

Reaktionen koordinierter Liganden, VIII¹⁾

Synthese, Reaktivität und Struktur von Molybdän- und Nickelcarbonyl-Komplexen des 1,3-Bis(phenylphosphino)propan, $\text{PhPH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{PPhH}$

Michael Baacke*), Stephen Morton*), Othmar Stelzer***)
und William S. Sheldrick***)

Fachbereich 9 – Anorganische Chemie, Gesamthochschule Wuppertal*),
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal, und
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH**),
Mascheroder Weg, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 12. Juni 1979

1,3-Bis(phenylphosphino)propan reagiert mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ unter Bildung von Komplexen des Typs $(\text{CO})_n\text{M}(\text{PhPH} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{PPhH})$ ($n = 4$, $\text{M} = \text{Mo}$; $n = 2$, $\text{M} = \text{Ni}$) und deren Oligomeren. Diese Verbindungen werden auch bei Umsetzung von Phosphidokomplexen $(\text{CO})_n\text{M}(\text{PhPHM}')_2$ ($n = 4$, $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{M}' = \text{Li}$; $n = 2$, $\text{M} = \text{Ni}$, $\text{M}' = \text{Li}$, Na) mit 1,3-Dibrompropan erhalten. Die Komplexe $(\text{CO})_n\text{M}(\text{PhPH} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{PPhH})$ lassen sich mit Methylithium deprotonieren. Über Reaktionen der dabei gebildeten Phosphidokomplexe wird berichtet. – Von der Mesoform von $(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{PhPH} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{PPhH})$ (I), das in der Raumgruppe $Cmc2_1$ kristallisiert, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Reactions of Coordinated Ligands, VIII¹⁾

Synthesis, Reactivity, and Structure of Molybdenum- and Nickel Carbonyl Complexes of 1,3-Bis(phenylphosphino)propane

1,3-Bis(phenylphosphino)propane reacts with $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$, and $\text{Mo}(\text{CO})_6$ to produce complexes of the type $(\text{CO})_n\text{M}(\text{PhPH} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{PPhH})$ ($n = 4$, $\text{M} = \text{Mo}$; $n = 2$, $\text{M} = \text{Ni}$) and oligomers thereof. These compounds were also obtained by the reaction of phosphido complexes $(\text{CO})_n\text{M}(\text{PhPHM}')_2$ ($n = 4$, $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{M}' = \text{Li}$; $n = 2$, $\text{M} = \text{Ni}$, $\text{M}' = \text{Li}$, Na) with 1,3-dibromopropane. The complexes $(\text{CO})_n\text{M}(\text{PhPH} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{PPhH})$ may be deprotonated with methylithium. The reactions of the phosphido complexes thus obtained are discussed. From the meso-form of $(\text{CO})_2\text{Ni}(\text{PhPH} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{PPhH})$, which crystallizes in the space group $Cmc2_1$, an x-ray structure analysis has been performed.

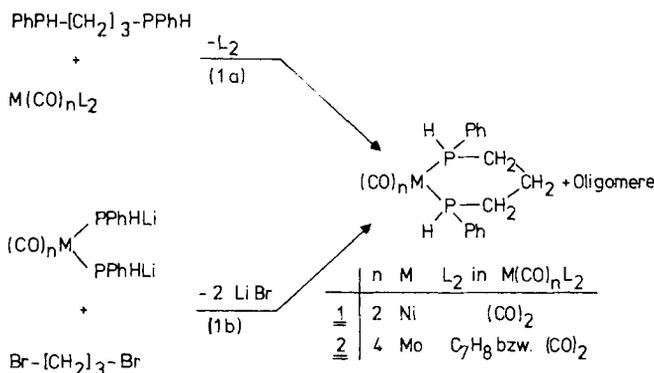
Disekundäre Phosphane $\text{RPH} - [\text{CH}_2]_n - \text{PRH}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$, Aryl) sind seit längerer Zeit bekannt²⁾. Ihre Koordinationschemie wurde bisher jedoch nur wenig untersucht³⁾. Im Verlauf eigener Arbeiten^{4–6)} konnten wir zeigen, daß sich Komplexe primärer und sekundärer Phosphane mit Alkylithium glatt deprotonieren lassen. Die dabei gebildeten Lithiumphosphido-Komplexe erwiesen sich als Zwischenprodukte für den Aufbau neuartiger P^{III} -Ligandensysteme in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen^{4–6)}.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte dieses Syntheseprinzip auf Nickel- und Molybdänkomplexe des 1,3-Bis(phenylphosphino)propan⁷⁾ übertragen werden.

