

Bildung und Eigenschaften von Acylphosphanen. V [1]

Tert. Butyl- und Phenylpivaloylphosphate

Von G. BECKER, M. RÖSSLER und E. SCHNEIDER

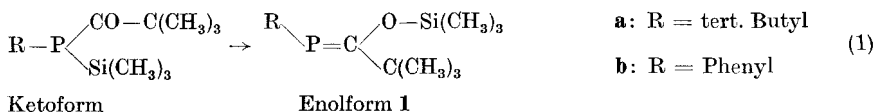
Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Am Beispiel der tert. Butyl- und Phenylderivate wird über Synthese und Eigenschaften von P-Alkyl/arylmono- und -dipivaloylphosphanen berichtet. Die Monopivaloylverbindungen entstehen bei der Umsetzung der P-Alkyl/arylpivaloyltrimethylsilylphosphate (Enolformen) mit Methanol sowie der P-Alkyl/aryltrimethylsilylphosphate und der P-Alkyl/arylmonolithiumphosphide mit Pivaloylchlorid. Nebenreaktionen führen zur Bildung von 1,2-Di(alkyl, aryl)-1,2-dipivaloyldiphosphanen. Tert. Butylpivaloylphosphan ist thermisch recht beständig; Phenylpivaloylphosphan zersetzt sich unter Lichteinwirkung zu Pentaphenylcyclopentaphosphan, 2,2-Dimethylpropionaldehyd, Kohlenmonoxid und Isobutan. Mit Methylolithium können die P-Alkyl/aryllithiumpivaloylphosphide dargestellt werden. Umsetzung mit Pivaloylchlorid führt dann zu den P-Alkyl/aryldipivaloylphosphanen. Diese Verbindungen sind auch aus P-Alkyl/arylpivaloyltrimethylsilylphosphanen (Enolformen) sowie P-Alkyl/aryldilithiumphosphiden und Pivaloylchlorid zugänglich.

Syntheses and Properties of Acylphosphanes. V. Tert. Butyl- and Phenylpivaloylphosphanes

Abstract. Syntheses and properties of P-alkyl/arylmono and dipivaloylphosphanes are described using the tert. butyl and phenyl compounds as examples. Monopivaloylphosphanes are formed in the reaction of P-alkyl/arylpivaloyltrimethylsilylphosphanes (enol forms) with methanol and of P-alkyl/aryltrimethylsilylphosphanes or P-alkyl/arylmonolithiumphosphides with pivaloyl chloride; side reactions give 1,2-di(alkyl, aryl)-1,2-dipivaloyldiphosphanes. Tert. butylpivaloylphosphane is a rather stable compound; under the influence of light phenylpivaloylphosphane decomposes to pentaphenylcyclopentaphosphane, 2,2-dimethylpropionaldehyde, carbon monoxide and isobutane. With methylolithium P-alkyl/aryllithiumpivaloylphosphides are obtained, and subsequent reactions with pivaloylchloride yield P-alkyl/aryldipivaloylphosphanes. These compounds are also synthesized from P-alkyl/arylpivaloyltrimethylsilylphosphanes (enol forms) or P-alkyl/aryldilithiumphosphides and pivaloyl chloride.

P-Alkyl/arylbis(trimethylsilyl)phosphane reagieren mit 2,2-Dimethylpropionylchlorid (Pivaloylchlorid) unter Substitution einer Trimethylsilylgruppe durch den Pivaloylrest [2]. Die nur unter 0°C darstellbaren Ketoformen lagern sich bei Temperaturerhöhung in die Enolformen **1** (Propylidenphosphate) um (1).

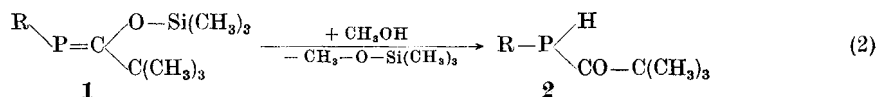


Inzwischen liegen für eine der untersuchten Verbindungen die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse vor [3]; sie bestätigen die anfänglich aus NMR- und IR-Spektren sowie aus Reaktionen abgeleitete Struktur der Enolformen [2]. So führten die bisher unveröffentlichten Umsetzungen mit Alkoholen zu P-Alkyl/arylpivaloylphosphanen **2**, mit überschüssigem Pivaloylchlorid zu P-Alkyl/aryldipivaloylphosphanen **3**. Diese Verbindungen lassen sich auch nach anderen, einfachen Methoden synthetisieren, wie in dieser Arbeit am Beispiel der tert. Butyl-**a** und Phenylverbindungen **b** gezeigt wird.

P-Alkyl/arylpivaloylphosphate **2**

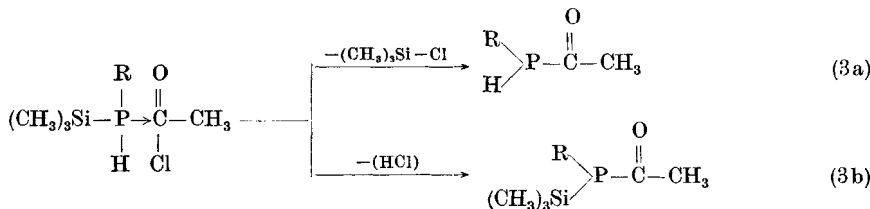
Synthese. P-Alkyl/arylacylphosphate mit einer PH-Gruppe wurden erstmals von ISSLEIB und KÜMMEL [4] kurz beschrieben; die Autoren synthetisierten die Verbindungen mit 50 bis 75%iger Ausbeute aus primärem Phosphan und Carbonsäurehalogenid in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat als Halogenwasserstoffakzeptor. Ein Überschuß an Phosphan verhindert die Bildung von P-Alkyl/aryldiacylphosphanen. Wir fanden in der Substitution der Trimethylsilylgruppen durch Wasserstoff (2) oder durch den Pivaloylrest (4) sowie in der Reaktion von tert. Butyl- und Phenyllithiumphosphid mit Pivaloylchlorid (5a) geeignete Verfahren zur Synthese von tert. Butyl-**2 a** und Phenylpivaloylphosphan **2 b**.

