)^[11] und des Cyanat-analogen Anions $[P\equiv C-O]^-$ (**2**)^[9] lassen sich die Bindungsverhältnisse in A und C am besten durch folgende Grenzstrukturen wiedergeben:

**Kristallstruktur von 2-(Diisopropylamino)-1 λ^3 -phosphaethin (**3**)**

Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall des unter Normalbedingungen flüssigen λ^3 -Phosphaethins **3** wird durch Tieftemperatur-Kristallisation nach dem von Simon et al.^[13] beschriebenen Verfahren gewonnen (s. Exp. Teil). Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **3** in stereoskopischer Darstellung.

Mit einem Winkel von 179.2 $^\circ$ am mittleren Kohlenstoffatom C ist das P=C-N-Gerüst des Moleküls erwartungsgemäß linear. Der P=C-Abstand beträgt 155.2(2) pm; ein nahezu identischer Wert von 155.9(2) bzw. 155.5(3) pm wurde

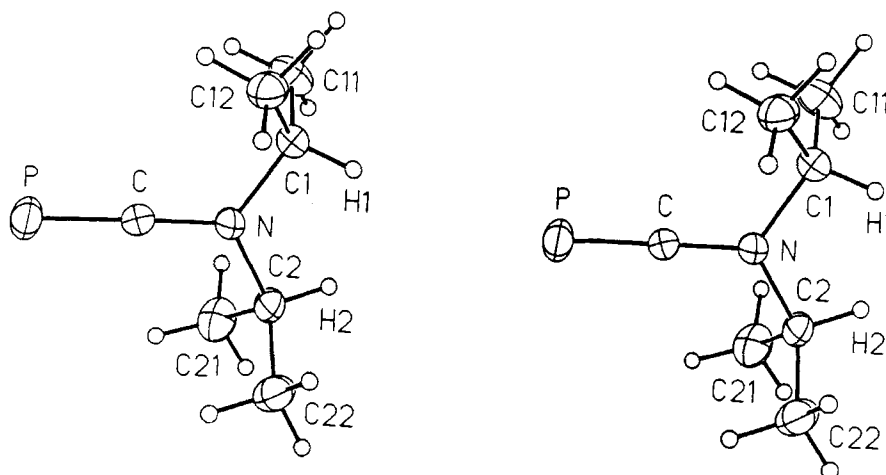


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P–C 155.2(2), C–N 131.2(3), N–C1 148.0(3), N–C2 148.5(3), C1–C11 150.7(4), C1–C12 150.7(4), C2–C21 151.0(4), C2–C22 150.5(4); P–C–N 179.2(2), C–N–C1 120.9(2), C–N–C2 120.1(2), C1–N–C2 118.8(2), N–C1–C11 110.6(2), N–C1–C12 111.3(2), N–C2–C21 110.9(2), N–C2–C22 110.1(2)

kürzlich für **1**^[11] und **2**^[9] ermittelt. Diese Abstände sind gegenüber der als Standard zu wertenden, durch Elektronenbeugung am gasförmigen Molekül^[14] oder Röntgenbeugung am Festkörper^[15] zu 153.6(2) bzw. 154.2(2) pm gemessenen Bindungslänge von *t*BuC≡P um etwa 1 pm deutlich verlängert. Ein gleich großer Unterschied ergibt sich auch gegenüber dem unsubstituierten Vertreter P≡CH [154.21(5) pm^[16]] sowie den Derivaten P≡CMe [154.4(4) pm^[17a]] und P≡CF [154.1(5) pm^[17b]].

