

Acyl- und Alkylidenphosphane. XXXI [1]

Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan und -arsan — Synthese und Struktur

G. BECKER*, W. BECKER, M. SCHMIDT, W. SCHWARZ und M. WESTERHAUSEN
Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

Professor Joseph Grobe zum 60. Geburtstag am 2. November 1991 gewidmet

Inhaltsübersicht. Aus Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · 2THF¹⁾ oder Lithium-dihydrogenarsenid · 2THF und 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid im Molverhältnis 3 : 2 zugängliches Lithium-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphid · 2THF (**1a**) bzw. -arsenid · 2THF (**1b**) [16] setzen sich mit Tetrafluoroborsäure · Diethylether-Addukt in nahezu quantitativer Ausbeute unter Lithium-Wasserstoff-Austausch zu Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan (**2a**) sowie zum entsprechenden Arsan **2b** um. Nach der Synthese einer nun größeren Zahl von Derivaten [19] lassen sich für die zugehörigen Keto- und Enol-Tautomeren charakteristische NMR-Parameter angeben.

Nach den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen (Raumgruppe Fdd2; a = 1486,1(4)/1501,7(4); b = 2975,8(12)/3000,6(6); c = 827,9(2)/822,7(2) pm bei $-100^\circ \pm 3^\circ\text{C}$; Z = 8; $R_w = 0,034/0,040$) liegen die beiden zueinander isotypen Verbindungen **2a** und **2b** im Festkörper als Enol-Tautomere mit sehr kurzer, symmetrischer O · · H · · O-Brücke (O · · O 243/245 pm) vor. Die Moleküle zeigen aufgrund ihrer speziellen Lage die Punktsymmetrie 2; charakteristische Bindungslängen und -winkel sind: P—C 177; As—C 190; C—O 126/128; C—C (Aren) 150/147; O—H 122/128 pm; C—P—C 98°; C—As—C 97°; P—C—O 125°; As—C—O 123°; P—C—C 117°; As—C—C 118°; C—O—H 99°/116°; O—H—O 173°/146°. Die unterschiedliche Geometrie der beiden Enolringe wird diskutiert.

Acyl- and Alkylidenephosphines. XXXI. Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine and -arsine — Syntheses and Structures

Abstract. Lithium bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphide · 2THF (**1a**) and the homologous arsenide **1b** [16] are prepared from lithium bis(trimethylsilyl)phosphide · 2THF¹⁾ and lithium dihydrogenarsenide · 2THF, resp., and 2,4,6-trimethylbenzoyl chloride in a molar ratio of 3 : 2. Subsequent reaction with tetrafluoroboric acid · diethylether adduct results in an exchange of lithium with hydrogen and formation of bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine (**2a**) and the corresponding arsine **2b** in nearly quantitative yields. Characteristic nmr parameters for the keto and enol tautomer could be obtained from a larger number of derivatives [19].

X-ray structure determination of the two isotopic compounds **2a** and **2b** (space group Fdd2; a = 1486.1(4)/1501.7(4); b = 2975.8(12)/3000.6(6); c = 827.9(2)/822.7(2) pm at $-100^\circ \pm 3^\circ\text{C}$; Z = 8; $R_w = 0,034/0,040$) show enol tautomers with very short symmetrical O · · H · · O-bridges (O · · O 243/245 pm) to be present in the solid state. Due to their special position the molecules are of point symmetry 2; characteristic bond lengths and angles are: P—C 177; As—C 190; C—O 126/128; C—C (arene)

¹⁾ Tetrahydrofuran (THF); 1,2-Dimethoxyethan (DME); Tetramethylsilan (TMS); Lösungsmittel (L.M.); Multipllett (m).

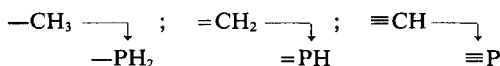
* jeweils Korrespondenzautor

150/147; O—H 122/128 pm; C—P—C 98°; C—As—C 97°; P—C—O 125°; As—C—O 123°; P—C—C 117°; As—C—C 118°; C—O—H 99°/116°; O—H—O 173°/146°. The different geometry of the two enol rings is discussed in detail.

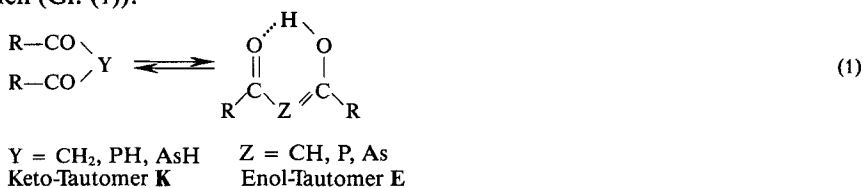
Key words: Diacylphosphines — diacylarsines — bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine — bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsine — keto-enol-tautomerism — NMR parameters — X-ray structure determination — compounds with a phosphorus and arsenic atom of coordination number 2 — very short symmetrical O · H · O bridges.

Einleitung

Der von Grimm [2] bereits 1925 für die Elemente der zweiten Periode aufgestellte Hydridverschiebungssatz läßt sich mit dem experimentellen Befund der Schrägbeziehungen im Periodensystem [3] verbinden und vorteilhaft auch auf Kohlenstoff und dreibindigen Phosphor anwenden. Unter weiterer Beachtung der Tatsache, daß diese beiden Elemente mit 2,55 und 2,19 ähnliche, gegenüber Stickstoff (3,04) zudem deutlich abgesetzte Elektronegativitäten [4] aufweisen, darf man für Verbindungen mit folgenden Gruppierungen



a priori große Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten erwarten. So gleichen die gegenwärtig intensiv untersuchten Alkyldinphosphane (Phosphaalkine) R—C≡P den Alkinen R—C≡C—R [5—8]; für das Paar =CH₂/=PH lassen sich die keto-/enoltautomeren Verbindungsklassen der 1,3-Diketone (R—CO—)₂CH₂ und der Diacylphosphane (R—CO—)₂PH [9—14] anführen. Da außerdem nur geringe Unterschiede in der Reaktivität von Verbindungen des dreiwertigen Phosphors und Arsens bestehen, erweist es sich als zweckmäßig, die bisher wenig bearbeiteten Diacylarsane [13] in die Betrachtungen einzubeziehen (Gl. (1)).

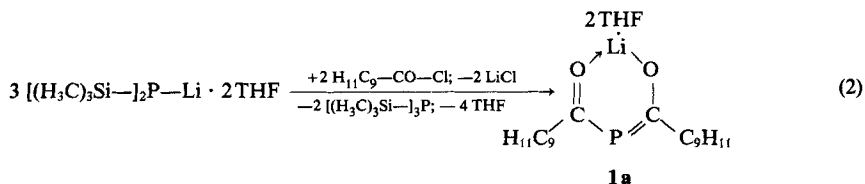


Nach Untersuchungen am Diacetyl-[10] und Bis(2,2-dimethylpropionyl)-Derivat [11] wird das bei Diacylphosphanen beobachtete Gleichgewicht zwischen Keto- und Enol-Tautomer (Gl. (1)) in der von 1,3-Diketonen her bekannten Weise durch die Dielektrizitätskonstante des Solvens und die Temperatur beeinflusst, ist nach bisherigen Befunden aber unter gleichen experimentellen Bedingungen wesentlich stärker zum Keto-Tautomer hin verschoben. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse liegt Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan im Festkörper als Enol-Tautomer vor und weist mit einem O · O Abstand von 240 bzw. 243 pm eine sehr kurze, aus kristallographischen Gründen symmetrische O · H · O-Brücke auf [9]. Um dieses ungewöhnliche Strukturelement mit den Methoden der Neutronenbeugung besser charakterisieren zu können, sollte zunächst eine größere Anzahl von Derivaten zur Verfügung stehen. Wir wandten uns deshalb der Synthese des Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphans sowie des homologen Arsans zu und

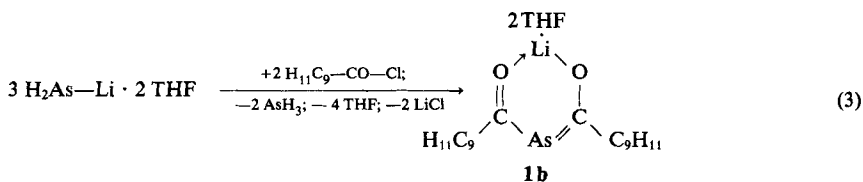
wählten aus den in der nachfolgenden Publikation [14] zusammengestellten Methoden zur Darstellung von Diacylphosphanen die Umsetzung des entsprechenden Lithiumdiacylphosphids bzw. -arsenids mit Protonen-Donatoren aus.

Synthese

Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid \cdot 2THF¹⁾ [15] und 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid im Molverhältnis 3 : 2 setzen sich bei -40°C mit 90proz. Ausbeute nach einem an anderer Stelle [16] ausführlich diskutierten Mechanismus in Cyclopentan zu Tris(trimethylsilyl)phosphan und Lithium-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphid \cdot 2THF um (Gl. (2)). Beim Umkristallisieren aus einem Gemisch von Cyclopentan und wenig 1,2-Dimethoxyethan erfolgt Umwandlung in das entsprechende DME-Addukt¹⁾. Mit



einer auf die Acyl-Komponente bezogenen, 69proz. Ausbeute erhielten wir diese Verbindung aber auch beim bisher erfolglosen Versuch, aus Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid \cdot 2THF²⁾ und 2,4,6-Trimethylbenzoesäure-ethylester bei Zimmertemperatur in 1,2-Dimethoxyethan (2,4,6-Trimethylphenyl)methylidinphosphan darzustellen. Die neben Tris(trimethylsilyl)phosphan weiterhin gebildeten Nebenprodukte sind nicht bekannt.



