

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 193 [1]

1,2-Bis(di-*tert*-butylcyclotriposphanyl)-3,4-di-*tert*-butylcyclo-tetraphosphan – ein neuer P₁₀R₆-Strukturtyp

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 193 [1]

1,2-Bis(di-*tert*-butylcyclotriposphanyl)-3,4-di-*tert*-butylcyclo-tetraphosphan – a Novel P₁₀R₆ Structure Type

Marianne Baudler*, Loert de Riese-Meyer und Christian Wiaterek

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Z. Naturforsch. **44b**, 375–380 (1989); eingegangen am 1. Dezember 1988

Bis(cyclotriposphanyl)diorganylcyclo-tetraphosphan, Cyclotriposphanes, Cyclo-tetraphosphanes, Organopolyphosphanes, 2,3-Di-*tert*-butyl-1-trimethylstannylcyclotriposphan

The first bis(cyclotriposphanyl)diorganylcyclo-tetraphosphan [(*t*-BuP)₂P]₂(*t*-Bu)₂P₄ (**1**) has been obtained by reacting (*t*-BuP)₂PSnMe₃ with PCl₃ in the molar ratio 3:1, and has been isolated in pure form. Compound **1** is formed as a mixture of two configurational isomers **1a** and **1b**, which differ in the relative arrangement of the *trans*-oriented *tert*-butyl groups at the two three-membered rings. The constitutional isomer, in which three P₃ rings are linked through one phosphorus atom, is obviously not stable for steric reasons.

Funktionalisierte Cyclotriposphane des Typs (PR)₂PX (R = Organyl, X = funktionelle Gruppe) sind Bausteine für die Synthese größerer Phosphorge-rüste mit P₃-Ring-Strukturelementen. So konnte durch Kondensation von 2,3-Di-*tert*-butyl-1-trimethylstannylcyclotriposphan, (*t*-BuP)₂PSnMe₃ [2], mit 2,3-Di-*tert*-butyl-1-chlorocyclotriposphan, (*t*-BuP)₂PCl [2], die Verknüpfung von zwei P₃-Ringen zu dem 1,1'-Bicyclotriposphan (*t*-BuP)₂P–P(*t*-BuP)₂ realisiert werden [3]. Die Reaktion des gleichen trimethylstannylsubstituierten Cyclotriposphans mit Methyl-dichlorphosphan (Molverhältnis 2:1) ergab das Bis(cyclotriposphanyl)methylphosphan (*t*-BuP)₂P–P(Me)–P(*t*-BuP)₂ [4]. Daraufhin stellte sich die Frage, ob auch drei P₃-Ringerüste über ein isoliertes Phosphoratom miteinander verknüpft werden können. Wir berichten im folgenden über unsere diesbezüglichen Untersuchungen, die zur Auffindung eines neuen P₁₀R₆-Strukturtyps geführt haben.

Präparative Ergebnisse

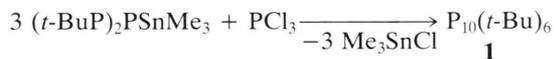
Da bei Synthesen von Phosphor-Dreiringverbindungen eine kinetische Stabilisierung durch sperrige Substituenten vorteilhaft ist [5], wurden als Edukte für die Kondensationsreaktion mit Phosphor(III)-

chlorid wiederum *tert*-butylsubstituierte Cyclotriposphane (*t*-BuP)₂PX eingesetzt. Für derartige Synthesen nach dem „Baukastenprinzip“ sind hohe Selektivität und hinreichende Reaktivität der Dreiringkomponente entscheidend. Diesen Anforderungen entspricht von den bekannten Verbindungen mit X = K, SiMe₃ und SnMe₃ [2] am besten das stannylierte Cyclotriposphan (*t*-BuP)₂PSnMe₃; die beiden anderen ergeben mit Chlorphosphanen in stark thermodynamisch kontrollierten Reaktionen bevorzugt Ringumlagerungs- und Disproportionierungsprodukte [6].

