

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 196 [1]

Synthese und Eigenschaften der Organyltris(phosphino)silane

$\text{RSi}(\text{PH}_2)_3$ (R = Me, Et, *i*-Pr, Ph)

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 196 [1]

Synthesis and Properties of the Organotris(phosphino)silanes

$\text{RSi}(\text{PH}_2)_3$ (R = Me, Et, *i*-Pr, Ph)

Marianne Baudler*, Guido Scholz und Wolfgang Oehlert

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

Z. Naturforsch. **44b**, 627–631 (1989); eingegangen am 31. Januar 1989

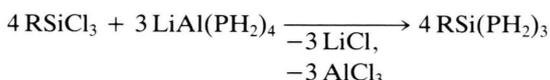
Organotris(phosphino)silanes, Organochlorophosphinosilanes, Organotrichlorosilanes, Lithium Tetraphosphinoaluminate

The new organotris(phosphino)silanes $\text{RSi}(\text{PH}_2)_3$ (R = Me (**1**), Et (**2**), *i*-Pr (**3**), Ph (**4**)) have been synthesized by reaction of the appropriate chlorosilanes RSiCl_3 with $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ in the molar ratio 1:0.75. With an excess of RSiCl_3 the mixed chlorophosphinosilanes $\text{RSi}(\text{PH}_2)\text{Cl}_2$ and $\text{RSi}(\text{PH}_2)_2\text{Cl}$ have also been obtained, the ^{31}P NMR data of which are reported. The compounds **1–4** could be isolated in pure form and have been fully characterized by elemental analyses and various spectroscopic methods.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über polycyclische Phosphorverbindungen [2] interessierten multifunktionelle Zwischenverbindungen, die einen Zugang zu heterocyclischen Organylpolycyclophosphanen eröffnen. Speziell für die Synthese entsprechender Silaphosphane erschienen Organylsilane mit drei unsubstituierten Phosphinogruppen aufgrund der hohen Reaktivität der P–H-Funktion besonders geeignet. Als einziges Organyltris(phosphino)silan war bislang die Methylverbindung $\text{MeSi}(\text{PH}_2)_3$ bei der Reaktion von MeSiHCl_2 mit $\text{MeSiH}(\text{PH}_2)_2$ als Nebenprodukt kernresonanzspektroskopisch beobachtet und charakterisiert, jedoch nicht isoliert worden [3]. Die unsubstituierte Stammverbindung $\text{HSi}(\text{PH}_2)_3$ wurde dagegen schon vor einiger Zeit durch Phosphinierung von SiHBr_3 mit $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ dargestellt und näher untersucht [4, 5]. Da für unsere präparativen Studien Organyltris(phosphino)silane mit Substituenten unterschiedlichen sterischen Anspruchs am Silicium von Interesse waren, teilen wir im folgenden die Synthese und Eigenschaften der Verbindungen $\text{MeSi}(\text{PH}_2)_3$ (**1**), $\text{EtSi}(\text{PH}_2)_3$ (**2**), *i*-PrSi(PH_2)₃ (**3**) und $\text{PhSi}(\text{PH}_2)_3$ (**4**) mit. Über die Ergebnisse des Syntheseversuchs für die entsprechende *tert*-Butylverbindung wird an anderer Stelle [6] berichtet.

Präparative Ergebnisse

Die Darstellung der Organyltris(phosphino)silane $\text{RSi}(\text{PH}_2)_3$ (R = Me, Et, *i*-Pr, Ph) erfolgte in Anlehnung an die Synthese der Stammverbindung $\text{HSi}(\text{PH}_2)_3$ [4] durch Reaktion der Organyltrichlorsilane RSiCl_3 mit Lithiumtetraphosphinoaluminat $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$. Bei Umsetzung der Reaktanden in Polyethern $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($n = 1, 3, 4$) findet bereits bei -30 bis -40 °C eine glatte Substitution der Chloratome durch Phosphinogruppen statt:



R = Me, Et, *i*-Pr, Ph

Als Zwischenverbindungen werden die teilsubstituierten Mono- und Bis(phosphino)silane $\text{RSi}(\text{PH}_2)\text{Cl}_2$ und $\text{RSi}(\text{PH}_2)_2\text{Cl}$ gebildet (siehe Tab. I), deren Weiterreaktion zu den Tris(phosphino)silanen durch einen 5–10-proz. Überschuß des Phosphinierungsmittels begünstigt wird.

