

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

BEMERKUNGEN ZUR DARSTELLUNG UND ^{31}P -KERNRESONANZ-UNTERSUCHUNGEN VON P_4S_5 UND P_4S_7

R. Thamm^a; G. Heckmann^a; E. Fluck^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,

To cite this Article Thamm, R. , Heckmann, G. and Fluck, E.(1981) 'BEMERKUNGEN ZUR DARSTELLUNG UND ^{31}P -KERNRESONANZ-UNTERSUCHUNGEN VON P_4S_5 UND P_4S_7 ', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 11: 3, 273 — 278

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108077424

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077424>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

BEMERKUNGEN ZUR DARSTELLUNG UND ^{31}P -KERNRESONANZ-UNTERSUCHUNGEN VON P_4S_5 UND P_4S_7

R. THAMM, G. HECKMANN und E. FLUCK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80*

(Received February 4, 1981; in final form April 4, 1981)

Die Darstellung von P_4S_5 und P_4S_7 aus P_4S_3 und Schwefel in CS_2 , Xylol und Dekalin wird beschrieben. Die ^{31}P -NMR-Spektren von P_4S_5 und P_4S_7 sind angegeben und interpretiert.

The preparation of P_4S_5 and P_4S_7 from P_4S_3 and sulfur in CS_2 , xylene and decalin is described. The ^{31}P nmr spectra of P_4S_5 and P_4S_7 are presented and discussed.

A ZUR DARSTELLUNG VON P_4S_5 UND P_4S_7

Im Zusammenhang mit Versuchen, das ^{31}P -NMR-Spektrum von Tetraphosphorpen-tasulfid, P_4S_5 , mittels der FT-Technik aufzunehmen, fanden wir, daß das nach der Standardvorschrift¹⁻³ aus P_4S_3 und Schwefel in Schwefelkohlenstoff als Reaktionsmedium und in Gegenwart geringer Mengen Jod als Katalysator hergestellte Produkt auch nach dem Umkristallisieren aus CS_2 verunreinigt war. Massenspektroskopische Untersuchungen zeigten,⁴⁻⁶ daß P_4S_5 immer von P_4S_7 begleitet war. Intensitätsvergleiche im ^{31}P -NMR-Spektrum ergaben bei einer Probe, daß neben P_4S_5 ein Gehalt von 8 Mol-% P_4S_7 vorlag.

Versuche, P_4S_7 auf analogem Weg wie P_4S_5 aus P_4S_3 und Schwefel nach Gl. (1)



in CS_2 und unter Verwendung geringer Mengen Jod darzustellen, führten zu einem Substanzgemisch. Zwar enthält es ausweislich des ^{31}P -NMR-Spektrums mehr P_4S_7 als das oben beschriebene Produkt. Hauptprodukt ist aber P_4S_5 . Wird anstelle von Schwefelkohlenstoff Xylol als Reaktionsmedium verwendet, so wird P_4S_7 zum Hauptprodukt, das von geringen Mengen P_4S_5 begleitet ist. In diesem Zusammenhang ist eine Arbeit von Mai⁷ erwähnenswert, der beim Versuch der Herstellung von P_4S_{10} aus P_4S_3 und überschüssigem Schwefel in Xylol bei Anwesenheit einer geringen Menge Jod ein Produkt erhielt, dessen analytische Zusammensetzung P_4S_7 entsprach.

In hohen Ausbeuten und großer Reinheit erhielten wir P_4S_7 bei der Umsetzung von P_4S_3 und Schwefel in siedendem Dekalin und damit oberhalb des Schmelzpunktes von P_4S_3 ,⁸ (Dekahydronaphthalin/Isomerengemisch, Kp. 189/191°C), mit oder ohne Zusatz von Jod.

Der Versuch, aus P_4S_3 und der entsprechenden Menge Schwefel in Dekalin P_4S_5 zu synthetisieren, führte nicht zum Ziel. Hauptprodukt der Umsetzung ist P_4S_7 . Daneben liegen nicht umgesetztes P_4S_3 und wenig P_4S_5 vor.