Das Stickstoffatom ist mit einer Winkelsumme von 359.8° trigonal-planar koordiniert und an unterschiedlich hybridisierte Kohlenstoffatome aus den beiden Isopropylresten und der P≡C-Gruppe gebunden. Da sich die kovalenten Radien von Stickstoff und Kohlenstoff beim Wechsel der Hybridisierung von sp³ nach sp² um etwa 2 bis 3 pm, beim Übergang von sp² nach sp um ca. 3 pm verringern^[18], sind bei der Diskussion der N–C-Bindungslängen folgende Standardwerte zugrunde zu legen:

$$N(sp^3)-C(sp^3) \ 147; \ N(sp^2)-C(sp^3) \ 145; \ N(sp^2)-C(sp) \ 140 \text{ pm}$$

Der für **3** ermittelte N–C(P)-Abstand ist im Vergleich zum N(sp²)–C(sp)-Standard sehr stark verkürzt und nähert sich mit 131.2(3) pm dem Wert für C=N-Doppelbindungen (127 pm^[19]). Aus dieser Verkürzung, der Aufweitung des P≡C-Abstandes und der trigonal-planaren Umgebung des Stickstoffatoms lassen sich starke elektronische Wechselwirkungen zwischen dem senkrecht zur NC₃-Ebene ausgerichteten 2p-Orbital am Stickstoff und dem (p-p)π-System der P≡C-Gruppe von **3** ableiten. Das mit Röntgenbeugungsmethoden am Einkristall bei tiefen Temperaturen erst kürzlich untersuchte {[Isopropyl(trimethylsilyl)amino]methylidin}phosphan^[5] weist bei ansonsten zum λ³-Phosphaethin **3** sehr ähnlichen Molekülparametern einen P–C-Abstand von 156.4(2) pm auf. Offenbar kann der elektropositive Trimethylsilyl-Substituent die Ladungsdichte am Stickstoffatom erhöhen und die Rückbindung in das P≡C-System zusätzlich verstärken^[20]. Eine Erklärung für die beobachteten Abweichungen der Abstände N–C1, N–C2

und C–CH₃ von den Standard-Bindungslängen ergibt sich aus den weiter unten diskutierten MO-Berechnungen.

Um intramolekularen Kontakten auszuweichen, sind die beiden Isopropylsubstituenten gegeneinander verdreht. Die Vektoren C1–H1 und C2–H2 schließen mit der Flächennormalen der NC₃-Ausgleichsebene Winkel von 114 bzw. 78° ein. Ähnliche Partialkonformationen der Diisopropylamino-Gruppe werden auch in anderen Verbindungen, z. B. in dem Komplex (*i*Pr₂N)₂C≡N · SbCl₅^[21] oder in den aus dem λ³-Phosphaethin **3** und Diazoverbindungen zugänglichen 1,2,4-Diazaphospholen^[12b], beobachtet.

Elektronenstruktur von **3**

Um die Unterschiede der für **3** ermittelten Bindungslängen gegenüber denen anderer λ³-Phosphaethine zu deuten, wurden unter Verwendung der Basissätze 3-21G^[22] und DZP^[23] Ab-initio-Rechnungen nach der (HF-SCF)-Methode (Hartree Fock Self Consistent Field)^[24] ausgeführt. Die berechneten geometrischen Parameter sind in Tab. 1 den experimentellen Daten gegenübergestellt.

Tab. 1. Gegenüberstellung von berechneten und gemessenen Molekülparametern für **3**: Bindungslängen [pm] und -winkel [°]

	Experiment	3-21G	DZP
P–C	155.2(2)	158.1	154.4
C–N	131.2(3)	129.6	130.8
N–CHMe ₂	148.0(3); 148.5(3)	149.3	147.3
C–CH ₃	150.7(4); 150.7(4) 151.0(4); 150.5(4)	153.1	152.1
P–C–N	179.2(2)	180.0	180.0
C–N–CHMe ₂	120.9(2); 120.1(2)	120.1	119.6

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung ist gut. Zur Erklärung der im Vergleich zu 2-*tert*-Butyl-λ³-phosphaethin verlängerten P≡C- und verkürzten C–N-Bindung betrachten wir das in Abb. 2 dargestellte Diagramm. Es zeigt die Wechselwirkung zwischen dem π-

