

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>

DIE STRUKTUR VON ALKYL- UND ARYLPERTHIOPHOSPHONSÄUREANHYDRIDEN IN LOSUNG

Gisela Ohms^a; Antje Treichler^a; Gisbert Grossmann^a

^a Sektion Chemie, Technische Universität Dresden, Dresden

To cite this Article Ohms, Gisela , Treichler, Antje and Grossmann, Gisbert(1989) 'DIE STRUKTUR VON ALKYL- UND ARYLPERTHIOPHOSPHONSÄUREANHYDRIDEN IN LOSUNG', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 45: 1, 95 — 101

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426508908046080

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426508908046080>

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.

DIE STRUKTUR VON ALKYL- UND ARYLPERTHIOPHOSPHONSÄUREANHYDRIDEN IN LÖSUNG

GISELA OHMS, ANTJE TREICHLER und GISBERT GROSSMANN†

Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, DDR-8027 Dresden,
Mommsenstraße 13

(Received November 22, 1988; in final form December 30, 1988)

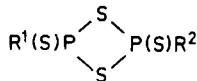
The analysis of ^1H -, ^{31}P - and ^{13}C -NMR spectra of different alkyl- and arylperthiophosphonic acid anhydrides shows that these compounds prefer a dimeric structure in solution. They exist as 2,4-diorganyl-2,4-dithioxo-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -dithiadiphosphetanes. Most of the perthiophosphonic acid anhydrides form configuration isomers which differ in the position of the thioxo groups relatively to the ring plane. The concentration of the trans-isomer is generally larger than that of the cis-isomer. The ratio of the concentration of both isomers is obviously determined by the polarity of the solvent used. Mixing of solutions of different perthiophosphonic acid anhydrides results in unsymmetrical compounds also existing in cis- and trans-configuration.

^{31}P chemical shifts and geminal P-P coupling constants for symmetrical and unsymmetrical perthiophosphonic acid anhydrides are presented and discussed.

Key words: ^{31}P chemical shifts; P-P coupling constants; perthiophosphonic acid anhydrides; mixed perthiophosphonic acid anhydrides; configuration isomers; 2,4-diorganyl-2,4-dithioxo-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -dithiadiphosphetanes.

Die Analyse von ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren unterschiedlicher Alkyl- und Arylpertihosphonsäureanhydride ergab, daß diese Verbindungen in Lösungen vorzugsweise als Dimere, d.h. als 2,4-Diorganyl-2,4-dithioxo-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -dithiadiphosphetane, vorliegen. Von den meisten Perthiophosphonsäureanhydriden existieren Konfigurationsisomere, die sich durch die Anordnung der Thioxogruppen bezüglich der Ringebene unterscheiden. Der Anteil des trans-Isomers ist stets größer als der des cis-Isomers. Das Konzentrationsverhältnis der beiden Isomeren wird merklich durch die Polarität des eingesetzten Lösungsmittels bestimmt.

Durch Mischen von Lösungen unterschiedlicher Perthiophosphonsäureanhydride werden unsymmetrische Verbindungen erhalten. Diese existieren ebenfalls in cis- und trans-Form. Für symmetrische ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) und unsymmetrische ($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$) Perthiophosphonsäureanhydride



werden die ^{31}P -chemischen Verschiebungen und die geminalen P-P-Kopplungskonstanten angegeben und diskutiert.

EINLEITUNG

In der Literatur¹⁻⁵ werden die Ergebnisse von Kristallstrukturuntersuchungen an Alkyl- und Arylpertihosphonsäureanhydriden beschrieben. Für die Methyl-,^{1,2}

† Author to whom all correspondence should be addressed.

die Phenyl-³ und die 2,4,6-Trimethylphenylverbindung⁴ wurde nachgewiesen, daß es sich um Dimere der Formel $(RP(S)S)_2$ handelt, in denen die beiden R-Gruppen eine trans-Anordnung aufweisen. Bisher ist nur von der 2,4,6-Tri-

tert-butylphenylverbindung bekannt, daß sie als Monomer $R-P=S=S$ existiert.⁵

Molmassebestimmungen an unterschiedlichen Perthiophosphonsäureanhydriden ($R = \text{Methyl, Phenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 2-Thienyl, 2-Naphthyl}$) bestätigten die Dimerstruktur.⁶

