

Acyl- und Alkyliidenarsane. VI [1]

Vergleichende Untersuchungen zur Struktur von Bis(2,2-dimethylpropionyl)phenylarsan und -phosphan

G. BECKER*, B. BECKER, M. BIRKHAHN, O. MUNDT und R. E. SCHMIDT

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Professor Klaus Krogmann zum 60. Geburtstag, am 19. Oktober 1985, gewidmet

Inhaltsübersicht. Die aus den entsprechenden Bis(trimethylsilyl)-Derivaten und 2,2-Dimethylpropionylchlorid zugänglichen Verbindungen Bis(2,2-dimethylpropionyl)phenylarsan **1a** [19] und -phosphan **1b** [20] kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den bei einer Meßtemperatur von $-70 \pm 3^\circ\text{C}/-73 \pm 3^\circ\text{C}$ bestimmten Abmessungen der Elementarzelle: $a = 1449,3(7)/1468,3(3)$; $b = 1050,0(5)/985,9(2)$; $c = 1138,5(4)/1159,4(4)$ pm; $\beta = 108,27(3)/105,61(3)^\circ$; $Z = 4$. Nach den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen ($R_w = 0,044/0,044$) weisen sowohl das Arsan **1a** als auch das Phosphan **1b** Abstände zwischen Pnikogen- und Carbonylkohlenstoffatom auf, die mit Mittelwerten von 205 und 191 pm wie in den Trifluormethyl-Verbindungen [2] gegenüber dem Standard (194 bzw. 183 pm) eindeutig verlängert sind. Weitere charakteristische mittlere Bindungslängen und -winkel sind: As–C(Phenyl) 194; P–C(Phenyl) 184; C=O 119/121; C(O)–C 153/154 pm; C(O)–As–C(O) 91; C(O)–P–C(O) 95; As–C–O 120; P–C–O 120; As–C(O)–C 117 und P–C(O)–C 118°.

Acyl- and Alkyliidenarsines. VI. Comparative Studies on the Structures of Bis(2,2-dimethylpropionyl)phenylarsine and -phosphine

Abstract. Bis(2,2-dimethylpropionyl)phenylarsine **1a** [19] and -phosphine **1b** [20] prepared from the corresponding bis(trimethylsilyl) derivative and 2,2-dimethylpropionyl chloride, crystallize in the monoclinic space group $P2_1/c$ with following dimensions of the unit cell determined at a temperature of measurement of $-70 \pm 3^\circ\text{C}/-73 \pm 3^\circ\text{C}$: $a = 1449.3(7)/1468.3(3)$; $b = 1050.0(5)/985.9(2)$; $c = 1138.5(4)/1159.4(4)$ pm; $\beta = 108.27(3)/105.61(3)^\circ$; $Z = 4$. X-ray structure determinations ($R_w = 0.044/0.044$) reveal distances of 205 and 191 pm between the pnicogen and the carbon atom of the carbonyl group which, as in similar trifluoromethyl compounds [2], are definitely elongated with respect to standard values of 194 and 183 pm. Further characteristic mean bond lengths and angles are: As–C(phenyl) 194; P–C(phenyl) 184; C=O 119/121; C(O)–C 153/154; C(O)–As–C(O) 91; C(O)–P–C(O) 95; As–C–O 120; P–C–O 120; As–C(O)–C 117 and P–C(O)–C 118°.

Einleitung

Bei Verbindungen mit Elementen aus der 5., 6. und 7. Hauptgruppe in niedrigen Oxydationsstufen führt der Austausch von Methyl- gegen Trifluormethylgruppen zu einer Änderung des zentralen Element-Kohlenstoff-Abstandes; in Reihen gleicher Zusammensetzung $(\text{H}_3\text{C})_n\text{E}$ bzw. $(\text{F}_3\text{C})_n\text{E}$ ($n = 3, 2, 1$) findet man eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Elektronegativitätsdifferenz zwischen den an

Die Reaktion wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch überwacht. Nach Abdestillieren aller bei $+20^\circ\text{C}$ flüchtigen Anteile im Vakuum wird der feste Rückstand aus Cyclopentan ($+20^\circ/-30^\circ\text{C}$) umkristallisiert. Da das in Form vierkantiger Säulen isolierte Arsan **1a** durch ein anhaftendes Öl verun-

Tabelle 1 Kristalldaten von Bis(2,2-dimethylpropionyl)phenylarsan **1a** und -phosphan **1b**

Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 4$; Raumerfüllung nach KITAIGORODSKII [22a] 71%/71%^a); Schmp. $+63^\circ\text{C}/+49^\circ\text{C} \rightarrow +50^\circ\text{C}$ [19, 20]; Meßtemperatur $-70 \pm 3^\circ\text{C}/-73 \pm 3^\circ\text{C}$

$a = 1449,3(7)/1468,3(3)$ pm	$\beta = 108,27(3)/105,61(3)^\circ$
$b = 1050,0(5)/985,9(2)$ pm	$V = 1645 \cdot 10^{-30}/1616 \cdot 10^{-30}$ m ³
$c = 1138,5(4)/1159,4(4)$ pm	$d_{\text{ber}} = 1,3011/1,1436$ g \cdot cm ⁻³

a) Den Berechnungen liegen die mittleren Bindungslängen von Tab. 5 und folgende Werte für die intermolekularen Radien zugrunde: As 195 (geschätzt); P 185; C 170; O 150; H 120 pm [22c].

Tabelle 2 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Firma Enraf-Nonius, Delft (NL); $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung mit Graphitmonochromator; Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Strukturen mit den Programmsystemen CADLP [22d], MULTAN 80 [22e] und SHELX 76 [22f]; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktoren der neutralen Atome nach CROMER und MANN [22g] mit den Werten für die anomale Dispersion nach CROMER und LIBERMAN [22h]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließenden Differenz-Fouriersynthesen; Minimalisierung der Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$

	1a	1b
ungefähre Kristallabmessungen	$0,5 \times 0,5 \times 0,4$ mm	$0,25 \times 0,2 \times 0,2$ mm
Meßbereich und -temperatur	$4^\circ < 2\theta < 46^\circ$; $-70 \pm 3^\circ\text{C}$	$4^\circ < 2\theta < 46^\circ$; $-73 \pm 3^\circ\text{C}$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$h: 0 \rightarrow +15$; $k: 0 \rightarrow +11$; $l: -12 \rightarrow +12$	$h: -12 \rightarrow +12$; $k: -10 \rightarrow +10$; $l: 0 \rightarrow +16$
Scanmodus	ω -Scan	ω -Scan
Scanbreite ^a)	$(1,4 + 0,3 \cdot \tan \theta)^\circ$	$(1,2 + 0,35 \cdot \tan \theta)^\circ$
obere Grenze der variablen Meßzeit	60 s pro Reflex	40 s pro Reflex
Intervall zwischen zwei Gruppen von je 2 Orientierungskontrollreflexen	300 Reflexe	300 Reflexe
Intensitätskontrolle mit 2 Reflexen bei einer Periode von	0,5 h	1 h
symmetrieunabhängige Reflexe	2278	2217
Meßwerte mit $[F_o < n\sigma(F_o)]$, die nicht zur Verfeinerung verwendet wurden	504; $n = 2$	827; $n = 3$
linearer Absorptionskoeffizient μ	$1,71 \cdot 10^3$ m ⁻¹ [22i]	$1,18 \cdot 10^3$ m ⁻¹ [22i]
Gewichtsfunktion w	$1,32/[\sigma(F_o)]^2$	$1,48/[\sigma(F_o)]^2$
R-Werte ^b)	$R_g = 0,047$; $R_w = 0,044$	$R_g = 0,041$; $R_w = 0,044$
Restelektronendichte	$0,97 \cdot 10^{30}$ e \cdot m ⁻³	$0,32 \cdot 10^{30}$ e \cdot m ⁻³

a) Messung des Untergrundes über einen zusätzlichen Bereich von je einem Viertel der Scanbreite vor und nach dem Reflex; b) $R_g = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$; $R_w = \Sigma \sqrt{w}(|F_o| - |F_c|) / \Sigma \sqrt{w}|F_o|$