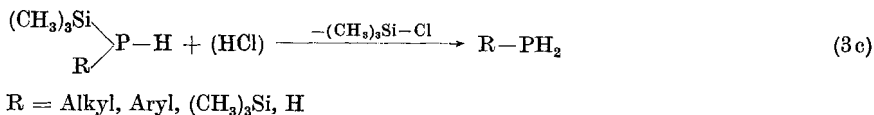
1 a und **b** reagieren mit Methanol in guten Ausbeuten zu Methoxytrimethylsilan und **2 a** bzw. **b** (2). Sollte die Reaktion innerhalb einiger Stunden nicht einsetzen, fügt man zur Katalyse zwei Tropfen konz. Salzsäure hinzu.



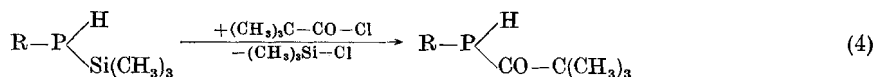
Da sich **2 b** leicht zersetzt, ist bei der anschließenden destillativen Aufarbeitung eine Überhitzung zu vermeiden; aber selbst dann sind im Destillationsrückstand geringe Mengen des Zersetzungsproduktes Pentaphenylcyclopentaphosphan ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachzuweisen.

P-Alkyl/aryltrimethylsilylphosphate sowie Bis(trimethylsilyl)- und Trimethylsilylphosphan reagieren analog den P-Alkyl/arylbis(trimethylsilyl)phosphanen mit Acylhalogeniden. Allerdings zeigen die Produkte aus den Umsetzungen mit Acetylhalogenid, daß nach dem elektrophilen Angriff des Acylhalogenids auf das Trimethylsilylphosphan neben der Trimethylsilylgruppe auch das Wasserstoffatom substituiert werden kann [5]. Dadurch erhält man die in (3) aufgeführten Verbindungen und ihre Folgeprodukte.





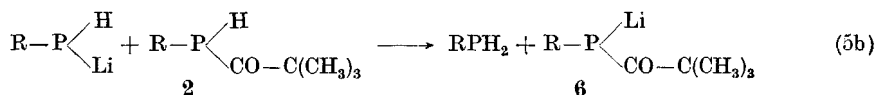
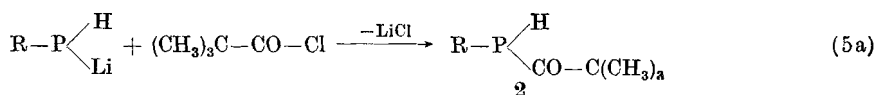
Die Nebenreaktion (3b) tritt bei der Umsetzung von tert. Butyltrimethylsilylphosphan [6] mit dem schwächer elektrophilen Pivaloylchlorid nicht ein; bei der Phenylverbindung [6] hingegen lassen sich charakteristische Nebenprodukte nachweisen. So fällt während der Reaktion Phenylphosphoniumchlorid aus, und das ^{31}P -NMR-Spektrum des Destillationsrückstandes zeigt das Signal des Phenyldipivaloylphosphans **3 b**. Trotzdem erhält man die reinen Verbindungen **2** mit guten Ausbeuten (**a** 83%; **b** 75%) (4).



Die Bildung von Phenylphosphoniumchlorid weist darauf hin, daß Phenylphosphan und Pivaloylchlorid auch in Abwesenheit von wasserfreiem Kaliumcarbonat [4] reagieren. Jedoch ist eine Synthese von **2 b** auf diesem Weg nicht zu empfehlen, da sich das voluminöse Phenylphosphoniumchlorid schlecht abtrennen und mit niedrigen Ausbeuten (40%) nur ein verunreinigtes Acylphosphan isolieren läßt.

ISSLEIB berichtet in einem Übersichtsartikel, daß sich die Umsetzungen von P-Alkyl/aryllithiumphosphiden mit Carbonsäurehalogeniden zur Synthese der P-Alkyl/arylacylphosphane nicht eignen [7]. Leider wurden bisher keine experimentellen Einzelheiten veröffentlicht. Deshalb versuchten wir, **2 a** und **b** auch auf diesem Weg zu synthetisieren. Aus primärem Phosphan und Methyllithium lassen sich in Diäthyläther die Monolithiumphosphide [8] darstellen. Weil diese langsam mit dem Lösungsmittel reagieren, wurde die Lösung bzw. Suspension sofort in eine auf -40°C gekühlte Lösung von Pivaloylchlorid in Diäthyläther getropft. Die Reaktionen der tert. Butyl- und Phenylverbindung verlaufen jedoch unterschiedlich:

2 a konnte mit nur geringer Ausbeute (29%) isoliert werden; daneben hatte sich in etwa gleichem Molverhältnis **3 a** (24% Ausbeute) gebildet. Offenbar erhöht sich nach Einführung eines Pivaloylrestes die PH-Acidität so stark, daß selbst die niedrige Reaktionstemperatur und der ständige Überschuß an Carbonsäurehalogenid die Ummetallierung [9] nach (5b) nicht zurückdrängen können.



Tert. Butyllithiumpivaloylphosphid **6 a** reagiert dann weiter zu **3 a**; tert. Butylphosphan kann zwar vom Lösungsmittel nicht abgetrennt, aber dort nachgewiesen werden.

Die niedrigen Ausbeuten an **2a** und **3a** sowie ein weiteres, intensives Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum des noch nicht destillierten Rohproduktes weisen auf die Bildung einer weiteren Phosphorverbindung hin. Sie reichert sich im Destillationsrückstand an und kann durch mehrmalige Sublimation gereinigt werden. Auf Grund der Elementaranalyse, des Molekulargewichts sowie des IR- und Massenspektrums liegt Di(tert.butyl)dipivaloyldiphosphan **4a** oder **5a** vor.



Im Massenspektrum tritt zwar keine Molekelmasse auf; es finden sich aber die Bruchstücke $\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ mit zwei Phosphoratomen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Pivaloylreste ein Singulett und für die tert. Butylgruppen ein „Pseudotriplett“ mit verbreitertem mittleren Signal. Diese für ein $\text{A}_n\text{XX}'\text{A}'_n$ -Spinsystem charakteristische Feinstruktur des tert. Butylgruppensignals kann nur auftreten, wenn eine Pivaloyl- und eine tert. Butylgruppe an das gleiche Phosphoratom gebunden sind [1, 2-Di(tert.butyl)-1, 2-dipivaloyldiphosphan **4a**]. Da zudem die gleiche Verbindung in übersichtlicher Reaktion aus **2a** und Quecksilberbis(trimethylsilyl)amid synthetisiert werden kann [10], muß das im Massenspektrum auftretende Bruchstück $\text{P}[-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ über eine Umlagerung während der Messung entstanden sein. **4a** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein Signal; es liegt entweder die meso-Form oder ein Racemat vor. Eine sichere Entscheidung läßt sich nur über eine Röntgenstrukturanalyse treffen.