Über die Struktur der Perthiophosphonsäureanhydride in Lösungen gibt es keine speziellen Untersuchungen. Andreev and Grishina⁷ warfen die Frage auf, ob in Lösungen neben dem Dimeren auch größere Aggregate existieren und welche Konfiguration die Dimeren besitzen. In einer Arbeit von 1961 berichtete Newallis⁸ über das Ergebnis von $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen des Methylperthiophosphonsäureanhydrids in Tetrachlormethan. Da nur Signale einer Verbindung im Spektrum sichtbar waren, folgerte er, daß das Methylperthiophosphonsäureanhydrid nur in der trans-Form vorliegt.

Widersprüchliche Angaben der chemischen Verschiebung von Phenylperthiophosphonsäureanhydrid (72 ppm^{7,9} und 15 ppm^{3,10}) veranlaßten uns, eine Reihe von Alkyl- und Arylperthiophosphonsäureanhydriden zu synthetisieren und NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Ziel unserer Arbeiten war die Bestimmung der ^{31}P -chemischen Verschiebung der Dimeren, der Nachweis des P_2S_2 -Rings in Lösungen durch Ermittlung der P-P-Kopplungskonstante und die Beantwortung der Frage, ob es Konfigurationsisomere des dimeren Perthiophosphonsäureanhydrids gibt. Folgende Perthiophosphonsäureanhydride $(RP(S)S)_2$ wurden synthetisiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert: $R = \text{Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, tert-Butyl, Cyclohexyl, Phenyl, 3,5-Dimethylphenyl und 4-Methoxyphenyl.}$

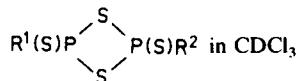
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren der in CDCl_3 gelösten Alkylperthiophosphonsäureanhydride zeigen mit Ausnahme der tert-Butylverbindung einheitlich im Hochfeldbereich zwei Signale, die dem cis- und dem trans-Isomeren des Dithiadiphosphetans zugeordnet werden müssen. Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen liegen zwischen 13 ppm und 62 ppm (s. Tabelle I) und sind für das cis-Isomer durchschnittlich 8 ppm kleiner. Durch Vergleich der Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- und tert-Butylverbindung wird ein β -Effekt der Methylgruppen von ca. 15 ppm ermittelt. Weiterhin werden im Bereich von 70 ppm bis 130 ppm in Abhängigkeit vom Alkylrest Signale unterschiedlicher Intensität und Linienbreite beobachtet. Dabei handelt es sich um Hydrolyseprodukte (die Alkylperthiophosphonsäureanhydride sind sehr feuchtigkeitsempfindlich) und möglicherweise um größere Ringe der allgemeinen Formel $(RP(S)S)_n$.

Die bisher übliche Zuordnung der Hochfeldsignale zum P_2S_2 -Ring auf Grund der extremen Lage der Signale und einer ungewöhnlichen Geometrie des

TABELLE I

^{31}P -chemische Verschiebungen in ppm und P-P-Kopplungskonstanten in Hz von Verbindungen des Typs



R^1	$\text{R}^1 = \text{R}^2$			$\text{R}^2 = \text{iPr}$							
	trans		cis	Konz.-verh. trans:cis		trans		cis			
	$\delta(\text{P})$	$^2J_{\text{PP}}$	$\delta(\text{P})$		$\delta(\text{P}^1)$	$\delta(\text{P}^2)$	$^2J_{\text{PP}}$	$\delta(\text{P}^1)$	$\delta(\text{P}^2)$	$^2J_{\text{PP}}$	
Me	23.7		14.2		3:1	26.1	49.0	1.8	16.6	42.0	<3
Et	39.9		31.2		5:1	40.4	51.2	3.9	31.8	44.0	2.0
Pr	36.6	2.0	27.8		5:1	36.6	51.8	3.8	28.2	44.1	2.3
iPr	52.0	4.8	44.5		8:1						
Bu	37.4	2.5	28.4		5:1	37.5	52.0	3.8	29.0	44.4	2.4
tBu	61.4	2.5	—		—	61.1	51.8	6.2	56.8	45.3	5.7
cHex	48.7	6.7	41.3		9:1	47.1	53.6	4.9	40.0	45.6	3.5
Ph	18.5	4.9	16.3		16:1	20.6	50.4	1.2	18.2	43.5	<1
Xy	19.7	1.0	17.1		12:1	21.8	50.7	1.2	19.2	44.1	<1
An	17.1	—	—			20.0	49.4	0.6	18.2	43.1	<1

