



Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. a) Aufsicht. b) Seitenansicht. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-P1 2.2012(9), P-P2 2.4077(8), P-P3 2.2009(9), P-P4 2.4616(9), P1-C1 1.712(2), P2-C1 1.737(2), P3-C2 1.718(2), P4-C2 1.733(2); P1-P-P2 71.15(3), P1-P-P3 125.12(4), P1-P-P4 107.81(3), P2-P-P3 107.22(3), P2-P-P4 176.41(3), P3-P-P4 70.41(3), P-P1-C1 93.97(8), P-P2-C1 86.46(8), P-P3-C2 95.06(8), P-P4-C2 85.98(9), P1-C1-P2 102.3(1), P3-C2-P4 102.8(1).

Reihe mit den in weiterem Sinne isovalenzelektronischen Element(η)-Verbindungen $E[C(PMe_2)_2(SiMe_3)]_2$ **5** ($E = Si^{[15]}$, $Ge^{[16]}$, $Sn^{[17]}$, $Pb^{[18]}$, formal handelt es sich um einen isoelektronischen Ersatz von Si durch P^+) zu stellen. Danach läßt sich **4** als zweifaches Phosphanaddukt eines Phosphenium-Ions (kurz Zehn-Elektronen-Phosphenium-Ion) auffassen, bei dem allerdings, anders als bei einfachen Phosphenium-Ionen (z.B. $[(R_2N)_2P]^+$, sechs Elektronen^[19a]) oder einfachen Basenaddukten solcher Ionen der Form $[R_3N-PR'_2X]^{[19b, 20]}$ und $[R_3P-PR'_2X]^{[121]}$ (acht Elektronen), die Chelatfunktion der beiden Diphosphinomethanidliganden in **4** zu einem Elektronendezett am zentralen P-Atom führt^[22]. Damit wird auch eine Beschreibung als Tetraonio-substituiertes Phosphoranid^[23] mit teilweise Ladungsausgleich durch zwei interne Carbanionfunktionen möglich. Während der Phosphenium-Formalismus die Ladung richtig wiedergibt und die Analogie zu den genannten Vergleichssystemen herstellt, verdeutlicht der Phosphoranid-Formalismus eindeutig die Natur des zentralen Phosphoratoms. Beide Beschreibungen sind also nützlich und parallel einzusetzen.

Wie bei den Verbindungen **5** sind die axialen P-P-Bindungen in **4** länger als die gleich langen äquatorialen P-P-Bindungen und leicht unterschiedlich. Die Differenz Δd P-P_{ax}/P-P_{äq} (0.21 und 0.26 Å, ca. 8%) liegt dabei im für diese Geometrie üblichen Bereich.

Auch hier sind die Chelatvierringe nicht planar – die Auslenkung von C1 aus der Ebene P1-P-P2 beträgt 0.480(2), die von C2 aus der Ebene P3-P-P4 0.467(3) Å –, aber die Atome C1 und C2 sind planar koordiniert.

Im Gegensatz zu den Bindungswinkeln der Verbindungen **5** wirkt sich die Ringspannung der beiden Chelatvierringe bei **4** anders aus: Sowohl der P2-P-P4- als auch der P1-P-P3-Winkel sind stark aufgeweitet. Damit wird die P2-P-P4-Achse nahezu linear, während P1 und P3 sehr deutlich aus der äquatorialen „Ebene“ des pseudo-trigonal-bipyramidalen Grundgerüsts ausgelenkt sind. Ursache hierfür könnten die Wechselwirkungen der sperrigen Phenyl- und Methylgruppen in **4** bzw. **5** sein.

Nach den $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren in Lösung findet bei Raumtemperatur ein rascher Austausch äquatorialer und axialer Positionen statt. Das Signal des zentralen Phosphoratoms ist dabei, wie bei **2a**, zu hohem Feld verschoben ($\delta = -76.26$). Die gemittelte „Kopplungskonstante“ $^1J(PP)$ ist mit 137.3 Hz etwa halb so groß wie bei **2a**. Beim Kühlen auf $-107^\circ C$ läßt sich dieser Austauschprozeß weitgehend einfrieren; man beobachtet ein A_2B_2M -Spinsystem.

Vierbindige Phosphor(III)-Verbindungen, Zehn-Elektronen-P-Zentren mit freiem Elektronenpaar, sind sonst nur in Phosphoranid-Ionen realisiert^[23]. Auch hinsichtlich möglicher Bindungsarten in P-P-Systemen^[24] ist **4** neu. Ähnliche PP_4 -Gerüste – weder kationische noch neutrale noch anionische – sind bisher nicht nachgewiesen worden. Für die Bildung des neuartigen Strukturtyps in **4** kann offensichtlich das nucleophile Verhalten des Triphosphats **2a** und ein amphiphiler Charakter von „Diphosphinocarbakationen“ wie **3a** verantwortlich gemacht werden.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit N_2 als Schutzgas durchgeführt.

2a: Zu 2.66 g (4.6 mmol) **1**^[25] in 30 mL THF werden bei $-78^\circ C$ 0.15 mL (1.72 mmol) PCl_3 pipettiert. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur und kondensiert nach 12 h Rühren das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der zurückbleibende, orangefarbene Schaum wird zweimal mit je 40 mL Pentan extrahiert. Aus den vereinigten Pentanextrakten erhält man durch sehr langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur orange Kristalle. Es verbleiben 0.31 g (37%) **2a**. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $+20^\circ C$): AB_2 -Spinsystem: $\delta_P = -86.31$; $\delta_P = +20.18$; $J(P_A P_B) = 261.0$ Hz. MS(Cl): $m/z = 487$ ($M^+ + 1$, 100%). Im verbleibenden Öl wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch **3** neben $HC(PPh_2)_2(SiMe_3)$ identifiziert. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $+20^\circ C$) von **3**: AB -Spinsystem: $\delta_P = +0.15$; $\delta_P = +70.15$ ($J = 164.0$ Hz).

2b: Zu 1.76 g (3.04 mmol) **1** in 30 mL THF läßt man bei $-90^\circ C$ 0.11 mL (1.31 mmol) $AsCl_3$ in 15 mL THF langsam zutropfen. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft und der Rückstand dreimal mit je 30 mL Pentan extrahiert. Bei Abkondensieren des Lösungsmittels aus den vereinigten Pentanextrakten fällt das Produkt **2b** als roter, kristalliner Feststoff (0.32 g, 46%) an. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $+20^\circ C$): $\delta_P = -0.51$, s. MS(Cl): $m/z = 530$ (M^+ , 100%).

4-BPh₄: Zu einer Mischung aus 0.403 g (0.82 mmol) **3** und 0.398 g (0.82 mmol) **2a** in 35 mL THF werden bei $-78^\circ C$ 0.281 g (0.82 mmol) trockenes $NaBPh_4$ gegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird nach 10 h Rühren das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampft. Mit Pentan werden geringe Spuren von **3** und $HC(PPh_2)_2(SiMe_3)$ extrahiert. Mit THF wird ein gelboranges Öl extrahiert, aus dem sich im Verlauf von 5 d bei Raumtemperatur orangefarbene Kristalle von **4** (0.40 g, 39%) abscheiden. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 + THF, $+20^\circ C$): AB_4 -Spinsystem: $\delta_P = -76.26$, $\delta_P = +37.73$, $J(P_A P_B) = 137.3$ Hz; ($C_6D_5CD_3$ + THF, $-107^\circ C$): A_2B_2M -Spinsystem: $\delta_P = +44.39$; $\delta_P = +26.25$; $\delta_P = -83.71$; $J(P_A P_B) = 172.0$ Hz, $J(P_A P_M) = 86.0$ Hz, $J(P_B P_M) = 172.0$ Hz.

Eingegangen am 23. Februar 1996 [Z 8852]

Stichworte: Heterocyclus • Niedervalente Verbindungen • Phosphorverbindungen • Redoxprozesse

- [1] a) A. Schmidpeter, G. Burget, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1985**, 22, 323–335; b) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 214–215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 226–227; c) A. Schmidpeter, F. Steinmüller, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 579, 158–172.
[2] a) E = P: H. H. Karsch, E. Witt, A. Schneider, E. Herdtweck, M. Heckel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 628–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 557–560; b) E = As: H. H. Karsch, A. Schier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2703–2704.

- [3] G. Becker, W. Becker, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 518, 21–35.
- [4] H. Pucknat, J. Grobe, D. Le Van, B. Brosch, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 208–213.
- [5] a) B. Neumüller, E. Fluck, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, 29, 23–29; b) H. H. Karsch, T. Rupprich, M. Heckel, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 959–961; c) H. Karsch, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1903–1906; d) Es existiert auch ein dikationisches Analogon: J. Weiss, B. Nuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 473, 101–106, zit. Lit.
- [6] Diese P-P-Kupplung ist beim P-methylsubstituierten Phosphinomethanid reaktionsbestimmend und führt letztlich zum isolierbaren Bis-Ylid $(\text{Me}_2\text{P})(\text{Me}_2\text{Si})\text{C}=\text{PMe}_2\text{PMe}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_2)$: H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 517–518. Dieser Schritt ist beim P-phenylsubstituierten Analogon entgegen früheren Berichten (H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Grauvogl, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 95–105) auszuschließen. Siehe hierzu auch: P. Braunstein, R. Hasselbrink, A. DeCian, J. Fischer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 691–695. Dementsprechend reagiert **3** unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht mit überschüssigem **1**, wie unabhängig gezeigt werden kann.
- [7] Auf einen Nachweis der reduzierten Phosphorspezies wurde aber verzichtet, so daß die Formulierung in Gleichung (b) als Li_3P_7 nur die gewählte Stöchiometrie verdeutlicht, aber durchaus im Einklang mit entsprechenden Formulierungen in Lit. [1] steht.
- [8] Kristallstrukturbestimmungen: Kristalle von **2a** und **2b** durch Einkristallisieren aus Pentan. **2a** [**2b**]: $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{P}_2\text{Si}(\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{AsP}_2\text{Si})$, triklin [triklin], Raumgruppe $P\bar{1}$ [$P\bar{1}$], $a = 9.606(1)$ [9.687(1)], $b = 16.227(1)$ [16.317(1)], $c = 17.172(1)$ [17.274(1)] Å, $\alpha = 106.30(2)$ [106.35(1)], $\beta = 90.13(2)$ [90.34(1)], $\gamma = 93.12(2)$ [92.55(1)]°, $V = 2564.9(9)$ [2616.9(3)] Å³, $Z = 4$ [4] (jeweils zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit), $\rho_{\text{ber}} = 1.260$ [1.346] g cm⁻³, M_{OK} , Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.86$ [14.81] cm⁻¹. 11157 [9108] symmetrieunabhängige Daten gemessen mit ω -2 θ -scans bei –120(2) [–68(2)]° C im 2 θ -Bereich [°] 2–54 [3–50]. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung der Positionsparameter aller Nicht-H-Atome mit anisotropen thermischen Parametern, Wasserstoffatome auf berechneten Positionen mit $B_{\text{H}} [U_{\text{H}}] = 1.3 B_{\text{eq}}$ [1.2–1.5 U_{eq}]. Verfeinerung der Positionsparameter mit MoLEN gegen F (für **2a**) und mit SHELXL-93 gegen F^2 (für **2b**). $R = 0.0287$ [0.0311], $R_w = 0.0480$ [0.0747] für 8849 [7116] Strukturfaktoren $F_o \geq 3 \sigma(F_o)$ [$F_o \geq 4 \sigma(F_o)$] und 577 [583] Variable. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59325 angefordert werden.
- [9] Dieser kurze nichtbindende Abstand ist typisch für viele Diphosphinomethanidkomplexe. Er beträgt beispielsweise in $\text{Br}_2\text{B}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)]$ 2.59(1) Å: H. H. Karsch, K. Zellner, A. Schier, noch unveröffentlicht. Bei 1,3-Diphosphiten ist dieser Abstand wegen der Wechselwirkung der carbanionoiden C-Atome noch viel kleiner, z.B. 2.39 Å in $[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7\text{Si}_2)]_2\text{P}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ [5 b].
- [10] Dabei ist das Ausmaß einer möglichen Ladungsdelokalisation im Sinne Heteroallylkation/P-Anion unberücksichtigt, vgl.: G. Alcaraz, A. Baeiçredo, M. Nigier, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2458–2462.
- [11] Zweifach koordiniertes P-Atom mit (formal) zwei freien Elektronenpaaren wie in R_2P^- .
- [12] Diese Betrachtungsweise trägt auch der bei Bindungen zwischen gleichen Elementen ansonsten obsoleten Zuordnung der Oxidationsstufe +1 für die zwei bindenden P- und As-Atome Rechnung.
- [13] P-Chlor-Methylenphosphorane sind bekannt: O. I. Kolodyazhnyi, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, 60, 391–409; R. Appel, J. Peters, R. Schmitz, *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, 475, 18–26. Sie können z.B. mit AlCl_3 in die Kationen überführt werden: N. Burford, R. E. v. H. Spence, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5006–5008; H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 92–94, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 99–101. Allerdings sind C-phosphinobsubstituierte P-Chlor-Methylenphosphorane wie **3** und ihre Kationen, z.B.: $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]^+ \textbf{3a}$ bisher nicht beschrieben. **3a** läßt sich spektroskopisch nicht nachweisen, wenn **3** mit NaBPh_4 umgesetzt wird. Andererseits entsteht **4** auch bei der Umsetzung der Mischung **2a/3** mit GeCl_4 ; das Gegenion ist $[\text{GeCl}_3]^-$. Dies belegt, daß für die Chloridabstraktion aus **3** die Gegenwart eines (starken) Nucleophils essentiell ist. Mit dem starken Chloridacceptor AlCl_3 bildet **3** allerdings eine neue Spezies, deren ³¹P-NMR-Signal bei $\delta = +67.26$ erscheint und dem „Diphosphinocarboxylation“ **3a** zugeordnet werden kann. Eine eindeutige Identifizierung von **3a** steht allerdings noch aus.
- [14] Kristallstrukturbestimmung: Kristalle von **4-BPh** durch Einkristallisieren aus THF. $\text{C}_{90}\text{H}_{78}\text{BP}_2\text{Si}_2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.817(1)$, $b = 18.639(1)$, $c = 25.665(2)$ Å, $\beta = 94.08(1)^\circ$, $V = 7070.0(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.185$ g cm⁻³, M_{OK} , Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 20.6$ cm⁻¹. 12373 symmetrieunabhängige Daten gemessen mit ω -scans bei –68(2)° C im 2 θ -Bereich [°] 3–50. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung der Positionsparameter aller Nicht-H-Atome mit anisotropen thermischen Parametern, H-Atome auf berechneten Positionen mit $U_{\text{H}} = 1.2–1.5 U_{\text{eq}}$. Verfeinerung der Positionsparameter mit SHELXL-93 gegen F^2 , $R = 0.0403$, $R_w = 0.0950$ für 8783 Strukturfaktoren $F_o \geq 4 \sigma(F_o)$ und 799 Variable. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59325 angefordert werden.
- [15] H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 297–298, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 295–296.
- [16] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Hanika, J. Riede, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 153–161.
- [17] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 404–406, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 402–404.
- [18] H. H. Karsch, G. Baumgartner, noch unveröffentlicht (1991); für $\text{Pb}[\text{C}(\text{PPh}_2)_2(\text{SiMe}_3)_2]$ siehe: A. L. Balch, D. E. Oram, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1906–1912.
- [19] a) A. H. Cowley, M. C. Cushner, J. S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7784–7786. b) M. Sanchez, M. R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 129.
- [20] a) G. Bouhadir, R. W. Reed, R. Réau, G. Bertrand, *Heteroat. Chem.* **1995**, Vol. 6, 371–375. b) R. Weiß, S. Engel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 239–240, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 216–217.
- [21] a) F. Sh. Shagvaleev, T. V. Zykova, R. I. Tarasova, T. Sh. Sitdikova, V. V. Moskva, *J. Gen. Chem.* **1990**, 60, 1585–1589, zit. Lit.; *Zh. Obsch. Khim.* **1990**, 60, 1775–1779, zit. Lit.; b) N. Burford, P. Losier, S. V. Sereida, T. S. Cameron, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6474–6475; zit. Lit.
- [22] Dem steht auch nicht entgegen, daß in der Schreibweise mit Formalladungen das zentrale Phosphoratom eine negative Ladung erhält, z.B. kommt im „Triphosphenium-Ion“ $[\text{Ph}_3\text{P-P-PPh}_3]^+$ [1 b] dem Phosphor eine negative Formalladung zu. Die Beschreibung als Phosphan-Basenaddukt eines Trionio-substituierten Phosphans [20a] mit teilweisem Ladungsausgleich durch zwei Carbanionfunktionen ist sehr künstlich. Allerdings wird so deutlich, daß **4** auch als erstes Phosphan-Phosphanaddukt aufgefaßt werden kann – wenn auch mit sehr speziellen Phosphanen.
- [23] K. B. Dillon, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1441–1456.
- [24] L. Lamandé, K. Dillon, R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, 103, 1–24.
- [25] H. H. Karsch, G. Grauvogl, P. Mikulic, P. Bissinger, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 465, 65–71.
- [26] Anmerkung bei der Korrektur (21. August 1996): Bei dem nach Einreichung dieser Zeitschrift publizierten ersten Triphosphet tragen die 1,3-P-Atome je zwei Aminogruppen: W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. J. Reiß, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1616–1618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1512–1514.

Möglichkeiten pH-abhängiger Selbstorganisation von Donator/Acceptor-Komplexen in Wasserstoffbrücken-Netzwerken**

Hans Bock*, Wolfgang Seitz, Mark Sievert, Markus Kleine und Jan W. Bats

Donator/Acceptor-Komplexe $\{\text{D}^{\delta+} \cdots \text{A}^{\delta-}\}^{[1,2]}$ zwischen Donator-Molekülen geringer Ionisierungsenergie, die auch als Lewis-Basen, Nucleophile oder Reduktionsmittel wirken, und Elektronenmangel-Acceptormolekülen mit ihren Funktionen als Lewis-Säuren, Elektrophile oder Oxidationsreagentien werden durch schwache Coulomb-Wechselwirkungen zusammengehalten und können daher Zwischenprodukte entlang mikroskopischer Substitutions- oder Redox-Reaktionspfade sein^[1d,2]. Ihre faszinierende Farbigkeit beruht auf der langwelligen Anregung eines kurzlebigen Ladungstransfer-Zustandes $\{\text{D}^+ \cdots \text{A}^-\}^{[1a]}$. Für ihre Grundzustände sichern Strukturanalysen an gezielt in gemischten Stapeln kristallisierten Aggregaten aus Sechsring-Donatoren und Sechsring-Acceptoren^[2c–g], daß sich die Bindungslängen und Winkel der Einzelkomponenten bei ihrer π -Komplexbildung nicht ändern. Versuche, durch kürzere Donator \cdots Acceptor-Abstände die π -Wechselwirkung zu verstärken und hierdurch erkennbare Strukturstörungen zu

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. W. Seitz, Dipl.-Chem. M. Sievert, Dipl.-Chem. M. Kleine, Dr. J. W. Bats
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt

[**] Wechselwirkungen in Kristallen, 90. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Adolf-Messer-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 89. Mitteilung: H. Bock, K. Ziemer, C. Näther, H. Schödel, M. Kleine, M. Sievert, *Z. Naturforsch. B.* **1996**, 51, im Druck.