TABELLE I

Gemessene und berechnete Linienlagen im ^{31}P -NMR-Spektrum des Tetraphosphorpentasulfids mit berechneten Linienintensitäten. $\Delta\nu$ ist die Lage der einzelnen Linien in Hz bei einem Offset von 2791 Hz nach tieferem Feld relativ zur 85%-igen wäßrigen H_3PO_4 . Meßfrequenz 36.43 MHz.

Linie Nr.	$\Delta\nu/\text{Hz}$ berechnet	$\Delta\nu/\text{Hz}$ gemessen	Intensität berechnet
1	192,6	192,3	310
2	245,8	245,6	314
3	375,3	375,0	390
4	427,2	427,1	399
5	474,3	474,3	456
6	528,5	529,0	467
7	656,9	656,5	633
8	709,9	709,9	650
9	1501,2	1500,7	88
10	1522,4	1522,0	107
11	1617,5	1617,5	949
12	1624,1	1624,0	1000
13	1638,6	1638,4	943
14	1650,5	1650,6	999
15	1683,8	1683,7	141
16	1703,8	1703,7	148
17	1740,4	1740,0	99
18	1766,7	1766,3	120
19	1800,2	1800,5	638
20	1820,0	1820,0	635
21	1905,8	1905,8	583
22	1933,2	1933,1	580
23	2022,1	2021,9	127
24	2049,4	2048,9	136
25	5600,5	5600,8	466
26	5620,5	5620,6	462
27	5627,9	5627,8	460
28	5647,8	5647,7	455
29	5653,5	5653,3	457
30	5674,7	5674,3	452
31	5679,9	5680,0	450
32	5701,0	5700,8	446

B ^{31}P -NMR-SPEKTREN VON P_4S_5 UND P_4S_7

Über die ^{31}P -Kernresonanz des Tetraphosphorpentasulfids (siehe Abbildung 1) wurde erstmals 1966 von E. R. Andrew und V. T. Wynn berichtet.⁹ 1975 gaben A. M. Griffin und G. M. Sheldrick¹⁰ den Typ des P_4S_5 -Spektrums mit ABCX an.

Das von uns aufgenommene Spektrum einer Lösung von P_4S_5 in CS_2 besteht aus 34 Resonanzlinien, wobei zwei dieser Linien mit einer Halbwertsbreite von 4 Hz um einen Faktor 3 breiter sind als die übrigen 32 Linien des Spektrums (siehe Tabelle I). Für die chemischen Verschiebungen dieser beiden Resonanzen ergeben sich 83.5 ppm und 109.8 ppm; ihre gemeinsame Intensität relativ zur Gesamtintensität des Restspektrums beträgt 8%. Die Vermessung einer Lösung von Tetraphosphorheptasulfid in CS_2 ergab ebenfalls Verschiebungswerte von 83.5 ppm und 109.8 ppm (keine Aufspaltung sichtbar). Die Halbwertsbreite der beiden P_4S_7 -Resonanzen ist mit 4 Hz gleich groß wie die Linienbreite der beiden verbreiterten Resonanzlinien im P_4S_5 -Spektrum, die somit als von P_4S_7 -Verunreinigungen herrührend betrachtet

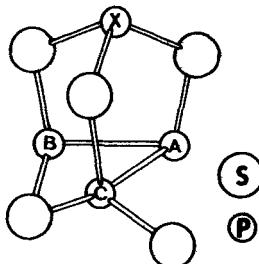


ABBILDUNG 1 Das Tetraphosphorpentasulfid-Molekül mit Zuordnung der einzelnen Phosphorkerne zum gemessenen NMR-Spektrum vom Typ ABCX.

werden können. Für die ²J(PSP)-Kopplungskonstante des P₄S₇ muß der überraschend kleine Wert von <4 Hz angenommen werden.