Tabelle 3 Ortskoordinaten und Parameter B (10^{-20} m^2) des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit

Wie in den anderen Tabellen folgen auch hier auf die Daten des jeweiligen Atoms der Arsenverbindung **1a** die für das Phosphan **1b** ermittelten Werte. Die Bezeichnung der Atome wird im Text erläutert oder ist Abb. 1 zu entnehmen. Die anisotropen Temperaturfaktoren von Tab. 4 wurden nach HAMLTON [22] in die isotropen Werte umgerechnet. Einer bei einem Gütefaktor R von 0,064 bzw. 0,086 gerechneten Differenz-Fouriersynthese ließen sich die Lagen aller Wasserstoffatome entnehmen; sie konnten ebenso wie ihre in Gruppen zusammengefaßten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden

	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$	B		$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$	B
As	7089(1)	-157(1)	1826(1)	2,72(3)	H131	1003(6)	2(9)	191(7)	7(1)
P	7036(1)	664(1)	1773(1)	2,47(6)		851(3)	71(5)	56(4)	4,3(6)
					H132	980(7)	-66(8)	320(9)	7(1)
C11	8235(4)	724(6)	3108(6)	2,8(3)		915(3)	-20(5)	179(4)	4,3(6)
	8079(3)	1735(4)	2595(4)	2,5(3)	H133	906(5)	-26(8)	151(3)	7(1)
O1	8196(4)	909(5)	4123(4)	4,5(3)		957(3)	77(5)	101(4)	4,3(6)
	8026(2)	2448(4)	3431(3)	4,1(2)	H141	1009(6)	119(7)	439(8)	6(1)
C12	9088(5)	1108(6)	2676(6)	3,2(4)		980(4)	254(5)	381(5)	5,8(8)
	8961(3)	1801(4)	2116(4)	3,0(3)	H142	1039(6)	193(7)	340(7)	6(1)
C13	9527(6)	-87(10)	2346(10)	5,9(6)		987(4)	95(5)	365(5)	5,8(8)
	9026(4)	634(6)	1282(5)	4,3(3)	H143	962(6)	253(8)	391(8)	6(1)
C14	9851(7)	1793(9)	3734(9)	4,7(5)		1038(4)	197(5)	294(5)	5,8(8)
	9828(4)	1846(8)	3200(6)	5,3(4)	H151	929(7)	214(8)	129(8)	6(1)
C15	8731(7)	1980(10)	1565(8)	5,2(6)		885(4)	396(5)	199(5)	6,7(8)
	8862(5)	3156(6)	1423(6)	5,2(5)	H152	849(7)	275(8)	189(8)	6(1)
						942(4)	325(5)	113(5)	6,7(8)
C21	6224(4)	118(6)	2917(5)	3,1(3)	H153	833(6)	145(8)	75(8)	6(1)
	6262(3)	1132(4)	2812(4)	2,4(2)		830(4)	310(6)	75(5)	6,7(8)
O2	6149(4)	-683(5)	3616(5)	4,1(3)					
	6272(2)	439(3)	3667(3)	4,1(2)	H231	436(7)	191(9)	137(8)	7(1)
C22	5643(5)	1360(6)	2724(6)	3,3(4)		431(3)	250(4)	123(4)	3,2(6)
	5585(3)	2331(4)	2428(4)	2,4(2)	H232	498(7)	100(8)	86(9)	7(1)
C23	4743(7)	1119(9)	1593(9)	5,5(6)		443(3)	109(4)	184(4)	3,2(6)
	4717(4)	1772(6)	1493(5)	3,2(3)	H233	445(6)	33(9)	189(8)	7(1)
C24	5328(8)	1630(11)	3846(11)	6,4(7)		490(3)	138(4)	79(4)	3,2(6)
	5295(4)	2850(6)	3524(5)	3,3(3)	H241	497(7)	243(9)	371(8)	7(1)
C25	6217(8)	2485(8)	2464(11)	5,6(7)		485(3)	352(4)	328(4)	3,2(6)
	6023(4)	3476(5)	1862(5)	3,0(3)	H242	502(7)	102(9)	404(9)	7(1)
						503(3)	203(4)	389(4)	3,2(6)
C31	7457(4)	-1900(6)	2321(6)	2,7(3)	H243	590(7)	183(9)	446(9)	7(1)
	7459(3)	-1023(4)	2356(4)	2,2(2)		582(3)	318(4)	408(4)	3,2(6)
C32	7240(5)	-2830(7)	1415(6)	3,3(4)	H251	653(7)	240(8)	174(8)	6(1)
	7241(3)	-2096(5)	1549(5)	2,8(3)		555(3)	420(4)	154(3)	3,1(5)
C33	7464(6)	-4092(7)	1713(8)	4,2(5)	H252	584(7)	314(8)	226(8)	6(1)
	7491(3)	-3426(5)	1921(5)	3,0(3)		623(3)	323(4)	114(4)	3,1(5)
C34	7924(6)	-4447(7)	2910(7)	4,0(5)	H253	682(7)	268(8)	303(8)	6(1)
	7961(3)	-3680(5)	3094(5)	3,2(3)		654(3)	392(4)	247(4)	3,1(5)
C35	8140(6)	-3531(8)	3803(8)	4,3(5)					
	8194(3)	-2616(5)	3906(5)	3,2(3)	H32	699(5)	-256(6)	65(6)	3,5(7)
C36	7921(5)	-2274(7)	3552(6)	3,3(4)		690(3)	-195(4)	72(4)	3,7(5)
	7943(3)	-1293(5)	3541(4)	2,9(3)	H33	729(4)	-471(6)	122(6)	3,5(7)
						735(3)	-417(4)	135(4)	3,7(5)
					H34	808(5)	-530(6)	313(6)	3,5(7)
						822(3)	-472(4)	345(4)	3,7(5)
					H35	831(5)	-367(6)	452(6)	3,5(7)
						850(3)	-281(4)	468(4)	3,7(5)
					H36	809(5)	-158(6)	422(6)	3,5(7)
						811(3)	-63(4)	412(4)	3,7(5)