Im Gegensatz zu **2a** läßt sich **2b** unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit wesentlich höherer Ausbeute (65%) synthetisieren. Die Ummetallierung nach (**5b**) konnte weitgehend zurückgedrängt werden; **3b** fiel mit nur 12% Ausbeute an. **4b** wurde zwar über die chemische Verschiebung der ^{31}P -Resonanz ($\delta = -8,0$ ppm [10]) nachgewiesen, wegen zu geringer Mengen aber nicht isoliert.

Zersetzung von **2b**: **2a** ist thermisch bemerkenswert stabil; an einer abgeschmolzenen Probe kann selbst nach 3 Wochen bei 70°C NMR-spektroskopisch keine Veränderung nachgewiesen werden. Bei **2b** hingegen beobachtet man schon während der Destillation eine geringfügige Zersetzung. Sie wird durch Lichteinwirkung stark beschleunigt. Bleibt die Verbindung bei Zimmertemperatur im Tageslicht stehen, so entwickelt sich im Laufe eines Tages ein Gas, und nach 3 Tagen ist die Flüssigkeit mit farblosen Kristallen durchsetzt. Bei direkter Sonneneinstrahlung beginnt die Gasentwicklung schon nach einer halben Stunde. Um eine vollständige Zersetzung zu gewährleisten, wurde die in einer Ampulle mit Zerschlagventil abgeschmolzene Probe erst nach achtwöchigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur und Tageslicht geöffnet. Nach einer fraktionierten Kondensation ließen sich drei bei 20°C flüchtige Verbindungen isolieren: Das bei -196°C nicht kondensierbare Gas konnte auf Grund des IR-Spektrums [11] und des Molekulargewichts als Kohlenmonoxid identifiziert werden. Die beiden anderen Verbindun-

gen wurden bei -96°C getrennt. Wie IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit den für das Wasserstoffatom einer Aldehydgruppe charakteristischen Signalen [12] bei 2692 cm^{-1} bzw. $9,42\text{ ppm}$ sowie Massenspektrum und Molekulargewicht zeigten, war die bei dieser Temperatur nicht flüchtige Komponente 2,2-Dimethylpropionaldehyd [13]. Die flüchtige Komponente erwies sich auf Grund von IR- [14] und Massenspektrum sowie Molekulargewicht als Isobutan.

Nach Art und Menge (Tab. 1) der Zersetzungsprodukte ist der farblose, kristalline Rückstand ein Polyphenylcyclopolyphosphan $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$ [15]. Folgende experimentellen Befunde weisen auf das Vorliegen von Form A ($n = 5$) hin:

Tabelle 1 Mengenangaben (mmol) zur Zersetzung von **2b**

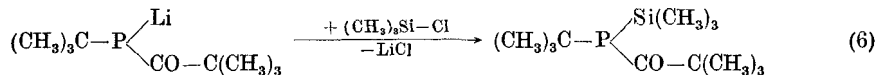
2b	CO	$\text{HC}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHO}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHO}$ + CO	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})$
7,1	2,1	1,5	4,6	6,7	6,9
13,2	3,9	3,6	8,3	12,2	13,3
13,45	3,9	3,6	8,5	12,4	13,4

Das Rohprodukt löst sich sehr langsam in viel Benzol; das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum dieser Lösung zeigt ein Signal bei $+4,3\text{ ppm}$ [15, 16]. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 137°C und 146°C , nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid zwischen 146°C und 152°C . Das unter ähnlichen Bedingungen (70 eV Anregungsenergie, 220°C Quelltemperatur) aufgenommene Massenspektrum ist mit dem von anderen Autoren [17] publizierten nahezu identisch. Auch eine Guinier-Aufnahme zeigt die für Form A charakteristischen Linien [15b, 18].

In der Literatur finden sich Beispiele [19–21], daß die P–C-Bindung in Acylphosphanen gespalten werden kann. So zerfällt Phenylbis(phenylcarbamoyl)phosphan beim zweistündigen Erhitzen auf 180°C in Kohlenmonoxid, Diphenylharnstoff und „Tetraphenylcyclo-tetraphosphan“ [20]; die Enolforn des Dipivaloyltrimethylsilylphosphans geht beim Erwärmen auf 90°C unter Verlust von Kohlenmonoxid in die des tert. Butylpivaloyltrimethylsilylphosphans über [21]. Deshalb vermuten wir, daß auch bei der Zersetzung von **2b** die Reaktion mit der Abspaltung des Pivaloylrestes beginnt; allerdings gibt es außer der Beobachtung, daß **2b** im Licht beschleunigt zerfällt, keine weiteren Hinweise auf den Mechanismus. Kohlenmonoxid kann sowohl während der Reaktion als auch nachträglich durch Zerfall des 2,2-Dimethylpropionaldehyds [13] entstanden sein. Auch die Frage, ob intermediär Phenylphosphiniden [22] entsteht, ist noch ungeklärt.

P-Alkyl/aryllithiumpivaloylphosphide 6: Die Reaktivität der PH-Bindung in P-Alkyl/arylmonoacylphosphanen ist bisher kaum untersucht worden. Nur ISSLEIB et al. [23] gelang die Synthese cyclischer Carbonsäurephosphide über intramolekulare PH-Additionen an C–C Doppelbindungen; diese Reaktionen laufen radikalisch ab. Als Ausgangsverbindungen für metallorganische Derivate sind die Acyllithiumphosphide besser geeignet. Sie bilden sich bei der Umsetzung von **2** mit Methyllithium und lassen sich aus einem Gemisch von Toluol und wenig Monoglyme umkristallisieren. Wie die Elementaranalyse und die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Toluol zeigen, enthalten die Phosphide pro Formeleinheit ein Molekül Monoglyme. Die Reaktivität dieser Verbindungen wurde bisher an zwei charakteristischen Beispielen untersucht:

Die Umsetzung von **6a** mit Trimethylchlorsilan führt zur Ketoform des tert. Butylpivaloyltrimethylsilylphosphans (**6**),



einer Verbindung, die bei der Reaktion zwischen tert. Butylbis(trimethylsilyl)phosphan und Pivaloylchlorid nicht nachgewiesen [2], inzwischen aber aus tert. Butyllithiumtrimethylsilylphosphid und Pivaloylchlorid synthetisiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte [6]. Während dabei ausschließlich die Ketoform entsteht, läßt sich hier selbst bei -30°C schon Enolform nachweisen. Damit deutet sich an, daß sowohl das Phosphor- als auch das Sauerstoffatom die reaktiven Zentren im Molekül sein können.