Dithiadiphosphetans (SPS-Bindungswinkel von ca. 95°) kann nun durch die ermittelten P-P-Kopplungskonstanten und den Spektrentyp (AA'X für $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -Satellitenspektren, AA'X_nX'_n für ^1H -Spektren der Methyl- und der tert-Butylverbindung (s. Abbildung 1), AX für ^{31}P -Spektren der unsymmetrischen Produkte) bestätigt werden. Aus den Spektren höherer Ordnung konnten die in Tabelle I angegebenen Kopplungskonstanten berechnet werden. Auswertbare $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -Satellitenspektren konnten jeweils nur von dem trans-Isomer erhalten werden, dessen Konzentration deutlich größer ist als die des cis-Isomers (s. Abbildung 2).

Die Signale der Per thiophosphonsäure anhydride sind verbreitert, was auf Austauschvorgänge zurückzuführen ist. Zugabe einer Spur Alkohol führt zu deutlich schmaleren Signalen und damit einer verbesserten Auflösung, so daß auch kleine Kopplungskonstanten beobachtet werden können.

Ein Vergleich der P-P-Kopplungskonstanten verschiedener Alkylper thiophosphonsäure anhydride zeigt, daß bei sterisch anspruchsvollen Alkylresten wie Isopropyl-, Cyclohexyl- und tert-Butyl- die Kopplungen stärker sind und $^2J_{\text{PP}}$ zwischen 4,8 Hz und 6,7 Hz liegt. Bei Verbindungen mit unverzweigten Alkylresten liegen die P-P-Kopplungskonstanten unter 3 Hz.

Die Arylper thiophosphonsäure anhydride liegen in Lösung ebenfalls als Dimere vor. Es wird jedoch nur für einige Vertreter dieser Reihe neben dem trans-Isomer auch das cis-Isomer beobachtet, und zwar bei der Phenyl- und der Xylylverbindung. Die großen Substituenten ordnen sich bevorzugt in trans-Position an. Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen liegen zwischen 15 ppm und 20 ppm und sind für das cis-Isomer ca. 3 ppm kleiner. Unterschiedliche Substituenten am Phenylring wirken sich nur geringfügig auf die Lage des ^{31}P -Signals aus.

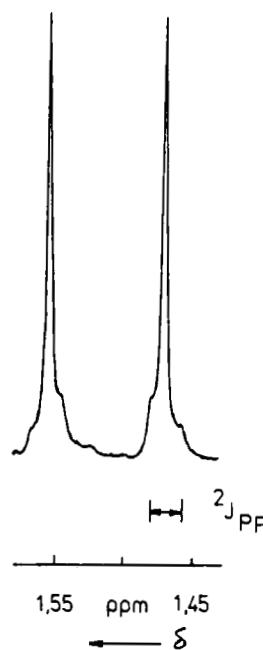


ABBILDUNG 1 ^1H -NMR-Spektrum von tert.-Butylperthiophosphonsäureanhydrid in CDCl_3 , ($\delta_{\text{CH}_3} = 1.55$ ppm).

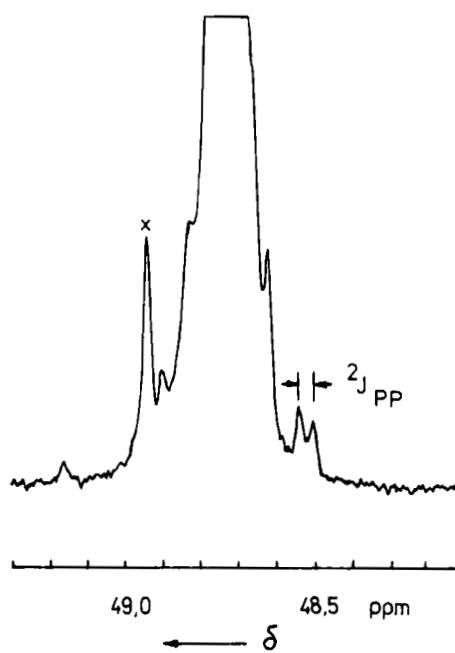


ABBILDUNG 2 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -Satellitenspektrum vom trans-Isomer des Cyclohexylperthiophosphonsäureanhydrids in CDCl_3 , ($\delta_{\text{P}} = 48.7$ ppm), AA'-Teil eines AA'X-Spektrums. Bei der mit x gekennzeichneten Linie handelt es sich um ein Rotationsseitenband.