Tabelle 4 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung mit Ausnahme der Wasserstoffatome

Wie in den anderen Tabellen sind auch hier zunächst für das jeweilige Atom der Arsenverbindung **1a** und dann für das Phosphan **1b** die Parameter U_{ij} (10^{-22} m^2) des Temperaturfaktors $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + U_{22} \cdot k^2 \cdot b^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$ aufgeführt

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As	3,09(3)	3,93(4)	2,94(3)	-0,20(4)	0,39(2)	-0,23(4)
P	2,85(7)	3,25(7)	3,20(7)	0,06(7)	0,69(5)	-0,20(7)
C11	3,0(4)	3,4(3)	3,4(4)	0,4(3)	0,0(3)	0,1(3)
	3,1(3)	3,2(3)	3,1(3)	0,2(2)	0,5(2)	-0,2(2)
O1	5,1(3)	8,7(4)	3,5(3)	-2,0(3)	1,6(2)	-1,7(3)
	3,8(2)	6,9(2)	5,1(3)	-0,8(2)	1,4(2)	-2,7(2)
C12	4,0(4)	3,4(4)	4,3(4)	-0,2(3)	0,9(3)	-0,2(3)
	3,4(3)	3,7(3)	4,7(3)	-0,2(2)	1,6(3)	-0,9(2)
C13	5,4(5)	7,8(6)	10,4(7)	0,0(6)	4,4(5)	-1,6(6)
	4,8(4)	5,4(3)	7,0(4)	0,5(4)	3,4(3)	-0,4(4)
C14	4,8(5)	6,5(6)	6,1(5)	-1,9(5)	0,9(4)	-0,3(5)
	3,4(3)	10,1(6)	6,9(5)	-0,3(4)	1,7(3)	-2,1(4)
C15	6,7(6)	7,5(6)	5,4(5)	-1,5(5)	2,0(5)	1,6(5)
	8,9(5)	4,4(3)	8,5(5)	-0,9(4)	5,6(4)	-0,5(4)
C21	2,8(3)	4,1(4)	3,9(3)	-0,6(3)	-0,3(3)	1,0(4)
	2,3(3)	3,2(3)	3,3(3)	-0,7(2)	0,4(2)	-0,3(2)
O2	4,4(3)	5,4(3)	5,8(3)	0,6(2)	1,9(3)	1,6(3)
	5,2(2)	5,4(2)	5,5(2)	1,4(2)	2,5(2)	2,2(2)
C22	3,4(4)	4,7(4)	4,1(4)	0,7(3)	0,6(3)	-0,2(3)
	2,4(3)	3,6(3)	3,0(3)	-0,1(2)	0,4(2)	0,3(2)
C23	5,2(5)	5,7(5)	8,0(6)	1,3(4)	-0,7(5)	0,9(5)
	3,2(3)	4,5(3)	4,4(3)	0,0(2)	0,5(3)	0,6(3)
C24	8,3(8)	8,6(8)	8,3(7)	3,1(7)	4,2(6)	0,7(6)
	4,2(3)	4,4(4)	4,2(3)	0,7(3)	1,5(3)	-0,4(3)
C25	6,5(6)	4,1(5)	11,6(8)	0,0(4)	4,0(6)	-0,1(5)
	3,2(3)	3,3(3)	5,0(3)	-0,3(2)	1,4(3)	0,2(2)
C31	2,3(3)	4,5(4)	3,7(4)	-0,9(3)	1,1(3)	-1,0(3)
	2,0(2)	3,0(3)	3,3(3)	0,2(2)	0,6(2)	-0,3(2)
C32	3,5(4)	5,0(4)	3,6(4)	-0,3(3)	0,6(3)	-0,4(3)
	2,4(3)	4,6(3)	3,8(3)	0,1(2)	1,0(2)	0,1(3)
C33	5,1(5)	3,3(4)	7,4(6)	-0,6(4)	1,7(4)	-1,8(4)
	3,4(3)	3,2(3)	5,1(3)	-0,3(2)	1,7(3)	-0,6(2)
C34	4,4(4)	3,8(4)	6,9(6)	0,9(4)	1,6(4)	0,6(4)
	3,2(3)	3,4(3)	5,9(4)	0,6(2)	1,9(3)	0,4(3)
C35	5,0(5)	5,9(5)	4,7(4)	0,7(4)	0,7(4)	1,3(4)
	3,2(3)	4,4(3)	4,4(3)	1,0(2)	0,6(3)	1,5(3)
C36	4,2(4)	4,2(4)	3,4(4)	0,1(3)	0,4(3)	0,1(3)
	2,9(3)	4,2(3)	3,7(3)	0,2(2)	0,4(2)	-0,4(2)

reingt war, haben wir die Verbindung im Vakuum bei $+40^\circ\text{C}$ sublimiert und die dabei gebildeten Zersetzungsprodukte weitgehend abdestilliert. Allerdings konnten auch auf diesem Wege für eine Röntgenstrukturanalyse nur weniger gut geeignete Einkristalle erhalten werden, während beim thermisch beständigeren Phosphan **1b** das gleiche Vorgehen zu wesentlich besseren Kristallen führte [20].

Die Auswertung der nur beim Phosphan **1b** möglichen Buerger-Präzessionsaufnahmen führt zur Raumgruppe $P2_1/c$. Da sich das Arsan **1a** bereits zu Beginn orientierender Weissenberg-Aufnahmen innerhalb weniger Stunden bei Zimmertemperatur zu einem gelblichen Öl zersetzt, wurden hier die gleichen systematischen Auslöschungen ($h0l: l = 2n+1; 0k0: k = 2n+1$) dem am Diffraktometer ermittelten Datensatz entnommen. Bei beiden Verbindungen führt die Berechnung der Raumerfüllung über Volumeninkremente [22a.] zu vier Molekülen in der Elementarzelle. Die mit den Positionen von 25 für **1a** bzw. 20 Reflexen für **1b** bei Meßtemperaturen von $-70 \pm 3^\circ\text{C}/-73 \pm 3^\circ\text{C}$ bestimmten und verfeinerten Gitterkonstanten [22b] sind in Tab. 1 zusammengestellt. Einzelheiten zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung können Tab. 2 entnommen werden. In Tab. 3 und 4 sind die Ortskoordinaten und die isotropen sowie die anisotropen Temperaturfaktoren aufgeführt; Abstände und Winkel finden sich in Tab. 5 bis 8.