Zur Aufklärung der Chelatringkonformation der Komplexe des 1,3-Bis(phenylphosphino)propan wurde an einem repräsentativen Beispiel eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Synthese der Komplexe

Für die Darstellung der Komplexe **1** und **2** bietet sich neben der Ligandenverdrängung in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ ⁸⁾ durch 1,3-Bis(phenylphosphino)propan (**1a**) die Umsetzung der Lithiumphosphidokomplexe $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PhPHLi})_2$ bzw. *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PhPHLi})_2$ ⁶⁾ mit 1,3-Dibrompropan an (**1b**).



$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PhPHLi})_2$ ist durch Deprotonierung von $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PhPH}_2)_2$ ⁹⁾ mit MeLi zugänglich. Anstelle der Lithium- läßt sich auch die Natriumverbindung einsetzen, die durch Metallierung von $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PhPH}_2)_2$ mit Natrium in flüssigem Ammoniak [oder mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁰⁾ in Ether] erhalten werden kann.

Bei den Reaktionen nach (1a) und (1b) fallen die Komplexverbindungen **1** und **2** als Diastereomerenmischungen (Verhältnis Mesoform: Racemat etwa 1:1) an. Daneben erhält man Oligomere, deren Bildung bei der Umsetzung von 1,3-Bis(phenylphosphino)propan mit $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ durch strikte Anwendung des Verdünnungsprinzips¹¹⁾ nahezu vollständig unterdrückt werden kann. Bei Einsatz von Tetracarbonylnickel erhält man **1** jedoch stets im Gemisch mit Oligomeren.

Wird zu einer konzentrierten (etwa 50proz.) Lösung von 1,3-Bis(phenylphosphino)propan in n-Pentan Tetracarbonylnickel getropft, so entsteht das Monomere **1** nur mit ca. 10% Ausbeute. Für das als Hauptprodukt gebildete Oligomere wurde eine mittlere Molmasse von ca. 3800 gefunden.

Die mittlere Molekülmasse des Oligomeren von **2** weist unabhängig von der Konzentration der Reaktionspartner $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ und 1,3-Bis(phenylphosphino)propan in Reaktion (1a) einen Wert auf, der dem sechs- bis achtfachen der Molekülmasse von **2** entspricht. Das Oligomere konnte jedoch selbst durch wiederholte Dünnschichtchromatographie nicht in analytisch reiner Form erhalten werden.

Die Diastereomeren von **2** können durch präparative Dünnschicht- oder Säulenchromatographie voneinander getrennt werden. Das Monomere **1** läßt sich durch Extraktion des Rohprodukts mit n-Hexan in reiner Form erhalten. Hierbei erfolgt auch eine Auftrennung der Diastereomeren, die unterschiedliche Löslichkeit in n-Hexan aufweisen.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Oligomeren von **1** bzw. **2** (Tab. 1) sind gegenüber denen der Monomeren um ca. 10 ppm nach niedrigerem Feld verschoben und weisen eine höhere Halbwertsbreite auf. Dies ist wohl auf das Vorliegen eines Gemisches diastereomerer Oligomere mit nahe beieinander liegenden ^{31}P -NMR-Resonanzlinien zurückzuführen.

Tab. 1. 60-MHz- ^1H - und 24.3-MHz- ^{31}P -NMR-Spektren (Lösungsmittel CH_2Cl_2)

Komplex	δ_{H}	N_{PH} [Hz]	$\delta_{\text{P}}^{\text{a)}$	J_{PH} [Hz]
1	≈ 1.8 (C_3H_6) 5.5 (PH) ≈ 7.2 (Ph)		-17.1; -17.7	300
1a			-90.0	
1 (oligomer)			-7.8	300
2	≈ 1.7 (C_3H_6) 4.7 (PH) 5.5 (PH) ≈ 7.2 (Ph)		-8.3; -11.7	310
2a			-73.5	
2b			-5.1; -77.1	310
2 (oligomer)			+2.4	300
3	0.1 (Me_3Si) 0.3 (Me_3Si) ≈ 1.8 (C_3H_6) ≈ 7.2 (Ph)	9	-56.7	
7	≈ 1.8 (C_3H_6) 5.1 (PH) ≈ 7.2 (Ph)		-8.3; -11.6 (sek. P) +11.3; +11.8 (tert. P)	320

^{a)} Bezugssubstanz H_3PO_4 (85%) ext. Dabei bedeutet + δ_{P} eine Verschiebung nach niedrigerem Feld, - δ_{P} eine Verschiebung nach höherem Feld.