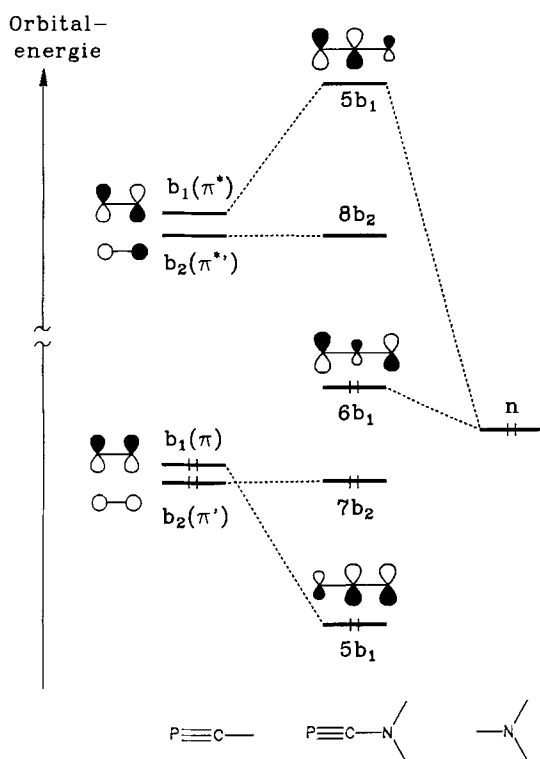


Abb. 2. Wechselwirkungsdiagramm zwischen einer P≡C-Einheit und einer Aminogruppe zur Veranschaulichung der π -Grenzorbitale von **3**

und π^* -Orbital der irreduziblen Repräsentation B_1 der P≡C-Einheit und dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom (n), die zu einer starken Aufspaltung der anfangs entarteten π -MOs der Dreifachbindung führt. Dabei bedingt die $b_1(n)/b_1(\pi^*)$ -Wechselwirkung einen Transfer von Ladungsdichte vom Stickstoff auf die Dreifachbindung und damit eine Verlängerung der Dreifach- und eine Verkürzung der C–N-Bindung. Die Verlagerung von Elektronendichte vom Stickstoff auf die PC-Einheit hat außerdem eine Reduktion der Wechselwirkung zwischen C–C(σ^*) und

n(N) zur Folge, die die beobachtete Verkürzung der C–C- σ -Bindungen in den Isopropylresten verständlich macht.

Zur Untersuchung der in Abb. 2 aufgezeigten Sequenz der höchsten besetzten Molekülorbitale wurde das He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektrum von **3** aufgenommen (Abb. 3, Tab. 2). Es zeigt unterhalb von 11 eV drei Banden, deren Flächen sich wie 1:1:1 verhalten.

Tab. 2. Vergleich zwischen gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien ($I_{v,j}$) und berechneten Orbitalenergien ($-\epsilon_j$) für **3**. Alle Werte in eV

Bande	$I_{v,j}$	Zuordnung	$\epsilon_j(3-21G)$	$-\epsilon_j(DZP)$
1	7.44	$6b_1(\pi)$	7.63	7.78
2	9.20	$7b_2(\pi')$	9.35	9.53
3	10.53	$9a_1(n)^{[a]}$	12.07	12.06
4	11.45	$5b_1(\pi)^{[a]}$	12.35	12.55

^[a] Vorläufige Zuordnung.

Zur Interpretation des PE-Spektrums von **3** nehmen wir die Gültigkeit von Koopmans' Theorem^[25] an, wonach die gemessenen Ionisierungsenergien den berechneten negativen Orbitalenergien entsprechen. Voraussetzung dafür ist, daß die Korrelations- und Reorganisationseffekte bei der Ionisierung ungefähr gleich groß sind. Dies ist in der Regel dann der Fall, wenn die Molekülorbitale über das ganze Molekül delokalisiert sind. Bei stark lokalisierten Molekülorbitalen, wie sie bei kleinen Molekülen häufig auftreten, beobachtet man starke Abweichungen (Koopmans-Defekte)^[26].