Molekül- und Kristallstruktur

Abb. 1a und 1b zeigen je ein Molekül von Bis(2,2-dimethylpropionyl)phenyl-**arsan 1a** und -**phosphan 1b** in stereoskopischer Darstellung. Die in beiden Verbindungen gleiche Numerierung von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen wurde so

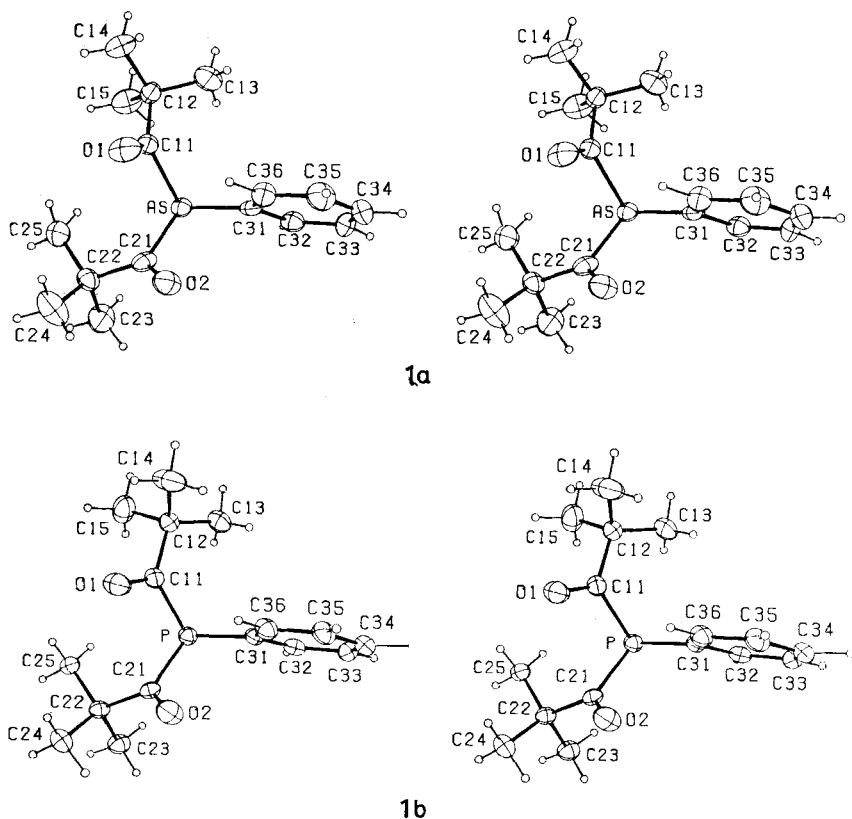


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung je eines Moleküls von Verbindung **1a** und **1b**

Die Zeichnungen wurden mit dem Programm ORTEP [22m] erstellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Schwerpunkte der Atomhüllen in den Schwingungsellipsoiden beträgt 40%; den Radius der nicht beschrifteten Wasserstoffatome haben wir willkürlich gewählt.

gewählt, daß die auf das Elementsymbol folgende Ziffer die Zugehörigkeit des Atoms zur jeweiligen 2,2-Dimethylpropionyl-Gruppe ($n = 1$ oder 2) bzw. zum Phenylsubstituenten ($n = 3$) bestimmt. Die Wasserstoffatome des Phenylrestes sind wie die zugehörigen Kohlenstoffatome gekennzeichnet, bei den Methylgruppen tritt eine weitere Laufzahl hinzu.

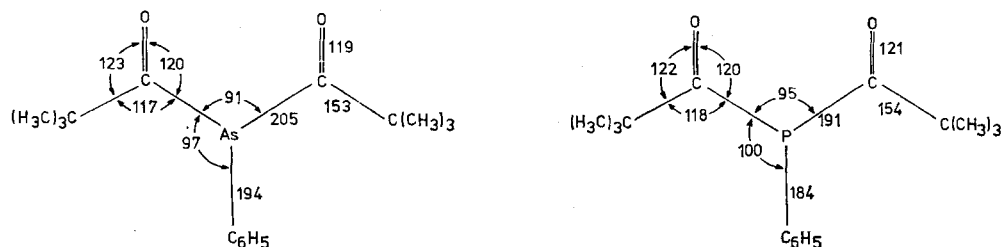


Abb. 2 Charakteristische gemittelte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in Verbindung **1a** und **1b**

Die in Tab. 5 aufgeführten und in Abb. 2 eingezeichneten Abstände zwischen den Pnikogenatomen As oder P und den Kohlenstoffatomen C31 der Phenylreste entsprechen mit 194 und 184 pm den um den Einfluß der sp^2 -Hybridisierung [17] korrigierten Standardwerten von 196 [23] und 185 pm [18]. Im Sinne der zu Beginn geführten Diskussion sind die Bindungen zu den gleichfalls sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen C11 und C21 der 2,2-Dimethylpropionylgruppen mit 205,6 und 204,3 bzw. 189,3 und 192,2 pm beträchtlich verlängert; die auf korrigierte Mittel- (207 bzw. 193 pm) und Standardwerte bezogenen Faktoren betragen 1,056 und 1,042. Die bei dieser Änderung zu erwartende Verkürzung einer benachbarten Bindung deutet sich bislang nur beim Arsan **1a** in den zu 119,0 und 118,6 pm bestimmten Abständen C11—O1 und C21—O2 an; beim Phosphan **1b** mit Werten von 121,7 und 120,1 pm sowie bei früher publizierten Acylphosphanen [15, 16] wird innerhalb der Fehlergrenze keine Abweichung vom Standard (121 pm; [24]) beobachtet. Offenbar korrelieren in diesem Bereich Bindungsstärken und -längen nur noch schwach miteinander, so daß wie bei den Carbonylkomplexen der Übergangsmetalle die zu erwartenden Effekte über Röntgenstrukturanalysen allein nicht mehr nachgewiesen werden können. Auch die um den Einfluß der thermischen Bewegung nach dem „Riding-Modell“ [22k] korrigierten und in Tab. 5 mit eckigen Klammern zusätzlich aufgeführten, voneinander unabhängigen C=O Abstände weisen mit Werten von 122,3 und 119,9 pm in **1a** sowie 124,1 und 122,8 pm in **1b** den für Arsan und Phosphan charakteristischen und trotz hoher Standardabweichungen signifikanten Unterschied auf.

Die Winkelsummen an den Carbonyl-Kohlenstoffatomen Cn1 ($n = 1$ oder 2) betragen beim Arsan **1a** 360,0° und 359,9°, beim Phosphan **1b** jeweils 359,8°. Die von den Atomen As oder P, Cn1, On und Cn2 aufgespannten Ebenen A und B stehen mit 88,7° bzw. 89,7° (Tab. 6) senkrecht aufeinander; die für Diacylamine [12, 13] charakteristische koplanare Anordnung der Carbonylgruppen stellt sich

Tabelle 5 Intramolekulare Bindungslängen (pm) und -winkel (°)

Wie in den anderen Tabellen folgt auch hier auf den jeweiligen Wert der Arsenverbindung **1a** der für das Phosphan **1b** ermittelte Strukturparameter. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer der Koordinatengenauigkeit (Tab. 3) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Bei den in eckigen Klammern angegebenen Werten handelt es sich um die nach dem „Riding-Modell“ [22k] korrigierten Bindungslängen. Die C—H-Abstände liegen zwischen 84/91 und 111/123 pm; für die C—C—H- und H—C—H-Winkel der *tert*-Butylgruppen findet man Werte zwischen 86/104° und 133/123°; die C—C—H-Winkel der Phenylgruppen variieren bei einem Mittelwert von 120/120° zwischen 112/116° und 125/124°