Die Bestimmung der P-P-Kopplungskonstante wird durch Signalverbreiterung und die geringe Größe von $^2J_{PP}$ erschwert. Bisher konnte für die Phenylverbindung ($^{31}P\{^1H\}\text{-}^{13}C$ -Satellitenspektrum) und die 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylverbindung (^{31}P -gekoppeltes 1H -Spektrum ist der $X_2X'_2$ -Teil eines $AA'X_2X'_2$ -Spinsystems, Auswertung liefert $^2J_{PP} = 3,5$ Hz)¹¹ die P-P-Kopplungskonstante bestimmt werden. Bei den anderen Arylsubstituenten ist die Auswertung der 1H -Spektren durch zusätzlich auftretende H-H-Kopplungen nicht möglich, und die Linien der ^{13}C -Spektren sind so breit, daß bei den zu erwartenden kleinen P-P-Kopplungskonstanten nur Dublettaufspaltungen infolge P-C-Kopplung beobachtet werden.

Bei der Aufnahme von ^{31}P -NMR-Spektren in unterschiedlichen Lösungsmitteln wurde festgestellt, daß das Konzentrationsverhältnis von cis- und trans-Isomer durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflußt wird. In unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlormethan wird nur das Signal des trans-Isomers registriert, während in polaren Lösungsmitteln wie Chloroform, o-Dichlorbenzol und 1,2-Dichlorethan cis- und trans-Isomer auftreten auf Grund der besseren Stabilisierung des polaren cis-Isomers. Wird zu einer Tetrachlormethanolösung eines Alkylperthiophosphonsäureanhydrids ein polares Lösungsmittel, z.B. 1,2-Dichlorethan, zugesetzt, dann erscheint neben dem Signal des trans-Isomers auch das des cis-Isomers. Cis- und trans-Isomer des Dimeren befinden sich in einem Gleichgewicht, dessen Lage vom Lösungsmittel und außerdem von der Größe des Organylrestes abhängt. Der Anteil des trans-Isomers ist um ein Vielfaches größer als der des cis-Isomers; für die Alkyverbindungen ergibt sich folgende Abstufung: tert-Butyl \gg Cyclohexyl, Isopropyl $>$ Ethyl, Propyl, Butyl $>$ Methyl.

Durch Mischen von Lösungen symmetrischer Alkyl- und Arylperthiophosphonsäureanhydride entstehen bereits bei Raumtemperatur gemischte (unsymmetrische) Perthiophosphonsäureanhydride.¹² Diese Reaktion läuft schnell ab und führt zu einem Gleichgewicht, in dem symmetrische und unsymmetrische Verbindungen nebeneinander vorliegen. Von den unsymmetrischen Verbindungen existieren ebenfalls Konfigurationsisomere (s. Abbildung 3). Das cis:trans-Konzentrationsverhältnis der unsymmetrischen Produkte liegt zwischen den entsprechenden Verhältnissen der symmetrischen Verbindungen. So kann z.B. auch für unsymmetrische Produkte der tert-Butylverbindung und der Anisylverbindung ein cis-Isomer nachgewiesen werden.

Für die unsymmetrischen Perthiophosphonsäureanhydride werden P-P-Kopplungskonstanten zwischen 0.6 Hz und 6.2 Hz gemessen. In allen untersuchten Beispielen ist die P-P-Kopplungskonstante des trans-Isomers um 0.5 Hz bis 2.0 Hz größer als die des cis-Isomers. Für unsymmetrische Perthiophosphonsäureanhydride mit R¹ = Isopropyl, Cyclohexyl und tert-Butyl werden große Kopplungskonstanten beobachtet. $^2J_{PP}$ der unsymmetrischen Verbindungen liegt zwischen den P-P-Kopplungskonstanten der jeweiligen symmetrischen Verbindungen. Das Auftreten von AX-Spektren im Verschiebungsbereich der symmetrischen Verbindungen beweist die Dithiadiphosphetanstruktur für die symmetrischen und die unsymmetrischen Verbindungen.