In unserem gemessenen 32-Linien-Spektrum von P₄S₅ (siehe Tabelle I, ABCX-System) können drei deutlich getrennte Liniengruppen unterschieden werden, nämlich die Linien Nr. 25 bis Nr. 32 mit nahezu gleicher Intensität (X-Teil), die 16 Linien von Nr. 9 bis Nr. 24, die näherungsweise aus 4 ab-Subspektren bestehen (AB-Teil) und die Linien von Nr. 1 bis Nr. 8 (C-Teil), die zusammen mit den 4 ab-Subspektren einen "Dacheffekt" zeigen. Das P₄S₅-Spektrum wurde in erster Näherung nach den Regeln des ABMX-Systems ausgewertet.¹¹ Mit diesem Datensatz lieferten Simulationsprogramme unter Berücksichtigung der dem gemessenen Spektrum entnommenen Linienlagen die in Tabelle I angegebenen $\Delta\nu$ -Werte mit den zugehörigen Intensitäten. Die Abweichung der gemessenen von den berechneten $\Delta\nu$ -Werten ist mit $\leq \pm 0.5$ Hz von der gleichen Größenordnung wie der Meßfehler bei der Bestimmung der Linienlagen aus dem aufgenommenen Spektrum. Die Intensitäten entsprechender Linien unterscheiden sich größenordnungsmäßig um $\leq 10\%$. Damit stimmen simuliertes und gemessenes Spektrum genügend genau überein. In Tabelle II sind die so berechneten Spektrenparameter des P₄S₅ zusammengestellt.

Der X-Teil des Spektrums kann zum einen wegen seiner Tieffeldlage (vgl.⁹) und zum anderen wegen der verglichen mit den Linienabständen des AB- und des C-Teils geringen Abstände der acht Resonanzlinien untereinander dem dreibindigen Phosphoratom zugeordnet werden, an das drei Schwefelatome gebunden sind (siehe Abbildung 1). Die kleinen Linienabstände werden durch die drei zum X-Kern gehörenden, relativ zu den P—P— bzw. P—P—P-Kopplungskonstanten kleinen J(PSP)-Werten verursacht (siehe Tabelle II).¹²

TABELLE II

Berechnete chemische Verschiebungen δ (³¹P) relativ zu 85%-iger wäßriger H₃PO₄ und Kopplungskonstanten von P₄S₅. δ_0 und J sind die direkt mit Hilfe eines Simulationsprogrammes (ITRCAL) erhaltenen Spektrenparameter unter Zugrundelegung der gemessenen Linienlagen (vgl. Tabelle I). Zur Bezeichnung der Parameter siehe Abbildung 1. J(AC) wurde als negativ angenommen.¹³

Phosphorkern	Chemische Verschiebungen δ_0 /Hz	Chemische Verschiebungen δ (³¹ P)/ppm	Kopplungskonstanten J/Hz
A	1796,0	125,9	¹ J(AB) = 120,0 ¹ J(AC) = -284,0 ² J(AX) = 28,0
B	1679,5	122,7	² J(BC) = -184,0 ² J(BX) = 19,0
C	473,5	89,6	² J(CX) = 53,5
X	5650,5	231,7	

Den C-Teil des Spektrums ordnen wir wegen seiner chemischen Verschiebung von 89.6 ppm dem vierfach koordinierten Phosphoratom des P_4S_5 -Moleküls zu. Dies ist vereinbar mit der Tatsache, daß $S=PS_2$ -Einheiten chemische Verschiebungen unter 100 ppm aufweisen¹⁴ und daß verkleinerte Bindungswinkel (im $P-P-P(S)-S$ -Vierring 88°) Verschiebungen nach höherem Feld verursachen.⁹ Ein weiterer Grund für diese Zuordnung kann aus dem ^{31}P -Spektrum des P_4S_7 abgeleitet werden. Die zur Verschiebung von 83.5 ppm gehörende Resonanz liegt im C-Teil des P_4S_5 -Spektrums, während die zweite Linie mit 109.8 ppm nahe dem AB-Teil des P_4S_5 -Spektrums zu finden ist. Vergleiche mit den chemischen Verschiebungen von $P_4S_3J_3$ ¹⁵—128.9 ppm und 125.3 ppm—legen es nahe, dem dreifach koordinierten Phosphoratom des P_4S_7 -Moleküls die Resonanzlinie bei tieferem Feld, also einen Wert über 100 ppm, zuzuweisen. Damit würde die im C-Teil liegende P_4S_7 -Resonanzlinie zum einen eine chemische Verschiebung unter 100 ppm zeigen und zum anderen ebenfalls von einem Phosphoratom der Koordinationszahl 4 in einer $S=PS_2$ -Einheit herrühren, womit die für den C-Teil getroffene Annahme eine Rechtfertigung findet. Vereinbar mit der gewählten Zuordnung des C-Teils ist auch, daß von den drei $J(PSP)$ -Kopplungskonstanten des X-Kernes $^2J(CX)$ mit 53.5 Hz den größten Wert hat. Häufig sind nämlich Kopplungen zwischen zwei dreifach koordinierten ^{31}P -Atomen kleiner als die entsprechenden Kopplungen zwischen einem dreifach und einem vierfach koordinierten Phosphoratom.¹⁶ Vgl. hierzu die Kopplungskonstanten in P_4O_7 , P_4O_6S , P_4O_7S und $P_4O_6S_2$.¹⁷