Bindungslängen											
As-C11	205,6(6)	[205,6]	As-C21	204,3(7)	[204,4]	As-C31	194,0(6)	[194,2]			
P-C11	189,3(4)	[189,3]	P-C21	192,2(5)	[192,4]	P-C31	183,8(4)	[184,0]			
C11-O1	119,0(9)	[122,3]	C21-O2	118,6(9)	[119,9]						
	121,7(6)	[124,1]		120,1(6)	[122,8]						
C11-C12	152,2(10)	[152,7]	C21-C22	153,0(9)	[153,5]						
	154,2(7)	[155,0]		153,1(6)	[153,3]						
C12-C13	150,7(13)	[153,5]	C12-C14	153,5(10)	[155,2]	C12-C15	151,5(11)	[153,8]			
	152,3(8)	[153,3]		152,9(7)	[155,5]		154,6(8)	[157,0]			
C22-C23	153,9(10)	[156,1]	C22-C24	151,1(16)	[154,4]	C22-C25	152,7(13)	[155,7]			
	153,6(6)	[154,3]		153,2(8)	[154,4]		153,2(7)	[153,9]			
C31-C32	138,3(9)	[138,8]	C32-C33	138,1(10)	[139,6]	C33-C34	136,7(11)	[137,1]			
	139,1(6)	[139,4]		139,9(7)	[140,4]		137,3(7)	[137,5]			
C34-C35	136,2(11)	[136,4]	C35-C36	136,6(11)	[137,6]	C36-C31	140,8(9)	[141,9]			
	139,0(7)	[139,3]		139,0(7)	[139,7]		139,3(6)	[140,1]			
Bindungswinkel											
C11-As-C21	91,0(3)		C11-As-C31	97,6(3)		C21-As-C31	97,0(3)				
C11-P-C21	94,9(2)		C11-P-C31	99,9(2)		C21-P-C31	100,7(2)				
As-C11-O1	119,3(6)		As-C11-C12	116,5(5)		O1-C11-C12	124,2(7)				
P-C11-O1	120,5(4)		P-C11-C12	119,1(3)			120,2(4)				
As-C21-O2	120,7(5)		As-C21-C22	116,7(5)		O2-C21-C22	122,5(6)				
P-C21-O2	120,2(4)		P-C21-C22	116,8(3)			122,8(4)				
C11-C12-C13	108,0(7)		C11-C12-C14	109,2(7)		C11-C12-C15	109,3(7)				
	113,5(4)			107,4(4)			104,7(4)				
C13-C12-C14	109,2(7)		C13-C12-C15	110,8(7)		C14-C12-C15	110,2(7)				
	111,3(5)			109,6(5)			110,1(5)				
C21-C22-C23	105,3(6)		C21-C22-C24	109,7(7)		C21-C22-C25	112,2(7)				
	106,2(4)			108,7(4)			112,3(4)				
C23-C22-C24	109,7(8)		C23-C22-C25	109,6(7)		C24-C22-C25	110,2(8)				
	110,0(4)			109,0(4)			110,6(4)				
As-C31-C32	118,2(5)		As-C31-C36	123,7(5)		C36-C31-C32	118,1(7)				
P-C31-C32	116,5(3)		P-C31-C36	124,6(4)			118,9(4)				
C31-C32-C33	120,9(7)		C32-C33-C34	120,7(8)		C33-C34-C35	118,5(8)				
	120,8(5)			119,8(5)			120,0(5)				
C34-C35-C36	122,8(8)		C35-C36-C31	119,0(7)							
	120,4(5)			120,2(5)							
Mittelwerte											
As-C(O)	205;	As-C(Phenyl)	194;	C=O	119;	C(O)-C	153;	C-CH ₃	152;	C-C(Phenyl)	138
P-C(O)	191;	P-C(Phenyl)	184;		121;		154;		153;		139
Winkelsummen an den Atomen C11 und C21						360,0 bzw.	359,9				
						359,8 bzw.	359,8				

Tabelle 6 Entfernung (pm) der Atome von den Ausgleichsebenen und Winkel zwischen den Flächennormalen

Die Ausgleichsebenen werden durch die Positionen der zuerst genannten Atome festgelegt; ihre Abweichungen sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Wie in den anderen Tabellen folgen auch hier auf die jeweiligen Daten der Arsenverbindung **1a** die für das Phosphan **1b** ermittelten Werte

Ausgleichsebene A des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms C11

As	0,0*	C11	-0,2*	O1	+0,1*	C12	+0,1*	C13	-127,9	C14	+5,2
C15	+120,5	C21	+49,7								
P	+0,9*	C11	-3,4*	O1	+1,4*	C12	+1,1*	C13	-38,3	C14	-90,2
C15	+148,2	C21	-0,9								

Ausgleichsebene B des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms C21

As	-0,5*	C21	+2,0*	O2	-0,9*	C22	-0,7*	C23	-148,6	C24	+48,5
C25	+82,3	C11	+204,9								
P	+0,8*	C21	-3,1*	O2	+1,3*	C22	+1,0*	C23	+148,5	C24	-50,3
C25	-81,0	C11	-187,5								

Ausgleichsebene C des Phenylsubstituenten

C31	0,0*	C32	+0,5*	C33	-0,7*	C34	+0,4*	C35	+0,2*	C36	-0,3*
As	-2,4	H32	+7,3	H33	-10,3	H34	-0,2	H35	-12,9	H36	+0,7
C31	+0,5*	C32	-0,4*	C33	-0,1*	C34	+0,5*	C35	-0,4*	C36	-0,1*
P	+8,9	H32	+1,3	H33	-2,4	H34	-5,2	H35	+1,7	H36	+0,2

Winkel (°) zwischen den Flächennormalen

A/B	88,7	A/C	100,7	B/C	121,3
	89,7		90,2		121,6

hier nicht ein. Ein verkürzender Einfluß der sp^2 -Hybridisierung vom Atom Cn1 auf die Bindung zum zentralen Kohlenstoffatom Cn2 der (*tert*-Butyl)-Reste ist nur beim Arsan **1a**, nicht aber beim Phosphan **1b** zu erkennen (Tab. 5). Die C—C-Abstände in den (*tert*-Butyl)- und Phenyl-Substituenten sind besonders bei der schlechter kristallisierenden Arsenverbindung durch hohe isotrope Temperaturfaktoren etwas verfälscht; die Mittelwerte berechnen sich zu 152 und 138 pm bzw. 153 und 139 pm.

