

This article was downloaded by:

On: 28 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>

NMR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG UND RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON TRIBENZYLPHOSPHANSELENID

Axel Borgerding^a; Jan Bracer^a; Claus-Stefan Dreier^a; Jürgen Kopf^a; Reinhard Kramolowsky^a

^a Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Hamburg

To cite this Article Borgerding, Axel , Bracer, Jan , Dreier, Claus-Stefan , Kopf, Jürgen and Kramolowsky, Reinhard(1998) 'NMR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG UND RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON TRIBENZYLPHOSPHANSELENID', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 132: 1, 207 — 217

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509808036987

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509808036987>

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.

NMR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG UND RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON TRIBENZYLPHOSPHANSELENID

AXEL BORGERDING, JAN BRACKER, CLAUS-STEFAN DREIER,
JÜRGEN KOPF und REINHARD KRAMOLOWSKY*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg, Bundesrepublik Deutschland
Herrn Prof. Dr. Erwin Weiß zum 70. Geburtstag gewidmet*

(Received 28 January, 1997)

Tribenzylphosphine selenide (Bz_3PSe) has been synthesized by reacting Bz_3P with KSeCN in CH_3CN . Bz_3PSe crystallizes (from CHCl_3 solution) in the trigonal space group $R\bar{3}$ with $a = 16,037(4)$ and $c = 6,168(2)$ Å and three discrete molecules in the unit cell. The absolute configuration of these chiral molecules having ideal C_3 symmetry has been determined. The title compound has been further characterised by ^1H , ^{13}C , ^{31}P and ^{77}Se NMR spectroscopy.

Tribenzylphosphanselenid (Bz_3PSe), das durch Umsetzung von Bz_3P mit KSeCN in CH_3CN erhalten wird, kristallisiert (aus CHCl_3 -Lösung) in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $a = 16,037(4)$ und $c = 6,168(2)$ Å. In der Elementarzelle liegen drei diskrete, chirale Moleküle mit idealer C_3 -Symmetrie vor, deren absolute Konfiguration bestimmt werden konnte. Zusätzlich wird die Titelverbindung anhand ihrer ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Daten charakterisiert.

Keywords: Tribenzylphosphine selenide; synthesis; X-ray structure; absolute configuration; NMR data

EINLEITUNG

Tribenzylphosphanselenid, Bz_3PSe , wurde bereits 1890 von Letts und Blake¹ durch Zugabe von Selen zu einer etherischen Lösung von Tribenzylphosphan zu dessen Identifizierung dargestellt, jedoch bisher weder spektroskopisch noch strukturell charakterisiert. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen² über das Koordinationsverhalten thiofunktionel-

* Korrespondenzautor.

ler Phosphanchalkogenide, $(\text{RSCH}_2)_n\text{R}'_{3-n}\text{PE}$ ($n = 1-3$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), interessierten wir uns zu Vergleichszwecken für die Eigenschaften des Tribenzylderivats Bz_3PSe , das eine größere σ -Donorstärke als das entsprechende Phosphansulfid Bz_3PS aufweisen sollte.³ In dieser Mitteilung berichten wir über die eingehende NMR-spektroskopische Charakterisierung und eine vollständige Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Titelverbindung, aus der hervorgeht, daß die in der ausgebildeten Kristallstruktur vorliegenden chiralen Moleküle als definierte Enantiomere auftreten, deren absolute Struktur⁴ bestimmt werden konnte.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tribenzylphosphanselenid wurde durch Selenierung von Tribenzylphosphan mit Kaliumselenocyanat in Acetonitril dargestellt.⁵

Röntgenstrukturanalyse

Die Strukturbestimmung wurde an einem durch langsames Einengen einer Chloroformlösung erhaltenen Einkristall durchgeführt. In Abbildung 1 ist die Molekülstruktur (mit Numerierungsschema) von Tribenzylphosphanselenid und dessen absolute Struktur wiedergegeben. Abbildung 2 zeigt den Blick entlang einer der 3_1 -Schraubenachsen der Kristallstruktur. Die Tabellen II und III enthalten die Atomkoordinaten und die äquivalenten isotropen bzw. anisotropen Temperaturfaktoren. In den Tabellen IV und V sind Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.