Um die Abtrennung der Tris(phosphino)silane aus dem Reaktionsgemisch, vor allem vom Lösungsmittel, zu erleichtern, wurden die leichter flüchtigen Methyl- und Ethylverbindungen **1** bzw. **2** in Tri- oder Tetraglyme, die schwerer flüchtigen Isopropyl- und Phenylverbindungen **3** bzw. **4** in Monoglyme dargestellt.

Bei allen Reaktionen kann neben dem jeweiligen Endprodukt die Bildung geringer Mengen PH_3 beob-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Baudler.

Tab. I. ^{31}P -NMR-Parameter der teilsubstituierten Verbindungen $\text{RSi}(\text{PH}_2)\text{Cl}_2$ und $\text{RSi}(\text{PH}_2)_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Ph}$), jeweils *ca.* 5-proz. in Dimethoxyethan bei -30°C ; Kopplungskonstanten in Hz.

Verbindung	δ	$^1J_{\text{PH}}$	$^1J_{\text{PSi}}$
$\text{MeSi}(\text{PH}_2)\text{Cl}_2$	-221,3	+194	
$\text{MeSi}(\text{PH}_2)_2\text{Cl}$	-215,3	+191	
$\text{EtSi}(\text{PH}_2)\text{Cl}_2$	-231,4		
$\text{EtSi}(\text{PH}_2)_2\text{Cl}$	-225,5		
$i\text{-Pr}(\text{PH}_2)\text{Cl}_2$	-238,4	+195	+41,6
$i\text{-Pr}(\text{PH}_2)_2\text{Cl}$	-231,6	+192	
$\text{PhSi}(\text{PH}_2)\text{Cl}_2$	-224,2	+197	+37,6
$\text{PhSi}(\text{PH}_2)_2\text{Cl}$	-218,1	+193	

achtet werden (bei **3** und **4** mehr als bei **1** und **2**), die vermutlich auf partielle Zersetzung der Tris(phosphino)silane durch die gleichzeitig entstehenden und ebenfalls unbeständigen Aluminiumverbindungen des Typs $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_{4-n}\text{Cl}_n$ ($n = 1-4$) zurückzuführen ist. Eine Erwärmung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur fördert diese Zersetzung unter Gelbfärbung der Lösung. Die Aufarbeitung sollte daher bei tiefer Temperatur oder in der Weise vorgenommen werden, daß die Tris(phosphino)silane möglichst rasch aus der Reaktionslösung entfernt werden. Im Fall von **1** und **2** wurde dies durch sofortiges Abkondensieren in eine auf -196°C gekühlte Vorlage erreicht. Bei den weniger flüchtigen Verbindungen **3** und **4** erwies sich die Ausfällung der Nebenprodukte $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_{4-n}\text{Cl}_n$ mit *n*-Hexan als vorteilhafter. Die Endreinigung wird in jedem Fall durch Vakuumdestillation vorgenommen. Auf diesem Wege können die Organyltris(phosphino)silane **1-4** als Reinsubstanzen in guter Ausbeute gewonnen werden (Einzelheiten siehe „Experimentelles“).

Eigenschaften und Spektren der Organyltris(phosphino)silane **1-4**

Die Verbindungen **1-4** sind wasserklare Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur unter Schutzgas beständig sind. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff tritt bei **1** und **2** momentan, bei **3** und **4** etwas verzögert Selbstentzündung ein. Der hohe Dampfdruck von **1** und **2** macht es erforderlich, produktthaltige Gefäße vor dem Öffnen mit flüssigem Stickstoff zu kühlen, da sich die sonst austretenden Dämpfe entzünden. Bei der Aufbewahrung von **1-4** ist zu beachten, daß schon Spuren von Luft oder Feuchtigkeit zur Bildung von gelben Zersetzungsprodukten führen. Alle Ver-

bindungen sind mit aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie mit Ethern in beliebigem Verhältnis mischbar. Beim Erwärmen findet ab etwa 150°C langsame Zersetzung unter PH_3 -Abspaltung statt. Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse, massenspektrometrische Molmasse-Bestimmung, Molekülschwingungsspektren und Kernresonanzspektren.