Damit wäre der AB-Teil des P_4S_5 -Spektrums den beiden dreifach koordinierten Phosphoratomen des $P-P-P(S)-S$ -Ringes zugeordnet. Die größte auftretende Kopplungskonstante $^1J(AC) = -284$ Hz kann als von direkt benachbarten ^{31}P -Kernen verursacht angenommen werden. Dies ergibt zwangsläufig die Lage der Kerne A und B im P_4S_5 -Molekül nach Abbildung 1. Bemerkenswert ist, daß auf Grund dieser Zuordnung die Spin-Spin-Kopplung zwischen den beiden unmittelbar benachbarten dreifach koordinierten Phosphoratomen A und B um betragsmäßig 64 Hz kleiner ist als die Kopplung zwischen den durch zwei Bindungen getrennten ^{31}P -Atomen A und C, die unterschiedliche Koordinationszahlen aufweisen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^{31}P -NMR-Spektren von Tetraphosphorpentasulfid und Tetraphosphorheptasulfid wurden mit einem HFX-90 NMR-Spektrometer mit Fouriereinheit der Fa. Bruker Physik AG, Karlsruhe, bei 25°C mit einer Meßfrequenz von 36.43 MHz aufgenommen. Chemische Verschiebungen nach tieferem Magnetfeld sind mit positivem Vorzeichen angegeben. Den gesättigten Lösungen von P_4S_5 und P_4S_7 in Schwefelkohlenstoff wurde 20% Hexadeuterobenzol als Locksubstanz für die NMR-Messungen zugesetzt. Als externer Standard diente 85%-ige wäßrige Orthophosphorsäure. Zur Spektrensimulation standen die Programme NMRCAL und ITRCAL der Fa. Nicolet zur Verfügung. Die Zahl der akkumulierten scans betrug beim P_4S_5 - und beim P_4S_7 -Spektrum jeweils 200 000.

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden mit dem Massenspektrometer 711 der Fa. Varian-MAT, Bremen, bei variabler Ionisierungsergie (20 und 70 eV) und Auflösung 1000 durchgeführt. Temperaturangaben und Einzeldaten sind bei der jeweiligen Substanz aufgeführt.

Die im folgenden beschriebenen Operationen wurden in Inertgas-Atmosphäre und unter Verwendung absoluter Lösungsmittel ausgeführt.

P_4S_3 Für die Darstellung der höheren P-Sulfide wurde Phosphoresquisulfid (pract.) der Fa. Fluka AG, Buchs/Schweiz, verwandt. Zur Reinigung der Substanz wurde aus CS_2 umkristallisiert. Analyse. P_4S_3 , (220.09) Ber. P, 56.29; S, 43.71. Gef. P, 55.80; S, 43.94. MS (70 eV, Direkteinlaß-Temperatur 30°C, Quellen-Temperatur 160°C). m/e 220 (P_4S_3 , 100%), 158 (P_2S_5 , 1.5), 157 (P_3S_2 , 30), 126 (P_2S_2 , 1.7), 125 (P_3S^+ , 78), 95 (PS_2 , 3.0), 94 (P_2S^+ , 11), 63 (PS^+ , 57); vgl.¹⁸ Keine Hinweise auf Verunreinigungen. ^{31}P -NMR. Lösungsmittel CS_2 , 66.9 ppm (qua), -119.3 ppm (d); $^2J(PSP) = 70$ Hz; vgl.¹⁸