Tribenzylphosphanselenid kristallisiert in Form diskreter Moleküle ohne signifikante intermolekulare Wechselwirkungen in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Phosphor-Selen-Bindung liegt auf einer dreizähligen Achse. Die asymmetrische Einheit besteht daher nur aus dem Selen- und dem Phosphoratom sowie einer Benzylgruppe. Damit bildet das verzerrt-tetraedrische Bz_3PSe -Molekül eine Konformation mit idealer C_3 -Symmetrie aus und ist daher in dieser Kristallstruktur chiral. Da die Raumgruppe $R\bar{3}$ kein Symmetrieelement besitzt, das eine Spiegelung des Moleküls vornimmt, kann im Kristall nicht das Enantiomerenpaar vorliegen, sondern es befindet sich darin nur ein Enantiomer. Bei der Kristallisation muß also eine zufällige Enantiomerentrennung eingetreten sein. Die

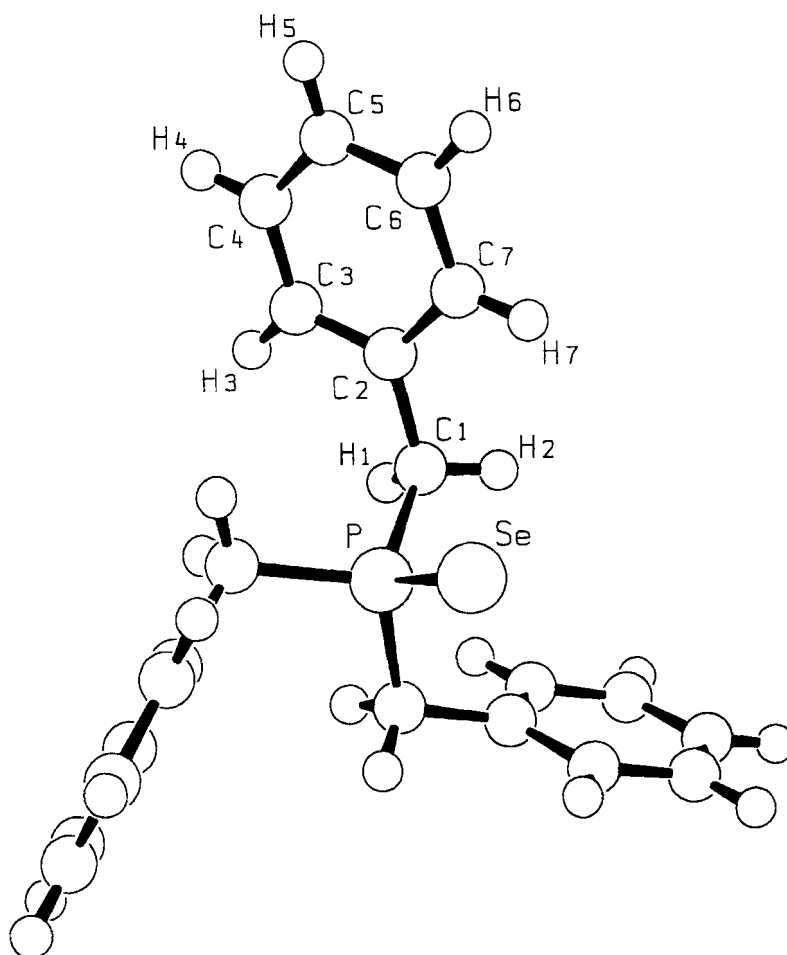


ABBILDUNG 1 Molekülzeichnung (mit Numerierungsschema) von Tribenzylphosphansele-
nid

