

Acyl- und Alkylidenphosphane. XXX [1]

Molekül- und Kristallstruktur des 1*H*-1,3-Benzazaphosphols

G. BECKER*, W. MASSA, O. MUNDT, R. E. SCHMIDT und C. WITTHAUER

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Professor Rolf Appel zum 65. Geburtstag am 25. Februar 1986 gewidmet

Inhaltsübersicht. Das von ISSLEIB u. Mitarb. [2] dargestellte 1*H*-1,3-Benzazaphosphol **2b** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit folgenden, bei einer Meßtemperatur von $-80 \pm 3^\circ\text{C}$ bestimmten Abmessungen der Elementarzelle: $a = 828,6(2)$; $b = 557,1(1)$; $c = 1433,5(4)$ pm; $Z = 4$. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse ($R_g = 0,061$) weist das Molekül bei einem C–P=C-Winkel von nur $88,2(4)^\circ$ eine auf $180,7(7)$ pm verkürzte Einfach- und eine mit $169,5(9)$ pm typische Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen und dem zweifach koordinierten Phosphoratom auf. Die übrigen Bindungslängen weichen kaum von den für die Homologen Benzimidazol **2a** [3, 4] und 1*H*-1,3-Benzazarsol **2c** [5] publizierten Werten ab. Obwohl bei allen drei Kristallstrukturen die gleiche Raumgruppe auftritt, sind nur die Heterocyklen **2b** und **2c** zueinander isotyp; die für Verbindung **2a** charakteristischen intermolekularen Wasserstoffbrücken bilden sich bei den schwereren Homologen nicht mehr aus.

Acyl- and Alkylidenephosphines. XXX. Molecular and Crystal Structure of 1*H*-1,3-Benzazaphosphole

Abstract. 1*H*-1,3-Benzazaphosphole synthesized by ISSLEIB and coworkers [2], crystallizes in the orthorhombic space group $Pna2_1$ with following dimensions of the unit cell determined at a temperature of measurement of $-80 \pm 3^\circ\text{C}$: $a = 828.6(2)$; $b = 557.1(1)$; $c = 1433.5(4)$ pm; $Z = 4$. An X-ray structure determination ($R_g = 0.061$) shows the molecule to be characterized by a rather narrow C–P=C angle of $88.2(4)^\circ$ as well as a shortened single $\{180.7(7)\}$ and a typical double bond $\{169.5(9)$ pm} between the carbon atoms and the twofold coordinate phosphorus. All the other bond lengths differ only scarcely from corresponding values of the homologues benzimidazole **2a** [3, 4] and 1*H*-1,3-benzazarsole **2c** [5]. In spite of the fact that all three solids crystallize in the same space group, only the heterocycles **2b** and **2c** are isotypic; intermolecular hydrogen bonds as found in **2a**, are no longer present in the heavier homologues.

Einleitung

Die in der vorausgehenden Publikation [1] beschriebene Röntgenstrukturanalyse am (Diphenylmethyliden)mesitylphosphan **1b** wurde in der Absicht durchgeführt, die für eine isolierte P=C-Doppelbindung charakteristischen geometrischen Parameter zu ermitteln. Mit analogen Untersuchungen am 1*H*-1,3-Benzazaphosphol **2b** [2] wenden wir uns nun einem zwar ähnlichen, aber doch

typisch konjugierten System zu, wobei im Interesse einer klaren Diskussion die in der vorigen Veröffentlichung [1] gewählte Numerierung der Verbindungen beibehalten und eine Lücke in der Zählung bewußt in Kauf genommen wird.

Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Durch Sublimation des 1*H*-1,3-Benzazaphosphols **2b** im Vakuum (+30°C/+20°C) erhält man die zur Untersuchung benötigten Einkristalle. Die Auswertung von Buerger-Präzessionsaufnahmen ergab das Beugungssymbol mmmPna-[6a]; statistische Methoden [6b] entschieden zugunsten der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe Pna2₁. Die Kristalldaten dieser Verbindung sind im Vergleich mit entsprechenden Angaben zu den Homologen Benzimidazol **2a** [3, 4] und 1*H*-1,3-Benzazarsol **2c** [5] in Tab. 1, Einzelheiten zur Messung und zur Strukturbestimmung in Tab. 2 aufgeführt. Tab. 3 enthält die Lage- und Schwingungsparameter; auch bei den Wasserstoffatomen führte die Verfeinerung zu sinnvollen, individuellen isotropen Temperaturfaktoren sowie zu plausiblen Bindungslängen und -winkeln (Tab. 4). Versuchsweise haben wir auch die anomale Dispersion [6h] berücksichtigt und das mit (−*x*, −*y*, −*z*) inverse Strukturmodell verfeinert, konnten aber keine nennenswerte Änderung in den Parametern oder beim Gütefaktor R_g erzielen.