Die Umsetzungen von **6** mit Pivaloylchlorid führen zu **3**; sie werden im nächsten Kapitel beschrieben.

P-Alkyl/aryldipivaloylphosphane 3

Substituiert man in den P-Alkyl/arylbis(trimethylsilyl)phosphanen beide Trimethylsilylgruppen durch Pivaloylreste, so gelangt man zu den P-Alkyl/aryldipivaloylphosphanen **3**. Wie aber die ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufs bei 20°C zeigt, wird selbst im polaren Monoglyme anfänglich nur ein Pivaloylrest an das Phosphoratom gebunden. Bevor noch eine weitere Silicium-Phosphor-Bindung in gleicher Weise gespalten werden kann, lagert die Molekel von der Keto- in die Enolform um. Die Substitution der zweiten, nun an das Sauerstoffatom gebundenen Trimethylsilylgruppe gelingt erst nach Erhöhung der Reaktionstemperatur. Die verschärften Reaktionsbedingungen werden verständlich, wenn man das Säure/Basen-Konzept von PEARSON auf die hier diskutierten Verbindungen anwendet. Phosphane mit zweifach koordiniertem Phosphoratom sind bei den weichen Basen [24] und Carbonsäurehalogenide bei den harten Säuren einzuordnen; solche Systeme sind aber reaktionsträge. Wegen der Anhäufung voluminöser Substituenten am Phosphoratom wird eine vollständige Umsetzung von **1a** mit Pivaloylchlorid ohne Lösungsmittel erst nach einigen Tagen bei 80°C erreicht; die Reaktion von **1b** in Monoglyme ist nach 18 Stunden bei 80°C beendet. Im Destillationsrückstand konnte wenig **4a** bzw. **4b** ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

In den bereits diskutierten Umsetzungen der P-Alkyl/aryllithiumphosphide mit Pivaloylchlorid entstehen nach (5) als nicht faßbare Zwischenprodukte P-Alkyl/aryllithiumpivaloylphosphide **6**; ihre anschließende Reaktion mit Säurechlorid liefert **3**. Die bei diesen Umsetzungen unterschiedliche Produktverteilung an tert. Butyl- bzw. Phenylverbindungen zeigt, daß mit steigendem Anteil an **3** auch die Ausbeute an **4** zunimmt. Dies läßt den Schluß zu, daß die Bildung des Diphosphans erst beim Versuch, die zweite Pivaloylgruppe an das Phosphoratom zu binden, eintritt. Die Reaktionen der in präparativen Mengen isolierten Phosphide **6** mit Pivaloylchlorid in Monoglyme bestätigen diese Annahme: Aus **6a** konnte **3a**

mit nur 35%iger, das Diphosphan **4a** jedoch mit 56%iger Ausbeute isoliert werden. Offenbar bildet sich aus **6a** unter Abstraktion des Lithiumatoms eine Zwischenstufe, die wegen der voluminösen Substituenten am Phosphoratom mit einer zweiten Pivaloylgruppe nur schwer eine Bindung eingehen kann; sie stabilisiert sich unter Dimerisation. Damit steht in Einklang, daß bei der sterisch weniger gehinderten Phenylverbindung **6b** neben sehr wenig **4b** das Dipivaloylphosphan **3b** mit 86% Ausbeute isoliert werden konnte.

In Übereinstimmung mit den soeben geschilderten Reaktionen fallen bei der Synthese von **3** aus P-Alkyl/aryldilithiumphosphiden **3a** in nur 22%iger und **3b** in 82%iger Ausbeute an; viel **4a** (43%) und wenig **4b** wurden isoliert bzw. im Destillationsrückstand nachgewiesen. Geringe Mengen an **2a** (9%) dürften auf eine unvollständige Reaktion zwischen dem nur schwer vollständig zu lithinierenden tert. Butylphosphan und Methyllithium zurückzuführen sein.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

In den ^1H -NMR-Spektren von **2** ist ebenso wie in den noch unveröffentlichten Spektren des Mono- und Dipivaloylphosphans (Ketoform) [25] das Signal der Pivaloylgruppe schwach zum Dublett aufgespalten. Wie die Substitution der Wasserstoffatome am Phosphor durch Deuterium zeigt, wird diese Aufspaltung vom Phosphor- und nicht vom Wasserstoffatom verursacht. Demnach liegt in den Verbindungen **2**, **3** und **4**, in denen der Pivaloylrest nur über eine P—C Einfachbindung an das Phosphoratom gebunden ist, die $^4\text{J}_{\text{P}\dots\text{H}}$ Kopplungskonstante (Tab. 2) zwischen $<0,3$ und $1,0$ Hz. Da in **1** das Phosphoratom über die P—C Doppelbindung hinweg wesentlich stärker mit der tert. Butylgruppe ($^4\text{J}_{\text{P}\dots\text{H}}$: $1,8$ bis $2,1$ Hz) [2] koppelt, gibt schon die Größe der Kopplungskonstante erste Hinweise, ob eine Verbindung als Keto- oder Enolform vorliegt.

Bereits ISSLEIB und KÜMMEL [4] beobachteten, daß die P—H Kopplungskonstanten und die chem. Verschiebungen der Wasserstoffatome am Phosphor in den P-Alkyl/arylmonoacylphosphanen größer als in den zugehörigen primären Phosphanen sind. Auch wir finden für **2** und Mono- sowie Dipivaloylphosphan

Tabelle 2 ^1H -NMR-Daten

Standard: TMS; Fehlergrenze: δ (ppm) $\pm 0,1$; $\text{J}(\text{Hz}) \pm 0,1$; negativ zu tieferem Feld. Die δ -Werte sind auf zwei Dezimalstellen angegeben, um die relative Lage der Signale zu erfassen.