Die analytischen Werte belegen die Summenformeln von **1** bis **4**. In den Massenspektren ($12-15\text{ eV}$; Proben temperatur **1**: -196°C , **2** und **3**: $25-35^\circ\text{C}$, **4**: $60-90^\circ\text{C}$) beobachtet man jeweils die Signalgruppe für das betreffende Molekülion in der berechneten Isotopenverteilung. Die Fragmentierung erfolgt bevorzugt unter Abspaltung einer Phosphinogruppe, so daß das Signal für das Ion $(\text{M}-\text{PH}_2)^+$ bei **2** bis **4** als Basispeak auftritt. Im Fall von **1** dominieren Signale für Umlagerungs- und Zersetzungsprodukte, vor allem für PH_3^+ . Bei **4** ist als weitere Fragmentierung die sukzessive Abspaltung aller PH_2 -Gruppen beobachtbar.

Die IR- und Ramanspektren von **1-4** (siehe „Experimentelles“) zeigen unter anderem breite, intensive Banden bei $2280-2290\text{ cm}^{-1}$, die den P-H-Valenzschwingungen entsprechen. Für das SiP_3 -Gerüst treten bei den alkylsubstituierten Verbindungen **1-3** zwei mittelstarke bzw. intensive Banden in den Bereichen $348-371\text{ cm}^{-1}$ und $463-483\text{ cm}^{-1}$ auf, die der symmetrischen bzw. asymmetrischen Streck-schwingung der pyramidalen SiP_3 -Gruppe zuzuordnen sind.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** bis **4** beobachtet man jeweils ein Singulett (mit ^{29}Si -Satelliten) bei hohem Feld (Tab. II), dessen Resonanzlage mit der des ^{31}P -Signals von $\text{HSi}(\text{PH}_2)_3$ ($\delta = -216$ [4, 5]) weitgehend übereinstimmt. Bei Nichtentkopplung der ^1H -Kerne erfolgt Tripletterierung durch direkte PH-Kopplung (Abb. 1). Dies ist ein eindeutiger Beleg, daß die Phosphoratome jeweils mit zwei Wasserstoffatomen verbunden sind. Da die PH_2 -Gruppen magnetisch nicht äquivalent sind und die P-Atome auch noch mit den Protonen der Organylgruppe koppeln, resultiert ein relativ komplexes Aufspaltungsmuster.

Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** bis **4** sind jeweils durch ein Quartett (Aufspaltung durch Si-P-Kopplung) charakterisiert (Tab. II).

In den $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren von **1** bis **4** erscheint für die Protonen der Phosphinogruppen jeweils ein Singulett (Tab. II), das im ^{31}P -unkoppel-

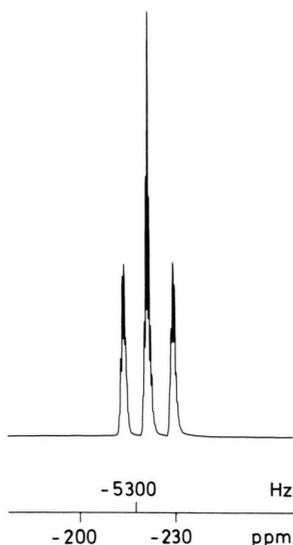


Abb. 1. ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{EtSi}(\text{PH}_2)_3$ (**2**) in d_6 -Benzol (70-proz.) bei 24 °C (24,295 MHz).

ten Spektrum zu einem Spinsystem höherer Ordnung ($\text{X}_2\text{X}'_2\text{X}''_2$ -Teil eines $\text{AA}'\text{A}''\text{X}_2\text{X}'_2\text{X}''_2$ -Systems) aufspaltet (Abb. 2).

Für die Protonen der Organylgruppen weisen die $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren bei **1** ein Singulett, bei **2** ein A_3B_2 -System und bei **3** ein A_6B -System (jeweils vollständig berechnet) auf (Tab. II). Im Fall der Phenylverbindung **4** sind zwei entsprechende Signalgruppen beobachtbar, von denen die bei tieferem Feld den Protonen in 2,6-Stellung, die andere denen in 3,5- und in 4-Stellung in Einklang mit dem beobachteten Intensitätsverhältnis 2:3 zuzuordnen ist (Tab. II). Bei Nichtentkopplung der P-Kerne erfolgt jeweils weitere Aufspaltung durch PH-Fernkopplungen, die bei **3** und **4** aufgrund von Signalüberlagerungen nicht mehr bestimmbar sind (Tab. II).

Die ^{31}P -, ^1H - und ^{29}Si -NMR-Daten von **1** bis **4** sind in Tab. II zusammengestellt.

Insgesamt beweisen alle spektroskopischen Befunde die Zusammensetzung und Struktur der Organyltris(phosphino)silane **1–4**.

Schlußbemerkung

Mit den Verbindungen $\text{MeSi}(\text{PH}_2)_3$ (**1**), $\text{EtSi}(\text{PH}_2)_3$ (**2**), $i\text{-PrSi}(\text{PH}_2)_3$ (**3**) und $\text{PhSi}(\text{PH}_2)_3$ (**4**) sind die ersten Organyltris(phosphino)silane durch Reaktion der entsprechenden Trichlorsilane

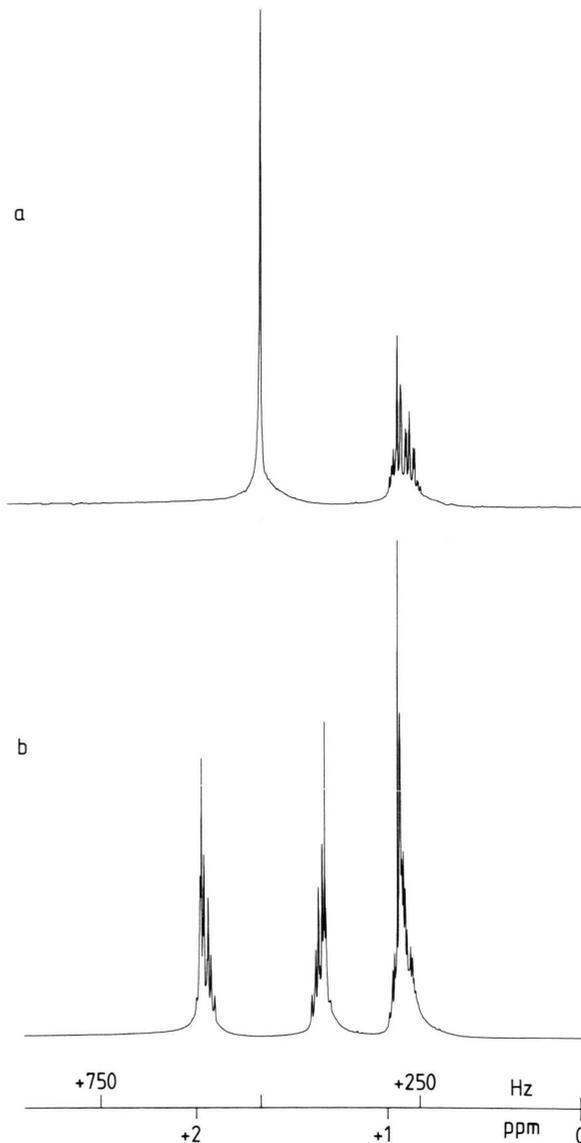


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von $\text{EtSi}(\text{PH}_2)_3$ (**2**) in d_6 -Benzol (30-proz.) bei 24 °C (300,135 MHz); a: ^{31}P -entkoppelt; b: ^{31}P -unentkoppelt.

mit Lithiumtetraphosphinoaluminat in reiner Form und befriedigenden Ausbeuten zugänglich geworden. Ihre hohe Reaktivität und bemerkenswerte Beständigkeit machen sie zu geeigneten Zwischenverbindungen für die Synthese von polycyclischen Silaphosphanen. Entsprechende Untersuchungen zur Chemie von **1** bis **4** sind im Gange; über ihre Ergebnisse wird zu gegebener Zeit berichtet.

		MeSi(PH ₂) ₃ 1	EtSi(PH ₂) ₃ 2	<i>i</i> -PrSi(PH ₂) ₃ 3	PhSi(PH ₂) ₃ 4	Tab. II. ³¹ P-, ¹ H- und ²⁹ Si-NMR-Daten der Organyltris-(phosphino)silane 1–4 ; Kopplungskonstanten in Hz.
³¹ P ^a :	δ	-215,3	-222,1	-233,7	-221,2	
	¹ J _{PH}	+191,2	+188,1	+192,8	+193,5	
¹ H:	δ(PH)	+ 1,73 ^b	+ 1,63 ^c	+ 1,59 ^c	+ 1,63 ^c	
	δ(CH)	-	-	+ 0,97 ^d	+ 7,55 (2, 6) + 7,13 (3, 4, 5)	
	δ(CH ₂)	-	+ 0,86 ^d	-	-	
	δ(CH ₃)	+ 0,56	+ 0,97 ^d	+ 0,93 ^d	-	
	³ J _{PH}	4,0	2,79(3) ^d	?	-	
	³ J _{HH}	-	7,72(2) ^d	7,18(7) ^d	?	
²⁹ Si ^b :	δ	- 2,7	+ 3,2	+ 8,2	- 6,1	^a 5-proz. in <i>n</i> -Hexan, 24 °C;
	¹ J _{PSi}	+ 40,5	+ 43,4	+ 45,8	+ 42,8	^b 70-proz. in d ₆ -Benzol, 24 °C;
						^c 30-proz. in d ₆ -Benzol, 24 °C;
						^d berechnet.

Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt. Massenspektren wurden mit dem Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT, IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 580 B, Raman-Spektren mit dem Gerät U 1000 der Fa. Instruments S. A. mit Krypton-Laser Innova 90 der Fa. Coherent und NMR-Spektren mit den Bruker-Kernresonanzspektrometern WP 60 (³¹P) und WM 300 (¹H, ²⁹Si) aufgenommen.

Lithiumtetraphosphinoaluminat

In Anlehnung an Lit. [7] wird in eine Suspension von 15 g (0,395 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 1 l Tetraglyme bzw. 1,2-Dimethoxyethan 5 d ein schwacher PH₃-Strom eingeleitet. Sobald sich ³¹P-NMR-spektroskopisch nur LiAl(PH₂)₄ (δ = -247, J_{PAI} = 17 Hz) nachweisen läßt, wird der Vorgang unterbrochen sowie überschüssiges PH₃ durch einen Stickstoffstrom vertrieben und verbrannt. Nach Filtration bestimmt man die Molarität der hergestellten Lösung durch ³¹P-NMR-spektroskopischen Vergleich mit einer LiPH₂-Lösung bekannten Gehaltes.

Methyltris(phosphino)silan (1)

Zu 297 ml (78,7 mmol) einer 0,265 M Lösung von LiAl(PH₂)₄ in Tetraglyme werden bei -30 °C unter Rühren innerhalb von 20 min 14,19 g (94,9 mmol) MeSiCl₃ getropft. Zur Vervollständigung der Umsetzung rührt man 1 h in der Kälte nach. Anschließend wird **1** im Ölpumpenvakuum über ein Kniestück in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage abkondensiert, wobei man das Reaktionsgemisch nur langsam auf R.T. erwärmt, um Siedeverzüge und

Überspritzen zu vermeiden. Nach ca. 4 h wird der Vorgang abgebrochen, das Kondensat auf R.T. gebracht und mit dem Rohprodukt eines zweiten Ansatzes vereinigt. Destillation im Wasserstrahlvakuum über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen ergibt 15,6 g reines **1** vom Sdp.₁₅ 60 °C; Ausbeute 58%, bezogen auf MeSiCl₃.