Tabelle 1 Kristalldaten

Die Gitterkonstanten des 1*H*-1,3-Benzazaphosphols **2b** wurden mit dem Unterprogramm PARAM des Programmsystems X-RAY-76 [6c] aus den Beugungswinkeln von 20 Reflexen (16° < 2θ < 43°) ermittelt. Zum Vergleich sind entsprechende, der Literatur entnommene Daten der homologen Verbindungen Benzimidazol **2a** und 1*H*-1,3-Benzazarsol **2c** mit aufgeführt

	2a [3]	2b	2c [5]
Formel	C ₇ H ₆ N ₂	C ₇ H ₆ NP	C ₇ H ₆ AsN
Raumgruppe [6a]	Pna2 ₁ ; Nr. 33 ^{a)}	Pna2 ₁ ; Nr. 33	Pna2 ₁ ; Nr. 33
Z	4	4	4
Raumerfüllung (%) ^{b)}	70	74	76
Schmelzpunkt (°C)	170,5 [7]	102–103 [2]	117–118 (Zers.) [8]
Meßtemperatur (°C)	+20	−80 ± 3	+20
a (pm)	1349,8(1)	828,6(2)	828,3(4)
b (pm)	680,8(1)	557,1(1)	556,0(2)
c (pm)	694,0(1)	1433,5(4)	1464,7(4)
V (10 ^{−30} m ³)	637,7	661,7	674,6
μ (10 ² m ^{−1}) [6d]	5,80 ^{c)}	3,03	52,1

^{a)} Zum Vergleich mit Verbindung **2b** und **2c** haben wir das in [3] gewählte Koordinatensystem in die Standardaufstellung transformiert. ^{b)} Den Berechnungen [6e, f] liegen gerundete Bindungslängen sowie folgende Werte (pm) für die intermolekularen Radien zugrunde: As 200; C 180; H 117; N 157; P 185. ^{c)} CuKα-Strahlung.

Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die bereits von ISSLEIB u. Mitarb. [2] aus spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur des 1*H*-1,3-Benzazaphosphols **2b** (Abb. 1). In Übereinstimmung mit seinen Homologen **2a** und **2c** ist auch dieses Ringsystem planar (Tab. 5); die vom jeweils zweifach koordinierten Pnikogenatom E (E = N, P, As) ausgehenden E–C-Bindungen unterscheiden sich deutlich in ihrer Länge (Abb. 2). Wie beim (Diphenylmethyliden)mesitylphosphan **1b** beob-

Tabelle 2 Angaben zur Intensitätsmessung, Strukturbestimmung und Verfeinerung
Automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius, Delft (NL); MoK α -Strahlung; Graphitmonochromator; LP-Korrektur: CADLP [6g]; keine Absorptions- oder Extinktionskorrektur; Strukturbestimmung: MULTAN80 [6b]; Verfeinerungen und Differenz-Fouriersynthesen: SHELX-76 [6h]; minimalisierte Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$; Atomformfaktorkurven: CROMER u. MANN [6i]; CROMER u. LIBERMAN [6j]

ungefähre Kristallabmessungen	0,4 × 0,4 × 0,5 mm
Meßbereich; gemessene Oktanten	4° < 2 θ < 50°; 0 ≤ h ≤ 9; 0 ≤ k ≤ 6; 0 ≤ l ≤ 17
Scan-Modus; Scan-Winkel ^{a)}	ω ; 1,5 (1,5 + 0,35 · tan θ)°
obere Grenze der variablen Meßzeit	180 s pro Reflex
Intervall zwischen zwei Gruppen	
von je 2 Intensitätskontrollreflexen	2 h
Intervall zwischen zwei Gruppen	
von je 2 Orientierungskontrollreflexen	300 Reflexe
symmetrieunabhängige Daten	1106
Meßwerte mit {F _o < 2 σ (F _o) ^{b)} }	329
Verfeinerung	vollständige Matrix
Gewichtsfunktion	w = 1,97/[σ (F _o) ²]
R = $\sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,097
R _g = [($\sum w F_o - F_c $) ² / $\sum w \cdot F_o^2$] ^{1/2}	0,061
Restelektronendichte (10 ³⁰ e · m ⁻³)	0,7

a) Messung der Untergrundintensität im ersten und letzten Sechstel der Scanbreite.

b) Diese Meßwerte wurden bei den Verfeinerungen und bei der Berechnung der R-Werte nicht verwendet.

