Z. anorg. allg. Chem. **437**, 53—59 (1977) J. A. Barth, Leipzig

Reaktionen von PCl_5 und PCl_3 mit Benzhydroxamsäure. Benzhydroxamato-Derivate des Phosphors

Von E. Fluck und M. Vargas

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. PCl_5 und PCl_3 reagieren leicht mit Benzhydroxamsäure. Mit PCl_5 entsteht je nach den Reaktionsbedingungen (benzhydroxamato)PCl_3 (II), (benzhydroxamato)$_2PCl$ (III) und H[P(benzhydroxamato)$_3$] (IV). III läßt sich mit SbF_3 zu (benzhydroxamato)$_2PF$ (VI) fluorieren. Mit SO_2 entsteht aus II (benzhydroxamato)P(O)Cl (VII). PCl_3 setzt sich mit Benzhydroxamsäure zu (benzhydroxamato)PCl (VIII) und (benzhydroxamato)$_2$PH (IX) um.

Reactions of PCl_5 and PCl_3 with Benzohydroxamic Acid. Benzohydroxamato Derivatives of Phosphorus

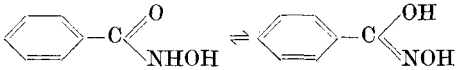
Abstract. PCl_5 and PCl_3 react easily with benzohydroxamic acid. With PCl_5 (benzohydroxamato)PCl_3 (II), (benzohydroxamato)$_2PCl$ (III) and H[P(benzohydroxamato)$_3$] (IV) are formed depending on the reaction conditions. III can be fluorinated with SbF_3 to give (benzohydroxamato)$_2PF$ (VI). With SO_2 II yields (benzohydroxamato)P(O)Cl (VII). PCl_3 reacts with benzohydroxamic acid to give (benzohydroxamato)PCl (VIII) and (benzohydroxamato)$_2$PH (IX).

Einleitung

Die Untersuchung der Reaktionen zwischen Benzhydroxamsäure einerseits und Phosphorpentachlorid bzw. Phosphortrichlorid andererseits ergab, daß in überraschend einheitlich verlaufenden Reaktionen Spiroderivate entstehen, in denen Phosphor größtenteils die Koordinationszahlen 5 und 6 aufweist. Bislang war nur eine Verbindung mit dem Benzhydroxamatorest, die jedoch auf anderem Weg hergestellt worden war, bekannt [1, 2]. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese der neuen Verbindungen, für die im folgenden die Nomenklatur für die Koordinationsverbindungen benützt wird. Über Untersuchungen zu den vielfältigen Strukturfragen wird in einer späteren Arbeit berichtet.

A. Reaktion von PCl_5 mit Benzhydroxamsäure

In einem inerten Lösungsmittel wie Benzol reagiert PCl_5 schon bei Zimmertemperatur mit Benzhydroxamsäure I, die in den beiden tautomeren Formen Ia und Ib vorliegen kann. Die reaktive Form bei den im folgenden beschriebenen Umsetzungen mit PCl_5 und PCl_3 dürfte Ib sein.

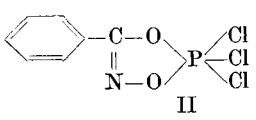


Ia Ib

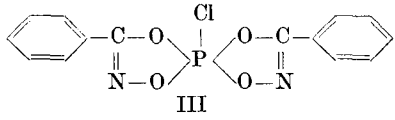
Mit PCl_5 bildet sich unter kräftiger HCl-Entwicklung eine gelbe Reaktionslösung, deren ^{31}P-NMR-Spektrum zwei Resonanzsignale aufweist. Ihre Verschiebungen gegenüber 85%iger wäßriger Orthophosphorsäure betragen 22,7 bzw. 2,9 ppm (bezüglich der Bezugssubstanz s. Experimenteller Teil). Sie sind, wie Analyse und Molekulargewichtsbestimmung zeigen, den beiden aus der Reaktionsmischung isolierbaren Spirooxyphosphoranen II und III zuzuordnen. Benzhydroxamatophosphor(V)-trichlorid (II) stellt bei Zimmertemperatur eine Flüssigkeit dar, Bis(benzhydroxamato)-phosphor(V)-chlorid (III) ist ein kristalliner, bei 132—134 °C schmelzender Festkörper. II und III entstehen bei der bei Zimmertemperatur durchgeführten Reaktion stets nebeneinander, wenn auch das Mengenverhältnis durch die Wahl der Molverhältnisse der Ausgangsprodukte variiert werden kann. Die näherungsweise Zusammensetzung der bei verschiedenen Molverhältnissen von Benzhydroxamsäure und PCl_5 gebildeten Reaktionsmischung ist in Schema 1 zusammengefaßt.