Erste Untersuchungen im System (*t*-BuP)₂PSnMe₃/PCl₃ sind in unserem Arbeitskreis schon vor einigen Jahren durchgeführt worden. Es zeigte sich, daß bei Umsetzung der Reaktanden im Molverhältnis 1:1 in Tetrahydrofuran (–78 °C) glatt das dichlorphosphinosubstituierte Cyclotriposphan (*t*-BuP)₂P–PCl₂ gebildet wird [2]. Bei Änderung des molaren Verhältnisses zugunsten des stannylierten Dreirings auf 2:1 entsteht nach ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen das Bis(cyclotriposphanyl)chlorphosphan [(*t*-BuP)₂P]₂PCl, in dem zwei P₃-Ringerüste über eine P(Cl)-Brücke miteinander verknüpft sind [6]. Orientierende Umsetzungen im Verhältnis 3:1 lieferten darüber hinaus erste massenspektrometrische Hinweise auf die Existenz einer Verbindung P₁₀(*t*-Bu)₆ (**1**), bei der es sich um das gesuchte Tris(cyclotriposphanyl)phosphan [(*t*-BuP)₂P]₃P handeln könnte [6].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Baudler.

Bei der Wiederaufnahme der Untersuchungen wurden die Bedingungen für die Reaktion von $(t\text{-BuP})_2\text{PSnMe}_3$ mit PCl_3 (Molverhältnis 3:1) in breitem Rahmen variiert. Dabei ergab sich, daß die Temperaturführung für die Produktverteilung von entscheidender Bedeutung ist. Da die chlorierten Vorstufen $(t\text{-BuP})_2\text{P}-\text{PCl}_2$ und $[(t\text{-BuP})_2\text{P}]_2\text{PCl}$ (siehe oben) thermolabil sind, letztere aber mit dem stannylierten Dreiring aus sterischen Gründen erst bei Raumtemperatur weiterreagiert, muß zunächst unterhalb von $0\text{ }^\circ\text{C}$ eine hohe Konzentration von $[(t\text{-BuP})_2\text{P}]_2\text{PCl}$ erzeugt werden, das sich dann nach Temperaturerhöhung mit restlichem $(t\text{-BuP})_2\text{PSnMe}_3$ zum Endprodukt **1** umsetzt. Andererseits ist $\text{P}_{10}(t\text{-Bu})_6$ bei Raumtemperatur nicht längere Zeit beständig, so daß schon während des langsam ablaufenden letzten Reaktionsschrittes eine merkliche Bildung von Ringumlagerungs- und Disproportionierungsprodukten stattfindet. Auch unter optimierten Bedingungen liegt daher die Primärausbeute an **1** bei etwa 60 Prozent der phosphorhaltigen Reaktionsprodukte. Nach weitgehender Abtrennung des gebildeten Trimethylzinnchlorids durch Kristallisation aus *n*-Pentan ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) konnte $\text{P}_{10}(t\text{-Bu})_6$ (**1**) mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie als farbloser Feststoff in 99-proz. Reinheit (^{31}P -NMR) isoliert werden (Einzelheiten siehe „Experimentelles“).



Spektren und Struktur von $\text{P}_{10}(t\text{-Bu})_6$ (**1**)

Die formelmäßige Zusammensetzung von **1** ist durch massenspektrometrische Molmassebestimmung belegt. Das Elektronenstoßionisationsspektrum (16 eV, $100\text{ }^\circ\text{C}$) zeigt eine Signalgruppe bei m/z 652, die dem Molekülion $\text{P}_{10}(t\text{-Bu})_6^+$ entspricht. Die Fragmentierung erfolgt bevorzugt unter Abspaltung einer *tert*-Butylgruppe oder eines Dreirings (Bildung der Ionen $(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$ (m/z 595) bzw. $(\text{M}-(t\text{-BuP})_2\text{P})^+$ (m/z 445)).

Eindeutige Aussagen zur Struktur von **1** ergeben sich aus den Kernresonanzspektren.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1) beobachtet man bei einer Meßfrequenz von 121,497 MHz sechs, zum Teil ineinander verschobene Signalgruppen, die bei $\delta = -25, -31, -46, -59, -95$ und -150 zentriert sind. Aus dem Aufspaltungsmuster und dem bei unterschiedlichen Substanzproben variierenden Intensitätsverhältnis der einzelnen Multipletts geht hervor, daß ein Gemisch von zwei Isomeren **1a** und **1b** im Häufigkeitsverhältnis 35:65 bis 44:56 vorliegt. Alle Signalgruppen treten in dem für Phosphorgerüste mit Drei- und Vierring-Strukturelementen typischen Hochfeldbereich [5a, 5b, 7] auf.