Die für **3** berechnete Orbitalsequenz ist in Tab. 2 angegeben; sie stimmt für die erste und zweite Bande mit den experimentellen Ergebnissen gut überein. Dagegen resultiert für die dritte Bande ein Koopmans-Defekt von ca. 1.5 eV. Da sie der Ionisation aus dem stark lokalisierten Elektronenpaar an P zuzuordnen ist, erscheint diese Interpretation plausibel. Sie wird außerdem gestützt durch den Vergleich der ersten Banden der PE-Spektren von 2-tert-Butyl- λ^3 -

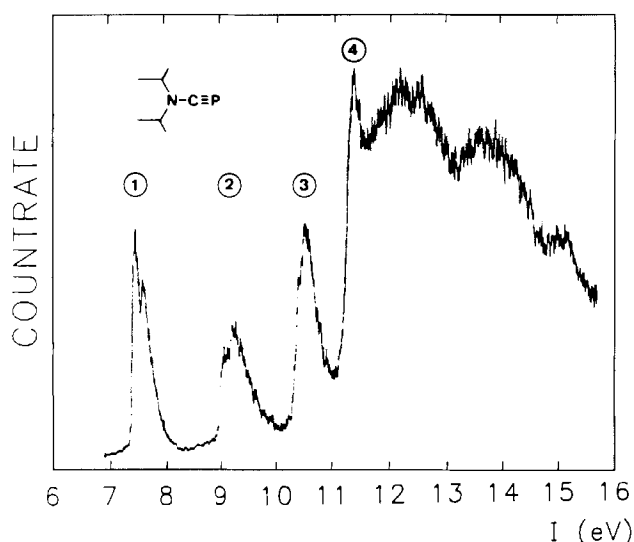


Abb. 3. He(I)-PE-Spektrum von **3**

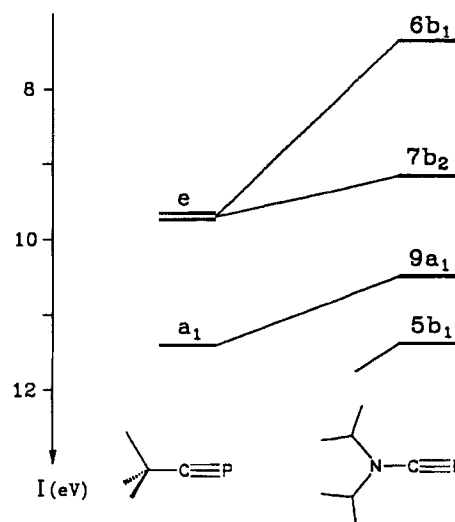


Abb. 4. Vergleich der ersten PE-Banden von 2-tert-Butyl- λ^3 -phosphaethin und **3**

phosphaethin^[27] und **3** in Abb. 4, welche die von der Rechnung vorausgesagte starke Aufspaltung zwischen 6b₁ und 7b₂ deutlich erkennen läßt. Eine ähnliche Aufspaltung beobachtet man auch im PE-Spektrum von 2-[Isobutyl](trimethylsilyl)amino]-λ³-phosphaethin^[28]. Für eine endgültige Zuordnung der Banden 3 und 4 des PE-Spektrums sind noch Rechnungen unter Berücksichtigung von Relaxation und Korrelation notwendig.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen* unterstützt. Herrn A. Flatow danken wir für die Aufnahme des PE-Spektrums.