	P—H $^1\text{J}_{\text{P—H}}/\delta$	CO—C(CH ₃) ₃ $^4\text{J}_{\text{P}\dots\text{H}}/\delta$	P—C(CH ₃) ₃ $^3\text{J}_{\text{P}\dots\text{H}}/{}^4\text{J}_{\text{H—P}\dots\text{H}}/\delta$	L. M.
2a	214/4,38	0,9/1,15	12,6/0,5/1,20	Reinsubstanz
2b	227/5,42	1,0/1,08	— / — / —	Reinsubstanz
3a	— / —	0,7/1,15	12,0/—/1,20	Reinsubstanz
3b	— / —	$<0,3/1,09$	— / — / —	CH ₂ Cl ₂
4a	— / —	$<0,3/1,19$	13,4 ^a) / — / 1,25	C ₆ H ₆
6a	— / —	1,5/1,57	9,1/— / 1,70	Toluol
6b	— / —	1,5/1,58	— / — / —	Toluol

^a) $|{}^3\text{J}_{\text{P}\dots\text{H}} + {}^4\text{J}_{\text{P—P}\dots\text{H}}|$

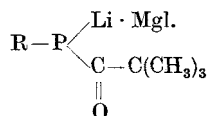
Tabelle 3 Einfluß der Substituenten H, (CH₃)₃Si, (CH₃)₃C-CO und Li auf die chem. Verschiebung der ³¹P-Resonanz

In den mit Δ gekennzeichneten Spalten ist der Unterschied zur chem. Verschiebung von **2** bzw. **3** angegeben. Ext. Standard: 85%ige H₃PO₄, negativ zu tieferem Feld; Fehlergrenze: δ (ppm) ± 1

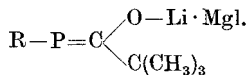
	a: Phenyl	Δ	b: tert. Butyl	Δ
R-PH ₂	+123,5 [15a]	2 : 80,0	+ 82,0 [15a]	2 : 62,0
R-P $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$	+121,0 [6]	2 : 77,5	+ 85,5 [6]	2 : 65,5
R-P $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$ 2	+ 43,5		+ 20,0	
R-P $\begin{matrix} \text{Li} \\ \diagup \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$ 6	- 67,0	2 : 110,5	- 89,5	2 : 109,5
R-P[-Si(CH ₃) ₃] ₂	+137,0 [6]	3 : 156,0	+109,5 [6]	3 : 146,5
R-P $\begin{matrix} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagup \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$	+ 33,0 [2]	3 : 52,0	+ 34,0 [6]	3 : 71,0
R-P[-CO-C(CH ₃) ₃] ₂ 3	- 19,0		- 37,0	
$\left[\begin{matrix} (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{P} \end{matrix} \right]_2$ 4	- 8,0		- 10,5	

[25] Werte zwischen 210 und 230 Hz bzw. 3,5 und 5,5 ppm (Tab. 2). Auch in den ³¹P-NMR-Spektren (Tab. 3) zeigen sich charakteristische Unterschiede. Die Substitution der Trimethylsilylgruppen oder der Wasserstoffatome am Phosphor durch Pivaloylreste führt zu einer Tieffeldverschiebung der ³¹P-Resonanzen. Die Änderungen sind zwar abhängig vom dritten Substituenten am Phosphoratom, liegen aber für die tert. Butyl- und Phenylverbindungen zwischen 50 und 100 ppm. Jedoch werden Werte unter -100 ppm, wie sie für die Phosphoratom in den Enolformen **1** charakteristisch sind [2], nicht erreicht.

Bei den Acyllithiumphosphiden **6** stellt sich nun die Frage, ob diese Verbindungen wie **2** und **3** in der Keto- oder wie die entsprechenden Trimethylsilylderivate **1** in der Enolform vorliegen. Folgende NMR-spektroskopischen Befunde sprechen für eine Bindung des komplexierten Lithiumatoms an den Sauerstoff:



Ketoform



Enolform

Mgl. = CH₃-O-CH₂-CH₂-O-CH₃ (Monoglyme)

Die ⁴J_{P...H} Kopplungskonstante (Tab. 2) nähert sich mit 1,5 Hz Werten, wie sie auch in den Enolformen **1** [2] gefunden werden. Fast immer (Ausnahme: Diphenylphosphan [26]) führt die Substitution des Wasserstoffatoms am Phos-

phor durch Lithium zu einer Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz [26, 27]. Hier aber sind die Signale von **6** gegenüber **2** um etwa 100 ppm zu tieferem Feld verschoben; sie finden sich zwischen -50 und -100 ppm (Tab. 3). Eine ähnlich starke Tieffeldverschiebung wird bei der Trimethylsilylwanderung in (1) [2] beobachtet. Eine endgültige Klärung wird aber erst eine Röntgenstrukturanalyse bringen.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über LiAlH_4 destilliert; als Schutzgas diente Argon. Die Werte aus Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen stehen in Tab. 6; die ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR- sowie die IR-Daten sind in den Tab. 2 bis 5 zusammengestellt. Tab. 7 enthält Angaben zum Massenspektrum.

Tabelle 4 ^{13}C -NMR-Daten

Linker Wert: $J_{\text{P}\dots\text{C}}$ / rechter Wert: δ ^{13}C ; Standard: ext. TMS, positiv zu tieferem Feld; Fehlergrenze: $J \pm 1,0$ Hz; $\delta \pm 1,0$ ppm

	2a	3a	2b	3b^a
P—C—O	229,5/50,0	224,0/60,0	226,0/48,0	224,0/48,0
C—C(CH ₃) ₃	48,5/20,0	49,5/30,0	48,0/23,0	50,0/30,0
C—C(CH ₃) ₃	26,0/ 2,5	28,0/ 4,5	26,5/ 4,0	27,0/ 5,0
P—C(CH ₃) ₃ ^b)	30,5/18,0	34,5/19,0		
P—C(CH ₃) ₃ ^b)	30,0/11,0	30,0/12,0		
P—C ₆ H ₅ ^b)			135,0/14,5	137,5/21,0
			128,5/ 6,5	129,5/ 8,5
			129,0/ 7,5	129,0/ 8,5
			130,0/ 3,0	131,0/ 2,5