Da die Multipletts als Folge zahlreicher Fernkoppungen teilweise nur unzureichend aufgelöst sind, ist ihre Zuordnung zu den einzelnen P-Kernen der Isomere **1a** und **1b** nur mit Hilfe eines zweidimensionalen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (COSY 45 [8]) von **1**

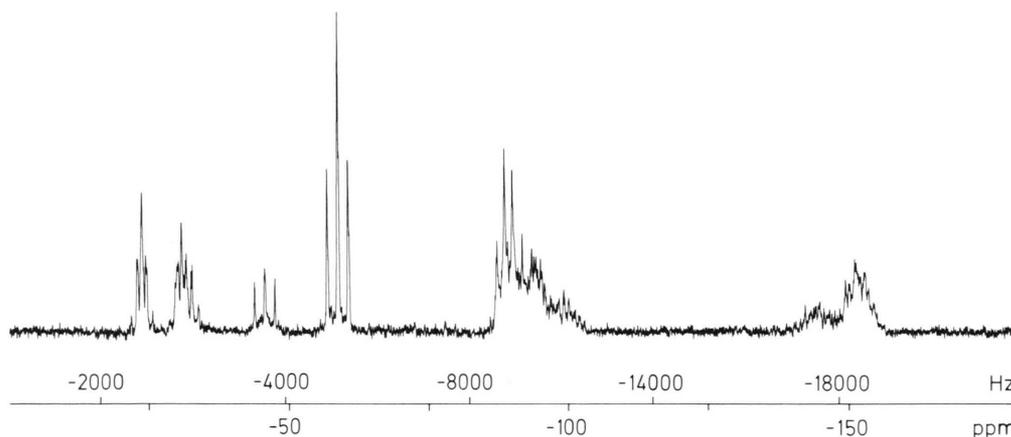


Abb. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{P}_{10}(t\text{-Bu})_6$ (**1**), Gemisch der Isomere **1a** und **1b**, in $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (121,497 MHz).

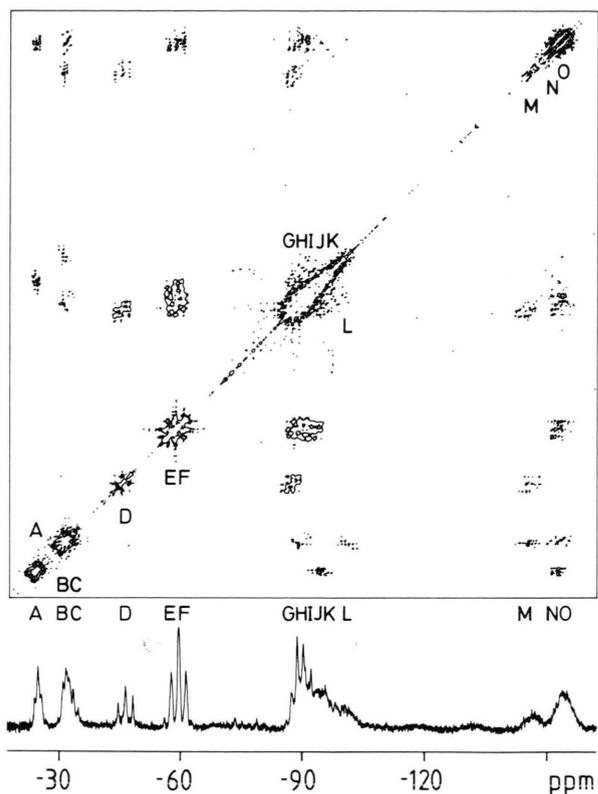
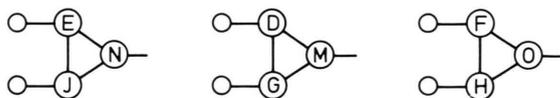


Abb. 2. Homoskalar-korreliertes $2D-^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (COSY 45) von $P_{10}(t-Bu)_6$ (**I**), Gemisch der Isomere **1a** und **1b**, in $[D_8]$ Tetrahydrofuran bei $-50^\circ C$. Multiplikation der FIDs mit einer Gauß-Funktion ($LB = -40$, $GB = 0,3$) in beiden Dimensionen, Matrixgröße 256×2048 , Transformationsgröße 1024×1024 , Meßfrequenz $121,497$ MHz, Meßzeit 54 h; darunter zugehöriges $1D-^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum.

möglich, aus dem die Verknüpfung der P-Atome beider Molekülsorten anhand entsprechender Cross Peaks unmittelbar hervorgeht (Abb. 2). Das häufigere Isomer **1b** tritt mit zehn verschiedenen Kernen zutage, während das andere Isomer **1a** nur fünf unterschiedliche Kernsorten – A, E, J, K und N – aufweist und demnach ein Symmetrieelement enthält.