P₄S₅: Herstellung nach Treadwell und Beeli,¹⁻³ zur Reinigung wird aus CS₂ umkristallisiert. Analyse. P₄S₅ (284.22). Ber. P. 43.59, S. 56.41. Gef. P. 43.73, S. 56.00. MS (70 eV, Direkteinlaß-Temperatur 120°C, Quellen-Temperatur 150°C). m/e 284 (P₄S₅⁺, 46%; Molpeak), 252 (P₄S₄⁺, 12), 221 (P₃S₄⁺, 76), 220 (P₄S₃⁺, 23), 189 (P₃S₃⁺, 28), 158 (P₂S₃⁺, 2.9), 157 (P₃S₂⁺, 21), 126 (P₂S₂⁺, 9), 125 (P₃S⁺, 21), 95 (P₂S₂⁺, 6), 94 (P₂S⁺, 10), 63 (PS⁺, 100); oberhalb des Molpeaks: m/e 348 (P₄S₇⁺, 0.5), 316 (P₄S₆⁺, 5); vgl.⁴⁻⁶ Verunreinigungen: P₄S₉ (8%). ³¹P-NMR: Abschnitt B.

P₄S₇: Verfahren A 2.75 g (12.5 mmol) P₄S₃ und 1.60 g (50 mmol) Schwefel werden in 100 ml Xylool suspendiert. Nach Zugabe von 0.05 g Jod wird unter Röhren erwärmt, wobei eine orange-gelbe Lösung entsteht. Unter Rückfluß wird 6 Stunden erhitzt. Bereits etwa 30 Minuten nach Siedebeginn scheiden sich hellgelbe Kristalle ab, deren Menge sich innerhalb 1.5 h erheblich vermehrt. Das Xylool wird im Vakuum abdestilliert (oder dekantiert) und der verbleibende hellgelbe Feststoff auf einer Glasfritte mehrmals mit CS₂ gewaschen und dann aus CS₂ umkristallisiert. Nach Trocknen resultieren 2.29 g (52.6% d. Th.) hellgelbe P₄S₇-Kristalle. Analyse. P₄S₇ (348.34). Ber. P. 35.57, S. 64.43. Gef. P. 35.69, S. 64.32. MS (70 eV, Direkteinlaß-Temperatur 192°C, Quellen-Temperatur 187°C), m/e 348 (P₄S₇⁺, 45%; Molpeak), 316 (P₄S₆⁺, 6), 285 (P₃S₆⁺, 2.2), 284 (P₄S₅⁺, 3.4), 253 (P₃S₅⁺, 13), 222 (P₂S₅⁺, 6.4), 221 (P₃S₄⁺, 100), 190 (P₂S₄⁺, 2.2), 189 (P₃S₃⁺, 13), 158 (P₂S₃⁺, 6.7), 157 (P₃S₂⁺, 7.0), 127 (P₂S₂⁺, 2.2), 126 (P₂S₂⁺, 10), 125 (P₃S⁺, 1.0), 95 (P₂S₂⁺, 7.0), 94 (P₂S⁺, 3.2), 63 (PS⁺, 97); oberhalb des Molpeaks: m/e 380 (P₄S₈⁺, 2.3). (20 eV, Direkteinlaß-Temperatur 192°C, Quellen-Temperatur 187°C). m/e 348 (P₄S₇⁺, 48%; Molpeak), 316 (P₄S₆⁺, 6.2), 285 (P₄S₅⁺, 1.7), 284 (P₄S₄⁺, 3.0), 253 (P₃S₅⁺, 10), 222 (P₂S₅⁺, 5.8), 221 (P₃S₄⁺, 100), 189 (P₃S₃⁺, 2.8), 158 (P₂S₃⁺, 2.2), 157 (P₃S₂⁺, 1.4), 126 (P₂S₂⁺, 1.5), 63 (PS⁺, 1.7); oberhalb des Molpeaks: m/e 412 (P₄S₉⁺, 0.5), 380 (P₄S₈⁺, 2.8). Verunreinigungen: P₄S₉. ³¹P-NMR: Abschnitt B.