^a) in Methylenchlorid ^b) Zuordnung der Signale unsicher; Frequenz 22,6 MHz

Tabelle 5 IR-Daten

2a (kapillar zwischen KBr-Platten): 2950 ss, 2895 m, 2860 m, 2305 s, 1685 w, 1675 w, 1665 (Sch), 1654 ss, 1629 w, 1475 s, 1460 s, 1440 (Sch), 1390 s, 1361 ss, 1220 (Sch), 1179 s, 1145 (Sch), 1038 m, 1029 m, 960 m, 936 m, 870 s, 818 m, 797 m, 756 m, 642 w

3a (kapillar zwischen KBr-Platten): 2960 ss, 2930 (Sch), 2900 w, 2863 m, 1725 w, 1701 w, 1691 (Sch), 1685 w, 1675 ss, 1655 ss, 1476 ss, 1460 ss, 1440 (Sch), 1390 s, 1364 ss, 1235 m, 1190 (Sch), 1175 s, 1032 s, 1012 (Sch), 995 (Sch), 928 w, 909 ss, 809 w, 796 s, 710 w, 689 w

2b (kapillar zwischen CsJ-Platten): 3080 m, 3065 m, 2967 ss, 2935 s, 2905 s, 2870 s, 2322 m, 2312 (Sch), 1725 w, 1686 (Sch), 1677 (Sch), 1673 ss, 1652 (Sch), 1483 (Sch), 1475 s, 1463 m, 1441 (Sch), 1437 s, 1394 m, 1365 s, 1334 sw, 1309 sw, 1264 w, 1253 m, 1224 w, 1202 sw, 1160 sw, 1083 s, 1073 (Sch), 1040 m, 1030 m, 963 m, 938 m, 884 s, 874 (Sch), 843 m, 804 w, 764 (Sch), 741 ss, 699 (Sch), 694 s, 483 w, 414 w, 363 w

3b (KBr-Preßling): 2963 s, 2927 s, 2872 m, 1686 m, 1672 m, 1654 (Sch), 1478 s, 1459 (Sch), 1438 s, 1393 w, 1372 m, 1255 m, 1230 s, 1193 s, 1183 (Sch), 1164 m, 1114 m, 1069 sw, 1035 m, 1001 (Sch), 988 s, 952 s, 915 (Sch), 806 w, 748 m, 728 (Sch), 721 s, 692 ss, 672 m, 619 w, 567 s, 542 ss, 527 s, 499 m, 450 w, 399 sw

4a (KBr-Preßling): 2960 ss, 2900 (Sch), 2863 w, 1688 w, 1677 w, 1670 (Sch), 1665 ss, 1658 ss, 1480 (Sch), 1478 ss, 1458 ss, 1386 s, 1361 (Sch), 1356 ss, 1221 m, 1190 m, 1170 s, 1130 (Sch), 1032 s, 1007 m, 933 m, 915 (Sch), 905 ss, 804 s, 795 s, 672 s, 606 s, 571 m, 488 m

Tabelle 6 Elementaranalyse: P und Li; Molekulargewichte kryoskopisch in Benzol

		2a	3a	4a	6a ^{a)}
		$C_9H_{19}OP$	$C_{14}H_{27}O_3P$	$C_{18}H_{36}O_2P_2$	$C_{13}H_{26}O_3LiP$
P	ber.	17,8%	12,0%	17,9%	11,5%
	gef.	18,1%	11,9%	18,1%	11,6%
Li	ber.				2,6%
	gef.				2,8%
M. G.	ber.	174,22	258,34	346,43	
	gem.	170	250	342	
		2b	3b	6ba)	
		$C_{11}H_{16}OP$	$C_{16}H_{23}O_3P$	$C_{15}H_{23}O_3LiP$	
P	ber.	15,95%	11,1%	10,7%	
	gef.	15,8%	11,2%	10,6%	
Li	ber.			2,4%	
	gef.			2,5%	
M. G.	ber.	194,21	278,32		
	gem.	193	268		

a) Die Verbindungen kristallisieren mit einem Molekül Monoglyme pro Formeleinheit.

Tabelle 7 Massenspektren mit genauer Massenbestimmung; Molekülmasse und charakteristische Bruchstücke

2a	POC_8H_{19} (M^+)	ber. 174,11735 gef. 174,11678	4a	keine Molekülmasse	
	POC_8H_{16} ($M^+ - CH_3$)	ber. 159,0939 gef. 159,0941		$P_2O_2C_{14}H_{27}$ [$M^+ - C(CH_3)_3$]	ber. 289,14863 gef. 289,14663
3a	$PO_2C_{11}H_{27}$ (M^+)	ber. 258,17487 gef. 258,17442	$P_2OC_{13}H_{27}$ [$M^+ - CO - C(CH_3)_3$]	ber. 261,15371 gef. 261,15308	
	$PO_2C_{10}H_{18}$ ($M^+ - C_4H_9$)	ber. 201,10444 gef. 201,10471	$PO_2C_{10}H_{18}$ ($M^+ - P[C(CH_3)_3]_2$)	ber. 201,10444 gef. 201,10328	
2b	$POC_{11}H_{16}$ (M^+)	ber. 194,08605 gef. 194,08592	2,2-Dimethylpropionaldehyd $C_5H_{10}O$ (M^+)	ber. 86,07317 gef. 86,07286	
	$PC_{10}H_{16}$ ($M^+ - CO$)	ber. 166,09114 gef. 166,09114	Isobutan C_4H_{10} (M^+)	ber. 58,07825 gef. 58,07814	
	PC_9H_{12} ($M^+ - CO - CH_3$)	ber. 151,06766 gef. 151,06727	C_3H_7 ($M^+ - CH_3$)	ber. 43,05478 gef. 43,05486	
	3b	$PO_2C_{16}H_{23}$ (M^+)	ber. 278,14357 gef. 278,14388		
	$PO_2C_{11}H_{15}$ ($M^+ - C_5H_8$)	ber. 210,08097 gef. 210,08043			
	$POC_{11}H_{14}$ [$M^+ - CO - C(CH_3)_3$]	ber. 193,07823 gef. 193,07692			

Synthese des tert. Butylpivaloylphosphans **2a**

1. Zu einer Lösung von 9,4 g (38,2 mmol) **1a** in 30 ml Monoglyme tropft man 1,3 g (40,6 mmol) Methanol (6,3% Überschuß) in 10 ml Monoglyme. Zwei Tropfen konz. Salzsäure beschleunigen die Reaktion; sie ist nach 10 h beendet. Der Ansatz wird destillativ aufgearbeitet. Ausbeute: 5,6 g (32,2 mmol); 84%.