Dem Contourplot in Abb. 2 sind folgende Cross Peaks zu entnehmen: AK, AN, BL, BM, CI, CO, DG, DM, EJ, EN, FH, FO, GM, HO und IL; bei Variation der Filterfunktionen ist außerdem noch der Cross Peak LM eindeutig identifizierbar. Unter Berücksichtigung der entsprechenden chemischen

Verschiebungen ergibt sich daraus das Vorliegen von drei Dreiring-Strukturelementen:

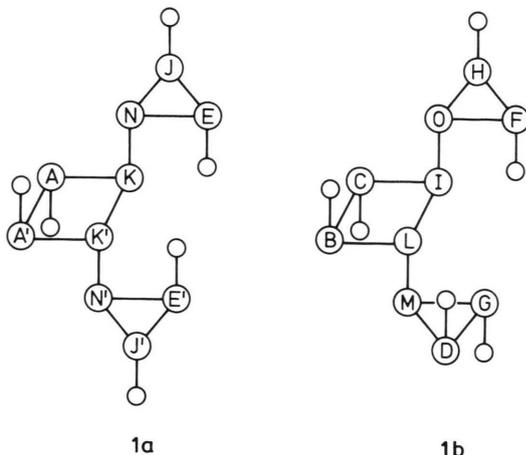


Der Habitus der Signale D, E und F (Tripletts) weist zudem darauf hin, daß die Atome P_D , P_E und P_F organylsubstituiert sind. Die relative Hochfeldlage von P_M , P_N und P_O steht in Einklang mit der chemischen Verschiebung der Brückenkopf-Phosphoratome im 1,1'-Bicyclotriphosphan $(t-BuP)_2P-P(t-BuP)_2$ [3].

Als weiteres Strukturelement läßt sich aus den Cross Peaks BL, CI und IL unter Berücksichtigung der chemischen Verschiebungen und der Multiplizitäten ein Phosphor-Vierring ableiten, der an P_B und P_C *tert*-butylsubstituiert und – wegen der Hochfeldlage der Kerne I und L ($\delta = -91$ bzw. -102) – an P_I und P_L exocyclisch durch P-Atome substituiert ist. Auch bei dem 1,1'-Bicyclotetraphosphan $(t-BuP)_3P-P(t-BuP)_3$ [9] weisen die ^{31}P -Signale der nur mit Phosphor verbundenen Brückenkopf-Atome eine vergleichbare chemische Verschiebung ($\delta \approx -100$) auf. Der nicht zu beobachtende Cross Peak BC wird aufgrund der sehr ähnlichen δ -Werte von P_B und P_C durch den Diagonal-Peak „BC“ verdeckt. Die Konfiguration an den Vierringatomen ergibt sich aus der bekannten „*all-trans*“-Anordnung der Substituenten [13, 14] sowie aus den Cross Peaks BM und CO, die großen Fernkopplungen als Indiz für signifikante Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren der betreffenden P-Atome [10–12] entsprechen. Damit ist zugleich die Verknüpfung der Dreiringe $\overline{P_D-P_G-P_M}$ und $\overline{P_F-P_H-P_O}$ mit dem Vierring $\overline{P_B-P_C-P_I-P_L}$ zweifelsfrei belegt.

Über die räumliche Anordnung der *tert*-Butylsubstituenten an den Dreiringatomen lassen sich schlüssige Informationen aus den diesbezüglichen $\delta(^{31}P)$ -Werten erhalten. Wie bei dem 1,1'-Bicyclotriphosphan $(t-BuP)_2P-P(t-BuP)_2$ [3] und dem Bis(cyclotriphosphanyl)methylphosphan $(t-BuP)_2P-P(Me)-P(t-BuP)_2$ [4] ist die Tieffeldlage der Kerne D und F gegenüber G bzw. H ein Indiz, daß die Organylgruppen an P_D und P_F *cis*-ständig zu den exocyclischen Bindungen P_L-P_M bzw. P_I-P_O angeordnet sind. Somit liegt in dem asymmetrischen Isomer **1b** ein Molekül der angegebenen Struktur

mit C_1 -Symmetrie als kernresonanzspektroskopisch nicht unterscheidbares Enantiomerenpaar vor.