Bestimmung der absoluten Struktur ergibt für das untersuchte Enantiomer einen Torsionswinkel $C(2)-C(1)-P-Se$ von $-68,0(2)^\circ$. Damit bilden die $Se-P-CH_2-C_{ipso}$ -Einheiten jeweils eine *M*-synclinale Partialkonformation ($M = \text{minus}$) aus. Entsprechend der Nomenklatur von Cahn, Ingold und Prelog⁶ wird die Konformation der gesamten $Se-P(-CH_2-C_{ipso})_3$ -Gruppe mit dem Symbol ${}_1M^2, {}_1M^3, {}_1M^4$ bezeichnet, wobei die Nummer der

Se-P-Bindung als Präsubscript, die der drei äquivalenten Phenylgruppen jeweils als Postsuperscript auftritt. Die Phenylringe sind propellerartig angeordnet, wobei der Torsionswinkel P-C(1)-C(2)-C(7) 84, 0(4)° beträgt. Dadurch entsteht zusätzlich eine Sekundärstruktur, die durch eine link-schraubige Helix beschrieben und mit dem Symbol *secM* bezeichnet wird.⁶ Das hier vorliegende Stereoisomer kann somit als *secM*-Tribenzylphosphanselenid (${}_1M^2$, ${}_1M^3$, ${}_1M^4$) benannt werden.

Für die P-Se-Bindungslänge in Phosphanseleniden R₃PSe wird eine Spanne von 2,055 - 2,136 Å gefunden.^{7,8} Der für die Titelverbindung gemessene Wert liegt mit d(P-Se) = 2,087(1) Å erwartungsgemäß in diesem Bereich, ist jedoch signifikant kleiner als die entsprechenden Abstände in Trimethyl-⁹ bzw. Tricyclohexylphosphanselenid¹⁰ und liegt in der Nähe des von Pauling¹¹ für die P=Se-Doppelbindung berechneten Wertes von d(P-Se) = 2,07 Å.

Erwartungsgemäß ist der C-P-C-Bindungswinkel mit einem Wert von 105,5(1)° kleiner als der Tetraederwinkel.

NMR-Spektroskopie

In Tabelle I sind die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Daten von Tribenzylphosphanselenid und zum Vergleich eigene sowie von Nelson *et al.*¹² angegebene Werte der Tribenzylderivate Bz₃P, Bz₃PX (X = O, S, Se) und [Bz₃PMe]I zusammengestellt.

Die chemische Verschiebung der Methylenprotonen steigt an in der Reihenfolge Phosphan < -oxid < -sulfid < -selenid < Phosphoniumiodid. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen NMR-spektroskopischer Untersuchungen von Grim¹³ an Bis(phosphan)-Derivaten des Typs Ph₂P(X)CH₂P(Y)Ph₂ (X, Y = freies Elektronenpaar, O, S, Se, CH₃⁺), nach denen mit zunehmender positiver Partialladung am Phosphoratom eine Entschirmung der Methylenresonanz beobachtet wird.

Die gefundene Reihenfolge der ¹³C-chemischen Verschiebung der CH₂-Kohlenstoffatome stimmt ebenfalls mit der von Grim an den oben genannten Bis(phosphan)-Derivaten beobachteten überein. Für den Betrag der ¹J_{PC}-Kopplungskonstante wird im Einklang mit Literaturergebnissen^{13, 14, 15} ein deutlicher Anstieg in der Reihenfolge ¹J_{P(·)C} < ¹J_{P(Se)C} < ¹J_{P(S)C} < ¹J_{P(O)C} gefunden.