Tabelle 3 Lage- und Schwingungsparameter der Atome

Die Numerierung der schwereren Atome geht aus Abb. 1 hervor; die Wasserstoffatome sind wie die zugehörigen Ringatome beziffert. Die Ortskoordinaten der schwereren Atome wurden mit 10⁴, die der Wasserstoffatome mit 10³ multipliziert; der invariante z/c-Wert des Phosphoratoms P legt den Ursprung der Elementarzelle fest. Die anisotropen Temperaturfaktoren beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2 \cdot (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$; aus diesen Werten haben wir nach HAMILTON [6k] die isotropen Parameter B (10⁻²⁰ m²) der schwereren Atome berechnet

	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	B
P	5920(3)	4307(4)	2500	45(1)	47(1)	30(1)	1(1)	0(1)	-3(1)	3,21(8)
N	5122(8)	7738(12)	3624(5)	36(4)	20(3)	64(5)	9(3)	4(4)	-1(4)	3,2(3)
C1	4965(11)	6926(17)	2740(7)	38(5)	50(5)	51(6)	5(5)	-2(4)	12(4)	3,6(4)
C2	6592(8)	4239(13)	3699(5)	19(3)	24(3)	37(3)	-7(3)	5(3)	-3(3)	2,1(3)
C3	7535(9)	2563(14)	4167(5)	27(4)	28(3)	44(4)	-2(3)	4(4)	9(4)	2,6(3)
C4	7897(10)	2928(14)	5085(6)	35(5)	35(4)	38(4)	6(4)	-10(4)	18(4)	2,8(4)
C5	7353(9)	4957(15)	5570(6)	36(4)	51(5)	26(4)	-21(4)	-4(3)	-5(3)	3,0(3)
C6	6400(11)	6616(15)	5133(6)	43(6)	31(4)	40(4)	-6(3)	11(4)	-19(4)	3,0(4)
C7	6035(9)	6295(10)	4191(5)	20(3)	20(3)	39(4)	-14(3)	15(3)	-3(3)	2,1(3)
	x/a	y/b	z/c	B	x/a	y/b	z/c	B		
H	471(7)	888(12)	381(5)	1(1)	H4	844(9)	212(13)	537(5)	2(2)	
H1	445(10)	766(14)	242(7)	4(2)	H5	773(9)	519(15)	611(7)	4(2)	
H3	792(10)	109(13)	383(6)	3(2)	H6	607(8)	770(12)	546(5)	2(1)	

Tabelle 4 Bindungslängen (pm) und -winkel (°)

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen nur die Koordinatenunge-
 nauigkeit (Tab. 3), nicht den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Die Mittelwerte (M.W.)
 wurden aus den Einzelwerten der jeweiligen Gruppe berechnet; soweit sinnvoll sind mittlere Ab-
 weichungen [61] aufgeführt. Eine aufgrund der Ausrichtung der Schwingungsellipsoide naheliegende
 Korrektur nach dem „Rigid-Body“-Modell [6n] lieferte eine Verlängerung der endocyclischen Bin-
 dungen um 1,0 bis 1,5 pm.

P-C1	169,5 (9)	C2-C3	138,9 (10)	C6-C7	139,5 (10)	C3-H3	100 (8)
P-C2	180,7 (7)	C3-C4	136,5 (11)	C7-C2	142,2 (9)	C4-H4	76 (8)
N-C1	135,1 (11)	C4-C5	140,1 (12)	N-H	77 (6)	C5-H5	85 (9)
N-C7	137,1 (9)	C5-C6	136,7 (11)	C1-H1	75 (9)	C6-H6	81 (7)