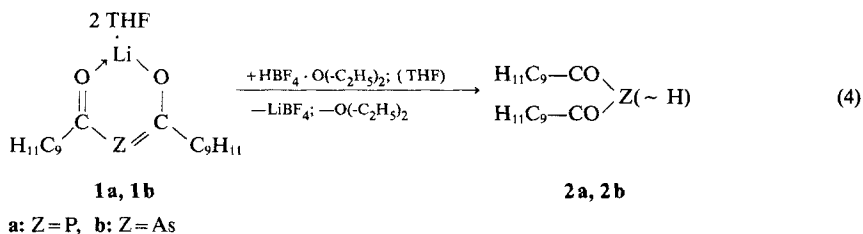
Das zur Synthese von Lithium-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsenid \cdot 2THF (**1 b**) als Edukt benötigte Lithium-dihydrogenarsenid \cdot 2THF wurde in Analogie zu Lithium-dihydrogenphosphid \cdot DME [17] aus Arsan [18] und Lithium-*n*-butanid in Tetrahydrofuran dargestellt und mit 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid im Molverhältnis 3 : 2 bei -50°C umgesetzt (Gl. (3)). Das Diacylarsenid **1 b** zersetzt sich in Lösung zwar langsam unter Arsenabscheidung, läßt sich aber mit 25proz. Ausbeute als ein mit einem weiteren Molekül Solvens pro Formeleinheit kristallisierendes Addukt isolieren³⁾.

Von den Lithium-Derivaten **1 a** und **1 b** aus gelangt man über einen einfachen Lithium-Wasserstoff-Austausch mit Protonendonatoren wie Trifluoressigsäure [14] oder vorteilhafter Tetrafluoroborsäure \cdot Diethylether-Addukt bei -20 bis -40°C in Tetrahydrofuran mit sehr guter bis befriedigender Ausbeute zu Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phos-

²⁾ Ermittlung des THF-Gehaltes über das ¹H-NMR-Spektrum.

³⁾ Über die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse an Lithium-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsenid \cdot 3THF werden wir in einer nachfolgenden Publikation [16] berichten.

phan (**2a**) und -arsan (**2b**) (Gl. (4)). Wegen der thermischen Instabilität des nach Gl. (3) synthetisierten Arsenids **1b** empfiehlt es sich aber, auf dessen Isolierung zu verzichten und die Verbindung in Lösung weiter umzusetzen.



In diesem Zusammenhang muß auf die Darstellung von Bis(2,4,6-tri-*t*-butylbenzoyl)phosphan und -arsan durch Märkl und Sejпка [13] kurz eingegangen werden. Die Autoren setzten Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · 2THF bzw. -arsenid · 2THF mit 2,4,6-Tri-*t*-butylbenzoylchlorid im Molverhältnis 1 : 2 um und arbeiteten die Ansätze ohne vorherige Trennung der Komponenten säulenchromatographisch auf. Im Hinblick auf die hier vorgelegten Ergebnisse können wir dem publizierten Mechanismus mit [1-(2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl)-1-(trimethylsilyloxy)methyliden](2,4,6-tri-*t*-butylbenzoyl)phosphan bzw. -arsan als jeweiligem Intermediat nicht zustimmen und nehmen an, daß sich zunächst die Lithium-Verbindungen bilden und diese dann durch geringe Mengen Wasser in das mit nur geringer Ausbeute isolierte Diacylphosphan oder -arsan umgewandelt werden.

NMR-spektroskopische Charakterisierung

Im bereits angesprochenen Bemühen um die Synthese kristalliner Diacylphosphate und -arsane konnte über die Zwischenstufe der Lithium-Derivate eine Reihe weiterer Vertreter dargestellt werden [19]. Die nun größere Zahl an bekannten Verbindungen rechtfertigt eine kurze Gegenüberstellung charakteristischer NMR-Parameter von Keto- und Enol-Tautomer (Tab. 1), wie sie für Diacetyl- [10] und Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan [11] bereits kurz angesprochen wurden.

Keto-Tautomer K: Das durch Kopplung mit dem Phosphoratom zu einem Dublett aufgespaltene Signal der PH-Gruppe tritt bei den in Benzol gelösten Diacylphosphanen im Bereich um $5,2 \pm 0,4$ ppm auf. Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante und die chem. Verschiebung des Phosphorkerns nehmen Werte zwischen 220 und 250 Hz bzw. +5 und -40 ppm an. Nach Untersuchungen am Bis(2,2-dimethylpropionyl)-Derivat [11] sind diese NMR-Parameter stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. Das ^{13}C -NMR-Signal der beiden Carbonylgruppen findet sich in einem schmalen Bereich um 215 ± 5 ppm; die $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante ist mit Werten um 43 ± 5 Hz etwa halb so groß wie im jeweiligen Enol-Tautomer. Da bei den in Tab. 1 aufgenommenen Diacylarsanen das Keto-Tautomer in nur untergeordnetem Ausmaß am Keto-Enol-Gleichgewicht (Gl. (1)) beteiligt ist, ließen sich die zugehörigen NMR-Parameter bisher nicht ermitteln.

Enol-Tautomer E: Das stark entschirmte Wasserstoffatom in der O · H · O-Brücke zeigt sich mit δ -Werten zwischen +17 und +21 ppm in einem außerordentlich stark zu tiefem Feld verschobenen Bereich. Aufgrund dieses Befundes sowie der röntgenstrukturanalytisch ermittelten, mit Werten kleiner 245 pm sehr kurzen intramolekularen O · O-Abstände gehören die Enol-Tautomeren der Diacylphosphate und -arsane nach

Tabelle 1 Charakteristische NMR-Parameter von keto-/enoltautomerer Diacylphosphanen und -arsanen der Zusammensetzung $(R-CO-)_2Z(\sim H)$ ($Z = P$ bzw. As).Keto-/Enol-Tautomer (**K/E**); chem. Verschiebung δ (ppm); Kopplungskonstante J (Hz); Lösungsmittel d_6 -Benzol; Meßtemp. $+30^\circ C$.

a) Diacylphosphane

R		$\delta(^{31}P)$	$\delta(PH)/$ $\delta(OHO)$	$^1J_{PH}/^3J_{P-OH}$	$\delta(CO)$	$^1J_{PC}$	Lit.
H ₃ C	K/E	-2,0/ +73,0	4,90/18,5	245,0/3,3	^{a)/a)}	^{a)/a)}	[10]
(H ₃ C) ₂ HC	K/E	-19,3/ +58,6	5,12/18,9	241,3/ ^{b)}	219,0/245,1	39,7/88,3	[19]
H ₁₁ C ₆ ^{c)}	K/E	-10,4/ +60,3	5,14/19,2	242,4/3,7	217,3/244,7	43,0/89,7	[19]
(H ₃ C) ₃ C	K/E	-37,0/ +51,0	5,33/18,95	223,0/3,2	220,0/248,0	46,5/97,0	[11]
H ₁₅ C ₁₀ ^{d)}	K/E	^{e)/} +50,9	^{e)/} 19,7	^{e)/} 3,3	^{e)/} 248,1	^{e)/} 95,2	[14]
H ₅ C ₆ -CH ₂	K/E	-9,3/ +70,5	5,17/18,4	243,0/ ^{b)}	209,5/235,1	41,0/88,8	[19]
H ₃ C ₆ ^{f)}	K/E	^{e)/} +59,2	^{e)/} 20,15	^{e)/} 3,0	^{e)/} 226,2	^{e)/} 85,0	[19]
2,4,6-(H ₃ C) ₃ H ₂ C ₆ ^{g)}	K/E	+2,7/ +88,5	5,55/19,4	244,0/1,8	^{b)/} 237,3	^{b)/} 87,9	[13]
2,4,6-[(H ₃ C) ₃ C] ₃ H ₂ C ₆ ^{h)}	K/E	^{a)/} +123,4	^{a)/} 17,8	^{a)/} 0,4	^{a)/} 236,6	^{a)/} 90,9	[13]

b) Diacylarsane

R		$\delta(AsH)/$ $\delta(OHO)$	$\delta(CO)$	Lit.	R		$\delta(AsH)/$ $\delta(OHO)$	$\delta(CO)$	Lit.
2,4,6-(H ₃ C) ₃ H ₂ C ₆ ^{g)}	K/E	^{e)/} 19,6	^{e)/} 253,8		H ₃ C ₆	K/E	^{e)/} 20,0	^{e)/} 242,1	[19]
2,4,6-[(H ₃ C) ₃ C] ₃ H ₂ C ₆ ^{h)}	K/E	^{a)/} 17,7	^{a)/} 251,6	[13]					

^{a)} NMR-Parameter nicht publiziert; ^{b)} Kopplung nicht aufgelöst; ^{c)} *cyclo*-Hexyl; ^{d)} Adamant-1-yl; ^{e)} zu geringe Konzentration an Keto-Tautomer. ^{f)} Die von Liotta, McLaughlin und O'Brien veröffentlichten [12] NMR-Parameter konnten wir teilweise nicht bestätigen. ^{g)} Mesityl. ^{h)} Die geringe Intensität des Signals erlaubt keine eindeutige Auswertung. ⁱ⁾ 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl; ^{j)} Lösungsmittel CDCl₃.

der Einteilung von Emsley [20] zu den Verbindungen mit sehr starker Wasserstoffbrücke. Die zugehörige $^3J_{P-OH}$ -Kopplungskonstante liegt bei 3 Hz; nur Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)- (**E-2 a**) und Bis(2,4,6-tri-*t*-butylbenzoyl)phosphan zeigen ungewöhnlich kleine Werte von nur 1,8 und 0,4 Hz [13]. Ein Tieffeldbereich zwischen +50 und +75 ppm ist für den Phosphorkern typisch. Bemerkenswerterweise scheinen die voluminösen Substituenten im Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)- (**E-2 a**) und Bis(2,4,6-tri-*t*-butylbenzoyl)phosphan [13] für die größeren δ -Werte von +88,5 und +123,4 ppm verantwortlich zu sein; bei den entsprechenden Ether-komplexierten Lithium-diacylphosphiden [16] werden ähnliche Abweichungen beobachtet. Mit chemischen Verschiebungen von 225 bis 250 ppm liegen die ^{13}C -NMR-Signale der beiden an Phosphor gebundenen CO-Gruppen um etwa 25 ppm tiefer als im jeweiligen Keto-Tautomer und sind mit $^1J_{PC}$ -Kopplungskonstanten um 90 ± 10 Hz zu Dubletts aufgespalten. Ähnliche δ -Werte scheinen für Diacylarsane charakteristisch zu sein, wobei der Einbau des Arsenatoms zu einer zusätzlichen Tieffeldverschiebung um etwa 15 ppm führt.