Die verbleibenden Signalgruppen A, E, J, K und N sind nach Lage und Habitus dem symmetrischen Konfigurationsisomer **1a** zuzuordnen, bei dem – im Unterschied zu **1b** – die chiralen α -P-Atome der Dreiringe gleich konfiguriert sind, wodurch sämtliche P-Kerne jeweils paarweise chemisch äquivalent werden. Konstitution und Konfiguration dieses Isomers sind durch die Cross Peaks AK, AN, EJ, EN und – bei Variation der Filterfunktionen gleichfalls sichtbar – JN und KN belegt. Die Zuordnung der Signalgruppen zu den einzelnen P-Kernen basiert auf analogen Überlegungen wie bei Isomer **1b**. Der Cross Peak AN entspricht einer großen $^2J(\text{PP})$ -

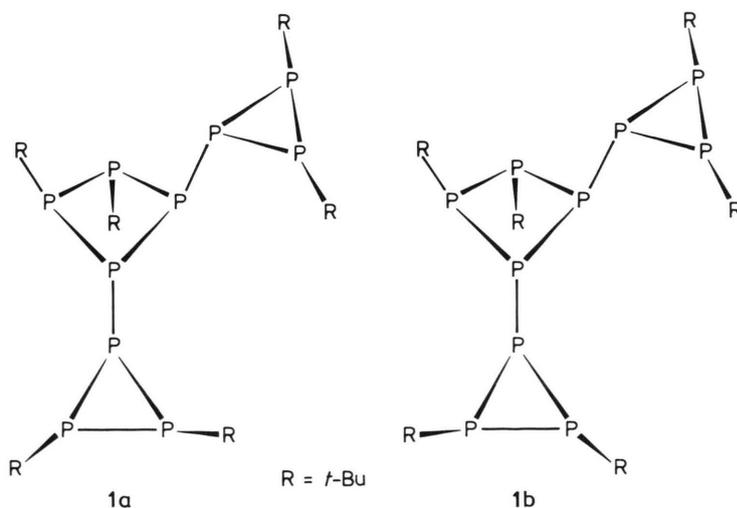
Tab. I. $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte der einzelnen Phosphoratome von Isomer **1a** und Isomer **1b** (ermittelt aus den Signalschwerpunkten im $2\text{D-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1**; $[\text{D}_8]\text{THF}$, -50°C).

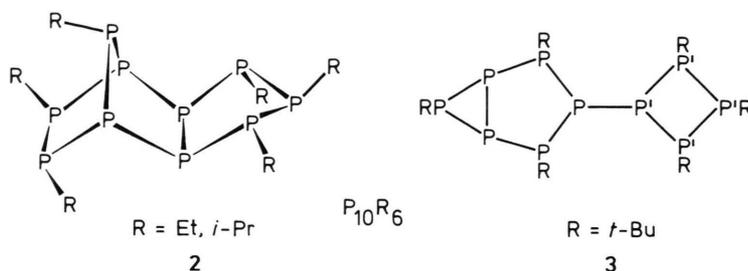
| $\delta(^{31}\text{P})$ von 1a | $\delta(^{31}\text{P})$ von 1b |
|---|---------------------------------------|
| – 25,4 ($\text{P}_A, \text{P}_{A'}$) | – 31,1 (P_B) |
| – 58,8 ($\text{P}_E, \text{P}_{E'}$) | – 32,2 (P_C) |
| – 93,7 ($\text{P}_J, \text{P}_{J'}$) | – 46,5 (P_D) |
| – 95,7 ($\text{P}_K, \text{P}_{K'}$) | – 60,0 (P_F) |
| – 154,1 ($\text{P}_N, \text{P}_{N'}$) | – 88,7 (P_G) |
| | – 89,9 (P_H) |
| | – 90,5 (P_I) |
| | – 102,2 (P_L) |
| | – 147,3 (P_M) |
| | – 155,2 (P_O) |

Kopplung zwischen P_A und P_N als Folge einer räumlichen Annäherung der freien Elektronenpaare an den betreffenden P-Atomen [10–12]. Die Organylgruppen an P_E und $\text{P}_{E'}$ sind aufgrund der Tieffeldlage der Kerne E und E' gegenüber J und J' *cis*-ständig zu den exocyclischen Bindungen des Vierringes angeordnet. Das symmetrische Isomer **1a** weist somit C_2 -Symmetrie auf.