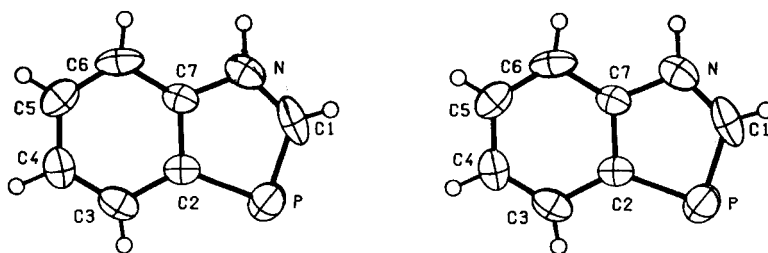
M.W. C-C 139,0 (9); C-H 83 (5)

C1-P-C2	88,2 (4)	C7-C2-C3	119,0 (6)	P-C1-H1	128 (7)	C3-C4-H4	124 (5)
C1-N-C7	114,4 (7)	C2-C3-C4	119,2 (8)	N-C1-H1	116 (7)	C5-C4-H4	114 (5)
P-C1-N	115,7 (7)	C3-C4-C5	121,9 (7)	C1-N-H	124 (5)	C4-C5-H5	117 (6)
P-C2-C7	110,8 (5)	C4-C5-C6	120,3 (7)	C7-N-H	121 (5)	C6-C5-H5	122 (6)
P-C2-C3	130,2 (6)	C5-C6-C7	118,8 (8)	C2-C3-H3	120 (5)	C5-C6-H6	116 (5)
N-C7-C2	110,9 (6)	C6-C7-C2	120,8 (7)	C4-C3-H3	121 (5)	C7-C6-H6	125 (5)
N-C7-C6	128,2 (7)						

M.W. C-C-C 120,0 (4); C-N-H 123; C-C-H 120 (1)

Tabelle 5 Entfernung (pm) der Atome von der Ausgleichsebene des planaren Bicyclus
 Die Ebene wird durch die Pnikogen- und Kohlenstoffatome festgelegt.

P	+0,7	N	-0,1	C1	-0,2	C2	-0,4	C3	-0,6
		H	-3,1	H1	-3,1			H3	-2,8
C4	-0,2	C5	+1,2	C6	-1,0	C7	+0,6		
H4	+3,4	H5	+13,1	H6	-5,7				

Abb. 1 Molekülstruktur des 1*H*-1,3-Benzazaphosphols **2b**

Die Schwingungsellipsoide [6 m] enthalten 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Größe der Wasser-
 stoffatome wurde willkürlich gewählt.

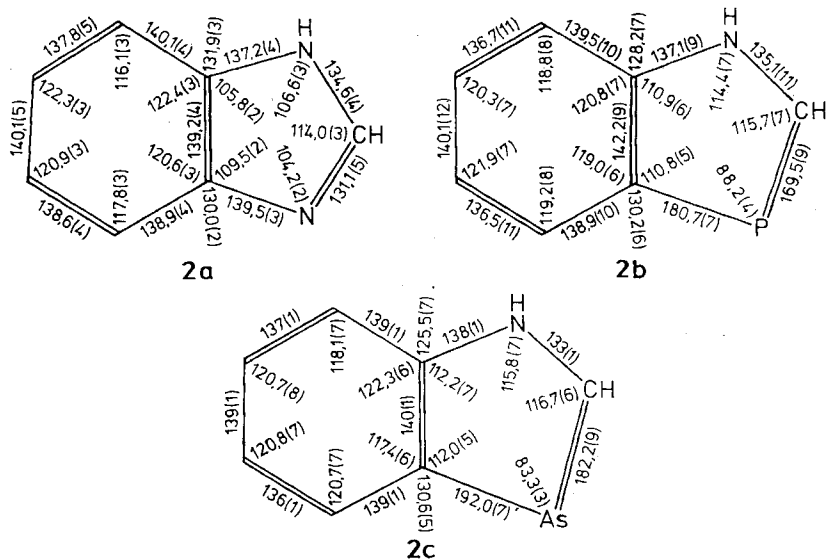
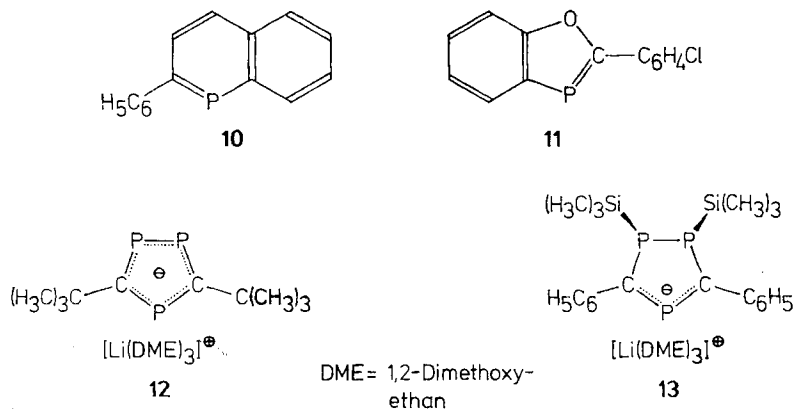