Tab. 2. Infrarotdaten der Komplexverbindungen (cm^{-1})

Komplex	CO-Valenzschwingungsfrequenzen ^{a)}				PH-Valenzschwingungsfrequenzen ^{b)}
1	2020	1968			2320
1 (oligomer)	2020	1968			2320
2	2028	1948	1927	1918	2325
2 (oligomer)	2028	1948	1927	1918	2325
			(Sch)		
3	2016	1931	1923	1906	1891
6	2028	1910 (breit) ^{b)}			
7	2028	1949	1925	1915	2322

^{a)} n-Hexanlösung in 0.1-mm- bzw. 1.0-mm-NaCl-Küvetten. - ^{b)} Nujolverreibung.

Oligomere und Monomere unterscheiden sich nicht in ihren Infrarotspektren (Tab. 2). Im Fall der Nickelverbindung verringert sich das Verhältnis der Intensitäten der CO-Valenzschwingungsbanden der Rasse A_1 und B_2 beim Übergang vom Monomeren zum Oligomeren. Anhand der von *Cotton* und Mitarb.¹²⁾ sowie *Bigorgne* und *Benlian*¹³⁾ aufgefundenen Beziehung zwischen der relativen Intensität der symmetrischen und asymmetrischen CO-Valenzschwingung und dem C(O)MC(O)-Valenzwinkel in $M(\text{CO})_2$ -Einheiten läßt sich daraus für das Oligomere von **1** ein kleinerer (CO)Ni(CO)-Valenzwinkel ableiten.

Struktur von $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PhPH}-[\text{CH}_2]_3-\text{PPhH})$ (**1**)

Zur Röntgenstrukturanalyse von **1** diente ein Kristall, der aus Petrolether (40–60°C) erhalten wurde. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung ergab das Vorliegen nur eines Diastereomeren mit $\delta_{\text{P}} = -17.1$.

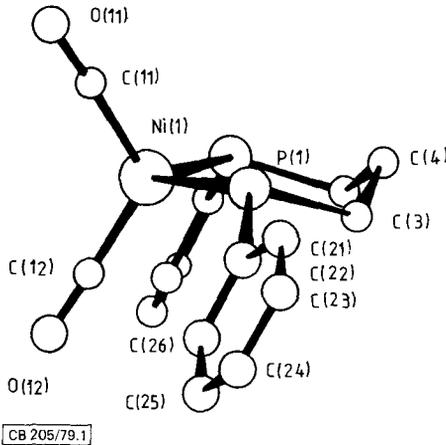


Abb. 1. Molekülstruktur von **1**

Die Molekülstruktur (Abb. 1, Tab. 3) dieses Isomeren von **1** weist eine kristallographische Spiegelebene auf, die die beiden CO-Gruppen, das Ni-Atom sowie das Ringkohlenstoffatom 4 enthält. Es liegt also die Mesoform von **1** vor. Bindungswinkel und -längen sowie die Lageparameter der Atome sind in Tab. 3 und 4 zusammengefaßt.

Der sechsgliedrige Chelatring besitzt eine „Halbsessel-Konformation“. Das Ni-Atom ist aus der durch die Atome P(1), C(3) und ihrer symmetrieanalogen Atompositionen P(1'), C(3') definierten Ebene nur wenig ausgelenkt. Da die eine Hälfte des Chelatrings von Atomen mit großem Radius (Ni, P) aufgebaut ist, während die andere Hälfte nur kleine Atome (C) enthält, kommt es notwendigerweise zu sterischen Spannungen. Diese werden zum größten Teil durch die Abnahme des P(1)NiP(1')-Valenzwinkels vom Tetraederwinkel 109.5° auf 97.6(1)° in **1** abgebaut. Die Valenzwinkel an C(3) und C(4) sind etwas aufgeweitet [P(1)C(3)C(4) = 112.3(6)°, C(3)C(4)C(3') = 115.2(9)°].