Die Resonanzlagen für die einzelnen Phosphoratome von **1a** und **1b** sind in Tab. I zusammengestellt.

Insgesamt beweisen die kernresonanzspektroskopischen Befunde, daß Verbindung **1** als 1,2-Bis(di-*tert*-butylcyclotriphosphanyl)-3,4-di-*tert*-butylcyclotetraphosphan, $[(t\text{-BuP})_2\text{P}]_2(t\text{-Bu})_2\text{P}_4$, in den beiden Konfigurationsisomeren **1a** und **1b** vorliegt.

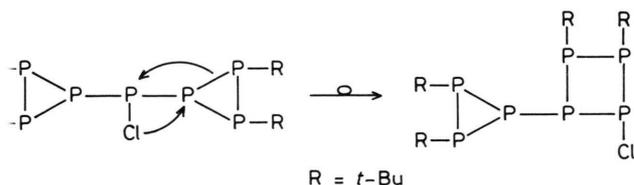




Diskussion der Ergebnisse

Bei der Reaktion von $(t\text{-BuP})_2\text{PSnMe}_3$ mit PCl_3 im Molverhältnis 3:1 wird erwartungsgemäß eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{P}_{10}(t\text{-Bu})_6$ (**1**) gebildet. Dabei handelt es sich jedoch nicht um ein Tris(cyclotriphosphanyl)phosphan, in dem drei P_3 -Ringe über ein isoliertes Phosphoratom miteinander verknüpft sind. Vielmehr entsteht unter Einbeziehung des isolierten P-Atoms in einen der Dreiringe ein Cyclotetraphosphan-Derivat, das durch zwei nachbarständige Cyclotriphosphanyl-Gruppen substituiert ist. Damit liegt in **1** ein neuer P_{10}R_6 -Strukturtyp in Ergänzung zu den schon bekannten Strukturtypen **2** [15, 16] und **3** [17] vor.

Die Ringerweiterung findet wahrscheinlich auf der Vorstufe des Bis(cyclotriphosphanyl)chlorphosphans $[(t\text{-BuP})_2\text{P}]_2\text{PCl}$ (siehe S. 375) statt, dessen Weiterreaktion mit $(t\text{-BuP})_2\text{PSnMe}_3$ sterisch behindert ist. Die thermolabile Verbindung lagert sich bei Raumtemperatur daher zunehmend in das chlorierte Cyclotetraphosphan $[(t\text{-BuP})_2\text{P}](t\text{-Bu})_2\text{P}_4\text{Cl}$ (nicht nachgewiesen) um, das aufgrund der relativ geringen sterischen Abschirmung der P–Cl-Funktion rasch mit $(t\text{-BuP})_2\text{PSnMe}_3$ zum Endprodukt **1** abreagiert. Die Bildung der Konfigurationsisomere **1a** und **1b** entspricht der Erwartung, da $(t\text{-BuP})_2\text{PSnMe}_3$ als Racemat [2] eingesetzt wurde.



Daß die Natur bei der Bildung von **1** aber nur eine Notlösung realisiert, geht aus der Tatsache hervor, daß bei der analogen Reaktion von $(t\text{-BuP})_2\text{PSnMe}_3$ mit SbCl_3 (3:1) glatt das Tris(cyclotriphosphanyl)stiban $[(t\text{-BuP})_2\text{P}]_3\text{Sb}$ [18] gebildet wird. Zur Verknüpfung

von drei P_3 -Ringen über ein isoliertes Atom ist offensichtlich ein größeres Zentralatom als Phosphor erforderlich.

Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt. Massenspektren wurden mit dem Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT und NMR-Spektren mit dem Bruker-Kernresonanzspektrometer WM 300 aufgenommen.