Abb. 2 Vergleich charakteristischer Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) im Benzimidazol **2a** [3], 1H-1,3-Benzazaphosphol **2b** und 1H-1,3-Benzazarsol **2c** [5]

achtet man einen für konjugierte P=C-Systeme typischen [1, 9, 10] Abstand von 169,5(9) pm und eine auf 180,7(7) pm verkürzte Einfachbindung; eine gleichartige Abstandsdifferenzierung von 170,7(14) und 180,2(13) pm tritt auch beim Phosphanaphthalin **10** [11] auf. Die P-C-Bindungslängen entsprechen damit



völlig der Erwartung, obwohl sich der C-P-C-Winkel mit 88,2(4) $^{\circ}$ wie im 2-(4'-Chlorphenyl)-1,3-benzoxaphosphol **11** [12], den kürzlich von uns synthetisierten und strukturell charakterisierten Verbindungen Lithium-3,5-di(*tert*-butyl)-1,2,4-triphosphacyclopentadienid \cdot 3 DME **12** oder Lithium-3,5-diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphosphacyclopentadienid \cdot 3 DME **13** [13] sowie bei 1,3-Azaphospholen und 1,2,3-Diazaphospholen [14] beträchtlich von den bei

offenkettigen Alkylidenphosphanen im Bereich um 103° beobachteten [1, 9, 10] Werten unterscheidet. Die übrigen Bindungslängen weichen innerhalb der homologen Reihe nur unwesentlich voneinander ab.

Da die fünfgliedrigen Ringe beim Übergang vom Benzimidazol **2a** [3] zum 1*H*-1,3-Benzazaphosphol **2b** und 1*H*-1,3-Benzazarsol **2c** [5] ihre Planarität (Tab. 5) beibehalten, treten als Folge der zunehmenden E–C-Bindungslängen (E = N, P, As) starke Winkeldeformationen auf (Abb. 2). Dabei ist, unterstützt durch die Tendenz der schwereren Hauptgruppenelemente, bevorzugt p-Orbitale zur Bindung heranzuziehen, die Änderung des C–E–C-Winkels am größten: er verengt sich von $104,2(2)^\circ$ in Verbindung **2a** (E = N) über $88,2(4)^\circ$ in **2b** (E = P) auf schließlich $83,3(3)^\circ$ in **2c** (E = As). Zugleich weiten sich die den beiden E–C-Bindungen gegenüberliegenden Winkel C–N–C und C–C–N um bis zu $9,2^\circ$ stark auf, während die Differenzen bei den verbleibenden Winkeln E–C–N und E–C–C im fünfgliedrigen wie bei den C–C–C-Werten im ankondensierten sechsgliedrigen Ring $2,7^\circ$ bzw. $3,2^\circ$ nicht übersteigen (Abb. 2).

Kristallstruktur

Überraschenderweise kristallisieren die Verbindungen **2a** und **2b** sowie **2c** in derselben Raumgruppe (Tab. 1), so daß im Hinblick auf mögliche Wasserstoffbrückenbindungen ein Vergleich ihrer Kristallstrukturen naheliegt. Das Verhältnis der Gitterkonstanten (Tab. 1) läßt jedoch nur beim Paar **2b/2c** Isotypie zu. Da aber beim 1*H*-1,3-Benzazarsol **2c** die zur hier untersuchten Verbindung **2b** enantiomorphe Kristallstruktur verfeinert wurde [5], ist ein unmittelbarer Vergleich