Experimenteller Teil

2-(Diisopropylamino)-1λ³-phosphaethin (**3**) wird durch Umsetzung von (Trifluormethyl)phosphan H₂PCF₃ mit iPr₂NH dargestellt^[6]. Ein für die Röntgenbeugungsuntersuchung geeigneter Einkristall wird durch Tieftemperaturkristallisation nach Simon et al.^[13] gewonnen. Dazu destilliert man i. Vak. eine ausreichende Menge des flüssigen, sich oberhalb von -20°C zersetzenden Phosphaethins **3** in ein vorher mit verdünnter Flußsäure und Aceton gereinigtes Mark-Röhrchen von 0.3 mm Durchmesser, schmilzt es ab und befestigt es auf einer Weißenberg-Kamera mit Kühleinrichtung. Danach wird durch Abschrecken mit flüssigem Stickstoff eine größere Zahl von Kristallkeimen erzeugt; diese werden bis auf wenige Individuen wieder geschmolzen. Versuche, von hier aus mit Hilfe der Ziehblende zu einem geeigneten Einkristall zu gelangen, schlugen jedoch fehl, da hinter der Ziehblende, also außerhalb des Kühlgasstromes, die Temperatur rasch anstieg und sich die Verbindung unter Rotfärbung zersetzte. Sehr gute Ergebnisse erzielt man, wenn das Wachstum der Kristallkeime allein über die Temperatur des Kühlgases gesteuert wird. Nach mehreren erfolglosen Versuchen wird bei -50.2°C (Schmp. -50.0°C) ein Einkristall mit hinreichend guter Reflexqualität erhalten. Das Mark-Röhrchen wird mit Hilfe eines mit flüssigem Stickstoff gekühlten, hohlen Metallzylinders, bestehend aus zwei an die Schenkel einer Pinzette geschweißten Hälften, auf das Vierkreisdiffraktometer umgesetzt. Die Datensammlung erfolgt bei -100 ± 3°C.

Kristalldaten^[29]: C₇H₁₄NP (143.2); monoklin, Raumgruppe P2₁/n; a = 825.3(3), b = 1109.2(4), c = 1014.8(3) pm, β = 101.62(3)°, V = 909.8 · 10⁶ pm³; Z = 4; d_{ber} = 1.045 Mg/m³; Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung; Meßtemperatur

Tab. 3. Koordinaten der Atome und äquivalente U_{eq}-Werte von Verbindung **3**. Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} (10⁻²⁴ m²) beziehen sich auf den Ausdruck exp[-2π²(U₁₁ · h² · a*² + ... + 2 U₂₃ · k · l · b* · c*)]; der zugehörige isotrope U_{eq}-Wert berechnet sich hieraus als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

Atom	x/a · 10 ⁴	y/b · 10 ⁴	z/c · 10 ⁴	U _{eq}
P	2378,1(9)	238,0(7)	4925,1(7)	544(2)
C	2783(3)	1040(2)	6203(2)	388(7)
N	3107(2)	1712(2)	7289(2)	405(6)
C1	4780(3)	2219(2)	7773(2)	414(7)
C11	5867(4)	1325(3)	8658(3)	635(11)
C12	5538(4)	2633(3)	6618(3)	518(10)
C2	1835(3)	1882(2)	8120(2)	438(8)
C21	1149(5)	684(3)	8456(3)	626(12)
C22	501(4)	2719(3)	7418(3)	597(11)
Atom	x/a · 10 ³	y/b · 10 ³	z/c · 10 ³	U
H1	461(3)	289(2)	830(2)	470(82)
H2	242(3)	222(2)	896(2)	460(69)

-100 ± 3°C; ungefähre Kristallabmessungen 0.3 × 0.2 × 0.8 mm; Datensammlung im Bereich 3° ≤ 2Θ ≤ 60° (-3 ≤ h ≤ 11; -14 ≤ k ≤ 15; -14 ≤ l ≤ 13); Meßgeschwindigkeit 1.5–29°/min (Kontrolle von Intensität und Orientierung durch je zwei Messungen nach jeweils 98 Reflexen); Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe 2658; Zahl der Reflexe mit {F_o ≥ 6σ(F_o)} 1709; Einfluß der Absorption auf die Reflexintensitäten nicht korrigiert; Strukturlösung mit statistischen Methoden (SHELXTL Plus^[30]); Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (vollständige Matrix); H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthese, Verfeinerung der Lage- und der zugehörigen Auslenkungsparameter zu sinnvollen Werten; R = 0.053; R_w = 0.050. Atomparameter finden sich in Tab. 3.