Tabelle 7 Charakteristische intramolekulare Kontaktabstände in Verbindung **1a** und **1b**

Die Tabelle enthält Abstände (pm), die kürzer als die um 20 pm erhöhten Summen der van-der-Waals-Radien (As 195; P 185; CH₃ 200; C 170; O 150; H 120 [22c]) sind. Wie in den anderen Tabellen folgt auch hier auf den jeweiligen Abstand in der Arsenverbindung **1a** der zum Phosphan **1b** gehörende Wert

As—C13	340	As—C15	335	As—C23	359	As—C25	323	As—H32	284
P—C13	312	P—C15	374	P—C23	351	P—C25	316	P—H32	284
As—H36	305	O1—C14	274	O1—C21	288	O1—H36	263	O2—C31	303
P—H36	303		280		281	(314)			298
O2—C24	275	P2—C36	308	C11—C36	324	C13—C31	355	C11—C25	334
	276		303		321		333		338

Infolge der durch längere As—C-Bindungen schwächeren sterischen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten am Pnikogenatom zeigt das Arsan **1a** die im Vergleich mit dem Phosphan **1b** um durchschnittlich 3° kleineren C—E—C-Winkel. Das Wasserstoffatom H36 der Phenylgruppe weist in die von den beiden (2,2-Dimethylpropionyl)-Resten gebildete Lücke; unter Vergrößerung der Winkel

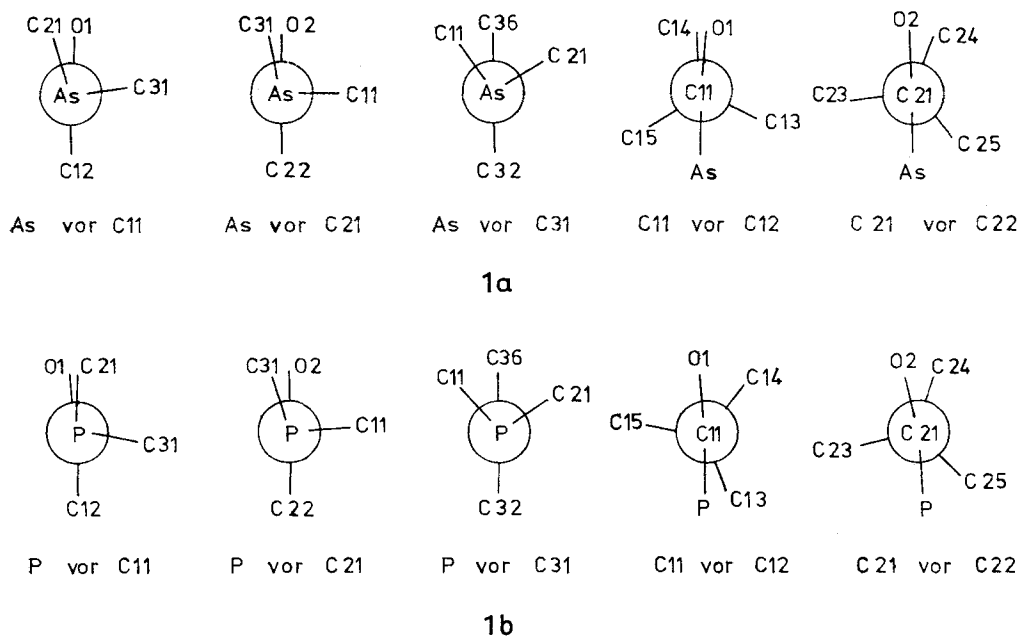


Abb. 3 Newman-Projektionen zur Verdeutlichung der teilweise unterschiedlichen Konformation von Bis(2,2-dimethylpropionyl)phenylarsan **1a** und -phosphan **1b**.

Beim Vergleich mit Tab. 8 ist zu beachten, daß die Torsionswinkel $\Phi(A-B-C-D)$ und $\Phi(D-C-B-A)$ nach Betrag und Vorzeichen gleich sind.

C11—E—C31 und C21—E—C31 (E = As oder P) auf durchschnittlich 97° bzw. 100° versuchen die Substituenten, einem engen Kontakt (Tab. 7) auszuweichen. Zugleich weiten sich die Winkel E—C31—C36 im Mittel auf 124° , während die Werte für E—C31—C32 auf etwa 117° sinken. Analoge Deformationen wurden bereits früher an anderen Phenylphosphanen beobachtet [25]. Infolge einer synperiplanaren [22] Anordnung der Bindungen C11—O1 und E—C21 (Abb. 1 und 3) treten in beiden Verbindungen mit 288 bzw. 281 pm (Tab. 7) sehr enge Kontakte auf; trotzdem ist C11—E—C21 mit $91,0^\circ$ bzw. $94,9^\circ$ (s. hierzu [26], Tab. 2) der kleinste Winkel am Pnikogenatom E. Möglicherweise wirkt hier eine Coulomb-Anziehung zwischen dem Sauerstoffatom O1 mit negativer und dem Carbonyl-Kohlenstoffatom C21 mit positiver Partiaalladung der Aufweitung entgegen.

Wie den entsprechenden Torsionswinkeln von Tab. 8 oder Abb. 3 zu entnehmen ist, ähneln sich in beiden Verbindungen die bereits erwähnte Ausrichtung der beiden Carbonylgruppen zueinander und zum Phenylsubstituenten sowie die Konformation des mit (n = 2) bezeichneten (2,2-Dimethyl-

Tabelle 8 Beschreibung der Molekülkonformation durch die Torsionswinkel Φ (°)

Wie in den anderen Tabellen folgt auch hier auf den jeweiligen Wert der Arsenverbindung **1a** der für das Phosphan **1b** ermittelte Winkel. Das Vorzeichen des Winkels $\Phi(A-B-C-D)$ ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A-B durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung C-D zur Deckung gebracht wird [221]

$\Phi(C11-As-C31-C36)$	+34,2	$\Phi(C21-As-C31-C36)$	-57,8	$\Phi(C21-As-C11-O1)$	+13,9
$\Phi(C11-P-C31-C36)$	+40,4	$\Phi(C21-P-C31-C36)$	-56,5	$\Phi(C21-P-C11-O1)$	-4,0
$\Phi(C21-As-C11-C12)$	-165,8	$\Phi(C11-As-C21-O2)$	-93,8	$\Phi(C11-As-C21-C22)$	+89,7
$\Phi(C21-P-C11-C12)$	-178,1	$\Phi(C11-P-C21-O2)$	-92,1	$\Phi(C11-P-C21-C22)$	+93,3
$\Phi(As-C11-C12-C13)$	-63,5	$\Phi(As-C11-C12-C14)$	+177,9	$\Phi(As-C11-C12-C15)$	+57,2
$\Phi(P-C11-C12-C13)$	-19,5	$\Phi(P-C11-C12-C14)$	-143,0	$\Phi(P-C11-C12-C15)$	+100,0
$\Phi(As-C21-C22-C23)$	+81,4	$\Phi(As-C21-C22-C24)$	-160,7	$\Phi(As-C21-C22-C25)$	-37,8
$\Phi(P-C21-C22-C23)$	+80,9	$\Phi(P-C21-C22-C24)$	-160,8	$\Phi(P-C21-C22-C25)$	-38,2
$\Phi(O1-C11-C12-C13)$	+116,9	$\Phi(O1-C11-C12-C14)$	-1,8	$\Phi(O1-C11-C12-C15)$	-122,4
$\Phi(O1-C11-C12-C13)$	+166,4	$\Phi(O1-C11-C12-C14)$	+43,0	$\Phi(O1-C11-C12-C15)$	-74,1
$\Phi(O2-C21-C22-C23)$	-95,0	$\Phi(O2-C21-C22-C24)$	+22,9	$\Phi(O2-C21-C22-C25)$	+145,8
$\Phi(O2-C21-C22-C23)$	-93,6	$\Phi(O2-C21-C22-C24)$	+24,8	$\Phi(O2-C21-C22-C25)$	+147,4
$\Phi(O1-C11-As-C31)$	-83,3	$\Phi(O2-C21-As-C31)$	+3,9	$\Phi(C12-C11-As-C31)$	+97,0
$\Phi(O1-C11-P-C31)$	-105,7	$\Phi(O2-C21-P-C31)$	+9,0	$\Phi(C12-C11-P-C31)$	+80,2
$\Phi(C22-C21-As-C31)$	-172,5				
$\Phi(C22-C21-P-C31)$	-165,6				