Die ³¹P-Resonanz des Selenids Bz₃PSe liegt bemerkenswerterweise nicht nur hochfeldverschoben gegenüber der des Sulfids Bz₃PS sondern

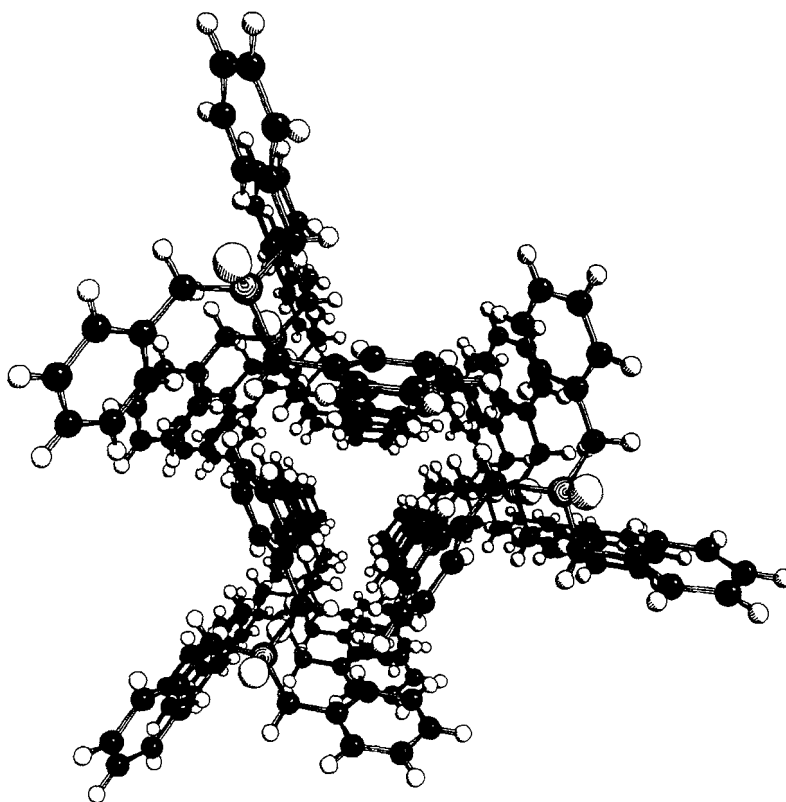


ABBILDUNG 2 Blick entlang der 3₁-Schraubenachse im Kristallgitter von Tribenzylphosphanselenid

auch der des Oxids Bz_3PO . Im Gegensatz dazu nimmt der Wert der chemischen Verschiebung bei Cyclohexyl- und Arylphosphanchalkogeniden in der Reihenfolge Phosphanoxid < -selenid < -sulfid zu.^{10, 13, 14, 15}

Das $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Titelverbindung, gelöst in Dideuterodibrommethan, wurde bei 60°C aufgenommen, da die Substanz bei Raumtemperatur in allen gängigen organischen Solventien keine zur Messung ausreichende Löslichkeit aufweist. Es zeigt ein durch Kopplung mit dem Phosphoratom verursachtes Dublettsignal bei $\delta = -309$ ppm. Erwartungsgemäß liegt dieser Wert innerhalb des Bereichs, der für ^{77}Se -chemische Verschiebungen von tertiären organischen Phosphanseleniden gefunden wird.¹⁶

TABELLE I ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Tribenzylderivate Bz_3P , Bz_3PX ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) und $[\text{Bz}_3\text{PMe}]\text{I}$ (Lösungsmittel CDCl_3 , δ in ppm, J in Hz)

Verbindung	^1H -NMR ^{a)}			^{13}C -NMR			^{31}P -NMR
	$\delta(\text{CH}_2)$ $^2J_{\text{P,H}}$	$\delta(\text{CH})$ $^1J_{\text{P,C}}$	$\delta(\text{C}_{\text{ipso}})$ $^2J_{\text{P,C}}$	$\delta(\text{C}_{\text{ortho}})$ $^3J_{\text{P,C}}$	$\delta(\text{C}_{\text{meta}})$ $^4J_{\text{P,C}}$	$\delta(\text{C}_{\text{para}})$ $^5J_{\text{P,C}}$	δ $^1J_{\text{Se,P}}$
$\text{Bz}_3\text{P}^{\text{b)}$	2,74 0,8	34,09 19,1	137,60 5,5	129,13 6,1	128,31 0,0	125,75 1,8	-12,9
$\text{Bz}_3\text{PO}^{\text{b)}$	3,00 14,0	35,43 61,6	131,73 17,3	129,88 5,4	128,76 1,8	126,95 2,4	40,7
Bz_3PS	3,18 12,7	38,69 45,9	131,26 7,3	130,24 4,8	128,58 3,0	127,40 2,7	45,0
Bz_3PSe	3,34 13,0	38,46 38,8	131,26 7,4	130,28 5,3	128,55 2,9	127,52 3,7	34,6 -730
$[\text{Bz}_3\text{PMe}]\text{I}^{\text{b)}$	4,35 15,0						26,9