Röntgenstrukturanalysen

Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Beim Abkühlen gesättigter Lösungen des Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphans (**2 a**) and -arsans (**2 b**) in *n*-Pentan von Zimmertemperatur auf $-18^\circ C$ scheiden sich Einkristalle mit einer für die geplan-

ten Röntgenstrukturanalysen ausreichenden Qualität ab; beim Arsan **E-2 b** mußten die isolierten Quader sogar auf ein Drittel ihrer ursprünglichen Größe verkleinert werden. Die Auswertung von Buerger-Präzessions- und Weissenberg-Äquiklinationenaufnahmen führte bei beiden Verbindungen zu einer orthorhombischen flächenzentrierten Elementarzelle. Mit den zusätzlichen systematischen Auslöschungen ($0kl: k + l \neq 4n$; $h0l: h + l \neq 4n$) ergab sich die azentrische Raumgruppe $Fdd2$ [21 a]. Die mit den Positionen von 20/17 zentrierten Reflexen bei einer Meßtemperatur von $-100 \pm 3^\circ\text{C}$ im Bereich von $21^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ/26^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ am Diffraktometer bestimmten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt; ihre weitgehende Übereinstimmung legt bereits in diesem Stadium der Strukturbestimmung die Isotypie beider Verbindungen nahe. Eine Berechnung der Raumerfüllung [21 b] über Volumeninkremente führt zu acht Molekülen in der Elementarzelle, so daß angesichts der Sechzehnzähligkeit der allgemeinen Lage die asymmetrische Einheit nur ein halbes Molekül enthält. Die am Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsan (**E-2 b**) bei Zimmertemperatur beobachtete Schwarzfärbung der Kristalle im Röntgenlicht und eine damit verbundene Abnahme der Reflexintensitäten trat während der Aufnahme des Datensatzes unter Kühlung (Tab. 3) nicht mehr auf.

Statistische Methoden unter Verwendung des Programmsystems MULTAN77 [21 d] in Verbindung mit einer Auswertung der Pattersonfunktion brachten zunächst für Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsan (**E-2 b**) einen akzeptablen Strukturvorschlag. Die sich an die Verfeinerung der Parameter jeweils anschließende Differenz-Fouriersynthese [21 e] lieferte schließlich die Ortskoordinaten aller schwereren Atome; sie ließen sich problemlos auf das homologe Phosphan **E-2 a** übertragen und dem Datensatz anpassen. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die schwereren Atome sank der Gütefaktor R bei Verbindung **E-2 a** von 0,109 auf 0,067, bei **E-2 b** von 0,122 auf 0,059. In diesem Stadium der Verfeinerung konnten wir der jeweiligen Differenz-Fouriersynthese die Positionen aller Wasserstoffatome entnehmen.

Tabelle 2 Kristalldaten des enolautomeren Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphans (**E-2 a**) und -arsans (**E-2 b**) bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}/\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{AsO}_2$; orthorhombisch, Raumgruppe $Fdd2$ (Nr. 43 [21 a]); $Z = 8$; Raumerfüllung nach Kitaigorodskii^{a)} [21 b] 70%/72%; Schmp./Zersp. $109 \cdot 110^\circ\text{C}/82 \cdot 85^\circ\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon).

E-2 a	$a = 1486,1(4) \text{ pm};$ $d_{\text{ber}} = 1,184 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3};$	$b = 2975,8(12) \text{ pm};$ $F(000) = 1392;$	$c = 827,9(2) \text{ pm};$ $M = 326,35$	$V = 3661 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
E-2 b	$a = 1501,7(4) \text{ pm};$ $d_{\text{ber}} = 1,327 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3};$	$b = 3000,6(6) \text{ pm};$ $F(000) = 1536;$	$c = 822,7(2) \text{ pm};$ $M = 370,30$	$V = 3707 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$

^{a)} Den Berechnungen liegen die in Tab. 5 angegebenen Bindungslängen, ein C—H-Abstand von 108 pm und folgende Werte für die intermolekularen Radien zugrunde: As 200; P 185; C 170; O 136; H 117 pm [21 b, c].

Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. 3, die Ortskoordinaten sowie die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter in Tab. 4 zusammengestellt. Bindungslängen und -winkel sowie charakteristische Torsionswinkel finden sich in Tab. 5.

Molekül- und Kristallstrukturen

Nach den Ergebnissen der beiden Röntgenstrukturanalysen liegen kristallines Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan und -arsan als Enol-Tautomer **E-2 a** bzw. **E-2 b** vor. Abb. 1 zeigt je ein Molekülmodell in stereoskopischer Darstellung; über die Symmetrioperation der durch das Pnikogenatom und das Wasserstoffatom der Brücke laufenden, kristallographisch bedingten zweizähligen Drehachse werden obere und untere Molekülhälfte ineinander überführt. Infolge einer leichten gegenseitigen Verdrehung der beiden 2,4,6-Trimethylphenyl-Substituenten um insgesamt 25° beim Phosphan **E-2 a** bzw. 22° beim Arsan **E-2 b** (Tab. 6) reduziert sich die für das jeweilige Molekül höchstmögliche Punktsymmetrie mm 2 auf 2.

Tabelle 3. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zu den Strukturbestimmungen Vierkreisdiffraktometer P2, der Firma Syntex, Cupertino (USA); MoK α -Strahlung; Graphitmonochromator; ω -Abtastung, Abtastbreite 2°), Abtastgeschwindigkeit 2°/29° · min⁻¹; Kontrolle von Intensität und Orientierung durch je zwei Messungen in einem Intervall von 98 Reflexen; Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Strukturen mit den Programmsystemen MULTAN77 [21 d] bzw. X-RAY 76 [21 e]; keine Absorptionskorrekturen; Atomformfaktoren für die neutralen Atome As, P, O, C nach Cromer und Mann [21 f], für H nach Stewart, Davidson und Simpson [21 g]; beim Arsan **E-2 b** Berücksichtigung der anomalen Dispersion mit den Werten von Cromer und Liberman [21 h]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließenden Differenz-Fouriersynthesen; Minimalisierung der Funktion $\sum w(F_o - |F_c|)^2$; Gewichtung nach dem statistischen Fehler der Messung.

	E-2 a	E-2 b
Kristallgestalt und ungefähre -abmessungen (mm)	quaderförmig; 0,25 × 0,2 × 0,2	quaderförmig; 0,25 × 0,2 × 0,3
Meßbereich und -temperatur gemessener Bereich des reziproken Raumes	2,7 ≤ 2 θ ≤ 55°; -100 ± 3 °C 0 ≤ h ≤ 19; 0 ≤ k ≤ 38;	2,7 ≤ 2 θ ≤ 55°; -100 ± 3 °C 0 ≤ h ≤ 19; 0 ≤ k ≤ 38;
linearer Absorptionskoeffizient μ_{ber} [21 i]	0 ≤ l ≤ 10 1,52 · 10 ² m ⁻¹	0 ≤ l ≤ 10 18,33 · 10 ² m ⁻¹
symmetrieunabhängige Reflexe	1 189	1 209
Meßwerte mit {F _o ≤ n · σ (F _o) ^b }	n = 2; 111	n = 1,5; 87
R _w -Wert ^c)	0,034	0,040
max. Restelektronendichte	0,2 · 10 ³⁰ e · m ⁻³	0,9 · 10 ³⁰ e · m ⁻³

^a) Messung des Untergrundes mit einer der Meßzeit entsprechenden Dauer. ^b) Diese Werte wurden bei den Verfeinerungen nicht berücksichtigt. ^c) $R_w = \sum \sqrt{w} \cdot |F_o - |F_c|| / \sum \sqrt{w} \cdot F_o$.

In beiden Molekülen sind die Atome des enolischen Systems durch eine einstellige, die des 2,4,6-Trimethylphenyl-Substituenten durch eine fortlaufende, zweistellige Zahl gleichartig gekennzeichnet. Wasserstoff- und zugehörige Kohlenstoffatome unterscheiden sich in einer zusätzlichen Laufzahl. Dieses Nummerierungsschema wurde auch in der symmetrieäquivalenten Molekülhälfte beibehalten, aber um einen zusätzlichen Apostroph erweitert (Tab. 5).

Die schwereren Atome des sechsgliedrigen Enolringes ordnen sich mit dem Brückenwasserstoff H1 in einer Ebene an; die Kohlenstoffatome C11 und C14 des 2,4,6-Trimethylphenyl-Substituenten sind aber mit +6,0 und +22,1 pm beim Phosphan **E-2 a** bzw. mit +3,9 und +19,7 pm beim Arsan **E-2 b** deutlich aus dieser Ebene herausgerückt (Tab. 6). Bei der Diskussion der Bindungslängen ist zu beachten, daß nach Untersuchungen aus unserem Arbeitskreis [22] für den Z—C(O)-Abstand (Z = P, As) in Diacylorganylphosphanen und -arsanen nicht 183 und 194 pm, sondern wesentlich größere Werte von 191 und 205 pm als Standard heranzuziehen sind. Die Angabe charakteristischer Längen für die Doppel- und Einfachbindung zwischen Sauerstoff- und sp²-hybridisiertem Kohlenstoffatom ist hingegen mit 121 und 141 pm ohne Schwierigkeit möglich. Beim Einbau des C—Z—C-Fragmentes in das mesomere enolische System kommt es dann zu einer deutlichen Verkürzung des Z—C-Abstandes auf das 0,94- bis 0,93fache. Die an der Enolform des Bis(2,2-dimethylpropionyl)- [9] und des Diadamant-1-oylphosphans [14] zu 179 bis 180 pm sowie am Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsan (**E-2 b**) zu 190 pm (Tab. 5) bestimmten Längen entsprechen innerhalb üblicher Schwankungen dem arithmetischen Mittel aus den typischen Werten für die P—C- bzw. As—C-Einfach- und -Doppelbindung (191 [22] und 168 [1, 23] bzw. 205 [22] und 182 pm [24]). Der für diese Verbindungen charakteristische C—O-Abstand von 128 bis 129 pm ist etwas kürzer als das Mittel aus den oben genannten Standardwerten.