Verfahren B 2.75 g (12.5 mmol) P₄S₃, 1.60 g (50 mmol) Schwefel und 0.05 g Jod werden in 100 ml Dekalin gelöst, es resultiert eine gelbe Lösung. Unter Röhren wird zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung orange-gelb färbt. Etwa 10 Minuten nach Siedebeginn schäumt das Reaktionsgemisch auf und es bildet sich ein hellgelber Niederschlag. Nach weiterem 3ständigen Erhitzen unter Rückfluß wird nach Abkühlung dekantiert, das Produkt mit CS₂ gewaschen und aus CS₂ umkristallisiert. Nach dem Trocknen erhält man 3.06 g (70.2% d. Th.) hellgelbe P₄S₇-Kristalle. Analyse. P₄S₇ (348.34). Ber. P. 35.57, S. 64.43. Gef. P. 35.34, S. 64.14. MS. Bedingungen und Ergebnisse entsprechen denen des nach Verfahren A erhaltenen Produktes. P₄S₉ als Verunreinigung wurde nicht beobachtet.

Verfahren C 2.75 g (12.5 mmol) P₄S₃ und 1.60 g (50 mmol) Schwefel werden in 100 ml Dekalin gelöst. Unter Röhren wird die entstandene gelbe Lösung unter Rückfluß erhitzt; etwa 20 Minuten nach Siedebeginn scheiden sich aus der Lösung hellgelbe Kristalle aus. Nach 3ständigem Erhitzen unter Rückfluß wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Man gewinnt 3.35 g (77.0% d. Th.) hellgelbe Kristalle. Analyse. P₄S₇ (348.34). Ber. P. 35.57, S. 64.43. Gef. P. 35.46, S. 64.34. MS. Bedingungen und Ergebnisse entsprechen denen der nach Verfahren A und B erhaltenen Produkte. P₄S₉ als Verunreinigung wurde nicht gefunden.

Herrn Dr. W. Rozdzinski danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

1. G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke Verlag, Stuttgart, Bd. 1, S. 547 (1975).
2. W. D. Treadwell und C. Beeli, *Helv. Chim. Acta*, **18**, 1161 (1935).
3. R. Boulouch, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.*, **138**, 363 (1904).
4. G. J. Penney und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 243.
5. D. W. Muenow und J. L. Margrave, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 89 (1972).
6. H. Hoffmann und M. Becke-Goehring, *Topics in Phosphorus Chemistry*, John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto; Vol. 8, S. 211, 222, 228 (1976).
7. J. Mai, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **44**, 1229 (1911).
8. vgl. 6., S. 202.
9. E. R. Andrew und V. T. Wynn, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A **291**, 257 (1966).
10. A. M. Griffin und G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **B31**, 2738 (1975).
11. R. A. Hoffmann, S. Forsén und B. Gestblom, *NMR Basic Principles and Progress*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Vol. 5, 79 (1971).

12. zu P-P-Spinkopplungen vgl. z.B. E. G. Finer und R. K. Harris, *Progr. Nuclear Magn. Reson. Spectr.*, **6**, 61 (1971).
13. G. Mavel, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Academic Press, London and New York, Vol. 5B, 60 (1973).
14. M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark und J. R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Interscience New York, London, Sydney, Vol. 5, S. 370-373 (1967).
15. M. Baudler, B. Kloth, D. Koch und E. Toll, *Z. Naturforsch.*, **30b**, 340 (1975).
16. D. Weber, Universität Stuttgart, unveröffentlichte Ergebnisse.
17. M. L. Walker und J. L. Mills, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **5**, 29 (1975).
M. L. Walker, D. E. Peckenpaugh und J. L. Mills, *Inorg. Chem.*, **18**, 2792 (1979).
18. G. Heckmann und E. Fluck, *Z. Naturforsch.*, **26b**, 982 (1971).