CH₉P₃Si (142,1)

Ber. C 8,45 H 6,38 P 65,40 Si 19,77,
Gef. C 8,57 H 6,46 P 65,15 Si 19,60.

IR (TlBr-Fenster): 2957 s, 2920 w, 2892 m, 2870 shw, 2815 w, 2776 w, 2390 shw, 2290 vs, 2125 w, 2090 w, 1645 w, 1445 w, 1397 m, 1247 s, 1198 w, 1107 shm, 1098 m, 1051 vs, 925 w, 870 w, 803 vs, 742 s, 668 s, 651 shw, 632 shw, 607 shw, 467 vs, 348 cm⁻¹ m.

Raman: 122 s, 155 s, 187 s, 353 vs, 463 m, 472 shm, 607 w, 652 w, 1053 w, 1246 vw, 2282 vs, 2894 m, 2957 w, 2963 cm⁻¹ vw.

Ethyltris(phosphino)silan (2)

331 ml (87,7 mmol) einer 0,265 M Lösung von LiAl(PH₂)₄ in Tetraglyme werden wie bei **1** mit 17,3 g (105,8 mmol) EtSiCl₃ umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird wie oben aufgearbeitet, wobei das Abkondensieren von **2** etwa 5 h erfordert. Durch Vakuumdestillation der vereinigten Rohprodukte aus zwei Ansätzen über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen erhält man 20,5 g reines **2** vom Sdp.₁₉ 85–86 °C; Ausbeute 62%, bezogen auf EtSiCl₃.

C₂H₁₁P₃Si (156,1)

Ber. C 15,39 H 7,10 P 59,52 Si 17,99,
Gef. C 15,26 H 6,96 P 59,49 Si 18,10.

IR (TlBr-Fenster): 2955 vs, 2928 vs, 2907 vs, 2872 vs, 2825 w, 2795 w, 2735 w, 2680 vw, 2385 w, 2290 vs, 2190 vw, 2097 w, 1650 w, 1459 vs, 1406 s,

1378 s, 1223 m, 1140 vw, 1053 vs, 1012 vs, 958 vs, 805 vw, 775 shw, 720 vs, 703 shw, 650 s, 628 vs, 475 vs, 357 s, 285 cm⁻¹ m.

Raman: 118 s, 150 s, 287 s, 359 vs, 464 m, 480 m, 605 w, 628 w, 658 vw, 1010 vw, 1053 w, 1219 w, 2280 vs, 2290 s, 2871 w, 2883 w, 2908 vw, 2925 cm⁻¹ vw.

Isopropyltris(phosphino)silan (3)

Zu 183 ml (68,4 mmol) einer 0,374 M Lösung von LiAl(PH₂)₄ in 1,2-Dimethoxyethan werden bei -40 °C unter Rühren innerhalb von 10 min 15,4 g (86,7 mmol) *i*-PrSiCl₃ getropft. Anschließend an eine Nachreaktionszeit von 1 h läßt man die kalte Reaktionslösung unter kräftigem Rühren in 600 ml auf -40 °C vorgekühltes *n*-Hexan einfließen und erwärmt innerhalb von 2 h auf R.T. Danach liegt eine farblose Lösung über einem flockigen, gut absitzenden, blaßgelben Niederschlag vor. Man saugt vom Unlöslichen ab, wäscht zweimal mit je 100 ml Hexan nach und zieht aus den vereinigten Filtraten das Lösungsmittelgemisch im Vakuum ab. Destillation des Einengrückstandes im Ölpumpenvakuum über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen ergibt 3,36 g reines **3** vom Sdp._{0,14} 36 °C; Ausbeute 23%, bezogen auf *i*-PrSiCl₃.

C₃H₁₃P₃Si (170,1)

Ber. C 21,18 H 7,70 P 54,61 Si 16,51,
Gef. C 21,22 H 7,70 P 54,40 Si 16,65.

IR (TiBr-Fenster): 2945 vs, 2920 vs, 2885 vs, 2864 vs, 2760 w, 2728 m, 2615 vw, 2395 shm, 2290 vs, 2170 shw, 2100 w, 1655 w, 1595 vw, 1520 vw, 1462 vs, 1384 s, 1367 s, 1285 vw, 1228 m, 1175 w, 1157 w, 1135 shw, 1121 m, 1072 s, 1054 vs, 998 vs, 968 w, 921 s, 879 vs, 805 vw, 775 vw, 725 shw, 692 s, 622 shm, 603 vs, 521 s, 483 vs, 371 s, 277 cm⁻¹ m.

Raman: 118 vs, 145 s, 290 vs, 369 vs, 399 w, 478 m, 600 w, 637 w, 879 w, 1051 w, 1071 vw,

1229 w, 1441 vw, 1462 w, 2283 vs, 2860 m, 2886 w, 2913 w, 2928 w, 2945 cm⁻¹ w.

Phenyltris(phosphino)silan (4)

200 ml (74,8 mmol) einer 0,374 M Lösung von LiAl(PH₂)₄ in 1,2-Dimethoxyethan werden wie bei **3** innerhalb von 15 min mit 20,07 g (94,9 mmol) PhSiCl₃ umgesetzt. Anschließend arbeitet man das Reaktionsgemisch wie oben beschrieben auf. Durch Destillation des Rohproduktes im Ölpumpenvakuum über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen werden 9,43 g reines **4** vom Sdp._{0,1} 84–85 °C erhalten; Ausbeute 49%, bezogen auf PhSiCl₃.

C₆H₁₁P₃Si (204,2)

Ber. C 35,30 H 5,43 P 45,51 Si 13,76,
Gef. C 35,06 H 5,44 P 45,22 Si 13,50.

IR (TiBr-Fenster): 3320 m, 3135 w, 3084 m, 3068 s, 3050 s, 3018 s, 3009 s, 2996 m, 2908 w, 2885 vw, 2688 w, 2615 vw, 2585 w, 2400 shm, 2290 vs, 2150 vw, 2096 w, 1970 w, 1952 m, 1897 w, 1878 m, 1812 m, 1778 vw, 1760 w, 1712 w, 1652 m, 1587 m, 1568 vw, 1544 w, 1485 s, 1429 vs, 1374 w, 1331 m, 1298 m, 1262 w, 1192 m, 1158 w, 1100 s, 1052 s, 1029 s, 998 s, 987 vw, 968 vw, 952 vw, 916 w, 850 w, 800 vw, 775 shw, 742 shs, 735 s, 696 vs, 650 w, 630 m, 613 w, 490 s, 432 s, 337 w, 297 cm⁻¹ m.

Raman: 81 m, 126 s, 141 shm, 213 vw, 249 w, 297 vs, 431 m, 446 w, 482 w, 618 vw, 654 vw, 664 vw, 986 w, 998 vs, 1028 m, 1050 w, 1100 w, 1157 vw, 1192 vw, 2282 s, 3049 cm⁻¹ m.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] 195. Mitt.: M. Baudler, P. Koch, J. Hasenbach und J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
[2] Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* **94**, 520 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 492 (1982); b) M. Baudler, *Z. Chem.* **24**, 352 (1984); c) M. Baudler, *Angew. Chem.* **99**, 429 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 419 (1987).
[3] G. Fritz und H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **407**, 295 (1974).

- [4] A. D. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6556 (1968).
[5] A. D. Norman und D. C. Wingeleth, *Inorg. Chem.* **9**, 98 (1970).
[6] M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe und M. Fehér, *Angew. Chem.*, im Druck.
[7] A. E. Finholt, C. Helling, V. Imhof, L. Nielsen und E. Jacobson, *Inorg. Chem.* **2**, 504 (1963).