1,2-Bis(di-tert-butylcyclotriphosphanyl)-3,4-di-tert-butylcyclotetraphosphan (**1**)

Zu einer Lösung von 2,79 g (7,52 mmol) 2,3-Di-tert-butyl-1-trimethylstannylcyclotriphosphan [2] in 15 ml Tetrahydrofuran werden bei -10°C unter Rühren innerhalb von 30 min 0,34 g (2,48 mmol) Phosphor(III)-chlorid in 5 ml Tetrahydrofuran getropft. Dann wird die gelbe Reaktionslösung auf R.T. erwärmt und 9 h weitergerührt; die Primärausbeute an **1** beträgt anschließend ca. 60 P-% (^{31}P -NMR). Man zieht das Lösungsmittel bei -30°C im Vakuum vollständig ab, nimmt den Rückstand in 12 ml kaltem *n*-Pentan auf und läßt zur Abscheidung von Trimethylzinnchlorid 12 h bei -30°C stehen. Das nach Abhebern der überstehenden Lösung und Abziehen von Pentan bei -30°C erhaltene Rohprodukt wird durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie gereinigt (LiChrosorb-RP 18-Säule, 250×8 mm [19], Teilchendurchmesser $7 \mu\text{m}$, 100-proz. Methanol, Flußrate 3,2 ml/min, Retentionszeit ca. 33 min, Auffangkolben $t < -110^\circ\text{C}$; nach 5–6 Durchgängen Abdampfen des Lösungsmittels bei -40°C im Ölpumpenvakuum in eine auf -196°C gekühlte Vorlage, Lagerung der einzelnen Substanzportionen von ca. 1 mg bei -78°C). Insgesamt wurden 2,36 ml einer 10-proz. Rohprodukt-Lösung in *n*-Pentan (Einspritzvolumen je $20 \mu\text{l}$) und 1,8 ml einer 4-proz. Lösung ($100 \mu\text{l}$) getrennt; die nach jedem Durchgang

zurückbleibende Belegung der Säule wurde jeweils vor erneuter Einspritzung mit Dichlormethan heruntergewaschen. Durch Vereinigung der einzelnen Substanzportionen bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*-Pentan und Abziehen des Lösungsmittels in der Kälte wurden 30 mg **1** (^{31}P -NMR-spektroskopische Reinheit

$> 99\%$) als Gemisch der Konfigurationsisomere **1a** und **1b** erhalten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

-
- [1] 192. Mitt.: M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe und M. Fehér, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [2] M. Baudler und B. Makowka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **528**, 7 (1985).
- [3] M. Baudler und B. Makowka, *Angew. Chem.* **96**, 976 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 987 (1984).
- [4] M. Baudler und L. de Riese-Meyer, *Z. Naturforsch.* **41b**, 399 (1986).
- [5] Übersichten: a) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* **52**, 755 (1980);
b) M. Baudler, *Angew. Chem.* **94**, 520 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 492 (1982);
c) M. Baudler, *Z. Chem.* **24**, 352 (1984).
- [6] M. Baudler und B. Makowka, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch.* **37b**, 797 (1982).
- [8] Übersicht: R. Benn und H. Günther, *Angew. Chem.* **95**, 381 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 350 (1983).
- [9] M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich und M. Fehér, *Angew. Chem.* **93**, 415 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 406 (1981).
- [10] M. Baudler, G. Reuschenbach und J. Hahn, *Chem. Ber.* **116**, 847 (1983).
- [11] M. Baudler und Th. Pontzen, *Z. Naturforsch.* **38b**, 955 (1983).
- [12] M. Baudler, J. Hellmann und Th. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **38b**, 537 (1983).
- [13] K. Issleib und M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **99**, 1320 (1966).
- [14] W. Weigand, A. W. Cordes und P. N. Swepston, *Acta Crystallogr.* **B37**, 1631 (1981).
- [15] M. Baudler und V. Arndt, *Z. Naturforsch.* **39b**, 275 (1984).
- [16] M. Baudler, S. Schlitte und J. Hasenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **560**, 7 (1988).
- [17] M. Baudler, *Angew. Chem.* **99**, 429 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 419 (1987).
- [18] M. Baudler und L. de Riese-Meyer, *Angew. Chem.* **100**, 579 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 561 (1988).
- [19] Die Trennung auf einer Säule mit größerem Innendurchmesser (16 mm) führte trotz Variierung der Konzentration der Probelösung und des Injektionsvolumens zu keinem befriedigenden Ergebnis.