propionyl)-Restes weitgehend. Der mit 22,4° größte Unterschied wird beim Winkelpaar $\Phi(O1-C11-E-C31)$ beobachtet. Die synperiplanare Stellung der Bindungen E-C31, C21-O2 und C22-C24 hat eine Verkleinerung des E-C21-C22 Winkels auf 117° zur Folge, während sich der entsprechende O2-C21-C22 Wert auf 123° vergrößert. Ein charakteristischer Unterschied zwischen den Molekülkonformationen von **1a** und **1b** erwächst aber aus der Stellung der mit (n = 1) gekennzeichneten (tert-Butyl)-Gruppe. Bezogen auf die C11-C12 Bindung weist das Arsan **1a** bei einem Torsionswinkel $\Phi(As-C11-C12-C15)$ von +57,2° eine synclinale [221], das Phosphan **1b** hingegen mit -19,5° für $\Phi(P-C11-C12-C13)$ (Tab. 8) eine synperiplanare Partialkonformation auf. Dies hat nur bei **1b** einen mit 312 pm engen Kontakt zwischen Phosphor- und Kohlenstoffatom C13 (Tab. 7) sowie eine Aufweitung des Winkels C11-C12-C13 auf 113,5° zur Folge, während sich C11-C12-C15 auf 104,7° (Tab. 5) verengt. Mit Torsionswinkeln $\Phi(E-C21-C22-C25)$ von -37,8° bzw. -38,2° steht in beiden Molekülen die andere (tert-Butyl)-Gruppe synclinal. Da aber die Beträge erheblich kleiner als 60° sind, nähern sich die Atome E und C25 auf 323 bzw. 316 pm; die Winkel C21-C22-C25 sowie C21-C22-C23 werden im Mittel auf 112° und 106° deformiert.

Aus dem Vergleich von **1a** und **1b** in Abb. 4 geht hervor, daß sich die Kristallstrukturen beider Verbindungen nur wenig voneinander unterscheiden. Die Packung der Moleküle folgt den von KITAIGORODSKI[22a] für die Raumgruppe $P2_1/c$ aufgestellten Prinzipien: die durch zweizählige Schraubenachsen entlang [010] und Translationen in [100] erzeugten 2₁(t)-Schichten parallel (001) werden von den senkrecht hierzu angeordneten Gleitspiegelebenen gestapelt. Da Moleküle, die durch formalen Austausch homologer Atome auseinander hervorgehen, nicht im geometrischen Sinne ähnlich sein können, führt die Packung im Kristall zu geringfügigen Änderungen ihrer Orientierung [22a]. Im vorliegenden Beispiel ergeben sich hieraus voneinander abweichende sterische Wechselwirkungen zwischen Atom O1²⁾ und der mit (n = 1) gekennzeichneten (tert-Butyl)-Gruppe eines durch die Symmetrieeoperation (x, -y + 1/2, z + 1/2) erzeugten Nachbarmoleküls; dieser Packungseffekt dürfte für die bereits diskutierte, unterschiedliche Partialkonformation an der C11-C12 Bindung verantwortlich sein. Da aber einerseits die

²⁾ Dieses Atom ist in Abb. 4 als schwarze Kugel dargestellt.

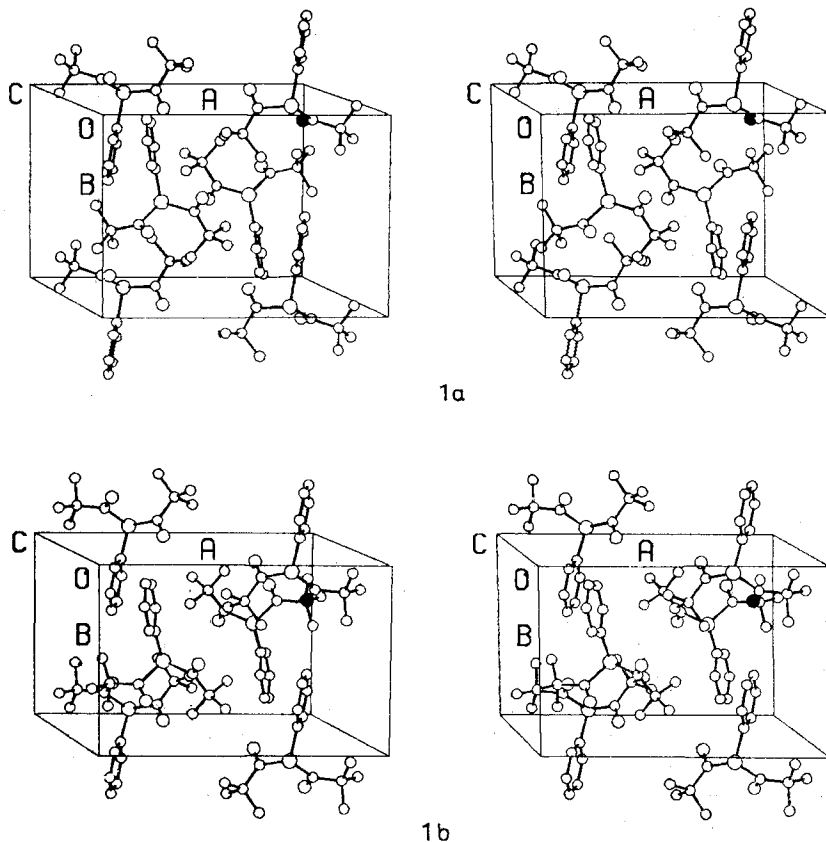


Abb. 4 Anordnung von Molekülen der Verbindungen **1a** und **1b** im Kristall.

Zur besseren Übersicht wurden in den ORTEP-Zeichnungen [22m] zwei zur Nachbarzelle gehörende Moleküle mit eingezeichnet; die Wasserstoffatome sind nicht wiedergegeben. Gründe für die Kennzeichnung von Atom O1 sind im Text von Atom O1 angegeben.

„Gestalt“ der Moleküle (Abb. 1) im Sinne von KITAIGORODSKII [22a] „annähernd geometrisch ähnlich“ ist und andererseits ihre Packung (Abb. 4) weitgehend übereinstimmt, bezeichnen wir trotz zum Teil erheblicher Unterschiede in den Gitter- (Tab. 1) und Ortsparametern (Tab. 3) die Kristallstrukturen als noch isotyp [27]. Intermolekulare Kontakte treten fast nur unter Beteiligung von (*tert*-Butyl)- und Phenylgruppen auf; auf die Wiedergabe einzelner Werte wurde verzichtet.