Tabelle 4 Lage- und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit

Der Ursprung der Elementarzelle wird durch die z-Koordinate des Phosphoratoms festgelegt. Die Numerierung der Atome ist im Text erläutert oder Abb. 1 zu entnehmen. Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} (10^{-22} m^2) beziehen sich auf den Ausdrucksdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^*{}^2 + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$; aus diesen Werten wurden nach Hamilton [21] die Debye-Waller-Faktoren B (10^{-20} m^2) berechnet. Bei den Wasserstoffatomen des enolautomeren Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsans (E-2b) ließen sich die zunächst berechneten, dann aber auch in der Differenz-Fouriersynthese aufgefundenen Ortskoordinaten sowie die zugehörigen isotropen Auslenkungsparameter B bis auf die Ausnahmen H1, H131 und H151 nicht sinnvoll verfeinern. Den mit Stern (*) gekennzeichneten Atomen ordneten wir deshalb die berechneten Werte und den um 1,5 erhöhten Parameter B des zugehörigen Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffatoms zu.

a) Enolautomeres Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan (E-2a)

Atom	X/a · 10 ⁴	Y/b · 10 ⁴	Z/c · 10 ⁴	B	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
P1	0	0	0	2,80(5)	4,75(7)	3,39(6)	2,51(5)	-1,93(6)	0	0
C1	669(2)	301(1)	1402(4)	2,1(2)	2,6(2)	2,0(1)	3,3(2)	0,3(1)	-0,2(1)	-0,2(1)
O1	609(2)	273(1)	2918(3)	3,4(1)	4,9(1)	5,0(1)	2,8(1)	-1,5(1)	-0,3(1)	-0,4(1)
C11	1337(2)	627(1)	728(4)	2,1(1)	2,7(1)	2,3(1)	3,0(1)	-0,4(1)	-0,5(1)	-0,3(1)
C12	1125(2)	1087(1)	764(4)	2,2(2)	3,0(2)	2,4(1)	3,0(1)	0,1(1)	-0,7(1)	-0,2(1)
C13	1746(2)	1386(1)	135(4)	2,4(2)	3,9(2)	2,0(1)	3,3(2)	0,0(1)	-0,7(2)	-0,2(1)
C14	2567(2)	1252(1)	-481(4)	2,6(2)	3,4(2)	3,5(2)	3,0(1)	-0,7(1)	-0,8(1)	0,3(1)
C15	2759(2)	798(1)	-480(4)	2,7(2)	2,6(2)	4,0(2)	3,6(2)	0,0(1)	0,2(1)	-0,4(1)
C16	2160(2)	477(1)	109(4)	2,5(2)	3,1(1)	2,9(1)	3,5(2)	0,0(1)	-0,2(1)	-0,4(1)
C17	260(2)	1253(1)	1485(5)	2,8(2)	3,8(2)	2,7(2)	4,3(2)	0,6(1)	-0,4(2)	-0,4(2)
C18	3231(3)	1590(1)	-1106(5)	3,4(2)	4,8(2)	4,5(2)	3,5(2)	-1,5(2)	0,1(2)	0,6(2)
C19	2416(3)	-12(2)	123(8)	3,9(2)	4,3(2)	3,2(2)	7,2(3)	0,9(2)	1,6(3)	-0,2(2)

Atom	X/a · 10 ³	Y/b · 10 ³	Z/c · 10 ³	B	Atom	X/a · 10 ³	Y/b · 10 ³	Z/c · 10 ³	B
H1	0	0	301(8)	6,2(15)	H181	303(4)	194(2)	-118(7)	11,8(18)
H131	160(2)	165(1)	5(5)	3,2(7)	H182	379(3)	150(2)	-69(6)	7,7(15)
H151	331(2)	69(1)	-82(4)	3,2(8)	H183	333(3)	156(2)	-209(7)	6,2(13)
H171	-22(2)	108(1)	127(5)	4,1(9)	H191	304(3)	-3(1)	-16(5)	4,4(8)
H172	27(2)	129(1)	282(4)	2,7(7)	H192	205(4)	-11(2)	-55(7)	6,4(16)
H173	8(2)	148(1)	96(5)	3,5(9)	H193	229(3)	-11(1)	102(6)	5,2(12)

b) Enolautomeres Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsan (E-2b)

Atom	X/a · 10 ⁴	Y/b · 10 ⁴	Z/c · 10 ⁴	B	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
As1	0	0	0	3,01(3)	5,38(4)	4,14(3)	2,18(3)	-2,55(4)	0	0
C1	711(3)	310(2)	1534(6)	2,2(3)	3,4(3)	2,2(2)	2,7(2)	0,7(2)	-0,2(2)	-0,2(2)
O1	617(3)	267(1)	3073(4)	3,3(2)	4,5(2)	6,1(2)	2,1(2)	-1,8(2)	-0,1(2)	-0,1(2)
C11	1389(3)	621(1)	921(6)	2,0(2)	2,7(2)	2,7(2)	2,2(2)	-0,3(2)	-0,8(2)	-0,3(2)
C12	1190(3)	1078(1)	931(6)	2,1(2)	3,1(2)	2,7(2)	2,1(2)	0,2(2)	-0,6(2)	-0,6(2)
C13	1808(3)	1373(1)	286(6)	2,7(2)	3,8(3)	2,2(2)	3,2(3)	-0,3(2)	-1,0(2)	-0,1(2)
C14	2623(3)	1227(2)	-315(5)	2,5(2)	3,7(3)	4,1(3)	1,7(2)	-1,0(2)	-0,8(2)	0,0(2)
C15	2813(3)	776(2)	-276(6)	2,6(3)	2,8(2)	4,2(3)	2,9(3)	0,0(2)	0,1(2)	-0,2(2)
C16	2197(3)	464(1)	337(6)	2,6(3)	3,4(2)	3,2(2)	3,2(3)	0,0(2)	-0,3(2)	-0,5(2)
C17	334(3)	1252(2)	1627(7)	2,6(3)	3,6(2)	2,8(2)	3,5(3)	0,4(2)	-0,2(3)	-0,4(2)
C18	3290(3)	1562(2)	-983(7)	3,2(3)	4,2(3)	4,9(3)	2,9(3)	-1,3(2)	-0,3(3)	0,7(2)
C19	2452(4)	-17(2)	382(6)	3,4(3)	3,8(2)	3,8(2)	5,4(4)	0,8(2)	1,4(3)	-0,3(4)

Atom	X/a · 10 ³	Y/b · 10 ³	Z/c · 10 ³	B	Atom	X/a · 10 ³	Y/b · 10 ³	Z/c · 10 ³	B
H1	0	0	353(8)	4,8(8)	H181*	368	137	-196	4,7
H131	173(3)	169(1)	35(6)	2,1(11)	H182*	371	160	-25	4,7
H151	337(3)	66(1)	-50(6)	2,1(11)	H183*	290	175	-148	4,7
H171*	35	132	270	4,1	H191*	303	-4	-3	4,9
H172*	16	149	126	4,1	H192*	232	-11	122	4,9
H173*	-5	108	169	4,1	H193*	200	-15	-15	4,9

Tabelle 5 Bindungslängen (pm) und -winkel sowie charakteristische Torsionswinkel (°) im enolautomeren Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan (E-2a) und im homologen Arsan E-2b

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer der Koordinatenungenauigkeit (Tab. 4) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 2). Die Mittelwerte berechnen sich aus den Einzelwerten der jeweiligen Gruppe. Beim Phosphan E-2a streuen die C—H-Abstände in den Methyl-Substituenten zwischen 82 und 111 pm, beim Arsan E-2b zwischen 74 und 117 pm; die jeweiligen C—C—H- und H—C—H-Winkel variieren zwischen 96° und 119° bzw. 96° und 138°. Das Vorzeichen des Torsionswinkels A—B—C—D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A—B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C—D zur Deckung gebracht wird [21 k]. Die Positionen der mit Apostroph (') gekennzeichneten Atome werden über die Symmetrieeoperation (-x, -y, z) der zweizähligen Drehachse aus den jeweiligen Werten von Tab. 4 erzeugt.

	E-2a		E-2b		E-2a		E-2b		E-2a		E-2b	
Z1—C1 ^a)	177,2(3)	189,7(5)	C11—C12	140,6(4)	M.W.	140,2(6)	M.W.	C12—C17	150,1(5)	M-W.	150,1(7)	M.W.
C1—O1	126,1(4)	128,0(6)	C12—C13	138,3(4)	139	138,7(6)	139	C14—C18	150,1(5)	150	152,0(7)	151
C1—C11	149,5(4)	147,1(6)	C13—C14	138,0(4)		139,0(7)		C16—C19	150,5(5)		149,4(8)	
O1—H1	122(4)	128(4)	C14—C15	138,3(5)		138,5(7)						
O1··O1	243,2(4)	245,0(6)	C15—C16	139,3(4)		140,9(7)		C13—H131	82(6)		96(3)	
			C16—C11	139,8(4)		138,8(6)		C15—H151	92(5)		93(4)	
	E-2a	E-2b	E-2a	E-2b	E-2a	E-2b	E-2a	E-2b	E-2a	E-2b	E-2a	E-2b
C1—Z1—C1 ^a)	98,2(2)	96,6(2)	C1—C11—C12	118,4(3)	118,1(4)	C15—C14—C18	121,3(3)	121,2(4)				
Z1—C1—O1 ^a)	125,3(2)	123,1(4)	C1—C11—C16	120,7(3)	120,5(4)	C14—C15—C16	122,6(3)	121,6(4)				
Z1—C1—C11 ^a)	117,2(2)	118,2(4)	C12—C11—C16	121,0(3)	121,4(4)	C11—C16—C15	117,9(3)	118,1(4)				
O1—C1—C11	117,5(3)	118,6(4)	C11—C12—C13	117,9(3)	118,6(4)	C11—C16—C19	121,8(3)	122,9(4)				
C1—O1—H1	99(3)	116(4)	C11—C12—C17	121,4(3)	121,6(4)	C15—C16—C19	120,2(3)	118,9(4)				
O1—H1—O1'	173(6)	146(2)	C13—C12—C17	120,7(3)	119,8(4)	C12—C13—H131	118(2)	122(3)				
			C12—C13—C14	123,0(3)	121,6(4)	C14—C13—H131	119(2)	116(3)				
			C13—C14—C15	117,6(3)	118,7(4)	C14—C15—H151	122(3)	123(2)				
			C13—C14—C18	121,1(3)	120,1(4)	C16—C15—H151	116(3)	115(2)				
	E-2a	E-2b	E-2a	E-2b	E-2a	E-2b	E-2a	E-2b	E-2a	E-2b	E-2a	E-2b
Z1—C1—C11—C12 ^a)	+102	+100	O1—C1—C11—C12	-76	-78							

^a) E-2a: Z1 = P; E-2b: Z1 = As

Tabelle 6 Entfernungen (pm) der Atome von charakteristischen Ausgleichsebenen

Die Ausgleichsebenen werden durch die Positionen der mit einem Stern (*) gekennzeichneten Atome festgelegt.