2. 8,7 g (53,6 mmol) tert. Butyltrimethylsilylphosphan werden in 40 ml Cyclopentan bei 20°C mit 6,85 g (56,8 mmol; 5,6% Überschuß) Pivaloylchlorid umgesetzt. Die Reaktion setzt unter schwacher Erwärmung und leichter Gelbfärbung der Lösung ein. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute: 7,7 g (44,3 mmol); 83%.

3. 18,5 g (0,21 Mol) tert. Butylphosphan in 50 ml Diäthyläther werden mit 450 ml einer 0,46 molaren ätherischen Methyllithiumlösung (0,21 Mol) umgesetzt. Man rührt eine Stunde bei 20°C, engt dann die Reaktionslösung im Vakuum auf 100 ml ein und tropft sie danach in eine auf -40°C gekühlte Lösung von 24,3 g (0,21 Mol) Pivaloylchlorid in 50 ml Diäthyläther. Lithiumchlorid wird abfiltriert und der Ansatz aufdestilliert. **4a** kann aus dem Destillationsrückstand durch Sublimation isoliert werden. Ausbeuten an **2a**: 10,4 g (60,0 mol), 29%; an **3a**: 12,4 g (48,2 mmol), 24%; an **4a**: 3,9 g (11,3 mmol), 11%. Sp. von **2a**: 82°C/23 Torr; blaßgelbe Flüssigkeit. Schmp. von **4a**: 92–94°C (im abgeschmolzenen Röhrchen); gelbe Kristalle.

Synthese des Phenylpivaloylphosphans **2b**

1. 19,5 g (73,2 mmol) **1b** in 80 ml Cyclopentan werden mit 2,4 g (74,0 mmol) Methanol in 25 ml Cyclopentan umgesetzt. Bei Zugabe von 2 Tropfen konz. Salzsäure ist die Reaktion nach 2 Tagen beendet. Bei der destillativen Aufarbeitung ist eine Überhitzung zu vermeiden. Ausbeute: 10,8 g (55,6 mmol); 76%.

2. 7,9 g (43,3 mmol) Phenyltrimethylsilylphosphan werden bei 20°C mit 6,0 g (48,8 mmol; 15% Überschuß) Pivaloylchlorid in 25 ml Cyclopentan umgesetzt. Ausbeute: 6,3 g (32,5 mmol); 75%.

3. 26,8 g (0,24 Mol) Phenylphosphan in 100 ml Diäthyläther werden mit 350 ml einer 0,7 molaren ätherischen Methyllithiumlösung (0,245 Mol) umgesetzt. Die im Vakuum auf 200 ml eingeeengte Lösung tropft man zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 30,5 g (0,25 Mol; 4% Überschuß) Pivaloylchlorid in 50 ml Diäthyläther. Nach Abfiltrieren des Lithiumchlorids wird destillativ aufgearbeitet. Ausbeuten an **2b**: 30,8 g (0,159 Mol), 65%; an **3b**: 3,7 g (13,3 mmol), 6%. Sp. von **2b**: 85–88°C/5 · 10⁻³ Torr; farblose Flüssigkeit.

Zersetzung von **2b**: Die bei der Zersetzung von **2b** ausgewogenen Mengen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Charakterisierung des 2,2-Dimethylpropionaldehyds. MG (über die Gasdichte): ber. 86,1 (gem. 87,9). ¹H-NMR-Spektrum: δ (CHO) = 9,42 ppm; δ [-C(CH₃)₃] = 1,07 ppm.

Charakterisierung des Isobutans. MG (über die Gasdichte): ber. 58,1 (gem. 59,0).

Synthese des tert. Butyl- und Phenyllithiumpivaloylphosphids **6a** und **6b**

6a: Zu einer Lösung von 4,4 g (25,3 mmol) tert. Butylpivaloylphosphan **2a** in 20 ml Monoglyme tropft man bei -45°C unter Rühren 32 ml einer 0,8 molaren ätherischen Methyllithiumlösung (25,6 mmol). Dabei färbt sich die Lösung gelb, gegen Ende der Reaktion an der Eintropfstelle vorübergehend rot. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum erhält man ein feinkristallines Produkt, das zweimal aus einer Mischung von 25 ml Toluol und 1,5 ml Monoglyme umkristallisiert wird (20°C/-78°C). Dabei fallen gelbliche Kristalle aus. Ausbeute: 6,1 g (22,5 mmol); 89%.

6b: Reaktionsführung wie oben; 2,55 g (13,1 mmol) **2b** und 19 ml einer 0,7 molaren ätherischen Methyllithiumlösung (13,3 mmol); nach dem Umkristallisieren gelbe Kristalle. Ausbeute: 3,2 g (11,0 mmol); 84%.

Synthese des tert. Butyldipivaloylphosphans **3a**

1. Eine Lösung von 5,0 g (20,4 mmol) **1a** und 2,6 g (21,4 mmol; 5% Überschuß) Pivaloylchlorid in 50 ml Monoglyme wird in einer abgeschmolzenen Ampulle 48 h bei 85°C gehalten. Anschließend wird fraktioniert. Ausbeute: 4,8 g (18,6 mmol); 91%.

2. 3,6 g (20,7 mmol) **2a** in 25 ml Diäthyläther werden bei Raumtemperatur mit 21 ml einer 1,0 molaren ätherischen Methyllithiumlösung lithiniert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in einem Gemisch von 30 ml Cyclopentan und 5 ml Monoglyme gelöst

und die Lösung bei -30°C zu 2,7 g (22,4 mmol; 10% Überschuß) Pivaloylchlorid in 20 ml Cyclopentan getropft. Nach Abfiltrieren des Lithiumchlorids wird wie bei der Synthese von **2a** (3.) aufgearbeitet. Ausbeuten an **3a**: 1,9 g (7,3 mmol), 35%; an **4a**: 2,0 g (5,8 mmol), 56%.

3. 3,75 g (41,7 mmol) tert. Butylphosphan in 25 ml Diäthyläther und 84,0 ml einer 1,0 molaren ätherischen Methyllithiumlösung werden zum vollständigen Umsatz 3,5 h unter Rückfluß erwärmt. Die orangefarbene Suspension wird sofort in eine auf -30°C gekühlte Lösung von 12,0 g (99,5 mmol; 19% Überschuß) Pivaloylchlorid in 25 ml Diäthyläther getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und die Lösung wie bei der Synthese von **2a** (3.) aufgearbeitet. Ausbeuten an **2a**: 0,74 g (4,2 mmol), 9%; an **3a**: 2,4 g (9,3 mmol), 22%; an **4a**: 3,1 g (9,0 mmol), 43%. Sp. von **3a**: $76-77^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ Torr; intensiv gelbe Flüssigkeit.

Synthese des Phenylidipivaloylphosphans **3b**

1. Eine Lösung von 7,3 g (27,4 mmol) **1b** und 7,1 g (58,9 mmol; 7% Überschuß) Pivaloylchlorid in 70 ml Monoglyme wird nach Zugabe von 2 Tropfen konz. Salzsäure 18 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand fraktioniert. Ausbeute: 6,8 g (24,4 mmol); 89%.

2. 7,15 g (36,8 mmol) **2b** in 60 ml Monoglyme werden bei -40°C mit 46,0 ml einer 0,8 molaren ätherischen Methyllithiumlösung (36,8 mmol) umgesetzt. Die gelbe Lösung tropft man unter Rühren zu 4,9 g (40,6 mmol; 10% Überschuß) Pivaloylchlorid in 30 ml Monoglyme. Nach Abfiltrieren des Lithiumchlorids wird aufgearbeitet. Ausbeute: 8,8 g (31,6 mmol); 86%.

3. Zu 7,57 g (68,8 mmol) Phenylphosphan in 30 ml Diäthyläther fügt man bei 20°C 140 ml einer 1,0 molaren Methyllithiumlösung. Die gelbe Suspension wird 2 h unter Rückfluß erwärmt und danach bei -30°C in eine Lösung von 17,5 g (145,2 mmol; 5,5% Überschuß) Pivaloylchlorid in 50 ml Diäthyläther getropft. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute: 15,6 g (56,4 mmol); 82%. Sp. von **3b**: $96-102^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ Torr; farblose Kristalle. Schmp.: $49-50^{\circ}\text{C}$ (im abgeschmolzenen Röhrchen).

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. FRITZ für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. SCHEER für die Aufnahme der Massen-, Herrn H. DOMNICK für die Aufnahme der NMR-Spektren. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Personal (M. R.) und Sachmitteln, dem Fonds der Chemie für ein Stipendium (E. SCH.) und den Farnefabriken Bayer, Leverkusen, sowie der Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim, für Chemikalienspenden.

Literatur

- [1] IV. Mitteilung: G. BECKER u. H. P. BECK, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 91 (1977).
- [2] G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **423**, 242 (1976).
- [3] G. BECKER u. O. MUNDT, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [4] K. ISSLEIB u. R. KÜMMEL, Z. Naturforsch. **B 22**, 784 (1967).
- [5] G. BECKER, unveröffentlicht.
- [6] G. BECKER, O. MUNDT, M. RÖSSLER u. E. SCHNEIDER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [7] K. ISSLEIB, Z. Chem. **2**, 163 (1962).
- [8] K. ISSLEIB u. H. R. ROLOFF, Chem. Ber. **98**, 2091 (1965).
- [9] K. ISSLEIB u. H. WEICHMANN, Chem. Ber. **97**, 721 (1964).
- [10] G. BECKER u. M. RÖSSLER, unveröffentlicht.
- [11] H. STIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- [12] D. H. WILLIAMS u. I. FLEMING, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.
- [13] Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., 2. Erg.-Werk, Bd. 1, S. 744, Verlag J. Springer, Berlin 1941; J. B. CONANT, C. N. WEBB u. W. C. MENDUM, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1246 (1929).

- [14] Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., 3. Erg.-Werk, Bd. 1, Teil 1, S. 313, Springer Verlag, Berlin 1958; R. B. BARNES, U. LIDDEL u. V. Z. WILLIAMS, Ind. u. Eng. Chem. Anal. **15**, 659 (1943).
- [15] a) G. M. KOSOLAPOFF u. L. MAIER, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York 1972; b) L. MAIER, Fortschr. Chem. Forsch. **8**, 1 (1967).
- [16] M. BAUDLER, B. CARLSOHN, W. BÖHM u. G. REUSCHENBACH, Z. Naturforsch. **B 31**, 558 (1976).
- [17] M. BAUDLER, K. KIPKER u. H. W. VALPERTZ, Naturwissenschaften **53**, 612 (1966); Wm. A. HENDERSON jr., M. EPSTEIN u. F. S. SEIGHTER, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2462 (1963); U. SCHMIDT, I. BOLE, C. OSTERROHT, R. SCHRÖER u. H. F. GRÜTZMACHER, Chem. Ber. **101**, 1381 (1968).
- [18] J. J. DALY, J. Chem. Soc. **1964**, 6147.
- [19] E. LINDNER u. H. KRANZ, Chem. Ber. **101**, 3438 (1968).
- [20] H. FRITSCH, U. HASSERODT u. F. KORTE, Angew. Chem. **75**, 1205 (1963).
- [21] G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 66 (1977).
- [22] U. SCHMIDT, Angew. Chem. **87**, 535 (1975).
- [23] K. ISSLEIB, KR. MOHR u. H. SONNENSCHNEIDER, Z. anorg. allg. Chem. **408**, 266 (1974).
- [24] K. DIMROTH, Fortschr. Chem. Forsch. **33**, 1 (1973).
- [25] G. BECKER u. W. UHL, unveröffentlicht.
- [26] V. MARK, C. H. DUNGAN, M. M. CRUTCHFIELD u. J. VAN WAZER, ³¹P-Nuclear Magnetic Resonance, Vol. 5, S. 227, Interscience Publishers, New York 1967.
- [27] G. FRITZ u. W. HÖLDERICH, Z. anorg. allg. Chem. **422**, 104 (1976).

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1977.

Anschr. d. Verf.: Priv.-Doz. Dr. GERD BECKER, Dipl.-Chem. MICHAEL RÖSSLER und Stud. Ref. EWALD SCHNEIDER, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Engesserstr. 30. 45, D-7500 Karlsruhe