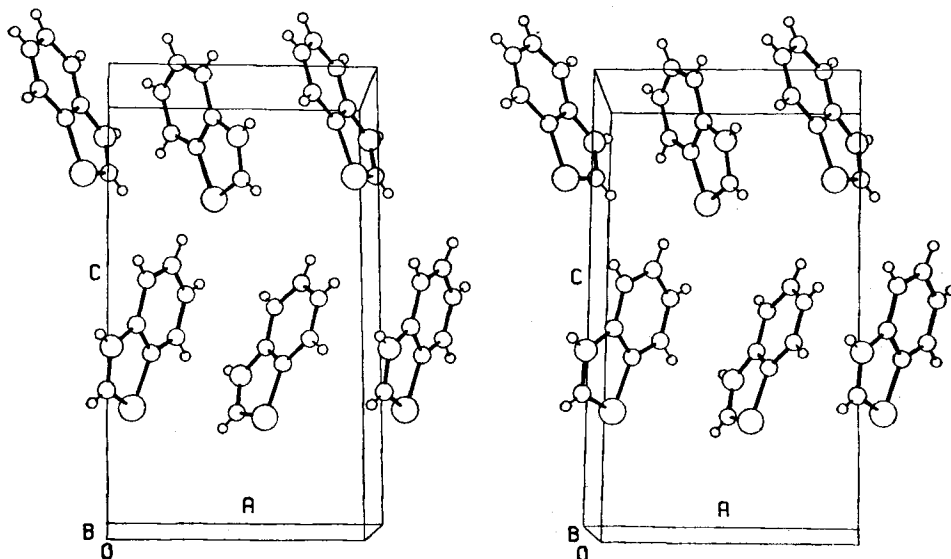


Abb. 3 Kristallstruktur des 1*H*-1,3-Benzazaphosphols **2b**
Die Durchmesser der Atome wurden willkürlich festgelegt [6m].

der Atomkoordinaten nicht möglich. Erst die Transformation ($x + 1/2$; $-y + 1/2$; $-z + 1/2$) führt die Parameter des Arsen-Derivates **2c** innerhalb enger Grenzen in die Werte des cyclischen Phosphans **2b** über; Abb. 3 beschreibt somit die Packung beider Verbindungen. Man erkennt Schichten von Molekülen parallel (001), die nach der von KITAIGORODSKII [6e] gewählten Terminologie zum polaren $\bar{a}_1 t[1]$ -Typ¹⁾ gehören; sie werden über die Gleitspiegelung *n* gestapelt. Die Anordnung der Moleküle innerhalb dieser Schichten ähnelt der Packung im Biphenylen [15]: zum einen greift das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom H, zum anderen das zum Kohlenstoff C3 gehörende Atom H3 in die „kraterartige“ Vertiefung eines sechs- bzw. fünfgliedrigen Ringes (Tab. 6, Abb. 3). Unter Berücksichtigung von Kontakten auch zu den entlang [010] translatorisch identischen, in Abb. 3 jedoch nicht eingezeichneten Teilchen ergeben sich für jedes Molekül insgesamt sechs Nachbarn aus der gleichen Schicht. Der dabei auftretende, kürzeste intermolekulare P...H-Abstand ist mit 370 pm aber erheblich länger als die Summe der van-der-Waals-Radien (Tab. 6), so daß N—H...P-Wasserstoffbrücken völlig auszuschließen sind. Zwischen den Schichten tritt nur eine geringe Zahl von Kontakten auf.

Tabelle 6 Intermolekulare Kontaktabstände (pm)

Das jeweils zuerst aufgeführte Atom gehört zur asymmetrischen Einheit; das zweite wird über die angegebene Symmetriecooperation erzeugt. Die Kennzeichnung durch einen Stern (*) zeigt an, daß die zugehörigen Kontakte innerhalb der im Text erwähnten Schichten auftreten.

a) Abstände

$x+1/2, -y+3/2, z^*$	$x+1/2, -y+1/2, z^*$	$x, y+1, z^*$	$-x+3/2, -y-1/2, z+1/2$
C2-N 338	C3-C2 357	N-C3 344	H4-P 347
P-H1 338	H3-P 314	N-H3 299	
C2-H 279	H3-N 282	C7-H3 314	$-x+3/2, -y+1/2, z+1/2$
C3-H 273	H3-C1 285	H-C3 315	
C4-H 296	H3-C2 305	H-P 370	H5-P 323
C7-H 310	H3-C7 295		

b) van-der-Waals Radien [6f]: C 170, H 145, N 155, P 185 pm

Obwohl vom Benzimidazol **2a** bereits zwei Röntgenstrukturanalysen publiziert wurden [3, 4], ist jedoch in keiner der beiden die Packung der Moleküle näher untersucht worden; die Autoren haben lediglich auf die Existenz von N—H...N-Wasserstoffbrücken hingewiesen. Um aber den trotz gleicher Raumgruppe großen Unterschied zu den Verbindungen **2b** und **2c** besser herausarbeiten zu können, haben wir in Abb. 4 auch für den Heterocyclus **2a** die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle dargestellt. Durch Verknüpfung über Wasserstoffbrücken bilden sich Ketten als charakteristische Bauelemente aus; sie werden von der Gleitspiegelung *n* erzeugt und durch Translation entlang [010] oder

¹⁾ Die Symbolik wird in Fußnote ²⁾ der vorausgehenden Publikation kurz erläutert.