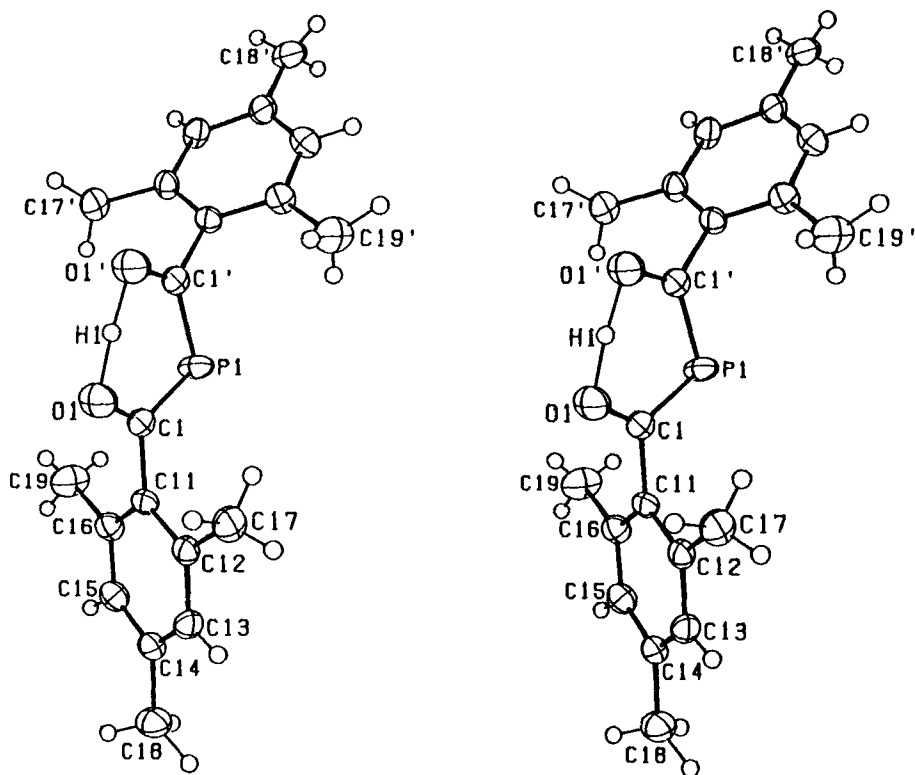
Ebene A des Chelatrings

E-2a	P1*	0,0	C1*	+0,1	O1*	-0,1	C1'*	-0,1	O1'*	+0,1	C11	+6,0
	C12	+128,8	C14	+22,1	C16	-109,0	H1	0,0				
E-2b	As1*	0,0	C1*	+0,2	O1*	-0,3	C1'*	-0,2	O1'*	+0,3	C11	+3,9
	C12	+127,1	C14	+19,7	C16	-111,2	H1	0,0				

Ebene B des Phenylsubstituenten

E-2a	C11*	-0,4	C12*	+0,9	C13*	-0,7	C14*	0,0	C15*	+0,4	C16*	-0,2
	C1	+1,0	C17	+6,0	H131	-9,4	C18	+2,3	H151	+6,0	C19	+3,9
E-2b	C11*	-0,9	C12*	+1,3	C13*	-0,7	C14*	-0,4	C15*	+0,8	C16*	-0,1
	C1	-5,5	C17	+6,4	H131	+8,8	C18	+0,2	H151	+14,4	C19	+4,5

Winkel zwischen den Flächennormalen: E-2a 77,7°; E-2b 79,0°

a) Enoltautomerer Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan (**E-2a**)

Zu Abb. 1

Im Gegensatz hierzu zeigt die Enolform des Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphans (**E-2a**) eine deutlich kürzere P—C- und C—O-Bindungslänge von 177 bzw. 126 pm (Tab. 5). Gegenwärtig können wir uns diese kleineren Molekülparameter, die eher für Diacylphosphide [16, 25, 26] denn für die entsprechenden Phosphane typisch sind, nicht erklären. Da jedoch der Abstand C1—C11 zwischen enolischem System und 2,4,6-Trimethylphenyl-Substituenten 147 pm im Arsan **E-2b**, aber 150 pm im Phosphan **E-2a** beträgt, scheinen diese deutlich voneinander abweichenden Bindungslängen auf unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den mit Winkeln von 79° bzw. 78° (Tab. 6) nahezu orthogonal ständigen sechsgliedrigen Ringen hinzuweisen.

Die Innenwinkel C1—Z1—C1' im cyclischen Enol fallen mit 98° bzw. 97° (Tab. 5) in einen für Pnikogenatome der Koordinationszahl 2 typischen Bereich [23, 27], wobei auch hier der kleinere Wert am Arsenatom auftritt. Diese gegenüber den enoltautomerer 1,3-Diketonen {[9] u. dort zit. Lit.; [28, 29]} charakteristische Verengung des Winkels hat zur Folge, daß der Ring nicht in der Höhe der beiden Sauerstoffatome stark gespreizt ist, sondern daß die C—O-Bindungen leicht aufeinander zulaufen und sich bei ähnlichen Z1—C1—O1-Werten (Z = P, As) von 125° und 123° zur Wasserstoffbrücke finden (Abb. 2). Die Auswirkung des gegenüber P1—C1 um 13 pm wesentlich längeren

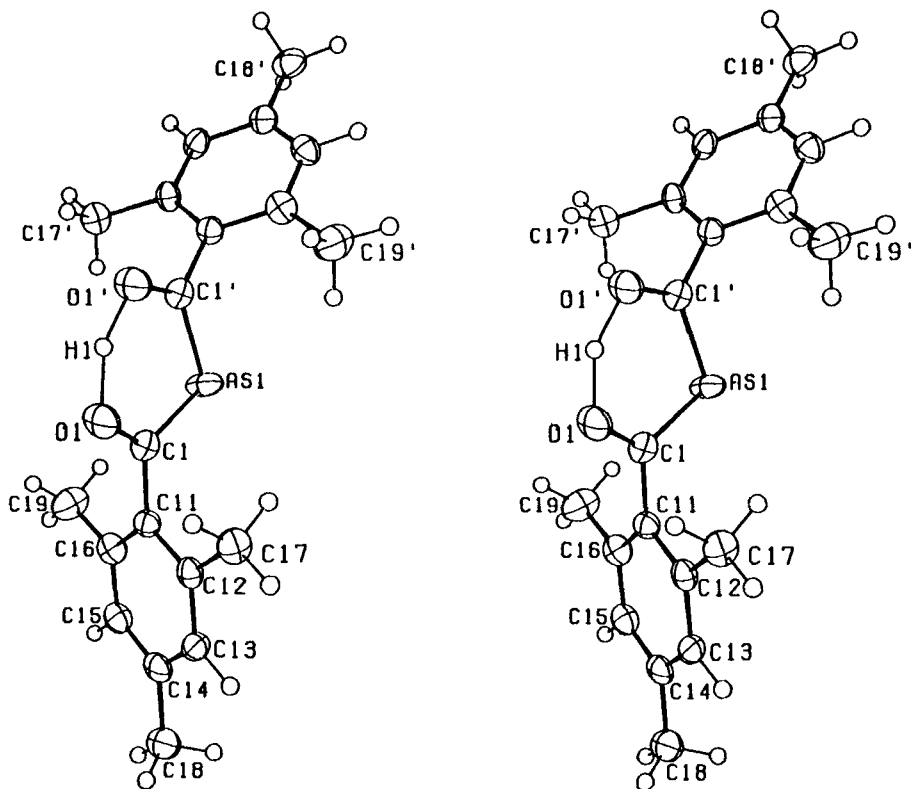
b) Enoltautomerer Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsan (**E-2b**)

Abb. 1 Molekülmodell des enoltautomeren Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphans (**E-2a**) und des homologen Arsans **E-2b** in stereoskopischer Darstellung.

In den mit dem Zeichenprogramm OR TEP II [21 l] erstellten Abbildungen sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 50% skaliert; die Größe der Wasserstoffatome wurde willkürlich gewählt. Die beiden Moleküle zeigen Λ - bzw. λ -Konformation, wenn man in Anlehnung an die Nomenklatur für oktaedrische Komplexe die Atome C17 und C19 bzw. C17' und C19' für die Festlegung der windschiefen Geraden, die die Helix bestimmen, heranzieht [21 m]. Fehlende Numerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

As1—C1-Abstandes von 190 pm auf die Geometrie des Heterocyclus wird durch die um 2° kleineren Ringinnenwinkel am Arsen- und jeweiligen Carbonyl-Kohlenstoffatom weitgehend ausgeglichen.

In Anbetracht eines $O1 \cdots O1'$ -Abstandes (Bisses) von nur 243 bzw. 245 pm (Tab. 5) gehören die Enol-Tautomeren des Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphans (**E-2a**) und -arsans (**E-2b**) zu den Verbindungen mit starker Wasserstoffbrücke [20]. Die Güte der vorliegenden Strukturbestimmungen erlaubt unter den gängigen Vorbehalten verhältnismäßig genaue Angaben über ihre doch unterschiedlichen Geometrien. So läßt sich beide Male in der Differenz-Fouriersynthese das zugehörige Wasserstoffatom als Ellipsoid mit dem Zentrum auf der zweizähligen Drehachse und einer parallel zur $O1 \cdots O1'$ -Verbindungsline laufenden größten Ausdehnung lokalisieren. Mit einem Abstand von 8 bzw. 38 pm zu

dieser Linie ist aber nur die Wasserstoffbrücke im Phosphan **E-2a**, nicht jedoch im Arsan **E-2b** nahezu linear. Die zugehörigen Winkel $C1-O1-H1$ und $O1-H1-O1'$ unterscheiden sich mit 99° und 116° sowie 173° und 146° deutlich voneinander. Die wichtige Frage allerdings, ob die Symmetrie der Brücke aufgrund der kristallographischen Gegebenheiten lediglich vorgetauscht wird oder ob nicht doch ein über Split-Positionen zu besetzendes Doppelminimum vorliegt, läßt sich gegenwärtig nicht beantworten.