PE-Messung: Das He(I)-PE-Spektrum von **3** wurde mit einem PS-18-Photoelektronenspektrometer (Perkin Elmer, Ltd. Beaconsfield) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Eichung erfolgte mit Ar (15.76, 15.94 eV) und Xe (12.13, 13.44 eV). Die Auflösung der ²P_{3/2}-Ar-Linie betrug 20 meV.

- [1] XXXVII. Mitteilung: H. Blau, J. Grobe, D. Le Van, H. G. Mack, H. Oberhammer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 647–650.
- [2] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1981**, *36*, 16–19.
- [3] M. Regitz, P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, S. 58–111.
- [4] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362.
- [5] R. Appel, M. Poppe, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 70–71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 53–54; s. auch E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1708–1710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1673–1674.
- [6] J. Grobe, D. Le Van, B. Lüth, M. Hegemann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2317–2320.
- [7] A. S. Ionkin, S. N. Ignat'eva, I. A. Litvinov, V. A. Naumov, B. A. Arbuzov, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 577–581; L. Ermolaeva, A. Ionkin, *ibid.* **1992**, *3*, 435–438; L. N. Markovskii, G. N. Koidan, A. P. Marchenko, V. D. Romanenko, M. I. Povolotskii, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* **1989**, *59*, 2133; *J. Gen. Chem. USSR* **1989**, *59*, 1912.
- [8] U. Fleischer, H. Grützmacher, U. Krüger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 302–303.
- [9] G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 72–82.
- [10] G. Becker, K. Hübler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 405–417.
- [11] A. N. Chernega, G. N. Koidan, A. P. Marchenko, A. A. Korkin, *Heteroatom Chem.* **1993**, *4*, 365–368.
- [12] [12a] J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 94–96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 95–96. – [12b] J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 411–414. – [12c] J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 63–65.
- [13] A. Simon, H.-J. Deiseroth, E. Westerbeck, B. Hillenkötter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 203–211.
- [14] H. Oberhammer, G. Becker, G. Gresser, *J. Mol. Struct.* **1981**, *75*, 283–289.
- [15] A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, M. F. Meidina, J. F. Nixon, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 665–667.
- [16] J. K. Tyler, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 1170–1171.
- [17] [17a] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, *77*, 270–285. – [17b] H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, *82*, 185–192.
- [18] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1968**, S. 226; s. auch E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 1213–1221.
- [19] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 1–19; s. auch G. Becker, H. Riffel, W. Uhl, H.-J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *534*, 31–49.
- [20] G. Becker, M. Böhlinger, H. Brombach, E. Niecke, unveröffentlicht.
- [21] J. C. Jochims, R. Abu-El-Halawa, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1161–1177.

- [22] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939–947.
- [23] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293–1302.
- [24] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, J. Wiley, New York, **1986**.
- [25] T. Koopmans, *Physica (Amsterdam)* **1934**, *1*, 104–113.
- [26] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, W. v. Niessen, *Adv. Chem. Phys.* **1986**, *65*, 115–159.
- [27] B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker, G. Uhl, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3747–3755.
- [28] V. V. Zverev, A. S. Ionkin, S. N. Ignat'eva, Z. G. Bazhanova, *Zh. Obshch. Khim.* **1992**, *62*, 1043–1046; *J. Gen. Chem. USSR* **1992**, *62*, 853–856.
- [29] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58080, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [30] G. M. Sheldrick, *SHELXTL Plus 4.0*, Madison, Wisconsin (USA), Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., **1989**. [419/93]