Tab. 3. Bindungslängen und -winkel in **1**

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [Grad]			
P(1) - Ni(1)	221.9(1)	C(11) - Ni(1) - C(12)	116.8(4)	C(21) - C(22) - C(23)	122.1(8)
C(11) - Ni(1)	174.4(8)	P(1) - Ni(1) - P(1')	97.6(1)	C(22) - C(23) - C(24)	118.6(8)
C(12) - Ni(1)	174.7(9)	C(11) - Ni(1) - P(1)	108.2(2)	C(23) - C(24) - C(25)	121.4(9)
O(11) - C(11)	112.7(11)	C(12) - Ni(1) - P(1)	112.1(2)	C(24) - C(25) - C(26)	119.6(9)
O(12) - C(12)	113.1(12)	O(11) - C(11) - Ni(1)	177.5(9)	C(25) - C(26) - C(21)	120.0(8)
C(21) - P(1)	182.3(6)	O(12) - C(12) - Ni(1)	177.9(9)		
C(3) - P(1)	184.2(8)	C(3) - P(1) - Ni(1)	116.9(2)		
C(4) - C(3)	152.6(10)	C(21) - P(1) - Ni(1)	123.3(2)		
C(22) - C(21)	137.6(11)	C(3) - P(1) - C(21)	99.8(3)		
C(26) - C(21)	138.3(10)	P(1) - C(3) - C(4)	112.3(6)		
C(23) - C(22)	137.5(13)	C(3) - C(4) - C(3')	115.2(9)		
C(24) - C(23)	136.5(15)	P(1) - C(21) - C(22)	121.3(5)		
C(25) - C(24)	136.2(15)	P(1) - C(21) - C(26)	120.3(5)		
C(26) - C(25)	139.7(13)	C(22) - C(21) - C(26)	118.3(6)		

Tab. 4. Lageparameter der Atome von **1** ($\cdot 10^4$)

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
Ni(1)	5000	2539(1)	5000	H(25)	2572(33)	-486(31)	4733(83)
P(1)	4065(1)	2511(1)	6784(2)	C(26)	3167(5)	854(6)	5344(11)
C(11)	5000	3805(7)	4033(11)	H(26)	3641(23)	721(52)	4740(64)
O(11)	5000	4604(5)	3355(12)	C(3)	4279(4)	1996(6)	8846(9)
C(12)	5000	1391(6)	3738(12)	H(31)	4387(33)	1141(20)	8681(100)
O(12)	5000	668(6)	2881(10)	H(32)	3802(25)	2008(56)	9640(71)
C(21)	3181(3)	1808(5)	6412(8)	C(4)	5000	2479(10)	9534(11)
C(22)	2522(5)	2175(6)	7085(11)	H(41)	5000	3350(23)	9330(126)
H(22)	2616(43)	2846(38)	7905(68)	H(42)	5000	2528(76)	10850(28)
C(23)	1854(5)	1637(9)	6862(13)				
H(23)	1271(14)	1834(52)	6924(84)				
C(24)	1851(6)	705(9)	5950(13)				
H(24)	1398(24)	168(40)	5670(84)				
C(25)	2493(6)	294(6)	5300(15)				

Die Valenzwinkel PNiP in Ni⁰-Phosphankomplexen lassen sich innerhalb weiter Grenzen deformieren. So weist die Nickel(0)-Verbindung Ni[[C₆H₁₁]₂P]₂CH₂]₂¹⁴ PNiP-Winkel von 77.7° bzw. 77.3° auf. Dies bedingt eine Verengung der NiPC- und PCP-Valenzwinkel auf 93.3° bzw. 96.5°.

Die Kompression des PNiP-Valenzwinkels in **1** führt zur Aufweitung des C(11)NiC(12)-Winkels auf 116.8(4)°. Ein analoger Effekt wurde für Ni(CO)₂(Ph₃P)₂¹⁵ beobachtet. Hier hat die Aufweitung des PNiP-Valenzwinkels auf 117° eine Verengung des CNiC-Winkels zur Folge. In beiden Fällen bleibt der Valenzwinkel PNiC etwa konstant [Ni(CO)₂(Ph₃P)₂ 109.4°, **1** 110.2°].