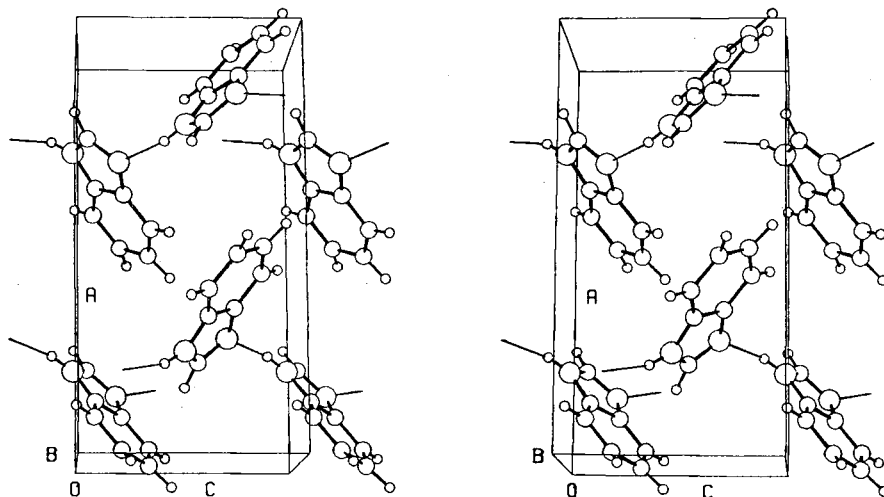


Abb. 4 Kristallstruktur des Benzimidazols **2a**

Der Zeichnung liegen die publizierten [3] Strukturdaten zugrunde; beim Vergleich mit Abb. 3 ist die unterschiedliche Orientierung der Koordinatensysteme zu beachten.

[001] zu Schichten parallel (100) zusammengelagert. Nach KITAIGORODSKII [6 e] kommt ihnen das Symbol $t\bar{n}_{||}[1]$ zu; ihre Stapelung über die Gleitspiegelung a erfolgt so, daß die Ketten abwechselnd entlang $[01\bar{1}]$ und $[011]$ verlaufen. In der Systematik von O'KEEFE u. ANDERSSON [16] resultiert die primitiv tetragonale Packung von Stabschichten; bei einem Verhältnis von 1,02 sind die Gitterparameter c und b fast gleich (Tab. 1).

Die Berechnungen wurden an den Anlagen Telefunken TR 440 und CDC 6600/CYBER 174 der Universitäten Marburg bzw. Stuttgart durchgeführt. Wir danken Herrn Prof. Dr. K. ISSLEIB, Martin-Luther-Universität, Halle/S., für die Präparation des von uns untersuchten 1*H*-1,3-Benzazaphosphols, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Literatur

- [1] XXIX. Mitteilung: MUNDT, O.; BECKER, G.; UHL, W.; MASSA, W.; BIRKHAHN, M.: Z. anorg. allg. Chem. **540/541** (1986) 319.
- [2] ISSLEIB, K.; VOLLMER, R.; OEHME, H.; MEYER, H.: Tetrahedron Lett. **1978**, 441; ISSLEIB, K.; VOLLMER, R.: Z. anorg. allg. Chem. **481** (1981) 22.
- [3] DIK-EDIXHOVEN, C. J.; SCHENK, H.; VAN DER MEER, H.: Crystal Struct. Commun. **2** (1973) 23.
- [4] ESCANDE, A.; GALIGNÉ, J. L.: Acta Crystallogr. **B 30** (1974) 1647.
- [5] RICHTER, R.; SIELER, J.; RICHTER, A.; HEINICKE, J.; TZSCHACH, A.; LINDQVIST, O.: Z. anorg. allg. Chem. **501** (1983) 146.
- [6] a) HAHN, T. (Hrsg.): International Tables for Crystallography, Bd. A, 2. Aufl., Dordrecht (NL): D. Reidel Publ. Comp., 1984; b) MAIN, P.: MULTAN80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, York, 1980; c) STEWART, J. M.; MACHIN, P. A.; DICKINSON, C. W.; AMMON, H. L.; HECK, H.; FLACK, H.: XRAY76, The X-ray System of Crystallographic Programs, Computer Science Center, Univer-