a) Ohne Angabe der Phenylprotonen. b) Aus Lit.¹²

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Operationen wurden unter N_2 -Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Tribenzylphosphan wurde nach Lit.¹⁷ hergestellt, Kaliumselenocyanat von der Fa. Fluka bezogen.

Die NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer der Fa. Bruker Typ AM 360 mit Multikern- und Temperiereinrichtung bei den Meßfrequenzen 360,14 MHz (^1H), 90,56 MHz (^{13}C), 145,79 MHz (^{31}P) bzw. 68,68 MHz (^{77}Se) mit Tetramethylsilan als internem Standard (^1H , ^{13}C) bzw. Phosphorsäure (85 proz. Lösung in H_2O) oder seleniger Säure (gesättigte wäßrige Lösung) als externem Standard (^{31}P bzw. ^{77}Se) bei Raumtemperatur (^1H , ^{13}C , ^{31}P) bzw. bei 60°C (^{77}Se) unter Protonenbreitbandentkopplung (^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se) aufgenommen. Der erhaltene Wert der ^{77}Se -chemischen Verschiebung wurde zu dem angegebenen, auf Dimethylselen (Lösung in CDCl_3 , 60% v/v) als externem Standard bezogenen, Wert mit der Literaturangabe¹⁸ $\delta(\text{H}_2\text{SeO}_3) = +1304$ ppm (gegenüber dieser Referenz bei 60°C) umgerechnet. Für chemische Verschiebungen von

Resonanzsignalen, die gegenüber dem Standard bei tieferem Feld liegen, wurde positives Vorzeichen gewählt. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Mikroverbrennungsanalyse mit einem Gerät der Fa. Heraeus Typ CHN-O-Rapid, Phosphor wurde nach Aufschluß mit Salpetersäure/Perchlorsäure photometrisch¹⁹ bestimmt.

Darstellung von Tribenzyolphosphanselenid

Zur Lösung von 0,498 g (3,46 mmol) Kaliumselenocyanat in 5 ml Acetonitril wurden unter Rühren 1,004 g (3,30 mmol) Tribenzylphosphan, gelöst in 10 ml warmem Acetonitril, gegeben. Es bildete sich sofort ein flockiger, weißer Niederschlag. Es wurde noch 1 Std. unter Lichtausschluß weitergerührt und danach das Acetonitril vollständig im Vakuum abgezogen. Das erhaltene Produkt wurde bis zur vollständigen Entfernung des gebildeten Kaliumcyanids mehrmals mit Wasser (insgesamt 60 ml) sowie wenig Methanol gewaschen und dann bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Weißes Pulver. Ausb.: 1,114 g (88%). Langsames Einengen einer Chloroformlösung des Produkts ergab farblose Kristalle. Schmp.: 266°C (Lit.¹: 256,5°C).

$C_{21}H_{21}PSe$ (383,33) Berechnet [%]: C, 65,80; H, 5,52; P, 8,08

Gefunden [%]: C, 65,89; H, 5,74; P, 8,12

Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten: Trigonal, $a = 16,037(4)$, $c = 6,168(2)$ Å, Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 146, Int. Tab.)²⁰, $V = 1373,8(6)$ Å³, $d_{calc} = 1,390$ g·cm⁻³, $Z = 3$, $\mu = 21,1$ cm⁻¹, $F(000) = 588$.