Die Ni-P-Abstände in **1** (221.9 pm) stimmen nahezu überein mit den für Ni[[C₆H₁₁]₂P]₂CH₂]₂ (222.0 pm)¹⁴ und Ni(CO)₂(Ph₃P)₂ (222.1 pm)¹⁵ gefundenen. Die Änderung des PNiP-Valenzwinkels beeinflusst die Bindungslänge zwischen Ni und P nicht signifikant.

Der Vergleich der CO-Valenzschwingungsfrequenzen von **1** (2020, 1968 cm^{-1}) und $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (2010, 1955¹⁶⁾ bzw. 2007.6, 1952.4¹⁷⁾) weist jedoch auf unterschiedliche σ -Donator- und π -Acceptor-eigenschaften^{18–20)} der beiden Liganden $\text{PhPH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{PPhH}$ und Ph_3P hin.

Aufgrund der vorliegenden Röntgenstrukturanalyse an der Mesoform von **1** wäre für **2** bei gleicher Metall-Phosphor-Bindungslänge eine geringere Ringspannung zu erwarten, da der reguläre Oktaederwinkel PMoP mit 90° den sterischen Anforderungen der sechsgliedrigen Chelatringssysteme $\text{M}(\text{PhPH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{PPhH})$ [$\text{M} = \text{Ni}(\text{CO})_2$ bzw. $\text{cis-Mo}(\text{CO})_4$] entgegenkommt.

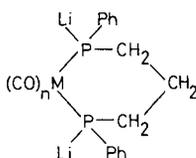
Unter Berücksichtigung der größeren $\text{Mo}-\text{P}$ -Bindungslänge von etwa 252 pm ²¹⁾ ergibt sich für den Abstand der beiden P-Atome in **2** jedoch ein Wert von 356 pm . In **1** wurden hierfür 334 pm gefunden.

Die Bildung des sechsgliedrigen Chelatrings erfordert also auch bei **2** eine Verringerung des Valenzwinkels zwischen den beiden P-Atomen und dem Metall.

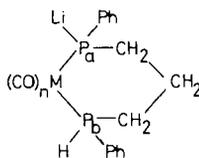
Die höhere Flexibilität der makrocyclischen Ringsysteme der Oligomeren von **1** und **2** erlaubt jedoch die Valenzwinkeldeformation am Mo (90°) bzw. Ni (109°), wie sie in den Monomeren vorliegt, weitgehend abzubauen. Der Vergleich der relativen Intensitäten der CO-Valenzschwingungsbanden (A_1 und B_2) bestätigt für **1** diese Aussage.

Deprotonierung der Komplexe **1** und **2**

1 und **2** lassen sich mit Methyllithium in Diethylether glatt in die Dilithiumsalze **1a** und **2a** überführen.



	M	n
<u>1a</u>	Ni	2
<u>2a</u>	Mo	4



2b: $\text{M} = \text{Mo}, n = 4$

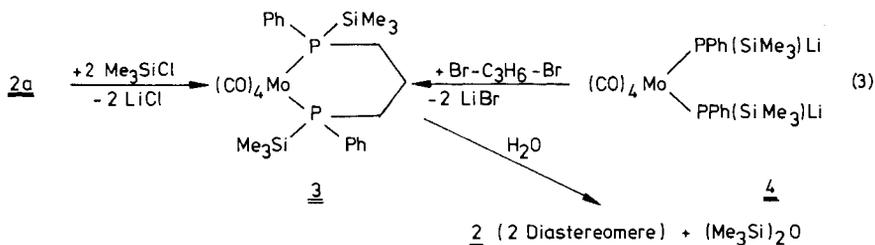
Die Bildung der Phosphidokomplexe **1a** und **2a** lässt sich NMR-spektroskopisch gut verfolgen. Die ^{31}P -NMR-Signale von **1a** und **2a** sind gegenüber denen von **1** und **2** stark hochfeldverschoben (Tab. 1). Die Molybdänverbindung **2** lässt sich stufenweise deprotonieren. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2b** weist bei 25°C stark verbreiterte Signale bei $\delta = -5$ und -77 auf, die beim Abkühlen scharf werden und bei ca. -80°C Feinstruktur aufweisen. Diese wird durch das Vorliegen von zwei Diastereomeren und Kopplung zwischen den ^{31}P -Kernen der beiden nichtäquivalenten Phosphoratome P_a und P_b bedingt.

Wir führen die Temperaturabhängigkeit des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **2b** auf einen im Vergleich zur NMR-Zeitskala raschen inter- oder intramolekularen Protonenaustausch zwischen den PhPLi - und PhPH -Gruppen zurück.

Interessanterweise weisen **1a** und **2a**, die wie **1** und **2** zwei asymmetrisch substituierte Phosphoratome besitzen, im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur je ein Singulett auf (Halbwertsbreite 5 Hz). Dies wurde auch für andere Phosphidokomplexe mit zwei chiralen P-Atomen beobachtet⁶⁾. Schließt man eine zufällige Isochronie der ^{31}P -Kerne der jeweils möglichen Diastereomeren in all diesen Fällen aus, so deutet dies auf eine planare Anordnung der Substituenten (Mo, Ph, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) bzw. auf eine rasche Inversionsbewegung²²⁾ an den Phosphoratomen der vermutlich als Ionenpaare $(\text{CO})_n\text{M}[\text{PPh}[\text{CH}_2]_3\text{PPh}]^{2-} \cdot 2 \text{Li}^+$ vorliegenden Phosphidokomplexe **1a** bzw. **2a** hin. Für eine ionogene Bindung zwischen P und Li spricht die geringe Linienbreite (≈ 5 Hz) in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Im Falle einer kovalenten P–Li-Bindung sollte das Kernquadrupolmoment des Lithiumisotops ^7Li (Häufigkeit 92.94, Kernspin $I = 3/2$, elektrisches Quadrupolmoment $-0.1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$)²³⁾ zur deutlichen Linienverbreiterung führen.

Reaktionen der Phosphidokomplexe **2a** und **b**

2a und **2b** lassen sich durch Methanol in die Ausgangsverbindung überführen. Zur näheren Charakterisierung von **2a** diente die Umsetzung mit Chlortrimethylsilan, die den Komplex **3** des bifunktionellen Silylphosphans $\text{PhPSiMe}_3 - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{PPhSiMe}_3$ ²⁴⁾ liefert.



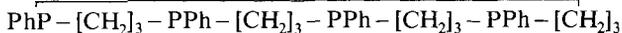
Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** weist nur ein Singulett auf. Dies gilt auch für das aus **4**⁶⁾ dargestellte Produkt **3**.

Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man neben den Multipletts für die Ph- und C_3H_6 -Gruppen zwei intensitätsgleiche Triplets höherer Ordnung für die Me_3Si -Gruppierung. ^{31}P -Heterospinentkopplung überführt diese in Singulets.

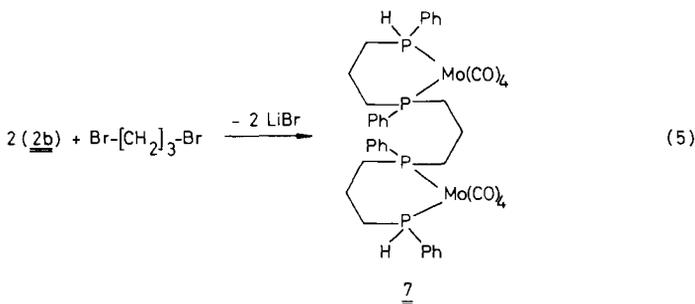
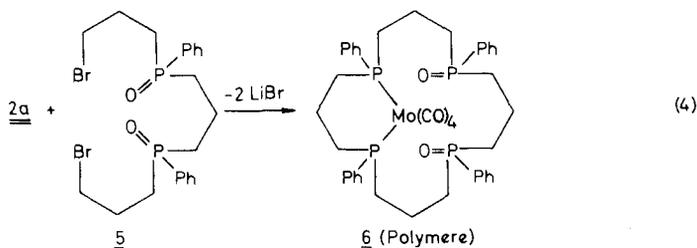
Aus Petrolether (Siedebereich $40 - 60^\circ\text{C}$) umkristallisierte Proben zeigen im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum ein verändertes Flächenverhältnis für die beiden Me_3Si -Signale (bei konstantem Integrationsverhältnis Ph: C_3H_6 : Me_3Si). Der Komplex **3** liegt demnach als Gemisch von Diastereomeren vor, das sich durch Umkristallisieren trennen läßt. In Übereinstimmung damit liefert die Hydrolyse bzw. Alkoholyse **2** als Diastereomeregemisch.