Für die ^{31}P -chemischen Verschiebungen der unsymmetrischen Produkte wurde beobachtet, daß bei großen Verschiebungsunterschieden der symmetrischen Ausgangsverbindungen die Dubletts der beiden AX-Systeme zwischen den Signalen

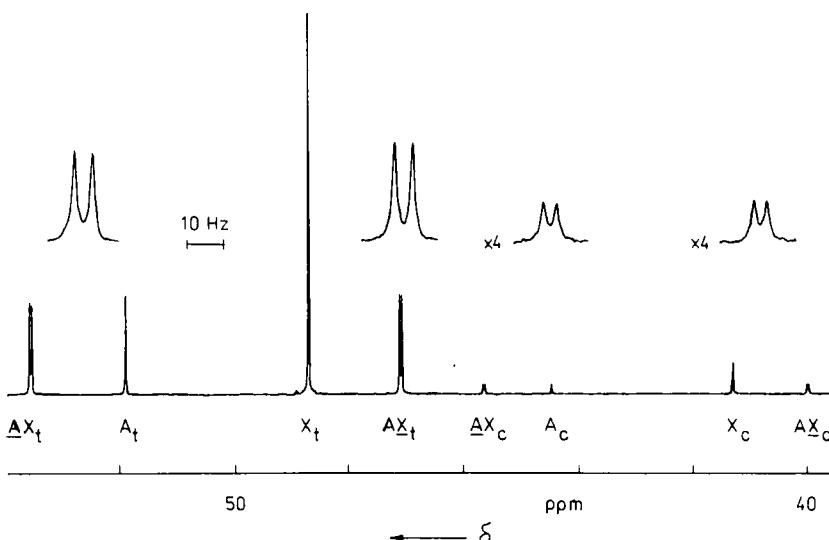


ABBILDUNG 3 ^{31}P (^{1}H)-Spektrum eines Gemisches aus Isopropyl- (A) und Cyclohexylperthiophosphonsäureanhydrid (X) in CDCl_3 . AX bezeichnet die unsymmetrischen Produkte mit trans- (t) bzw. cis-Konfiguration (c).

der symmetrischen Verbindungen mit gleicher Konfiguration liegen. Unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Ausgangsverbindungen um weniger als 10 ppm, dann liegen die Signale der unsymmetrischen Produkte außerhalb dieses Bereiches oder fallen mit dem entsprechenden Signal der symmetrischen Verbindung zusammen.

Die cis/trans-Isomerisierung und die Bildung unsymmetrischer Perthiophosphonsäureanhydride erfolgen sehr schnell. Die Mechanismen beider Reaktionen sind nicht bekannt. Im Zusammenhang mit dem Einsatz der p-Methoxyphenylverbindung als Thionierungsreagenz wird ein Gleichgewicht zwischen Dimer und Monomer diskutiert.¹² MS-Untersuchungen an dieser Verbindung bestätigen die bevorzugte Bildung des Monomers.¹² Die Annahme eines derartigen Gleichgewichtes könnte die einfache Bildung der unsymmetrischen Verbindungen erklären. Der Nachweis des Monomers im ^{31}P -NMR-Spektrum war für keine der hier beschriebenen Verbindungen möglich.

EXPERIMENTELLER TEIL

Mit Ausnahme des tert-Butyl- und des 4-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrids wurden alle Perthiophosphonsäureanhydride durch Umsetzung des entsprechenden Thiophosphonsäuredichlorids mit Schwefelwasserstoff bei Temperaturen zwischen 160°C und 210°C hergestellt.⁸ Die Thiophosphonsäuredichloride wurden durch Schwefelung der entsprechenden Phosphonsäuredichloride mit P_4S_{10} erhalten.¹³ Die Synthese der Phosphonsäuredichloride erfolgte nach unterschiedlichen Methoden.