Ein Kristall der Größe $0,90 \times 0,35 \times 0,35$ mm wurde bei 20°C auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Hilger & Watts (Typ Y 290) im $\omega/2\theta$ -Scanmodus vermessen. Die Zellparameter wurden anhand der Diffraktometerwinkel von 25 Reflexen im 2θ -Bereich 12–34° verfeinert. Im 2θ -Bereich 4,5–60° wurden mit monochromatischer Mo-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 0,70926$ Å) 1017 Intensitäten gemessen, von denen 984 symmetrieunabhängig sind ($R_{int} = 0,0020$; 931 Reflexe mit $|F_o| > 4 \cdot \sigma(F_o)$).

Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode mit dem Programmsystem SHELXS-90.²¹ Die Verfeinerung nach dem „Full-matrix-least-squares-Verfahren“ mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome (71 Parameter, Reflex /Parameter-

Verhältnis = 13,11) wurde mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS²² durchgeführt. Die Bestimmung der Lageparameter für die Wasserstoffatome erfolgte rechnerisch ($d_{C-H} = 0,96 \text{ \AA}$). Um mögliche Fehlerquellen bei der Bestimmung der absoluten Struktur auszuschließen, wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (min./max. Transm.: 0,53/0,62). Abschließend ergab sich ein R-Wert von 0,0251 ($R_w = 0,0256$; $S = 0,89$)*. Mit dem Koordinatensatz des anderen Enantiomeren wurde der deutlich schlechtere R-Wert von 0,0757 ($R_w = 0,0807$; $S = 2,83$) erzielt. Die zusätzlich durchgeführte Verfeinerung des η -Parameters nach Rogers²³ bestätigte die vorliegende Struktur ($\eta = 1,06(2)$).

Die in den Tabellen IV und V aufgeführten Werte wurden mit dem Programm PLATON²⁴ berechnet. Die Abbildungen 1 und 2 wurden mit dem Zeichenprogramm SCHAKAL²⁵ erstellt.

Die vollständigen Daten der Röntgenstrukturanalyse wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter der Nummer csd = 401390 angefordert werden.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

$$* R_w = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}}$$

TABELLE II Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} (jeweils mit Standardabweichungen in Klammern) der Verbindung Bz_3PSe

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^{a)}$
Se	0	0	0	0.0472(1)
P	0	0	-0.3383(2)	0.0315(3)
C(1)	-0.0954(2)	0.0149(2)	-0.4541(4)	0.0369(8)
C(2)	-0.1937(2)	-0.0682(2)	-0.4178(5)	0.0417(8)
C(3)	-0.2371(3)	-0.1384(3)	-0.5728(6)	0.057(1)
C(4)	-0.3263(3)	-0.2153(4)	-0.540(1)	0.082(2)
C(5)	-0.3731(3)	-0.2250(4)	-0.356(1)	0.105(2)
C(6)	-0.3327(4)	-0.1570(7)	-0.199(1)	0.101(2)
C(7)	-0.2428(3)	-0.0768(4)	-0.2269(6)	0.070(1)

a) $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.TABELLE III Anisotrope Temperaturfaktoren (mit Standardabweichungen in Klammern) der Verbindung Bz_3PSe

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Se	0.0577(2)	U_{11}	0.0262(2)	0	0	$1/2 U_{11}$
P	0.0338(4)	U_{11}	0.0269(6)	0	0	$1/2 U_{11}$
C(1)	0.038(1)	0.041(1)	0.035(1)	0.001(1)	0.000(1)	0.022(1)
C(2)	0.037(1)	0.048(2)	0.042(1)	0.004(1)	-0.002(1)	0.023(1)
C(3)	0.048(2)	0.055(2)	0.069(2)	-0.012(2)	-0.019(2)	0.026(2)
C(4)	0.056(3)	0.057(3)	0.119(4)	-0.003(3)	-0.036(3)	0.017(2)
C(5)	0.041(2)	0.090(4)	0.148(5)	0.054(4)	-0.018(3)	0.005(2)
C(6)	0.045(2)	0.153(6)	0.077(4)	0.040(4)	0.014(2)	0.029(3)
C(7)	0.046(2)	0.100(3)	0.053(2)	0.006(2)	0.008(2)	0.029(2)