- sity of Maryland, College Park, Maryland, 1976; d) IBERS, J. A.; HAMILTON, W. C. (Hrsgg.): International Tables for X-ray Crystallography, Bd. 4, Birmingham: The Kynoch Press, 1974, S. 47ff.; e) KITAIGORODSKII, A. I.: Organic Chemical Crystallography, New York: Consultants Bureau, 1961; f) HUBBEY, J. E.: Inorganic Chemistry, 2. Aufl., New York: Harper and Row, 1978, S. 232; g) MÜLLER, U.; SCHIMDT, R. E.; MASSA, W.: CADLP, Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg, 1979; h) SHELDRIK, G. M.: SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976; i) CROMER, D. T.; MANN, J. B.: Acta Crystallogr. **A 24** (1968) 321; j) CROMER, D. T.; LIBERMAN, D.: J. Chem. Phys. **53** (1970) 1891; k) HAMILTON, W. C.: Acta Crystallogr. **12** (1959) 609; l) STOUT, G. H.; JENSEN, L. H.: X-ray Structure Determination; A Practical Guide, New York: Macmillan, 1968, S. 423; m) JOHNSON, C.-K.: ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge (Tennessee), 1965; n) SCHOMAKER, V.; TRUEBLOOD, K. N.: Acta Crystallogr. **B 24** (1968) 63.
- [7] WEAST, R. C. (Hrsg.): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 60. Aufl., Boca Raton (Florida): CRC Press, 1981, S. C-179.
- [8] HEINICKE, J.; TZSCHACH, A.: J. Organomet. Chem. **154** (1978) 1.
- [9] BECKER, G.; BECKER, W.; MUNDT, O.: Phosphorus and Sulfur **14** (1983) 267.
- [10] APPEL, R.; KNOLL, F.; RUPPERT, I.: Angew. Chem. **93** (1981) 771; APPEL, R.; HALSTENBERG, M.; KNOCH, F.; KUNZE, H.: Chem. Ber. **115** (1982) 2371; APPEL, R.; BARTH, V.; KNOCH, F.: Chem. Ber. **116** (1983) 938.
- [11] DALY, J. J.; SANZ, F.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 2388.
- [12] HAUSEN, H.-D.; WECKLER, G.: Z. anorg. allg. Chem. **520** (1985) 107.
- [13] BECKER, G.; BECKER, W.; KNEBL, R.; SCHMIDT, H.; WEEBER, U.; WESTERHAUSEN, M.: Nova Acta Leopoldina, Neue Folge, Nr. 264, **59** (1985) 55.
- [14] SCHMIDPETER, A.; KARAGHISOFF, K.: Nachr. Chem. Tech. Lab. **33** (1985) 793.
- [15] WASER, J.; LU, C.-S.: J. Amer. Chem. Soc. **66** (1944) 2035.
- [16] O'KEEFFE, M.; ANDERSSON, S.: Acta Crystallogr. **A 33** (1977) 914.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1986.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. Gerd BECKER und Dr. Otto MUNDT, Institut f. Anorg. Chemie d. Univ., Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen)

Dr. WERNER MASSA, Dipl.-Chem. ROLAND E. SCHMIDT und
Dr. CLAUDIA WITTHAUER, Fachbereich Chemie d. Univ.,
Hans-Meerwein-Str., D-3550 Marburg

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Verlag Johann Ambrosius Barth, Salomonstraße 18b, Leipzig, DDR-7010; Ruf 70131

Verlagsdirektor: K. WIECKE

Chefredakteur: Prof. Dr. Drs. h. c. G. RIENÄCKER, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, DDR-1199

Veröffentlicht unter der Lizenznummer 1388 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der Deutschen Demokratischen Republik

Satz, Druck und Einband: VEB Druckhaus Köthen, DDR-4370

Die Bildqualität der Computerausdrucke entspricht den Originalen

AN (EDV) 46935

12mal jährlich

Jahresbezugspreis DDR 24000 Ausland DM 468,—

Einzelband DDR 02000 Ausland DM 39,—