Die Messungen der Reflexintensitäten wurden am Fachbereich Chemie, die Berechnungen mit der Anlage Telefunken TR 440 am Rechenzentrum der Universität Marburg durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Literatur

- [1] V. Mitteilung: BECKER, G.; MÜNCH, A.; WESSELY, H.-J.: *Z. Naturforsch.* **36b** (1981) 1080.
- [2] YOKOZEKI, A.; BAUER, S. H.: *Top. Curr. Chem.* **53** (1975) 71; OBERHAMMER, H.: *J. Fluorine Chem.* **23** (1983) 147 und dort zitierte Literatur.
- [3] MARSDEN, C. J.; BARTELL, L. S.: *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2713.
- [4] MARSDEN, C. J.: *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1703.
- [5] WHANGBO, M.-H.; STEWART, K. R.: *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1720.
- [6] COLLINS, J. B.; v. R. SCHLEYER, P.; BINKLEY, J. S.; POPLE, J. A.: *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 5142.
- [7] CHIEH, P. C.; TROTTER, J.: *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1778; s. auch: ANGLIN, J. R.; CALHOUN, H. P.; GRAHAM, W. A. G.: *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2281; TILLEY, T. D.: *J. Amer. Chem. Soc.* **107** (1985) 4084.
- [8] HARRISON, R. W.; TROTTER, J.: *J. Chem. Soc. A* **1968**, 258.
- [9] BROOK, A. G.; QUIGLEY, M. A.; PEDDLE, G. J. D.; SCHWARTZ, N. V.; WARNER, C. M.: *J. Amer. Chem. Soc.* **82** (1960) 5102.
- [10] BROOK, A. G.; KIVISIKK, R.; LEGROW, G. E.: *Can. J. Chem.* **43** (1965) 1175; s. auch: BROOK, A. G.: *Adv. Organomet. Chem.* **7** (1968) 95.
- [11] YATES, K.; AGOLINI, F.: *Can. J. Chem.* **44** (1966) 2229.
- [12] HAGLER, A. T.; HULER, E.; LIFSON, S.: *J. Amer. Chem. Soc.* **96** (1974) 5319.
- [13] BECKER, G.; ALLENSTEIN, E.; HESS, H.; HOFMANN, F.; RIFFEL, H.: unveröffentlicht; HINDERER, A.; HESS, H.: *Chem. Ber.* **107** (1974) 492.
- [14] DRÜCK, U.; BECKER, W.; BECKER, G.: *Z. Kristallogr.* **167** (1984) 131; MÜNNINGHOFF, G.: *Cryst. Struct. Commun.* **10** (1981) 1159; HOPE, H.; OTTERSEN, T.: *Acta Crystallogr. B* **34** (1978) 3623; OTTERSEN, T.: *Acta Chem. Scand. A* **32** (1978) 127; USANMAZ, A.; ADLER, G.: *Acta Crystallogr. B* **38** (1982) 660.
- [15] BECKER, G.; BECKER, W.; MUNDT, O.: *Phosphorus and Sulfur* **14** (1983) 267 und dort zitierte Literatur; s. auch: GRIKINA, O. E.; STEPANOV, N. F.; KHAIKIN, L. S.; BOVINA, E. A.; VILKOV, L. V.: *J. Mol. Struct.* **37** (1977) 251.
- [16] APPEL, R.; BARTH, V.; KNOCH, F.: *Chem. Ber.* **116** (1983) 938.
- [17] COTTON, F. A.; WILKINSON, G.: *Anorganische Chemie*, 1. dtsh. Aufl.; Weinheim: Verlag Chemie 1967, S. 98; PAULING, L.: *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl.; Weinheim: Verlag Chemie 1976, S. 225 f.
- [18] CORBRIDGE, D. E. C.: *The Structural Chemistry of Phosphorus*; S. 395, Amsterdam: Elsevier Scient. Publ. Comp. 1974.
- [19] BECKER, G.; GUTEKUNST, G.: *Z. anorg. allg. Chem.* **470** (1980) 131.
- [20] BECKER, G.; RÖSSLER, M.; SCHNEIDER, E.: *Z. anorg. allg. Chem.* **439** (1978) 121.
- [21] BECKER, G.: *Z. anorg. allg. Chem.* **430** (1977) 66; BECKER, G.; BECK, H. P.: unveröffentlicht.
- [22] a) KITAGORODSKII, A. I.: *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961; b) STEWART, J. M. (Hrsg.): *The X-Ray System of Crystallographic Programs*. Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland 1976; Unterprogramm PARAM; c) HUEHEV, J. E.: *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Cambridge: Harper International SI Edition 1983, S. 258; d) MÜLLER, U.; SCHMIDT, R. E.; MASSA, W.: CADLP, Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1979; e) MAIN, P.: MULTAN 80; A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, York 1980; f) SHELDRICK, G. M.: SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976; g) CROMER, D. T.; MANN, J. B.: *Acta Crystallogr. A* **24** (1968) 321; h) CROMER, D. T.; LIBERMAN, D.: *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1891; i) LONSDALE, K.; MACGILLAVRY, C. H.; RIECK, G. D. (Hrsg.): *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. III, Birmingham: The Kynoch Press 1962, S. 157ff.; j) HAMILTON, W. C.: *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 609; k) BUSING, W. R.; LEVY, H. A.: *Acta Crystallogr.* **17** (1964) 142; l) CAHN, R. S.;

- SIR INGOLD, C.; PRELOG, V.: *Angew. Chem.* **78** (1966) 413; m) JOHNSON, C. K.: ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structures Illustrations, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- [23] HAALAND, A.: *J. Mol. Struct.* **97** (1983) 115; BECKER, G.; GUTEKUNST, G.: *Z. anorg. allg. Chem.* **470** (1980) 157 und dort zitierte Literatur.
- [24] NELSON, R.; PIERCE, L.: *J. Mol. Spectrosc.* **18** (1965) 344; SWALEN, J. D.; COSTAIN, C. C.: *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 1562; KATO, C.; KONAKA, S.; IJIMA, T.; KIMURA, M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42** (1969) 2148; HILDERBRANDT, R. L.; ANDREASSEN, A. L.; BAUER, S. H.: *J. Phys. Chem.* **74** (1970) 1586.
- [25] BECKER, G.; MUNDT, O.; RÖSSLER, M.: *Z. anorg. allg. Chem.* **468** (1980) 55 und dort zitierte Literatur.
- [26] SCHMIDPETER, A.; BURGET, G.; ZWASCHKA, F.; SHELDRIK, W.: *Z. anorg. Chem.* **527** (1985) 17.
- [27] KLOCKMANN, F.; RAMDOHR, P.; STRUNZ, H.: *Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie*, 16. Aufl., Stuttgart: Enke Verlag 1978, S. 123ff.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1985.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Dipl.-Chem. BIRGIT BECKER und Dr. OTTO MUNDT,
Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80
(Vaihingen)

MATTHIAS BIRKHAHN und Dipl.-Chem. ROLAND E. SCHMIDT, Fachber. Chemie
d. Univ., Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg