

Tabelle 1. $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-Daten der Diphosphen- und Diphosphorkomplexe. Standard: 85% H_3PO_4 , Hochfeldsignale negatives Vorzeichen, $\delta \pm 1 \text{ ppm}$; $J \pm 1 \text{ Hz}$.

Solvens [a]	$\delta(^{31}\text{P})$ (chelat)	$\delta(^{31}\text{P})$ (P_2R_2)	$J(\text{PNiP})$ [b]
2a	Tol	+ 58 (t)	- 101 (t)
2b	Tol	+ 76 (t)	- 103 (t)
3b	THF	+ 72 (t)	- 30 (t)
4a	Tol	+ 53 (t)	+ 55 (t)
4b	THF	+ 68 (t)	+ 39 (t)
4c	THF	+ 52 (t)	+ 66 (t)
5a	Tol	+ 58 (t)	- 19 (t)
5b	Tol	+ 75 (t)	- 34 (t)
		$\delta(^{31}\text{P})$ (chelat)	$\delta(^{31}\text{P})$ (P_2)
			$J(\text{PNiP})$ [c]
6a	Tol	+ 55 (t)	+ 133 (q)
6b	Tol	+ 67 (t)	+ 135 (q)
6c	Tol	+ 48 (t)	+ 161 (q)

[a] Tol = Toluol, THF = Tetrahydrofuran. [b] AA'XX'-Spektren, $J(\text{PNiP}) = 1/2[cis-^2J(\text{AX}) + trans-^2J(\text{AX}')]$; da $^1J(\text{PP}) \gg$ alle $^2J(\text{PNiP})$, resultieren zwei Pseudotriplets, die keine weitere Berechnung von Kopplungskonstanten ermöglichen. [c] A₂A'XX'-Spektren, $J(\text{PNiP})$ wie bei [a], Pseudotriplett und Pseudoquintett, keine weitere Berechnung von Kopplungskonstanten möglich.

Zur Charakterisierung der Diphosphen- und der Diphosphorkomplexe dienen vor allem^[11] die $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-Spektren. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, findet man bei 2–6 einfache Aufspaltungsmuster. Die Signale der Diphosphenliganden zeigen erhebliche Tieffeldverschiebungen gegenüber denen von P-haltigen Dreiringen^[12], die der mesomeren Grenzformel **A** entsprechen. Die Signale der Diphosphenliganden liegen jedoch bei weit höherem Feld als die von freien Diphosphenen^[8]. Die Signale der P_2 -Liganden (siehe Tabelle 1) weisen im Vergleich zu denen von $\text{P}_4[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[7] eine Tieffeldverschiebung von 350–450 ppm auf, so daß die mesomere Grenzformel **D** nicht vernachlässigt werden darf.

Arbeitsvorschriften

2a [Reaktion (1):] Zu einer Suspension von 2.5 g (7.5 mmol) **1a** in 50 mL Toluol wird unter Rühren bei -30°C unter Ar langsam eine Lösung von 4.7 g (15 mmol) $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 1.8$ THF getropft (THF = Tetrahydrofuran). Nach 2 d bei -20°C erwärmt man langsam auf 20°C , filtriert und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Durch fraktionierende Kristallisation aus Pentan bei -78°C und -20°C erhält man 1.31 g (37%) **2a**, rotbraune Kristalle. – **2b** wird analog aus 2 g (3.6 mmol) **1b** und 2.26 g (7.2 mmol) $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 1.8$ THF synthetisiert. Der durch Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird mit Pentan gewaschen, bis ein gelbes Pulver verbleibt. Umkristallisation aus Toluol bei -20°C ergibt 0.69 g (28%) **2b**, gelbe Kristalle.

4c [Reaktion (3):] Eine Suspension von 2 g (3.8 mmol) **1c** in 20 mL THF und 1.22 g (3.8 mmol) [(iBu)(Me₂Si)P]₂ wird unter Ar 20 h auf 50°C erhitzt. Der Rückstand nach Eindampfen im Vakuum bei 20°C wird bei -20°C aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 1.45 g (60%) **4c**, orangefarbene Kristalle. – **5b** [Reaktion (2):] Eine Suspension von 2 g (3.6 mmol) **1b** in 60 mL THF und 1.83 g (7.2 mmol) $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ wird unter Ar 10 d bei 20°C gerührt. Die Suspension (grüner Feststoff in grünlich-gelber Lösung) wird im Vakuum bei 20°C eingedampft. Umkristallisieren des Rückstandes aus CH_2Cl_2 bei -20°C ergibt 1.12 g (44%) **5b**, gelbe Kristalle.

6a [Reaktion (6):] Eine Suspension von 2 g (6 mmol) **1a** in 60 mL THF und 2.13 g (12 mmol) $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ wird unter Ar 2 h gerührt. Der Rückstand nach Eindampfen im Vakuum bei 20°C wird aus Pentan bei -20°C umkristallisiert. Ausbeute: 1.04 g (59%) **6a**, braune Kristalle. – **6c** wird analog aus 5 g (9.5 mmol) **1c** und 3.37 g (19 mmol) $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ in 130 mL THF erhalten. Zur Isolierung wird die Lösung im Vakuum bei 20°C auf die Hälften eingegengt, 2 d auf -78°C gekühlt und filtriert. Die Mutterlauge wird bei 20°C im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Toluol bei -20°C umkristallisiert. Ausbeute: 1.86 g (31%) **6c** · 3Toluol, braune Kristalle.

Eingegangen am 18. Februar,
ergänzt am 3. April 1985 [Z 1179]

[1] a) J. C. Green, M. L. H. Green, G. E. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 212; E. Cannillo, A. Coda, K. Prout, J. C. Daran, *Acta Cryst.*

Stallogr. B 33 (1977) 2608; b) P. S. Elmes, M. L. Scudder, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 281; c) J. Chatt, P. B. Hitchcock, A. P. Pidcock, C. P. Warrens, K. R. Dixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 932; d) J. Chatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2237; d) D. Fenske, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 635; e) K. M. Flynn, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2085; f) K. M. Flynn, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 105 (1983) 7460; g) K. M. Flynn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *ibid.* 105 (1983) 7750; h) J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *ibid.* 95 (1983) 1018 bzw. 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1477.

[2] H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1358; B. Deppisch, H. Schäfer, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 748.

[3] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.

[4] W. A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 812.

[5] A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.* 111 (1976) 61; G. Várádi, A. Vizi-Orosz, S. Vastag, G. Pályi, *ibid.* 108 (1976) 225; C. F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3054; H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1463; O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) C9; *Angew. Chem.* 96 (1984) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 968.

[6] **a**: azentrische Raumgruppe $\text{Pna}2_1$, $Z=8$, $a=1791.4(11)$, $b=1201.0(6)$, $c=2691.5(15)$ pm (180 K), $\mu(\text{MoK}\alpha)=15.1 \text{ cm}^{-1}$. Syntex R3, bis $2\theta=50^\circ$, 5043 Reflexe, davon 3440 mit $I > 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: Patterson-Methoden, Ni und P anisotrop, C isotrop, H-Lagen berechnet und als starre Gruppen verfeinert. $R_1=0.064$, $R_2=0.069$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51389, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544.

[8] A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 389.

[9] V. W. Day, S. S. Abdel-Meguid, S. Dabestani, M. G. Thomas, W. R. Pretzer, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8289; E. L. Muetterties, W. R. Pretzer, M. G. Thomas, B. F. Beier, D. L. Thorn, V. W. Day, A. B. Anderson, *ibid.* 100 (1978) 2090; N. M. Boag, M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, R. F. D. Stansfield, F. Gordon, A. Stone, M. D. O. Thomas, J. Vicente, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 930.

[10] Der Ni-Ni-Abstand in **6a** ist wesentlich größer als in $[(\text{cod})\text{Ni}]_2(\text{CPh})_2$ (262 pm) [9], weil der Faltungswinkel in **6a** größer und die Ni–P-Bindung länger als die Ni–C-Bindung in $[(\text{cod})\text{Ni}]_2(\text{CPh})_2$ ist, so daß in **6a** keine direkte Ni–Ni-Wechselwirkung angenommen werden muß.

[11] Alle bisher isolierten Diphosphenkomplexe lassen sich im Hochvakuum weitgehend unzersetzt verdampfen, so daß in den Massenspektren die Molekülpeaks mit brauchbaren relativen Intensitäten auftreten. Die P_2 -Komplexe **6a**–**c** ergeben in den Massenspektren die Molekülpeaks, wenn überhaupt, nur in Spuren.

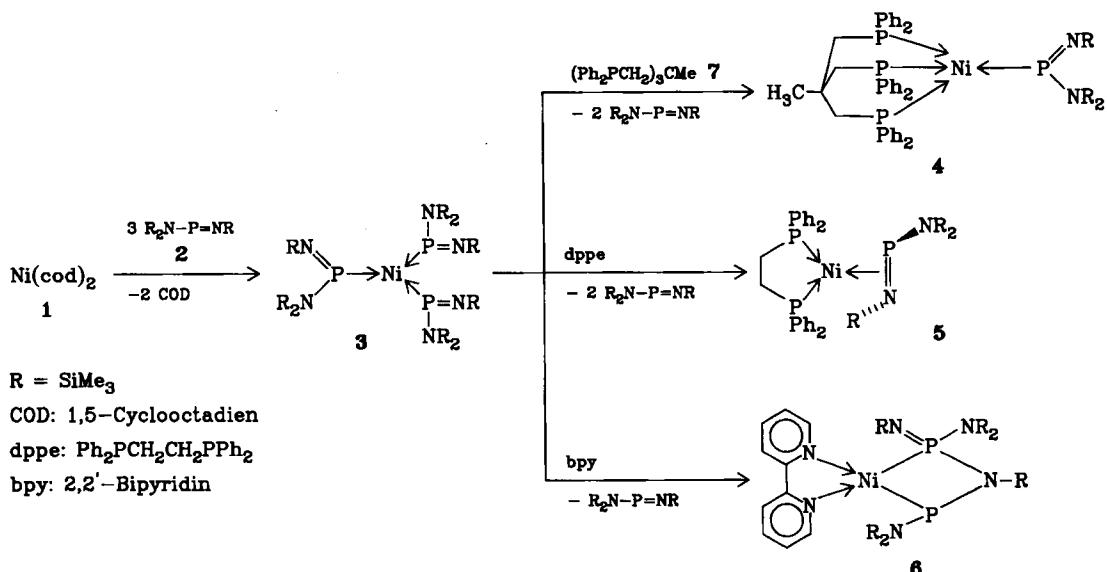
[12] M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.

Chelatligandgesteuerter η^1 - η^2 -Koordinationswechsel bei Amino(imino)phosphan-Liganden sowie deren Überführung in ein Nickelaazadiphosphetidin

Von Otto J. Scherer*, Richard Walter und William S. Sheldrick

Amino(imino)phosphane, isolierbare Verbindungen mit dreibindigem Phosphor der Koordinationszahl zwei, sind vielseitige Liganden^[1,2]. Aus dem Nickelkomplex **1** und dem Amino(imino)phosphan **2** (Molverhältnis 1:3) erhält man den Synthesebaustein **3** mit terminaler P-Koordination des Liganden **2**. Während der dreizähnige Chelatligand **7** mit **3** so reagiert, daß in **4** der η^1 -Koordinationstyp

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. R. Walter, Prof. Dr. W. S. Sheldrick
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern



des Amino(imino)phosphan-Liganden erhalten bleibt, findet bei der Umsetzung von 3 mit dppe zu 5 ein Koordinationswechsel von der η^1 - zur η^2 -Koordination statt^[3]. 5 ist die erste Verbindung mit klassisch side-on-koordiniertem $P=N$ -Liganden^[4,12]. Völlig anders wird die Reaktion durch bpy gesteuert. Zwei $P=N$ -Gruppen bilden unter Knüpfung einer $P-N$ -Bindung das Nickelazadiphosphetidin 6, den ersten P_2N_2 -Vierring^[5], bei dem ein Stickstoffatom durch ein Metallatom (Ni) ersetzt ist.

3, 4 und 6 bilden dunkelrote bis braunschwarze, 5 gelborange Kristalle^[6], die in Benzol leicht, in Acetonitril kaum und in Pentan mäßig (3, 4 leicht) löslich sind.

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signal (Tabelle 1) des bei 5 π -gebundenen $-P=N$ -Liganden erfährt gegenüber dem von freiem 2 ($\delta = 327$) eine Hochfeldverschiebung um ca. 260 ppm, die größte bisher beobachtete bei koordinierten Amino(imino)phosphan-Liganden (vgl. dazu die Hochfeldverschiebung um ca. 155 ppm bei der μ_3 - η^2 -Koordination^[2]). Eine der beiden R_2N -Gruppen von 6 weist bei Raumtemperatur eine $P-N$ -Rotationsbehinderung auf.

Die Kristallstrukturanalyse^[7] zeigt, daß bei 5 (Abb. 1) 2 side-on-koordiniert ist und dessen *trans*-Anordnung an der $P=N$ -Bindung erhalten bleibt. Die charakteristischen Kristallstrukturdaten des freien Liganden 2 ($P=N$ 1.545(2), $P-N$ 1.674(1) Å; NPN 108.4(1), PN_{Si} 129.9(1)^o^[8]) werden

durch die Koordination wie folgt verändert: $P=N(P1-N2)$ ist um 0.101, $P-N(P1-N1)$ um 0.063 Å länger. Der $N1-P1-N2$ -Winkel bleibt mit 109.1(1)^o nahezu unverändert, $P1-N2-Si2$ (125.2(2)^o) ist ca. 5° kleiner. Der Ni-P-Abstand unterscheidet sich nur unwesentlich von dem des am Ni side-on-koordinierten $R_2P=P-R$ -Liganden^[9]. Die Knickwinkel zwischen $P1,N2$ und den Ebenen $Si2,N2,P1$ bzw. $N1,P1,N2$ weg vom Nickel betragen 42.3 bzw. 12.3°. Ni ist nahezu planar koordiniert (Diederwinkel $P1,Ni1,N2/P3,Ni1,P4$ 3.4°).

Bei 6 (Abb. 2) ergeben die Kristallstrukturdaten^[7] eine etwas stärker tetraedrische Verzerrung ($P1,Ni1,P2/N5,Ni1,N6$ 8.8°). Die Ring-P-N-Abstände und -winkel sind mit denen von *trans*-($R_2N-PN-R$)₂^[10], dem Dimer von 2, vergleichbar, die entsprechenden exocyclischen Ab-

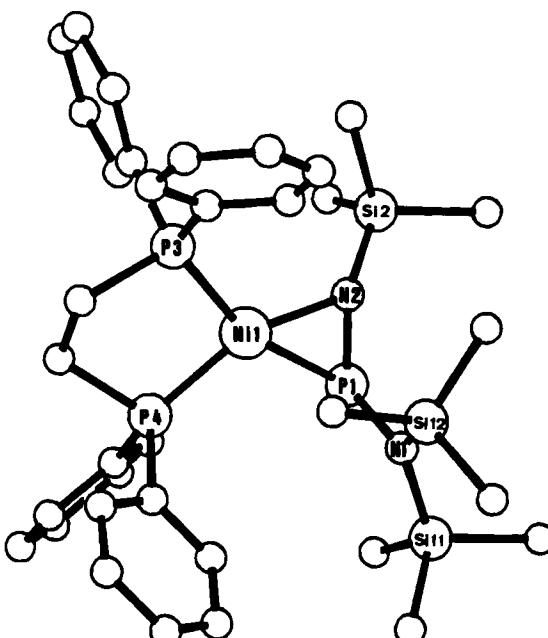


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [o] (siehe auch Text): $Ni1-P1$ 2.231(1), $Ni1-P2$ 2.192(1), $Ni1-P4$ 2.126(1), $Ni1-N2$ 1.908(2), $P1-N1$ 1.737(2), $P1-N2$ 1.646(2), $N2-Si2$ 1.705(2), $N1-Si11$ 1.756(2), $N1-Si12$ 1.759(2); $P1-Ni1-P4$ 108.66(4), $P1-Ni1-N2$ 46.05(7), $P1-N2-Ni1$ 77.4(1), $Ni1-P1-N2$ 56.58(9), $N2-Ni1-P3$ 114.43(7), $P3-Ni1-P4$ 90.80(4), $P1-N2-Si2$ 125.2(2), $N2-P1-N1$ 109.1(1), Winkelsumme an $N1$ 360.

Tabelle 1. NMR-Daten von 3-6 (δ , J [Hz]).

	1H [a]	$^{31}P\{^1H\}$ [b]
3	0.40 (s, 81 H)	262.4 (s)
4	0.43 (s, 18 H) 0.58 (s, 9 H)	245.2 (q), 6.2 (d), $^2J(PP) = 30.0$
5	0.54 (d, 18 H) [c] $^4J(PH) = 1.0$ 0.49 (s, 9 H)	ABC-Spinsystem P_A (dppe) 42.3 (dd), P_B (dppe) 51.6 (dd) P_C (PN) 65.8 (d, br.) Annahme: $^2J(P_P, trans) > ^2J(P_P, cis)$ $^2J(P_A P_B) = 55.6$, $^2J(P_A P_C) = 25.9$, $^2J(P_B P_C) = 8.3$
6	0.36 (s, 9 H), 0.54 (d, 9 H) $^4J(PH) = 2.8$, 0.57 (s, 9 H), 0.62 (s, 9 H), 0.76 (s, 18 H)	180.5 (s, λ^3 -P), -4.8 (s, λ^3 -P)

[a] 200 MHz, 293 K, C_6D_6 , TMS int.; es sind nur die Signale des (oder der) PN-Liganden angegeben. [b] 81.01 MHz, 293 K, C_6D_6 , 85proz. H_3PO_4 ext. [c] Dynamische NMR-Spektroskopie: $T_c = 213$ K, $\Delta\nu = 58.3$, $\Delta G^+(T_c) = 43.0$ $kJ \cdot mol^{-1}$.

stände und Winkel liegen im Normbereich der Diazadi-phosphetidine^[5]. Die Bindung N2-Si2 ist mit 1.677(3) Å gegenüber den anderen Si-N-Bindungen (Mittelwert 1.759 Å) deutlich kürzer.

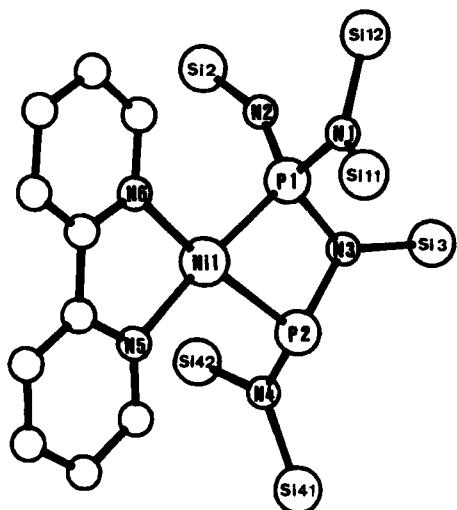


Abb. 2. Struktur von 6 im Kristall (Methylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (siehe auch Text): N1-P1 2.160(1), N1-P2 2.201(1), N1-N5 1.978(3), N1-N6 1.976(3), P1-N1 1.738(3), P1-N2 1.556(3), P1-N3 1.700(3), P2-N3 1.772(3), P2-N4 1.759(3), Si2-N2 1.677(3), Si-N (Mittelwert, Amin-N-Atome) 1.759; P1-N1-P2 73.75(2), P1-N1-N6 102.7(1), P2-N1-N5 102.3(1), N5-N1-N6 81.2(2), P1-N3-P2 97.8(2), N1-P1-N3 95.4(1), N1-P2-N3 92.0(1), N1-P1-N2 102.9(2), P1-N2-Si2 154.8. Winkelsumme an N1 359.8, N3 358.0, N4 360.0.

Eingegangen am 4. März 1985 [Z 1203]

- [1] O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 582.
- [2] O. J. Scherer, R. Walter, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 115.
- [3] Vgl. dazu das $\eta^1\text{-}\eta^2$ -Gleichgewicht bei einem Phospha-alken-Komplex von Platin: T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, J. G. Kraaykamp, G. van Koten, J. P. C. Bernards, H. T. Edzes, W. S. Veeman, E. de Boer, E. J. Baerdens, *Organometallics* 3 (1984) 1804; H. W. Kroto, S. I. Klein, M. F. Meidine, J. F. Nixon, R. K. Harris, K. J. Packer, P. Reams, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) 281.
- [4] Side-on-Koordination, $-\text{P}=\text{P}-$, Übersicht: A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* 11 (1984) 386. $-\text{N}=\text{N}-$, Übersicht: A. Albini, H. Kisch, *Top. Curr. Chem.* 65 (1976) 105.
- [5] Neueste Übersichten: a) O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 392; b) R. Keat, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 89.
- [6] Herstellung von 3-6: 3: Zu einer Suspension von 388 mg (1.41 mmol) 1 in 4 mL Toluol tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 1178 mg (4.23 mmol) 2 [1] in 1 mL Toluol und röhrt 20 min weiter. Derart hergestellte Lösungen werden für die weiteren Umsetzungen verwendet. 3 kristallisiert (mitunter schwierig) in 8 d bei -78°C in Form roter Kristalle aus, die mit 2 mL kaltem Toluol gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet werden. Ausbeute 416 mg (33%). 4: 262 mg (0.95 mmol) 1 und 796 mg (2.85 mmol) 2 in Benzol werden – wie bei 3 beschrieben – umgesetzt und zu dieser Lösung bei Raumtemperatur 594 mg (0.95 mmol) 7 gegeben. Man röhrt 20 min weiter, entfernt das Lösungsmittel und COD im Vakuum und kristallisiert den Rückstand aus 4 mL Acetonitril/1 mL Toluol bei ca. -20°C (2 d) um. Rotschwarze Kristalle, die zweimal mit je 4 mL CH_3CN gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 705 mg (77%). 5: 280 mg (1.02 mmol) 1 und 853 mg (3.06 mmol) 2 in Benzol werden – wie bei 3 beschrieben – umgesetzt und zu dieser Lösung bei Raumtemperatur 406 mg (1.02 mmol) 5ppe in 3 mL Benzol gegeben. Man arbeitet wie bei 4 auf. Der Rückstand wird unter Rühren mit 10 mL Pentan versetzt, wobei 5 als gelbes Pulver ausfällt, das mit ca. 20 mL Pentan gewaschen wird. Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1, ca. -20°C , 2 d) ergibt 532 mg (71%). 6: 215 mg (0.78 mmol) 1 und 653 (2.34 mmol) 2 in Benzol werden – wie bei 3 beschrieben – umgesetzt und zu dieser Lösung bei Raumtemperatur 123 mg (0.78 mmol) 6pbe gegeben. Man arbeitet wie bei 4 auf. Der braunschwarze Rückstand wird in 5 mL Pentan aufgenommen. Nach 1 d bei -78°C scheiden sich braunschwarze Kristalle ab. Ausbeute 512 mg 6 (85%), das aus Toluol/Acetonitril (5:2, 3 d, ca. -20°C) umkristallisiert werden kann.
- [7] 5: P_2/n , $a = 11.543(3)$, $b = 10.655(2)$, $c = 32.074(4)$ Å, $\beta = 91.87(2)$ °, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.24$ g·cm $^{-3}$. 3960 beobachtete von 5141 unabhängigen Reflexen ($\text{MoK}\alpha$, $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0)$, $2\theta \leq 45$ °); $R = 0.049$, $R_w = 0.042$. 6: P_1 , $a = 13.270(2)$, $b = 14.185(2)$, $c = 11.599(2)$ Å, $\alpha = 92.55(1)$, $\beta = 91.61(1)$, $\gamma = 96.99(1)$ °, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.18$ g·cm $^{-3}$, 3754 beobachtete von 5843 unabhängigen Reflexen ($\text{MoK}\alpha$, $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0)$, $2\theta \leq 45$ °); $R = 0.053$, $R_w = 0.041$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51282, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] S. Pohl, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3159.
- [9] B. Deppisch, H. Schäfer, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 748; D. Fenske, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 635.
- [10] E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 309.
- [11] O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123.
- [12] Anmerkung bei der Korrektur: Die Oxidation von 5 mit RN_3 oder Selen ergibt $[\eta^2\text{-}(\text{X}=\text{P}=\text{NR})(\text{NR}_2)]$, $\text{X} = \text{Se, NR; R = SiMe}$, mit side-on-Koordination des $\text{P}=\text{X}$ -Teils.

NEUE BÜCHER

Laser für ultrakurze Lichtimpulse. Von J. Herrmann und B. Wilhelm. Physik-Verlag, Weinheim 1984. XVI, 324 S., geb. DM 98.00. – ISBN 3-87664-083-0

Einhergehend mit den Fortschritten der Elektronik hat sich die Ultrakurzzeitspektroskopie im vergangenen Jahrzehnt geradezu explosionsartig entwickelt. Auf den verschiedenartigsten Gebieten von Wissenschaft und Technik erwies sich die Spektroskopie mit kurzen Lichtimpulsen als sehr informativ, ja als unumgänglich notwendig. Nicht jeder Wissenschaftler, der auf seinem Gebiet extrem schnell ablaufende Vorgänge studieren will, bringt von seiner Ausbildung her den physikalischen und technischen Sachverstand mit, um ein komplexes Puls-Lasersystem zu betreiben. Das vorliegende Buch faßt die wichtigsten Entwicklungen der Ultrakurzzeitspektroskopie zusammen und führt von den Grundlagen der Atomphysik heran an das, was gegenwärtig in der Laser-Entwicklung und -Spektroskopie von Interesse ist. Das Buch ist lehrbuchartig aufgebaut und ermöglicht es dadurch jedem ausgebildeten Naturwissenschaftler, sich rasch in das relativ junge Gebiet

einzuarbeiten. Sehr gut finde ich die zahlreichen beispielhaften Abschätzungsrechnungen. Sie erleichtern die Einsicht wesentlich.

Das Buch beginnt mit der Beschreibung von atomaren Zwei- und Dreiniveausystemen in Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld und dem Wärmebad. Die Energie- und Phasenrelaxationszeiten werden hier eingeführt und anschaulich erklärt. Den Grundlagen zur Beschreibung der Materie fügt sich ein Kapitel über die Grundlagen von Lasersystemen für ultrakurze Lichtimpulse an. Hier werden beispielsweise Resonatoren und ihre Modenstruktur behandelt sowie die gängigen Lasersysteme diskutiert. Schließlich werden das Prinzip der Modensynchronisation und die Möglichkeiten seiner experimentellen Umsetzung besprochen.

Es ist klar, daß die Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse eine exakte Zeitmessung erfordert. Diesem Problem wird gebührender Raum gewidmet. Als Beispiele sei die Zeitmessung mit der elektrooptischen Streak-Kamera und mit nichtlinearen Methoden angeführt. Im Anschluß werden