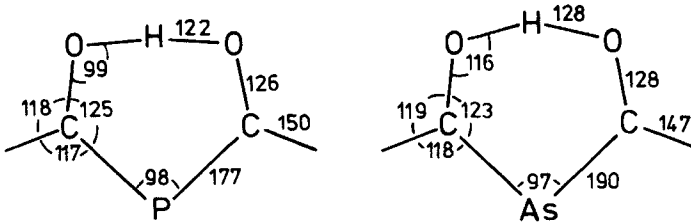


Abb. 2 Gegenüberstellung der für die Enolringe in den Verbindungen **E-2a** und **E-2b** charakteristischen mittleren Bindungslängen und -winkel.

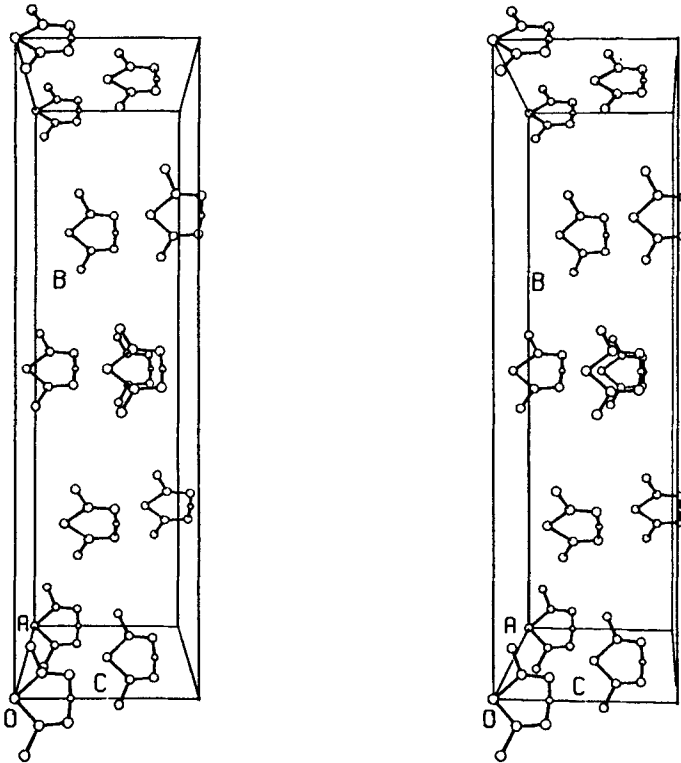


Abb. 3 Kristallstruktur des enolautomeren Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphans (**E-2a**) in vereinfachter stereoskopischer Darstellung [21]. Der besseren Übersicht wegen sind nur das cyclische Enol und die zugehörigen ipso-Kohlenstoffatome aus den 2,4,6-Trimethylphenyl-Substituenten wiedergegeben.

Die für das enolautomere Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan (**E-2a**) in vereinfachter, für das homologe Arsan (**E-2b**) in voller Darstellung wiedergegebene Anordnung von Molekülen in der Elementarzelle ist den Abb. 3 und 4 zu entnehmen. Die parallel (0 1 0) aufgespannten Schichten enthalten jeweils gleiche optische Antipoden; über diagonale Gleitspiegelungen senkrecht zur Schichtnormalen wird das Racemat erzeugt.

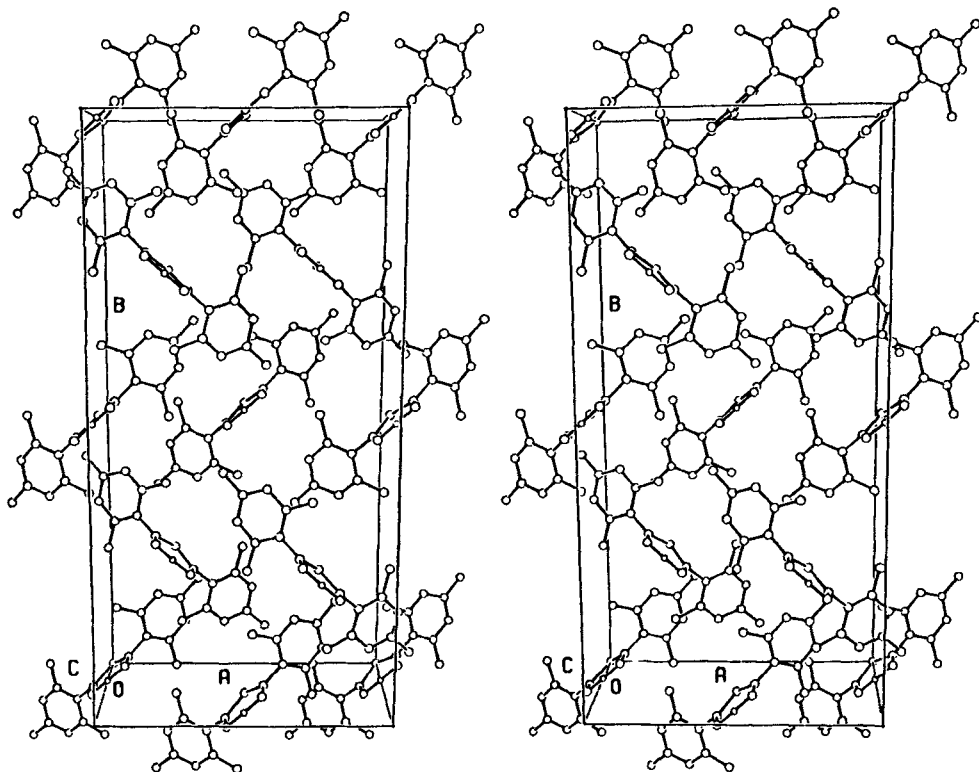


Abb. 4 Kristallstruktur des enolautomeren Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsans (**E-2b**) in stereoskopischer Darstellung [21 l].

Die Wasserstoffatome aus den 2,4,6-Tri-methylphenyl-Substituenten haben wir nicht eingezeichnet.

Präparativer Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter nachgereinigtem (BTS-Katalysator [30], Phosphor(V)-oxid) Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel haben wir zunächst entweder (Ether) mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon oder (Kohlenwasserstoffe) mit Natriumdraht vorgetrocknet, dann über Lithiumalanat destilliert und anschließend mit Argon gesättigt. Bei den NMR-Spektren stehen positive δ -Werte für Tieffeldverschiebungen.

Lithium-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphid · DME. Eine auf -40°C gekühlte Lösung von 5,9 g (32,5 mmol) 2,4,6-Tri-methylbenzoylchlorid in 50 ml Cyclopentan versetzt man unter Rühren mit 15,7 g (48,8 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · 1,9 THF²) [15] in 50 ml des gleichen Solvens. Nach beendeter Reaktion wird langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, ausgefallenes Lithiumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel bei $+20^{\circ}\text{C}$ im Vakuum abdestilliert. Beim Umkristallisieren ($+20/+5/-20^{\circ}\text{C}$) des gelben, nur teilweise festen Rückstandes aus *n*-Pentan, dem man bis zur vollständigen Lösung in kleinen Anteilen 1,2-Dimethoxyethan zugesetzt hat, scheidet sich Lithium-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphid · DME in Form gelber Kristalle ab. Ausbeute 6,2 g (14,7 mmol); 90%.

Charakterisierung. Schmp. 243 °C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); gelbe, protolyse- und oxydationsempfindliche Kristalle.

Elementaranalyse: $C_{24}H_{32}LiO_4P$; C 68,4 (ber. 68,2); H 7,35 (7,64)%.

NMR-Spektren. 1H (L.M. d_6 -Benzol, int. Stand. TSM¹⁾): o-CH₃ δ = 2,74; p-CH₃ 2,26; H-C(Aren) 6,88; H₃C-O 3,24; H₂C 3,40 ppm; $^{31}P\{^1H\}$ (L.M. d_6 -Benzol; ext. Stand. 85proz. H₃PO₄) δ = 86,4 ppm; $^{13}C\{^1H\}$ (L.M. d_6 -Benzol; int. Stand. TMS) C=O δ = 233,7; $^1J_{P-C}$ = 89,7; ipso-C 144,0; $^2J_{P-C}$ = 36,6; ortho-C 132,6; $^3J_{P-C}$ = 2,7; meta-C 127,5; para-C 135,4; o-CH₃ 19,8; $^4J_{P-C}$ = 2,7 Hz; p-CH₃ 21,1; H₃C-O 58,5; CH₂ 72,2 ppm.

IR-Spektrum (cm⁻¹; Verreibung in Nujol, kapillar zwischen CsBr-Scheiben; sehr stark (vs), stark (s), mittelstark (m), schwach (w), sehr schwach (vw), Schulter (sh)): 1715 w, 1610 s, 1555 vs, 1312 w, 1205 s, 1142 s, 1108 m, 1060 m, 1032 w, 980 w, 958 w, 920 vw, 890 vs, 845 vs, 745 m, 728 s, 660 w, 638 w, 552 m, 500 sh, 480 m, 455 sh, 410 w, 330 vw.

Darstellung aus 2,4,6-Trimethylbenzoesäure-ethylester. Zu einer auf -50 °C gekühlten Lösung von 18,1 g (94,2 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzoesäure-ethylester in 30 ml 1,2-Dimethoxyethan tropft man unter Rühren 27,5 g (94,2 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · 1,5THF²⁾ in 70 ml des gleichen Solvens. Nach sechs Tagen bei Zimmertemperatur werden alle flüchtigen Anteile bei +20 °C im Vakuum abdestilliert; den gelben, festen Rückstand kristallisiert man aus *n*-Pentan, dessen Lösungsvermögen durch Zugabe jeweils kleiner Mengen 1,2-Dimethoxyethan nach und nach erhöht wird, um (+20/+5/-20 °C). Ausbeute 13,7 g (32,5 mmol); 69%, bezogen auf 2,4,6-Trimethylbenzoesäure-ethylester.