TABELLE IV Ausgewählte Bindungslängen (Å) (mit Standardabweichungen in Klammern) der Verbindung Bz₃PSe

Se – P	2.087(1)	P – C(1)	1.809(3)
C(1) – C(2)	1.487(4)	C(2) – C(3)	1.372(5)
C(2) – C(7)	1.385(5)	C(3) – C(4)	1.358(7)
C(4) – C(5)	1.327(9)	C(5) – C(6)	1.35(1)
C(6) – C(7)	1.38(1)		

TABELLE V Ausgewählte Bindungswinkel (°) (mit Standardabweichungen in Klammern) der Verbindung Bz₃PSe

Se – P – C(1)	113.25(9)	C(1) – P – C(1A)	105.5(2)
P – C(1) – C(2)	114.2(2)	C(1) – C(2) – C(3)	120.4(3)
C(1) – C(2) – C(7)	120.8(3)	C(3) – C(2) – C(7)	118.7(4)
C(2) – C(3) – C(4)	120.8(4)	C(3) – C(4) – C(5)	120.8(5)
C(4) – C(5) – C(6)	120.0(6)	C(5) – C(6) – C(7)	121.3(6)
C(2) – C(7) – C(6)	118.3(5)		

References

- [1] Letts und R. F. Blake, *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh*, **35**, 568 (1890).
- [2] M. Strutz, Dissertation Universität Hamburg 1988; A. Borgerding, Dissertation Universität Hamburg 1993.
- [3] N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **304**, 181 (1986).
- [4] P. G. Jones, *Acta Cryst.*, A, **40**, 660 (1984).
- [5] P. Nicpon und D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **5**, 1297 (1966).
- [6] R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.*, **78**, 413 (1966).
- [7] 3D Search and Research Using the Cambridge Structural Database, F. H. Allen und O. Kennard, *Chemical Design Automation News*, **8**, 1, 31 (1993).
- [8] M. Wada, S. Hayase, M. Fujiwara, T. Kawaguchi, T. Iwasaki, A. Uo und T. Erabi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 655 (1996).
- [9] A. Cogne, A. Grand, J. Laugier, J. B. Robert und L. Wiesenfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2238 (1980).
- [10] J. A. Davies, S. Dutremez und A. A. Pinkerton, *Inorg. Chem.*, **30**, 2380 (1991).
- [11] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edition, Cornell University Press, Ithaca New York 1960.
- [12] A. W. Verstuyft, D. A. Redfield, L. W. Cary und J. H. Nelson, *Inorg. Chem.*, **16**, 2776 (1977).
- [13] S. O. Grim und E. D. Walton, *Inorg. Chem.*, **19**, 1982 (1980).
- [14] S. R. Postle, *Phosphorus and Sulfur*, **3**, 269 (1977).
- [15] T. A. Albright, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, **40**, 3437 (1975).

- [16] H. Duddeck, *Progr. NMR Spectrosc.*, **27**, 1 (1995).
- [17] R. C. Hinton und F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, 2835 (1959).
- [18] J. Milne, *Magn. Res. Chem.*, **31**, 652 (1993).
- [19] O. G. Koch und G. A. Koch-Dedic, „*Handbuch der Spurenanalyse*“, Teil 2, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1974.
- [20] T. Hahn (Editor), „*International Tables of Crystallography*“, Vol. A, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht Boston 1983.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXS-90, *Acta Cryst.*, A, **46**, 467 (1990).
- [22] SHELXTL PLUS Release 4.21/V, Copyright 1990 Siemens Analytical X-ray Instr..
- [23] D. Rogers, *Acta Cryst.*, A, **37**, 734 (1981).
- [24] A. L. Spek, PLATON, Computational Crystallography, Oxford, Clarendon Press 1982.
- [25] E. Keller, SCHAKAL, Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Universität Freiburg 1988; E. Keller, *Chemie in uns. Zeit*, **14**, 56 (1980).