Molverhältnis der Ausgangsprodukte			Reaktionsprodukte
	I	PCl_5	
a)	1	2	80% II + 20% III
b)	1	1	80% II + 20% III
c)	1,5	1	50% II + 50% III
d)	2	1	33% II + 66% III

Schema 1 Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Benzhydroxamsäure mit PCl_5 in Benzol bei Zimmertemperatur

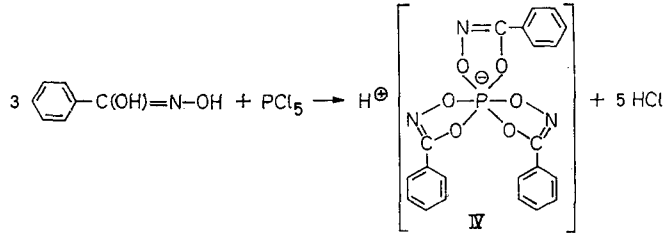


II



III

Wenn Benzhydroxamsäure und PCl_5 im Molverhältnis 2:1 (Schema 1, Reaktion d) in Benzol bei 40 °C umgesetzt werden, beobachtet man keine Bildung von II. Neben etwa 80% III wird jetzt eine weitere Verbindung gebildet, deren Resonanzsignal im ^{31}P-NMR-Spektrum eine Verschiebung von 77 ppm aufweist. Diese Verbindung, der die Formel IV zukommt, ist das ausschließliche Umsetzungsprodukt, wenn gut getrocknete Benzhydroxamsäure und PCl_5 im Molverhältnis 3:1 in siedendem, wasserfreiem Benzol zur Reaktion gebracht werden. Bei der nach Gl. (1) gebildeten Tris(benzhydroxamato)phosphorsäure (IV), die in Form farbloser, bei 146 °C unter Zersetzung schmelzender Kristalle gewonnen werden kann,



IV

(1)

handelt es sich um die zweite hexacovalente Phosphorverbindung mit sechs Sauerstoffatomen als Liganden, die in Form der freien Säure isoliert werden konnte. Vor kurzem stellten GLOEDE und GROSS [3] Tris(o-phenylendioxy)phosphorsäure her, in der Phosphor ebenfalls von sechs Sauerstoffliganden umgeben ist.

Die beobachteten chemischen Verschiebungen der Verbindungen II—IV liegen in den für derartige Strukturen zu erwartenden Bereichen und entsprechen weitgehend denen, die für die Umsetzungsprodukte von Brenzcatechin mit PCl_5 gefunden wurden, und die in Tab. 1 verzeichnet sind. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von IV weist außer den von den Protonen der Phenylgruppe herrührenden Signalen zwischen $\delta = 7{,}29$ und 7,22 ppm ein Singulett mit einer Verschiebung von $\delta = 10{,}60$ ppm auf, das von dem aciden Proton herrührt.

Tabelle 1 Chemische Verschiebungen δ ^{31}P von Spiroderivaten des Phosphors mit der o-Phenylendioxo-(Brenzcatechyl-) und der Benzhydroxamatogruppe als Liganden[a])

	Chemische Verschiebung ppm	Kopplungskonstante Hz	Literatur
$Cl_3P(o\text{-}O_2C_6H_4)$	26,4		[9]
Cl_3P(benzhydroxamato) (II)	22,7		
$ClP(o\text{-}O_2C_6H_4)_2$	9,7		[9]
ClP(benzhydroxamato)$_2$ (III)	2,9		
$H[P(o\text{-}O_2C_6H_4)_3]$	85		[3]
H[P(benzhydroxamato)$_3$] (IV)	77		
$[H_2N(CH_3)_2][P(o\text{-}O_2C_6H_4)_3]$	84		[12]
$[HN(C_2H_5)_3][P$(benzhydroxamato)$_3]$ (V)	76,8		
FP(benzhydroxamato)$_2$ (VI)	19,0	1047 (PF)	
$ClP(O)(o\text{-}O_2C_6H_4)$	−18,0		[9]
ClP(O)(benzhydroxamato) (VII)	−23,3		
$ClP(o\text{-}O_2C_6H_4)$	−173,0		[9]
ClP(benzhydroxamato) (VIII)	−164,7		
$HP(o\text{-}O_2C_6H_4)_2$	21,6	899 (PH)	[13]
	21,0	900 (PH)	[14]
HP(benzhydroxamato)$_2$ (IX)	18,3	894 (PH)	

[a]) die beobachteten Verschiebungen sind nur wenig vom Lösungsmittel abhängig.

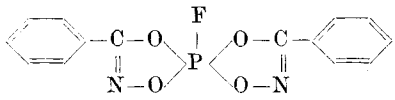
Tris(benzhydroxamato)phosphorsäure (IV) kann durch Eintropfen von Triäthylamin in seine benzolische Lösung in das Triäthylammoniumsalz V übergeführt werden. Die kristalline Verbindung schmilzt bei 138 °C. Die chemische Verschiebung δ^{31}P einer Lösung des Salzes V in Acetonitril ist mit $\delta = 76{,}8$ ppm praktisch gleich groß wie die der freien Säure. Im ^{1}H-NMR-Spektrum der gleichen Lösung findet man neben den für den Bereich der Protonen der Phenylgruppe charakteristischen Signalen zwischen 7,36 und 7,99 ppm bei $\delta = 1{,}20$ ppm das Triplett und bei $\delta = 3{,}16$ ppm das Quadruplett der Äthylgruppen des Ammoniumkations. Die integrierten Intensitäten der ersten Signalgruppe verhalten sich zu den der beiden letztgenannten wie 16:15. Die Signalgruppe der aromatischen

Protonen enthält demnach auch das Signal des einzelnen Protons des Triäthylammoniumions.

Wird bei der Umsetzung zwischen Benzhydroxamsäure und PCl_5 erstere nicht sorgfältig getrocknet eingesetzt und/oder wird die Umsetzung in nicht vollständig wasserfreiem Benzol durchgeführt, *entstehen* weitere Verbindungen, über die später berichtet werden wird.

B. Fluorierung von Bis(benzhydroxamato)phosphor(V)-chlorid

In einem inerten Lösungsmittel wie Benzol kann die Verbindung III in Bis(benzhydroxamato)phosphorfluorid (VI) übergeführt werden. Die farblosen Kri-

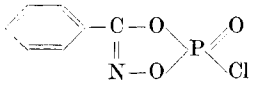


VI

stalle schmelzen bei 121—122 °C. Im ^{31}P-NMR-Spektrum einer Lösung von VI in Dichloräthan tritt ein Dublett auf. Die chemische Verschiebung δ^{31}P beträgt 19,0 ppm, die P—F-Kopplungskonstante wurde zu 1047 Hz bestimmt.

C. Reaktion von Bis(benzhydroxamato)phosphor(V)-chlorid mit SO_2

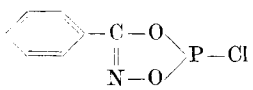
Beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von II in n-Hexan oder bei der Umsetzung der beiden Reaktionspartner ohne Medium im Bombenrohr bildet sich bei Zimmertemperatur das dem Brenzcatechylphosphorylchlorid [4] entsprechende Benzhydroxamatophosphorylchlorid (VII). Die Verbindung zeigt im ^{31}P-NMR-Spektrum ein Singulett mit einer Verschiebung von —23,3 ppm (in Substanz).



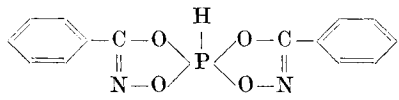
VII

D. Reaktion von PCl_3 mit Benzhydroxamsäure

Auch mit Phosphortrichlorid setzt sich Benzhydroxamsäure in glatter Reaktion um. Im Molverhältnis 1:1 oder mit überschüssigem PCl_3 bilden sich in siedendem Methylenchlorid nebeneinander Benzhydroxamatophosphor(III)-chlorid (VIII) und Bis(benzhydroxamato)hydridophosphoran (IX), während die Umsetzung der Komponenten im Molverhältnis 1:2 praktisch ausschließlich IX liefert.



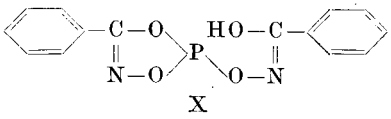
VIII



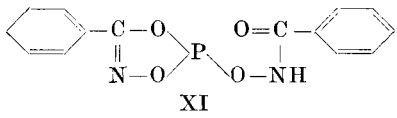
IX

Eine Lösung von VIII in CH_2Cl_2 zeigt im ^{31}P-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von —164,7 ppm. Das ^{31}P-NMR-Spektrum einer Lösung von IX in CH_2Cl_2 besteht aus einem Dublett. Die chemische Verschiebung beträgt δ = 18,3 ppm, die Kopplungskonstante J(PH) = 894 Hz. Im ^{1}H-NMR-Spektrum einer Lösung von IX in $CDCl_3$ hat das Dublett eine Verschiebung von δ = 8,12 ppm.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches, das sich aus Benzhydroxamsäure und PCl_3 (Molverhältnis 1:1) bildet, tritt außer den von VIII und IX herrührenden Resonanzsignalen ein weiteres mit einer Verschiebung von $\delta = -113{,}2$ ppm auf. Es ist sehr wahrscheinlich einer Verbindung zuzuordnen, die die gleiche Zusammensetzung wie IX hat, in der jedoch Phosphor die Koordinationszahl 3 besitzt. Die Frage, welche der beiden möglichen tautomeren Formen X und XI ihr zuzuschreiben ist, ist noch offen. Die Verbindung konnte bislang nicht isoliert werden.



X



XI

E. Schlußbemerkung

Die bisher isolierten Verbindungen zeigen viele Analogien mit den in den letzten Jahren sehr intensiv untersuchten Brenzcatechylderivaten des Phosphors. Die umfangreiche Literatur über diese Verbindungsklasse kann an dieser Stelle nicht erschöpfend zitiert werden. Es sei jedoch auf einige Arbeiten verwiesen, die den Zugang zu dieser Literatur erleichtern: Analoga zu II und III [5, 9], zu IV [3], zu V [6, 7], zu VI [8], zu VII [3, 4], zu VIII [9], zu IX [10, 11], zu X und XI [3, 10, 11].

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der NMR-Spektren dienten die Kernresonanzspektrometer Jeol JNM-60HL und HFX-90 der Firma Bruker Physik AG, Karlsruhe. Die chemischen Verschiebungen δ (^{31}P) beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard. Positive Werte bedeuten Verschiebungen nach höheren, negative Werte Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken. Die chemischen Verschiebungen δ (^1H) beziehen sich auf $(CH_3)_4Si$ als inneren Standard. Positive Werte bedeuten Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken.

Darstellung von Benzhydroxamatophosphortrichlorid (II)

In einem 250-ml-Kolben, der mit Magnetrührer und einem Rückflußkühler ausgestattet ist, wird eine Lösung von 11,58 g (55,7 mmol) PCl_5 in 100 ml absolutem Benzol vorgelegt. Der Rückflußkühler ist mit einem P_4O_{10}-Trockenturm verbunden. Es werden 7,63 g (55,7 mmol) Benzhydroxamsäure zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird bei Zimmertemperatur 1 Stunde gerührt, danach das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert, Bei 90°C (10^{-4} Torr) destilliert II als blaßgelbes Öl. Die Ausbeute beträgt 8,65 g, d. s. 57% d. Th.

$C_7H_5NO_2PCl_3$ (272,5) Ber. C 30,86; H 1,85; N 5,14; P 11,37; Cl 39,04; Gef. C 30,81; H 1,51; N 5,23; P 11,8; Cl 39,1%.

Darstellung von Bis(benzhydroxamato)phosphor(V)-chlorid (III)

In der zur Darstellung von II beschriebenen Apparatur werden 11,58 g (55,7 mmol) PCl_5 und 11,4 g (83,55 mmol) Benzhydroxamsäure in 100 ml Benzol zur Reaktion gebracht. Nach 1stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird durch Filtration das Festprodukt von der Lösung getrennt. Das Filtrat kann a) im Rotationsverdampfer bis zur Hälfte eingeengt und mit 50 ml Cyclohexan versetzt werden, worauf sich im Kühlschrank III abscheidet und durch Filtration und Waschen mit n-Hexan isoliert wird oder b) im Rotationsverdampfer vollständig vom Lösungsmittel befreit und das zurück-

bleibende III durch mehrfaches Waschen mit n-Hexan von II befreit und dadurch in praktisch analysenreiner Form gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt 8,0 g, d. s. 57% d. Th. Zur weiteren Reinigung kann das Produkt gegebenenfalls im Soxhlet mit n-Hexan extrahiert werden. Schmelzpunkt 132—134°C.

$C_7H_5NO_2PCl_3$ (336,7) Ber. C 49,95; H 2,99; N 8,32; P 9,20; Cl 10,53; Gef. C 50,00; H 3,17; N 8,28; P 9,5; Cl 10,5%.

Darstellung von Tris(benzhydroxamato)phosphorsäure (IV)

Als Reaktionsgefäß dient ein 250-ml-Zweihalskolben, der mit Magnetrührer und Rückflußkühler ausgestattet ist. Der Rückflußkühler ist mit einem P_4O_{10}-Trockenturm verbunden. Zu einer siedenden Suspension von 12,33 g (90 mmol) gut getrockneter Benzhydroxamsäure in 60 ml absolutem Benzol wird im Verlauf von 15 Minuten eine Lösung von 6,25 g (30 mmol) PCl_5 in 80 ml Benzol unter Rühren zugetropft. Nachdem die Reaktionsmischung 4 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt worden ist, wird durch Filtration von festen Anteilen getrennt und das Filtrat im Rotationsverdampfer auf die Hälfte des Volumens eingeengt. Man läßt 2 Wochen im Kühlschrank stehen, filtriert erneut und befreit das Filtrat im Rotationsverdampfer von Benzol. Der Rückstand wird in 100 ml Methylenchlorid gelöst und die Lösung mit 50 ml Äther versetzt. Im Kühlschrank fällt ein feinkristalliner Niederschlag aus, der mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Schmelzpunkt 146°C (unter Gasentwicklung). Die Ausbeute beträgt 7,5 g, d. s. 50% d. Th.

$C_{21}H_{16}N_3O_6P$ (437,4) Ber. C 57,67; H 3,69; N 9,61; P 7,08; Gef. C 57,28; H 3,66; N 9,47; P 7,2%.

Darstellung von Triäthylammonium-tris(benzhydroxamato)phosphat (V).

Zunächst werden nach der Beschreibung zur Darstellung von IV 12,33 g (90 mmol) Benzhydroxamsäure mit 6,25 g (30 mmol) PCl_5 umgesetzt. Die filtrierte Reaktionslösung wird danach mit einer Lösung von 10 ml Triäthylamin, das zuvor mit CaH_2 absolutiert worden war, in 20 ml abs. Benzol versetzt. Die resultierende Lösung wird auf etwa ein Drittel des Volumens eingeengt und im Kühlschrank sich selbst überlassen. V scheidet sich in Form farbloser Kristalle ab, die durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt werden. Schmelzpunkt 138°C. Die Ausbeute beträgt 4,80 g, d. s 52,4% d. Th.

$C_{27}H_{31}N_4O_6P$ (538,3) Ber. C 60,20; H 5,81; N 10,41; P 5,75; Gef. C 60,08; H 5,89; N 10,43; P 5,9%.

Darstellung von Bis(benzhydroxamato)phosphor(V)-fluorid (VI)

Eine Lösung von 3,36 g (10 mmol) III in Benzol wird mit der dreifachen Menge fein gemahlenem SbF_3 versetzt. Die Suspension wird bei Zimmertemperatur 24 Stunden gerührt. Danach wird die Lösung durch Filtration von festen Anteilen befreit und zur Trockene eingedampft. Der rot gefärbte Rückstand wird mit CS_2 versetzt und die Lösung vom roten Öl abgetrennt. Aus der CS_2-Lösung werden in der Kälte rosa gefärbte Kristalle abgeschieden, die zweimal aus CS_2 und anschließend aus Äther umkristallisiert werden. VI wird in Form völlig farbloser Kristalle erhalten. Schmelzpunkt 121—122°C. Die Ausbeute beträgt 0,96 g, d. s. 30% d. Th.

$C_{14}H_{10}N_2O_4PF$ (320,2) Ber. C 52,51; H 3,15; N 8,75; P 9,67; F 5,93; Gef. C 52,3; H 2,93; N 8,53; P 9,2%.

Darstellung von Benzhydroxamatophosphorylchlorid (VII)

a) In ein Bombenrohr mit vorgelegtem II wird bei —72°C überschüssiges SO_2 einkondensiert. Das zugeschmolzene Bombenrohr wird 1 Woche bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dem Öffnen wird SO_2 verdampft und der braune, ölige Rückstand durch Destillation im Vakuum gereinigt. VII geht bei 90°C (0,05 Torr) über. b) In eine Lösung von 3,19 g (11,7 mmol) II in abs. n-Hexan wird bei Zimmertemperatur 3 Stdn. SO_2 eingeleitet. Nach 8 Stdn. wird das Reaktions-

gemisch im Rotationsverdampfer konzentriert. Aus dem zurückbleibenden Öl wird durch Destillation im Vakuum (10^{-2} mm Hg, 100 °C Badtemperatur) 2,0 g bei 65 °C übergehendes VII erhalten. Die Ausbeute entspricht 78,5% d. Th.

$C_7H_5NO_3PCl$ (217,5) Ber. C 38,65; H 2,32; N 6,44; P 14,24; Cl 16,30; Gef. C 38,20; H 2,20; N 6,28; P 13,9; Cl 16,5%.

Darstellung von Benzhydroxamatophosphor(III)-chlorid (VIII)

In einem 100 ml-Kolben, der mit Magnetrührer und einem Rückflußkühler ausgestattet ist, wird eine Suspension von 3,0 g (22 mmol) Benzhydroxamsäure in 50 ml absolutem CH_2Cl_2 vorgelegt. Der Rückflußkühler ist mit einem P_4O_{10}-Trockenturm verbunden. Die auf 0 °C gekühlte Suspension wird mit 3,0 g (22 mmol) PCl_3 versetzt. Danach wird die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel abdestilliert. Bei der fraktionierten Destillation des Rückstandes im Vakuum geht VIII bei 45 °C (0,05 Torr) (Badtemperatur 75 °C) als farblose Flüssigkeit, die sehr feuchtigkeitsempfindlich ist, über. Die Badtemperatur darf 90 °C nicht übersteigen, da sonst heftige Explosionen auftreten können! Die Ausbeute beträgt 0,88 g, d. s. 20% d. Th.

$C_7H_5NO_2PCl$ (201,6) Ber. C 41,72; H 2,50; N 6,95; P 15,37; Cl 17,59; Gef. C 42,34; H 2,58; N 7,04; P 15,3; Cl 17,4%.

Darstellung von Bis(benzhydroxamato)hydridophosphoran (IX)

Es wird die zur Darstellung von VIII beschriebene Reaktion mit 6,0 g (44 mmol) Benzhydroxamsäure und 3,0 g (22 mmol) PCl_3 durchgeführt. Nach der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch jedoch nur bis auf 30 ml Volumen eingeengt und nach Zugabe von 5 ml $CHCl_3$ eine Woche bei −50 °C aufbewahrt. IX fällt in Form farbloser Kristalle aus. Schmelzpunkt 140 °C. Die Ausbeute beträgt 2,75 g, d. s. 41,4% d. Th.

$C_{14}H_{11}N_2O_4P$ (302,2) Ber. C 55,64; H 3,67; N 9,27; P 10,25; Gef. C 54,84; H 3,62; N 9,04; P 10,1%.

Der eine von uns (M. V.) dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Doktorandenstipendium. Herrn Dr. W. H. Powell, Columbus, Ohio, danken wir für Nomenklaturvorschläge.

Literatur

[1] A. Munoz, M. Koenig, R. Wolf u. F. Mathis, C. R. Acad. Sci. Paris **277**, Série C, 121 (1973).
[2] A. Munoz, M. Sanchez, M. Koenig u. R. Wolf, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 2193.
[3] J. Gloede u. H. Gross, Tetrahedron Lett. **1976**, 917.
[4] Siehe z. B. H. Gross, S. Katzwinkel u. J. Gloede, Chem. Ber. **99**, 2631 (1966).
[5] F. Ramirez, A. J. Bigler u. C. P. Smith, Tetrahedron **24**, 5041 (1968).
[6] H. R. Allcock u. E. Bissell, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3154 (1973).
[7] D. Hellwinkel u. H.-J. Wilfinger, Chem. Ber. **103**, 1056 (1970).
[8] G. O. Doak u. R. Schmutzler, J. Chem. Soc. **A 1971**, 1295.
[9] E. Fluck, H. Gross, H. Binder u. J. Gloede, Z. Naturforsch. **21 b**, 1125 (1966).
[10] A. Munoz, M. Gallagher, A. Klaébé u. R. Wolf, Tetrahedron Lett. **1976**, 673.
[11] A. Munoz, G. Gence, M. Koenig u. R. Wolf, C. R. Acad. Sci. Paris **280**, Série C, 485 (1975).
[12] L. Lopez, M.-T. Boisdon u. J. Barrans, C. R. Acad. Sci. Paris **275**, Série C, 295 (1972).
[13] R. Burgada u. D. Bernard, C. R. Acad. Sci. Paris **273**, Série C, 164 (1971).
[14] A. Munoz, M. Sanchez, M. Koenig u. R. Wolf, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 2193.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1977.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. E. Fluck u. M. Vargas, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80