Lithium-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphid · 2THF (1a). Eine auf -15 °C gekühlte Lösung von 31,0 g (94,5 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · 2THF²⁾ in 150 ml Tetrahydrofuran wird langsam und unter Rühren mit 11,5 g (63,0 mmol; 10,2 ml) 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid versetzt; dabei ändert sich die Farbe des Ansatzes über orangerot nach gelbbraun. Nach beendeter Reaktion erwärmt man langsam auf Zimmertemperatur, filtriert ausgefallenes Lithiumchlorid ab und entfernt alle flüchtigen Anteile bei +20 °C im Vakuum. Der braune, hochviskose Rückstand wird solange mit *n*-Pentan sorgfältig gewaschen, bis $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch kein Tris(trimethylsilyl)phosphan mehr nachzuweisen ist, und dann ohne weitere Reinigung zur Darstellung von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan (2a) verwendet. Ausbeute 14,8 g (31,0 mmol); 33%.

Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan (2a). Eine auf -40 °C gekühlte Lösung von 14,8 g (31,0 mmol) Lithium-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphid · 2THF (1a) in 100 ml Tetrahydrofuran wird langsam und unter Rühren mit 6,0 g (31,0 mmol) 85proz. Tetrafluoroborsäure · Diethylether-Addukt versetzt. Dabei ändert sich die Farbe des Ansatzes von gelbbraun nach gelb; gleichzeitig scheidet sich Lithium-tetrafluoroborat ab. Nach beendeter Reaktion erwärmt man die Suspension auf -10 °C, destilliert alle bei dieser Temperatur flüchtigen Anteile im Vakuum ab und nimmt den Rückstand mit *n*-Pentan auf. Nach Filtration und erneutem Abdestillieren des Lösungsmittels bei +20 °C im Vakuum bleibt gelbes Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan (2a) zurück; es wird aus Toluol umkristallisiert (+20/+5 °C). Ausbeute 8,6 g (26,0 mmol); 85%.

Charakterisierung. Schmp. 110 °C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); gelbe, oxydationsempfindliche Kristalle.

Elementaranalyse: $C_{20}H_{23}O_2P$; C 71,9 (ber. 73,6); H 7,13 (7,10)%.

NMR-Daten des Enol-Tautomeren **E-2a**. 1H (L.M. d_6 -Benzol; int. Stand. TMS) O · H · O δ = 19,4; $^3J_{P-OH}$ 1,8 Hz; H-C (Aren) 6,77; o-CH₃ 2,49; p-CH₃ 2,19 ppm; $^{31}P\{^1H\}$ (L.M. d_6 -Benzol, ext. Stand. 85proz. H₃PO₄) δ = 88,5 ppm; $^{13}C\{^1H\}$ (L.M. und int. Stand. d_6 -Benzol) C=O δ = 237,3; $^1J_{P-C}$ = 87,9; ipso-C 140,0; $^2J_{P-C}$ = 46,3; ortho-C 133,8; $^3J_{P-C}$ = 2,6; meta-C 129,0; para-C 139,2; o-CH₃ 20,8; $^4J_{P-C}$ = 2,7 Hz; p-CH₃ 22,0 ppm.

NMR-Daten des Keto-Tautomeren **K-2a** (L.M. und Stand. wie zuvor). 1H : H-P δ = 5,55; $^1J_{P-H}$ = 244 Hz; H-C(Aren) 6,67; o-CH₃ 2,37; p-CH₃ 2,33 ppm; $^{31}P\{^1H\}$: δ = +2,7 ppm. Die ^{13}C -NMR-Parameter konnten wegen zu geringer Konzentration an Keto-Tautomerem nicht ermittelt werden. Das Verhältnis von enol- zu ketotautomerem Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan (2a) beträgt in benzolischer Lösung bei einer Meßtemperatur von +30 °C etwa 6 : 1.

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum (Ionisierungsenergie 20 eV, Quelltemperatur 420 K; Direkteinlaß): M⁺ 326,1 (4,1); H₁₁C₉-COH⁺ 148,1 (11,3); H₁₁C₉-CO⁺ 147,1 (100); H₁₂C₉⁺ 120,1 (1,4); H₁₁C₉⁺ 119,1 (12,5%).

IR-Spektrum (cm⁻¹; Verreibung in Nujol, kapillar zwischen KBr-Scheiben): 3450 vw, 2850 m,

2730 w, 1720 w, 1650 w, 1610 s, 1565 w, 1295 m, 1250 m, 1220 s, 1200 sh, 1155 s, 1080 w, 1040 s, 985 m, 960 m, 905 m, 850 vs, 760 sh, 740 sh, 730 m, 665 m, 620 m, 570 vw, 550 m, 520 vw, 500 vw, 490 vw, 465 w, 410 vw.

Lithium-dihydrogenarsenid · 2THF. In Analogie zur Vorschrift von Schäfer, Fritz und Hölderich [17] über die Darstellung von Lithium-dihydrogenphosphid · DME tropft man langsam und unter Rühren bei -78°C 75 ml einer 2,58 M (193,5 mmol) Lithium-*n*-butanid-Lösung in Hexan zu 15,1 g (194,0 mmol) Arsan [18] in 500 ml Tetrahydrofuran; dabei fällt Lithium-dihydrogenarsenid · 2THF als farbloser Festkörper teilweise aus. Nach beendeter Reaktion wird vorsichtig auf Zimmertemperatur erwärmt und bei schwachem Unterdruck noch in Spuren vorhandenes Arsan zusammen mit gebildetem *n*-Butan und wenig Lösungsmittel entfernt. Der Ansatz wird für die nachfolgende Umsetzung verwendet; er kann aber auch längere Zeit bei -50°C ohne erkennbare Zersetzung aufbewahrt werden. Die Ausbeute an Lithium-dihydrogenarsenid · 2THF ist quantitativ.

Charakterisierung. Zur Aufnahme des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wird der Niederschlag abfiltriert und in d_8 -Tetrahydrofuran gelöst. Int. Stand. TMS 1); AsH $\delta = -2,57$; THF $\delta = 3,58$ (m) 1) und 1,70 ppm (m).

Lithium-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsenid · 2THF (1b). Die zuvor dargestellte Suspension von 44,1 g (193,5 mmol) Lithium-dihydrogenarsenid · 2THF in etwa 500 ml Tetrahydrofuran versetzt man tropfenweise und unter Rühren bei -10°C mit 23,6 g (129,0 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid. Die Farbe des Ansatzes ändert sich dabei über orangerot nach gelbbraun; erst beim Erwärmen der Lösung auf Zimmertemperatur scheidet sich Lithiumchlorid ab. Während der Reaktion gebildetes Arsan wird bei schwachem Unterdruck zusammen mit wenig Lösungsmittel vorsichtig abdestilliert, der Ansatz auf zwei Drittel seines ursprünglichen Volumens eingeengt und filtriert. Da sich hierbei jedoch das Filtrat unter Abscheidung elementaren Arsens rasch trübte, haben wir zur Vermeidung eines weitgehenden Zerfalls auf die Isolierung des Arsenids **1b** verzichtet und sofort mit 85proz. Tetrafluoroborsäure · Diethylether-Addukt weiter umgesetzt.

Lithium-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsenid · 3THF. Zu einer wie oben beschriebenen, auf -50°C gekühlten Suspension von 52,9 g (232,0 mmol) Lithium-dihydrogenarsenid · 2THF in etwa 400 ml Tetrahydrofuran tropft man bei einem vorgegebenen Druck von 50 bis 100 mbar langsam und unter Rühren eine Lösung von 28,3 g (155,0 mmol; 25 ml) 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid in 25 ml des gleichen Solvens. Das sofortige Einsetzen der Reaktion gibt sich an der leichten Gelbfärbung des Ansatzes sowie am beginnenden Druckanstieg zu erkennen. Nach vollständiger Zugabe des Acylchlorids wird auf -10°C erwärmt, das gebildete Arsan vorsichtig, aber weitestgehend im Vakuum abdestilliert und IR-spektroskopisch identifiziert. Bewahrt man die Lösung 12 h bei -20°C im Kühlschrank auf, so scheiden sich, allerdings eingebettet in elementares Arsen aus einer teilweisen Zersetzung der Verbindung, große, gelborange Kristalle ab. Der feinpulverige Niederschlag wird mehrmals aufgewirbelt und die noch kalte, überstehende Suspension vorsichtig abpipettiert. Noch anhaftendes Lösungsmittel kann ohne merkliche Zersetzung des kristallinen Rückstandes bei einem Unterdruck von etwa 1 mbar vorsichtig entfernt werden. Ausbeute 11,0 g (18,6 mmol); 24%.

Charakterisierung. Schmp. $85-87^{\circ}\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon, reversibel). Gelborange, kaum protolyse- oder oxydationsempfindliche Kristalle. Lithium-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsenid · 2THF (**1b**) kristallisiert mit einem dritten, Hohlräume der Struktur 3) füllenden Molekül Tetrahydrofuran pro Formeleinheit.

Elementaranalyse. $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{AsLiO}_5$; C 64,4 (ber. 64,9); H 7,82 (7,82)%.

NMR-Spektren. ^1H (L.M. d_8 -THF, int. Stand. TMS): o-CH $_3$ $\delta = 2,58$; p-CH $_3$ 2,41; H-C(Aren) 6,70; H $_3$ C-O 3,67; CH $_2$ 1,39 ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (L.M. d_8 -THF; Meßtemp. -10°C): C=O $\delta = 251,5$; ipso-C 145,6; ortho-C 132,3; meta-C 128,5; para-C 136,4; o-CH $_3$ 19,8; p-CH $_3$ 21,1; O-CH $_3$ 67,9; CH $_2$ 25,6 ppm.

IR-Spektrum (cm^{-1} ; Verreibung in Nujol, kapillar zwischen KBr-Scheiben): 2850 s, 1645 w, 1610 m, 1535 s, 1420 s, 1200 s, 1140 m, 1110 s, 1040 s, 995 m, 955 w, 920 m, 870 s, 845 s, 720 m, 670 w, 620 w, 560 w, 535 w.

Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsan (2b). Die oben beschriebene, auf -40°C gekühlte Lösung von 33,8 g (65,0 mmol) Lithium-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsenid · 2THF in 100 ml Tetrahydrofuran versetzt man langsam und unter Rühren mit 12,4 g (65,0 mmol) 85proz. Tetrafluoroborsäure · Diethylether-Addukt. Dabei ändert sich die Farbe des Ansatzes von gelbbraun nach gelborange; Lithium-tetrafluoroborat scheidet sich ab. Man erwärmt auf Zimmertemperatur, engt durch vorsichtiges Abdestillieren der Lösungsmittel bei $+20^{\circ}\text{C}$ im Vakuum auf zwei Drittel des ursprünglichen Volumens ein und dekantiert

die überstehende Lösung ab. Nach dem Entfernen der flüchtigen Anteile bei Zimmertemperatur im Vakuum bleibt ein oranger Festkörper zurück; er wird zur weiteren Reinigung aus *n*-Pentan (+20/+5 °C) umkristallisiert. Ausbeute 9,6 g (25,9 mmol); 40%.

Charakterisierung. Zersp. 82 · 85 °C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); orange, äußerst oxydationsempfindliche Kristalle.

Elementaranalyse: C₂₀H₂₃AsO₂; C 64,0 (ber. 64,9); H 6,26 (6,26)%.

NMR-Spektren des Enol-Tautomeren **E-2b**. ¹H (L.M. d₆-Benzol; int. Stand. TMS): O · H · O δ = 19,6; H-C(Aren) 6,7; o-CH₃ 2,48; p-CH₃ 2,18 ppm; ¹³C{¹H} (L.M. und int. Stand. d₆-Benzol): C=O δ = 253,8; ipso-C 140,0; ortho-C 132,8; meta-C 129,1; para-C 139,0; o-CH₃ 20,2; p-CH₃ 21,0 ppm. Im Lösungsmittel d₆-Benzol liegt Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)arsan (**2b**) nahezu ausschließlich als Enol-Tautomer vor.

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum (Ionisierungsenergie 20 eV; Quellentemperatur 420 K; Direkteinlaß): M⁺ 370,0 (1,4); H₁₁C₉-COH⁺ 148,1 (84,5); H₁₁C₉-CO⁺ 147,1 (100,0); H₁₂C₉⁺ 120,1 (3,2); H₁₁C₉⁺ 119,1 (9,3%)

IR-Spektrum (cm⁻¹; Verreibung in Nujol, kapillar zwischen KBr-Scheiben): 3250 w (breit), 2660 vw, 1790 w, 1695 s, 1690 sh, 1640 w, 1610 s, 1572 vw, 1298 s, 1250 vw, 1215 s, 1209 sh, 1200 sh, 1180 w, 1140 sh, 1035 w, 980 w, 955 w, 885 sh, 875 w, 850 s, 820 s, 810 sh, 780 w, 735 sh, 725 s, 645 vw, 615 vw, 540 w, 450 w.

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde aus Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie (BMFT) unter dem Kennzeichen 03-BE1STU-0 und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, 5300 Bonn 2, gefördert. Die Berechnungen zu den Röntgenstrukturanalysen führten wir an den Anlagen CYBER 174 und CRAY 2 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart durch. Dem Fonds der Chemischen Industrie, 6000 Frankfurt a. M. und der Firma Hoechst AG, 6230 Frankfurt a. M./Höchst danken wir für die großzügige Unterstützung.

Literatur

- [1] XXX. Mitteilung: BECKER, G.; MASSA, W.; MUNDT, O.; SCHMIDT, R. E.; WITTHAUER, C.: Z. anorg. allg. Chem. **540/541** (1986) 336; s. auch: BECKER, G.; BECKER, B.; BECKER, W.; UHL, W.: Phosphorus Sulfur **30** (1987) 760; BECKER, G.; MAYER, M.; MUNDT, O.; RIFFEL, H.; WESSELY, H.-J.: Phosphorus Sulfur **30** (1987) 761.
- [2] GRIMM, H. G.: Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **31** (1925) 474.
- [3] HOLLEMAN, A. F.; BERG, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.—100. Aufl.; Berlin: de Gruyter 1985, S. 149.
- [4] ALLRED, A. L.: J. Inorg. Nucl. Chem. **17** (1961) 215.
- [5] REGITZ, M.; BINGER, P.: Angew. Chem. **100** (1988) 1541.
- [6] NIXON, J. F.: Chem. Rev. **88** (1988) 1327.
- [7] MARKOVSKI, L. N.; ROMANENKO, V. D.: Tetrahedron **45** (1989) 6019.
- [8] REGITZ, M.: Chem. Rev. **90** (1990) 191.
- [9] BECKER, G.; BECK, H. P.: Z. anorg. allg. Chem. **430** (1977) 77.
- [10] BECKER, G.: Z. anorg. allg. Chem. **480** (1981) 38.
- [11] BECKER, G.; RÖSSLER, M.; UHL, G.: Z. anorg. allg. Chem. **495** (1982) 73.
- [12] LIOTTA, C. L.; McLAUGHLIN, M. L.; O'BRIEN, B. A.: Tetrahedron Lett. **25** (1984) 1249.
- [13] MÄRKL, G.; SEJPKA, H.: Tetrahedron Lett. **27** (1986) 1771.
- [14] BECKER, G.; SCHMIDT, M.; SCHWARZ, W.; WESTERHAUSEN, M.: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [15] BECKER, G.; SCHMIDT, H.; UHL, G.; UHL, W.: Inorg. Synth. **27** (1990) 248.
- [16] BECKER, G.; HAUSEN, H.-D.; SCHMIDT, M.; SCHWARZ, W.; UHL, W.; WESTERHAUSEN, M.; BIRKHAHN, M.; MASSA, W.: in Vorbereitung.
- [17] SCHÄFER, H.; FRITZ, G.; HÖLDERICH, W.: Z. anorg. allg. Chem. **428** (1977) 222.
- [18] WIBERG, E.; MÖDRITZER, K.: Z. Naturforsch. **12b** (1957) 123.
- [19] BECKER, G.; SCHMIDT, M.; WESTERHAUSEN, M.: unveröffentlicht.
- [20] EMSLEY, J.: Struct. Bonding (Berlin) **57** (1984) 147; EMSLEY, J.; MA, L. Y. Y.; KARAUOV, S. A.; MOTTEVALLI, M.; HURSTHOUSE, M. B.: J. Mol. Struct. **216** (1990) 143 und dort zitierte Literatur.
- [21] a) HAHN, TH. (Hrsg.): International Tables for Crystallography, Bd. A Space-Group Symmetry, 2. Aufl., Dordrecht (NL): Reidel Publ. Comp. 1984; b) KITAIGORODSKII, A. I.: Organic Chemical Crystallography, New York: Consultants Bureau 1961; c) HUEEY, J. E.: Anorganische Chemie,

- Berlin: de Gruyter 1988, S. 278; COTTON, F. A.; WILKINSON, G.: *Anorganische Chemie*, Weinheim: Verlag Chemie 1970, S. 107; d) MAIN, P.; LESSINGER, L.; WOOLFSON, M. M.: MULTAN77, York (GB): Department of Physics, University of York 1977; e) STEWART, J. M. (Hrsg.): *The XRAY-System — Version of 1976*, Technical Report TR-446; College Park (Maryland, USA): Computer Science Center, University of Maryland 1976; f) CROMER, D. T.; MANN, J. B.: *Acta Crystallogr.* **A 24** (1968) 321; g) STEWART, R. F.; DAVIDSON, E. R.; SIMPSON, W. T.: *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3175; h) CROMER, D. T.; LIBERMAN, D.: *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1891; i) IBERS, J. A.; HAMILTON, W. C. (Hrsgg.): *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV, Birmingham (GB): Kynoch Press 1974, S. 47; j) HAMILTON, W. C.: *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 609; k) CAHN, R. S.; SIR INGOLD, C.; PRELOG, V.: *Angew. Chem.* **78** (1966) 413; l) JOHNSON, C. K.: OR TEP II: A FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations (ORNL-5138), Oak Ridge (Tennessee, USA): Oak Ridge National Laboratory 1976; m) *Deutscher Zentralausschuß für Chemie: Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie*, Bd. 2, Weinheim: Verlag Chemie 1978.
- [22] BECKER, G.; BECKER, B.; BIRKHAHN, M.; MUNDT, O.; SCHMIDT, R. E.: *Z. anorg. allg. Chem.* **529** (1985) 97; s. auch BECKER, G.; SCHMIDT, M.; WESTERHAUSEN, M.: *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [23] MUNDT, O.; BECKER, G.; UHL, W.; MASSA, W.; BIRKHAHN, M.: *Z. anorg. allg. Chem.* **540/541** (1986) 319.
- [24] BECKER, G.; SCHMIDT, H.; MÄRKL, G.; SEJPKA, H.: in Vorbereitung.
- [25] BECKER, G.; BECK, H. P.: *Z. anorg. allg. Chem.* **430** (1977) 91.
- [26] BECKER, G.; BIRKHAHN, M.; MASSA, W.; UHL, W.: *Angew. Chem.* **92** (1980) 756; *Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 741.
- [27] BECKER, G.; MAYER, M.; MÜNCH, A.; RIFFEL, H.; SIMON, A.; WEIDLEIN, J.; WESSELY, H.-J.; unveröffentlicht.
- [28] EMSLEY, J.: *Chem. Soc. Rev.* **9** (1980) 91; s. auch: GILLI, G.; BELLUCCI, F.; FERRETTI, V.; BERTOLASI, V.: *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1023.
- [29] JONES, R. D. G.: *Acta Cryst.* **32b** (1976) 301; 1224; 1807; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1976**, 513; CAMERMAN, A.; MASTROPAOLO, D.; CAMERMAN, N.: *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1584.
- [30] SCHÜTZE, M.: *Angew. Chem.* **70** (1958) 697.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1991.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Dr. WINFRIED BECKER, Dr. MARTINA SCHMIDT, Dr. WOLFGANG SCHWARZ u. Dr. MATTHIAS WESTERHAUSEN, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ. Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen)