

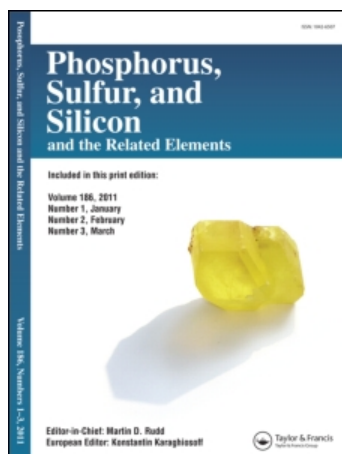
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DILITHIUM-DIPHENYLTETRASELENO-HYPODIPHOSPHONAT, DEMONSTRATION EINES AA'X-SPINSYSTEMS

Alfred Schmidpeter^a; Karl-Heinz Zirzow^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität München, München 2

To cite this Article Schmidpeter, Alfred and Zirzow, Karl-Heinz(1988) 'DILITHIUM-DIPHENYLTETRASELENO-HYPODIPHOSPHONAT, DEMONSTRATION EINES AA'X-SPINSYSTEMS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 36: 1, 15 – 21

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808078993

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808078993>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DILITHIUM-DIPHENYLTETRASELENO- HYPODIPHOSPHONAT, DEMONSTRATION EINES AA'X-SPINSYSTEMS¹

ALFRED SCHMIDPETER und KARL-HEINZ ZIRZOW

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München Meiserstraße 1,
 D-8000 München 2*

(Received August 25, 1987)

When lithium (triphenylstannyl)phenylphosphide from the reaction of $(\text{PhP})_5$ and LiSnPh_3 is oxidized by sulfur or selenium, dilithium diphenyltetraathio- and -tetraselenuhypodiphosphonate **4a,b**, respectively, are formed and can be isolated in reasonable yields as tetrahydrofuran containing crystals.

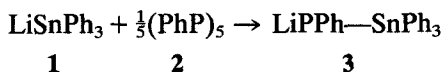
The isotopomer of **4b** containing a single ^{77}Se nucleus gives an NMR spectrum of AA'X type which can well be observed for a natural abundance sample. The satellites of the ^{31}P signal and the ^{77}Se signal constitute the A- and X-part, respectively. The analysis of the one as of the other is discussed.

Lithium-(triphenylstannyl)phenylphosphid aus der Umsetzung von $(\text{PhP})_5$ mit LiSnPh_3 ergibt bei der Oxidation mit Schwefel oder Selen Dilithium-diphenyltetraathio- bzw. -tetraselenuhypodiphosphonat **4a,b**. Diese können in brauchbarer Ausbeute als Tetrahydrofuran enthaltende Kristalle isoliert werden.

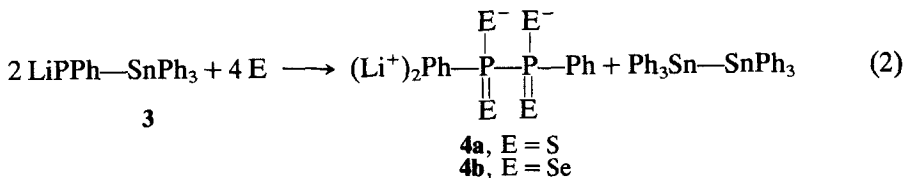
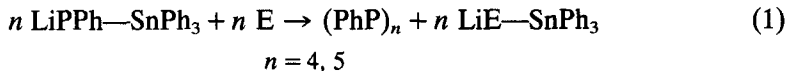
Das **4b**-Isotopomer mit einem ^{77}Se -Kern liefert ein NMR-Spektrum vom AA'X-Typ, das bei natürlicher Häufigkeit gut beobachtbar ist. Die Satelliten des ^{31}P - und das ^{77}Se -Signal bilden den A-bzw. X-Teil. Die Analyse des einen wie des anderen wird besprochen.

DARSTELLUNG

Wie andere starke Nucleophile²⁻⁴ vermag auch Lithium-triphenylstannid **1** das Pentaphenylcyclopentaphosphan **2** abzubauen.^{5,6} Dabei entsteht das Lithium-(triphenylstannyl)-phenylphosphid **3**. Es wurde früher bereits auf anderem Wege erhalten,⁷ ließ sich aber nicht unzersetzt isolieren und wurde bislang auch nicht bezüglich seiner Reaktionen untersucht.



Die Umsetzung von **3** mit Schwefel, Selen und Tellur bei Raumtemperatur liefert entweder nach (1) ein Cyclophosphan zurück oder nach (2) das Dilithium-diphenyltetraathio- bzw. tetraselenuhypodiphosphonat **4**.



Das Verhältnis der beiden Reaktionen (1) und (2) hängt von der Art und der Menge des Chalkogens ab: Mit der nach Gleichung (2) erforderlichen Menge Schwefel (Molverhältnis 2:1) entsteht zu über 90% **4a**, mit der halben Menge Schwefel dagegen zu über 70% Cyclophosphan. Mit Selen im Molverhältnis 2:1 entsteht nur knapp zur Hälfte **4b**, ansonsten wieder Cyclophosphan. Mit Tellur reagiert **3** ausschließlich unter Bildung von Cyclophosphan.

Die Lithiumsalze **4** kristallisieren mit 2.5 mol Tetrahydrofuran aus. Das **4a** entsprechende Kaliumsalz kann durch Reduktion von $(\text{PhPS}_2)_2$ mit Kalium dargestellt werden.⁸

NMR-SPEKTREN

Wie bei Trialkyl- und Triarylphosphinchalkogeniden liegt auch bei den Tetrachalkogeno-hypodiphosphonaten die ^{31}P -NMR-Verschiebung der Selenverbindung bei deutlich höherem Feld als die der entsprechenden Schwefelverbindung:^{9,10}

	4a	4b
$\delta^{31}\text{P}$ in Tetrahydrofuran	85.4	54.5
in Aceton	83.4	52.0

Die ^{77}Se -NMR-Verschiebung von phosphorgebundenem terminalen Selen variiert stark (etwa zwischen -400 und $+170$, bezogen auf Me_2Se).^{11,12} Der für **4b** gefundene Wert $\delta^{77}\text{Se}(d_6\text{-Aceton}) = -70.2$ entspricht z.B. der chemischen Verschiebung des terminalen Selen in $\text{Se}(\text{PPh}_2\text{Se})_2$.¹³

^{31}P -Signal

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signal von **4b** wird von ausgeprägten Selensatelliten begleitet (Abb. 1a).¹⁴ Natürliches Selen besteht zu 7.58% aus ^{77}Se ($I = \frac{1}{2}$) ansonsten aus Isotopen ohne Kernspin. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **4b** sollte sich dementsprechend zu 73% aus einem Singulett für das Anion *ohne* ^{77}Se , zu 24% aus den AB-Signalen des ABX-Spinsystems des Anions mit *einem* ^{77}Se und zu insgesamt 3% aus den AB- bzw. AA'-Signalen von vier weiteren Spinsystemen der Anionen mit *zwei* bis *vier* ^{77}Se zusammensetzen. Letztere werden aufgrund ihres geringen Anteils in den experimentellen Spektren nicht beobachtet und bleiben im folgenden unberücksichtigt. Die Signale der Isotopomeren sind soweit erkennbar isochron. Bei Fehlen eines Isotopeneffekts sind aber auch die beiden Phosphorkerne des Anions mit *einem* ^{77}Se isochron und sein Spin system entartet zu AA'X. Die ^{77}Se -Satelliten von **4b** sind dementsprechend als A-Teil, sein ^{77}Se -NMR-Spektrum (Abb. 2) als X-Teil eines AA'X-Spektrums zu interpretieren.¹⁷

Einem AA'X-Spektrum liegen die Parameter ν_A , ν_X , J_{AX} , $J_{A'X}$ und $J_{AA'}$, zugrunde; im Falle von **4b** sind dies ν_P , ν_{Se} , $^1J_{\text{PSe}}$, $^2J_{\text{PSe}}$ und $^1J_{\text{PP}}$. ν_A und ν_X sind die Zentren des symmetrischen ^{31}P - bzw. ^{77}Se -Signals und als solche den Spektren direkt zu entnehmen. Die Anzahl der Linien beider Signale liegt aufgrund des Spintyps fest, ihr Frequenzabstand und ihr Intensitätsverhältnis wird durch die Kopplungskonstanten bestimmt.^{20,21}

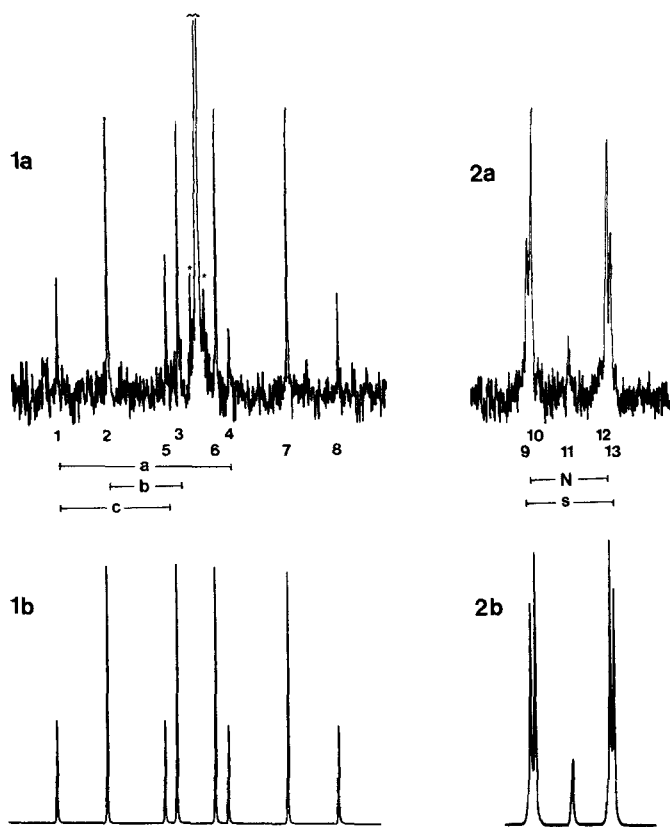


ABBILDUNG 1a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4b** (d_6 -Aceton), bestehend aus dem (abgeschnittenen) Hauptsignal, den (mit * bezeichneten) ^{13}C -Satelliten und den (mit 1 bis 8 bezeichneten) ^{77}Se -Satelliten. Diese bilden den A-Teil eines AA'X-Spektrums; aus den drei daraus entnommenen Frequenzdifferenzen a , b und c (vgl. Text) lassen sich die drei Kopplungskonstanten $J_{\text{AX}} = {}^1J_{\text{PSe}}$, $J_{\text{A}'\text{X}} = {}^2J_{\text{PSe}}$ und $J_{\text{AA}'} = {}^1J_{\text{PP}}$ berechnen.

ABBILDUNG 1b Das mit den berechneten Kopplungskonstanten simulierte ^{31}P -NMR-Spektrum des **4b**-Isotopomeren mit einem ^{77}Se -Kern.

ABBILDUNG 2a $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4b** (d_6 -Aceton); X-Teil des AA'X-Spektrums (vgl. Abb. 1).

ABBILDUNG 2b Das mit den aus dem A-Teil hergeleiteten Kopplungskonstanten simulierte ^{77}Se -NMR-Spektrum des **4b**-Isotopomeren mit einem ^{77}Se -Kern.

Der A-Teil eines AA'X-Spektrums besteht aus zwei Sätzen von je vier Linien gleicher Intensität, die symmetrisch um ν_{A} liegen; in Abb. 1 sind sie mit 1 bis 8 bezeichnet. Die Linien lassen sich zu zwei gleichen, spiegelsymmetrischen Subspektrums aus vier Linien ordnen²² (die jeweils wie ein AB-Spektrum aussehen); in Abb. 1 tragen sie die Nummern 1 bis 4 bzw. 5 bis 8.

Dem A-Teil lassen sich drei unabhängige Frequenzdifferenzen entnehmen (vgl. Abb. 1): die Frequenzabstände a und b der äußeren bzw. inneren Linien eines

Subspektrums sowie der Frequenzabstand c der beiden Subspektren.

$$a = f_1 - f_4 = f_5 - f_8 = 497.0 \text{ Hz}$$

$$b = f_2 - f_3 = f_6 - f_7 = 206.5 \text{ Hz}$$

$$c = f_1 - f_5 = f_2 - f_6 = f_3 - f_7 = f_4 - f_8 = 316.0 \text{ Hz}$$

Im vorliegenden Fall von **4b** ergeben sich dafür die angeschriebenen Werte. Aus a , b und c können die drei Kopplungskonstanten nach einfachen Beziehungen²¹ berechnet werden (die Zahlenwerte beziehen sich wieder auf **4b**):

$$J_{AX} = \pm c \pm \sqrt{ab} = -636.4 \text{ Hz} = {}^1J_{\text{PSe}}$$

$$J_{A'X} = \pm c \mp \sqrt{ab} = +4.3 \text{ Hz} = {}^2J_{\text{PSe}}$$

$$J_{AA'} = \pm \frac{1}{2}(a - b) = -145.3 \text{ Hz} = {}^1J_{\text{PP}}$$

$J_{AA'}$ läßt sich auch direkt aus dem Spektrum entnehmen als Frequenzabstand der äußeren und inneren Linie eines Subspektrums:

$$J_{AA'} = f_1 - f_2 = f_3 - f_4 = f_5 - f_6 = f_7 - f_8$$

Die Spektrenauswertung liefert nur die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten; für **4b** lassen sich die Vorzeichen von J_{AX} und damit auch von $J_{A'X}$ und $J_{AA'}$ jedoch insofern festlegen, als ${}^1J_{\text{PSe}}$ allgemein negativ gefunden wird.^{11,23}

⁷⁷Se-Signal

Das ⁷⁷Se-NMR-Spektrum von **4b** (Abb. 2a) stellt den X-Teil des diskutierten AA'X-Spektrums dar. Dieser besteht aus fünf um ν_X symmetrisch angeordneten Linien;²⁴ in Abb. 2 sind sie mit 9 bis 13 bezeichnet. Sie lassen sich wieder in zwei intensitätsgleiche Subspektren mit zwei Linien (10 und 12) und drei Linien (9, 11 und 13) aufgliedern.²⁵ Aus den fünf Linien ergeben sich nur zwei unabhängige Frequenzabstände. Nimmt man jedoch das Intensitätsverhältnis im Dreiliniensubspektrum als weitere Observable hinzu, so lassen sich auch aus dem X-Teil die drei Kopplungskonstanten berechnen.²⁴

Der Frequenzabstand im Dublettsubspektrum gibt die Summe N^{26} der beiden AX-Kopplungen wieder:

$$|N| = |J_{AX} + J_{A'X}| = f_{10} - f_{12} = 632.5 \text{ Hz}$$

Aus dem Dreiliniensubspektrum werden der Frequenzabstand s der äußeren Linien, sowie der Anteil einer äußeren Linie I_a und der halbe Anteil der Mittellinie I_i an der Gesamtintensität des X-Signals entnommen. (Die Zahlenwerte gelten für **4b**):

$$s = f_9 - f_{13} = 699.7 \text{ Hz}$$

$$I_a = I_9 = I_{13} = 0.21$$

$$I_i = \frac{1}{2}I_{11} = 0.04$$

Aus diesen Angaben lassen sich in einfacher Weise die AA-Kopplung und die

Differenz L^{26} der AX-Kopplungen berechnen:

$$|J_{\text{AA}'}| = s\sqrt{I_i} = 140 \text{ Hz}$$

$$|L| = |J_{\text{AX}} - J_{\text{A}'\text{X}}| = 2s\sqrt{I_a} = 640 \text{ Hz}$$

Für **4b** ergeben sich wegen der mangelnden Genauigkeit der Intensitäten aus dem ^{77}Se -Signal dabei nur angenäherte Werte; sie lassen aber einen Vergleich mit den aus dem ^{31}P -Signal berechneten Werten durchaus zu.

Die für **4b** gefundene PSe-Kopplung (Absolutwert) ist verhältnismäßig klein^{11,23} und insbesondere kleiner als die Kopplung in Natrium- und Kaliumselenophosphaten ($^1J_{\text{PSe}} \approx -750$ bis -800);^{11,12} das spricht für eine nicht mehr streng ionische Bindung des Lithiums in **4b**. Die PSe-Kopplung über zwei Bindungen ist in **4b** ähnlich klein wie in Diphosphandiseleniden,¹⁵ allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen.

Die PP-Kopplung in Diphosphaten läßt sich näherungsweise aus der Elektronegativitätssumme der Phosphorsubstituenten vorhersagen:²⁷

$$^1J_{\text{PP}} \approx 113(\Sigma\chi - 15.4) \text{ Hz}$$

Für **4b** ergibt diese Beziehung (mit $\chi_{\text{C}} = 2.5$, $\chi_{\text{Se}} = 2.4$) einen Wert von -90 Hz; in Anbetracht der großen Variationsbreite dieser Kopplung darf das noch als gute Näherung an den experimentellen Wert -145 Hz gelten.

^{13}C -Signale

AA'X-Spektren mit A = ^{31}P und X = ^{13}C treten bei allen symmetrischen Organodiphosphorverbindungen auf.²⁴ So bilden auch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Phenylkohlenstoffe von **4a** und **4b** den X-Teil solcher Spektren. Sie erscheinen als Triplets, aus denen sich nur die Summe der ^{13}C -Kopplungen zu den beiden Phosphorkernen entnehmen läßt (Tabelle I).

Außerdem enthalten die Spektren die Signale des Tetrahydrofurans $\delta^{13}\text{C} = 68.1$ (OCH_2) und 26.0 (CH_2).

DANK

Herrn Dr. Konstantin Karaghiosoff danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

TABELLE I

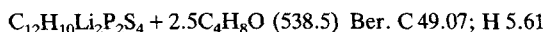
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Dilithium-tetrachalkogeno-hypodiphosphonate **4a,b** (2.5 THF) in d_6 -Aceton. Angegeben ist jeweils die chemische Verschiebung $\delta^{13}\text{C}$ und in Klammern die Summe der Kopplungskonstanten zu den beiden Phosphoratomen $|N| = |J_{\text{AX}} + J_{\text{A}'\text{X}}|$ in Hz

	<i>i</i>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
4a	138.7 (76.4)	134.1 (10.7)	126.1 (11.2)	129.4
4b	136.8 (53.6)	135.0 (10.1)	125.2 (10.8)	128.9

EXPERIMENTELLER TEIL

NMR-Spektren: Varian FT-80 A, 2.0 M Lsg. in d_6 -Aceton; ^{31}P bei 32.203 MHz, 30 min, PW = 7 μs (45°-Puls); ^{77}Se bei 15.164 MHz, 15 h, T = 20°C, PW = 7 μs (30°-Puls); ^{13}C bei 20.0 MHz, 15 h, PW = 7 μs (50°-Puls), PD = 1.0 s. Die Spektren wurden mit dem Programm SIMEQ simuliert.

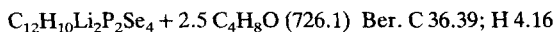
Dilithium-diphenyltetrathiohypodiphosphonat (4a). 25.9 g (67.2 mmol) Ph_3SnCl in 50 ml THF werden mit 2.3 g (330 mmol) Lithiumschrot 1 d bei R.T. gerührt. Nachdem das gesamte Ph_3SnCl zu LiSnPh_3 ($\delta^{119}\text{Sn} = -105.2$) abreagiert hat, wird die dunkelgrüne Lösung über eine mit Glaswolle gefüllte Gl-Fritte vom unumgesetzten Metall abgetrennt und durch zentrifugieren vom feinteiligen Niederschlag befreit. Zu 615.4 mg (1.14 mmol) $(\text{PhP})_5$ in 5 ml THF werden bei R.T. 5.0 ml (5.7 mmol) der vorstehend bereiteten 1.14 M Lösung von LiSnPh_3 zugetropft. Man erhält eine tiefrote Lösung von LiPPh-SnPh_3 (3), die bei 5°C mit 368.8 mg (11.4 mmol) Schwefelblüte versetzt wird und sich dabei entfärbt; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = 85.4$ (s, 4a, 91%), -5.5 (m, 2, 9%). Aus der auf ein Drittel des Volumens eingeeengten Lösung kristallisiert nach einigen Stunden 4a aus. Es wird abgetrennt, mit kaltem THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.72 g (56%); Schmp. 105–108°C (ab 90°C geben die Kristalle THF ab).



Gef. C 49.65; H 4.38

Bei der sonst gleichen Umsetzung von 3 mit der halben Menge, also mit 182.4 mg (5.7 mmol) Schwefel bildet sich laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben 17% 4a zu über 70% $(\text{PhP})_5$ zurück; das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt das Signal von LiSSnPh_3 ($\delta^{119}\text{Sn} = -31.3$), übereinstimmend mit dem einer aus LiSnPh_3 und Schwefel hergestellten Probe.

Dilithium-diphenyltetraselenohypodiphosphonat (4b). Zu einer, wie vorstehend beschrieben, aus 691.2 mg (1.28 mmol) $(\text{PhP})_5$ und 5.6 ml (6.4 mmol) LiSnPh_3 erhaltenen Lösung werden bei 5°C 1.0 g (12.8 mmol) graues Selen zugegeben, wobei die tiefrote Farbe der Lösung verschwindet; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = 54.5$ (s, 4b, 43%), -5.3 und -48.1 (m, $(\text{PhP})_5$ bzw. s, $(\text{PhP})_4$, zusammen 57%); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = -77.7$ (LiSeSnPh_3 , übereinstimmend mit der Verschiebung einer aus LiSnPh_3 und Selen hergestellten Probe). Aus der eingeeengten Lösung scheidet sich bei Raumtemperatur 4b als farbloser kristalliner Niederschlag ab. Er wird abgefrittet, mit wenig kaltem THF gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet; Ausbeute 2.17 g (46%) Schmp. 87–89°C.



Gef. C 36.05; H 5.54

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

13. Mitteilung über ^{31}P -NMR.—12. Mitt.: S. Lochschmidt und A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* **29**, 73 (1986).
2. A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, G. Burget, G. Huttner und I. Jibril, *Chem. Ber.* **117**, 1695 (1984).
3. A. Schmidpeter und K.-H. Zirzow, *Z. Naturforsch.* **B 42**, 977 (1987).
4. K.-H. Zirzow und A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch.* **B 42**, 1083 (1987).
5. K.-H. Zirzow und A. Schmidpeter, unveröffentlicht.
6. A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow und G. Burget, *Chem. Ber.* im Druck
7. H. Schumann, P. Schwabe und O. Stelzer, *Chem. Ber.* **102**, 2900 (1969).
8. E. Fluck und H. Binder, *Angew. Chem.* **79**, 903 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 883 (1967).
9. V. Mark, C. H. Dunigan, M. M. Crutchfield und J. R. Van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* **5**, 227 (1967).
10. A. Schmidpeter und H. Brecht, *Z. Naturforsch.* **B 24**, 179 (1969).
11. C. Rodger, N. Sheppard, H. C. E. McFarlane und W. McFarlane in: *NMR and the Periodic Table* (R. K. Harris und B. E. Mann) Academic Press, London 1978, S. 402.
12. A. Schmidpeter und G. Burget, *Z. Naturforsch.* **B 40**, 1306 (1985).
13. H. G. Horn und H. J. Lindner, *Chem.-Ztg.* **109**, 77 (1985).
14. 4b ist das Mittelglied ($n = 2$) einer Reihe $\text{R}_{4-n}\text{P}_2\text{Se}_{2+n}^-$. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von Diphosphandiseleniden ($n = 0$) zeigt gleichartige ^{77}Se -Satelliten geringerer Intensität, ^{15}Se -Hexaselenodiphosphate ($n = 4$)¹⁶ sind diesbezüglich u.W. noch nicht untersucht.

15. I. J. Colquhoun, H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, J. A. Nash, R. Keat, D. S. Rycroft und D. G. Thompson, *Org. Magn. Res.* **12**, 473 (1979).
16. U. Pätzmann und W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **A 42**, 515 593 (1987) und die dort zitierte Literatur.
17. Andere Beispiele von AA'X-Spektren mit ^{77}Se als X bieten $\text{MeN}[\text{P}(\text{OR})_2\text{Se}]_2^{18}$ und $\text{Te}_2\text{Se}_6^{2+19}$.
18. L. K. Nikonorova, K. M. Enikeev, N. P. Grechkin, I. E. Ismaev, A. V. Ilyasov und I. A. Naretdinov, *Zh. Obshch. Khim.* **53**, 2452 (1983); *J. Gen. Chem. USSR* **53**, 2212 (1983).
19. M. J. Collins und R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.* **23**, 1975 (1984).
20. R. J. Abraham und H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **39**, 216 (1961).
21. R. A. Hoffmann, S. Forsen und B. Gestblom, *NMR, Basic Principles and Progress* **5**, 65 (1971).
22. Im allgemeineren ABX-Fall sind die beiden AB-Subspektren zwar ebenfalls intensitätsgleich und symmetrisch, in den Frequenzabständen und im Intensitätsverhältnis der Linien sind sie jedoch verschieden.
23. J. G. Verkade und J. A. Mosbo in: *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (J. G. Verkade und L. D. Quin) VCH Publishers, Dearfield Beach 1987, S. 453.
24. G. Hägele, W. Kückelhaus und H. Quast, *Chem.-Ztg.* **109**, 405 (1985), Dissertation A. Gaedcke, Düsseldorf 1986.
25. Auch im allgemeineren ABX-Fall läßt sich der X-Teil in zwei intensitätsgleiche Subspektren mit zwei bzw. vier Linien gliedern. Vom Vierlinien-Subspektrum fallen im AA'X-Fall die beiden mittleren zusammen.
26. In Lit.²⁰ wird abweichend die *halbe* Summe bzw. Differenz der Kopplungskonstanten mit *N* und *L* bezeichnet.
27. W. Krause und H. Falius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **496**, 105 (1983).