Methyliodid bzw. Propylbromid reagieren mit Triethylphosphit in einer Michaelis-Arbuzov-Reaktion zum Methan- bzw. Propanphosphonsäurediethylester.^{14,15} Die Ester werden mit PCl_5 in die Phosphonsäuredichloride überführt.¹⁶

Butylbromid reagiert mit Natriumbutylphosphit in einer Michaelis-Becker-Reaktion zum Butanphosphonsäuredibutylester,^{16,17} der anschließend mit PCl_5 zum Butanphosphonsäuredichlorid

umgesetzt wird. Cyclohexan reagiert mit PCl_3 und Sauerstoff zum Cyclohexanphosphonsäuredichlorid.¹⁸

Ethylchlorid bzw. Isopropylchlorid werden mit PCl_3 und AlCl_3 umgesetzt. Der dabei gebildete Komplex reagiert im nachfolgenden Schritt mit Wasser zum entsprechenden Phosphonsäuredichlorid.¹⁹

Benzol bzw. m-Xylool werden mit PCl_3 und AlCl_3 umgesetzt und anschließend in einer Reaktion mit Schwefel in das Thiophosphonsäuredichlorid überführt.²⁰

p-Methoxyphenylperthiophosphonsäureanhydrid wird aus Methoxybenzen und P_4S_{10} durch Kochen unter Rückfluß erhalten.²¹

Tert-Butylchlorid wird mit Magnesiumspänen zum tert-Butyl-magnesiumchlorid umgesetzt,²² das anschließend mit PCl_3 in das tert-Butylchlorophosphoran überführt wird.²³ Dieses reagiert mit Natrium in Dioxan zum Tetra-tert-butyl-cyclotetraphosphoran,²⁴ das bei der Umsetzung mit elementarem Schwefel tert-Butylperthiophosphonsäureanhydrid liefert.²⁵

Die ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem FT-Spektrometer MSL 300 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH Rheinstetten bei 121,495 MHz (^{31}P) bzw. 75,475 MHz (^{13}C) aufgenommen. Die ^1H -NMR-Messungen wurden mit einem FT-Spektrometer WH 90 DS der gleichen Firma bei 90,02 MHz durchgeführt. Die im Text angegebenen Daten für δ und J wurden unter Verwendung von CDCl_3 als Lösungsmittel erhalten.

LITERATUR

1. P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. (London)* **1962**, 300.
2. J. J. Daly, *J. Chem. Soc. (London)* **1964**, 4065.
3. C. Lensch, W. Clegg und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 723.
4. C. Lensch und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2855.
5. R. Appel, F. Knoch und H. Kunze, *Z. anorg. allg. Chem.* **466**, 169 (1978).
6. H. Keck und W. Kuchen, *Phosphorus and Sulfur* **4**, 173 (1978).
7. N. A. Andreev und O. N. Grishina, *Zhur. Obshch. Khim.* **52**, 1785 (1982).
8. P. E. Newallis, J. P. Chupp und L. C. D. Groenweghe, *J. Org. Chem.* **27**, 3829 (1962).
9. E. Fluck und H. Binder, *Z. anorg. allg. Chem.* **354**, 139 (1967).
10. E. Fluck und H. Binder, *Z. anorg. allg. Chem.* **377**, 298 (1970).
11. G. Ohms, G. Großmann, N. A. Mukmeneva und E. N. Cheresova, *J. Prakt. Chem.*, im Druck.
12. T. B. Rauchfuss und G. A. Zank, *Tetrahedron Letters* **27**, 3445 (1986).
13. M. I. Kabachnik und N. N. Godovikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **110**, 217 (1956).
14. A. H. Ford-Moore und J. H. Williams, *J. Chem. Soc. (London)* **1947**, 1465.
15. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. XII/1 Organische Phosphorverbindungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1963**, S. 433 ff.
16. G. Geiseler, F. Asinger und M. Fedtke, *Chem. Ber.* **93**, 765 (1960).
17. G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1180 (1945).
18. R. Graf, *Chem. Ber.* **85**, 9 (1952).
19. A. M. Kinnear und E. A. Perren, *J. Chem. Soc. (London)* **1952**, 3437.
20. W. L. Jensen, U.S. 2,662,917 (1953), *C.A.* **48**, 13711 g (1954).
21. H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse und T. H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5018 (1956).
22. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. XIII/2a Metallorganische Verbindungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1973**, S. 81 ff.
23. W. Voskuil und J. F. Arens, *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 302 (1963).
24. K. Issleib und M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **99**, 1320 (1966).
25. M. Baudler, Ch. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski und U. Özer, *Z. anorg. allg. Chem.* **446**, 169 (1978).