Das Infrarotspektrum von **3** zeigt im CO-Valenzschwingungsbereich fünf Banden. Entsprechend der Lokalsymmetrie $\text{C}_{2v}^{25)}$ am Mo sind vier Banden der Rassen A_1 , B_1 und B_2 zu erwarten. Wir führen die erhöhte Zahl der CO-Valenzschwingungsbanden auf das (^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesene) Vorliegen zweier Diastereomeren in den untersuchten Proben zurück.

Der Versuch, durch Umsetzung von **2a** mit dem α,ω -dibromfunktionellen Diphosphanoxid **5**²⁶⁾ zu einem Derivat des tetratertiären makrocyclischen Phosphans



zu gelangen, lieferte bei Anwendung des Verdünnungsprinzips ein in den üblichen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , Acetonitril, CCl_4 , Benzol etc.) nur schwerlösliches Produkt mit der für **6** zu erwartenden Zusammensetzung. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Oligomere bzw. Polymere von **6**.



Der Lithiumphosphidokomplex **2b** reagiert mit 1,3-Dibrompropan unter Bildung des Zweikern-Komplexes **7** eines disekundär-ditertiären Tetraphosphans. Das Infrarotspektrum von **7** weist in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Konstitution vier CO-Valenzschwingungsbanden und eine PH-Valenzschwingungsbande geringer Intensität bei 2322 cm^{-1} auf.

Das in **7** an zwei Molybdänatome koordinierte disekundär-ditertiäre Tetraphosphan wurde kürzlich von uns durch eine Mehrstufensynthese dargestellt²⁶⁾. Die Bildung von Polymeren verhindert jedoch eine Synthese von **7** durch Ligandenverdrängungsreaktionen etwa zwischen $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ und dem freien Tetraphosphan $\text{PhPH} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{PPh} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{PPh} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{PPhH}$.

Dieses Beispiel zeigt, daß das von uns im Rahmen dieser Serie erarbeitete Reaktionsprinzip auch eine gezielte Synthese mehrkerniger Komplexe mehrzähliger Liganden gestattet.

Die Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum von **7** sind gegenüber denen des freien Liganden um etwa 40 ppm tieffeldverschoben. Für die tertiären P-Atome werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei intensitätsgleiche Singulets, für die sekundären ein Signal bei -8.3 und -11.6 beobachtet. Das $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum weist neben den Multipletts für die Ph- und C_3H_6 -Gruppen ein Signal für die PH-Gruppierung auf.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe sowie für die Bereitstellung des Diffraktometers, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. Hoffmann, Herrn Dr. R. Schliebs, Bayer AG, Herrn Dr. H. Habel, Metallgesellschaft AG, Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim (Harz), Herrn Prof. Dr. H. Harnisch, Hoechst AG, Herrn Dr. G. Wunsch, BASF AG, sowie Herrn Dr. F. Jenkner, Chemische Fabrik Kalk, danken wir für die kostenlose Überlassung von Chemikalien. Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler, Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, danken wir für sein Interesse. Die kristallographischen Bestimmungen wurden mit dem Programmsystem SHELX (G. M. Sheldrick) und eigenen Programmen durchgeführt. Herrn Dr. M. Schiebel sowie Herrn H. Steinert sei für die Aufnahme von Massenspektren gedankt.

Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit.¹⁾ Die Molmassen wurden, sofern nicht anders vermerkt, massenspektroskopisch ermittelt und beziehen sich auf ⁹⁸Mo bzw. ⁵⁸Ni.

Dicarbonyl[1,3-bis(phenylphosphino)propan]nickel(0) (1)

a) **1 (monomer)**: Zur Lösung von 2.8 g (16.4 mmol) Tetracarbonylnickel in 500 ml Petrolether (Siedebereich 40–60°C) bzw. Pentan wurde bei 0°C in 2 h unter kräftigem Rühren die Lösung von 4.3 g (16.5 mmol) 1,3-Bis(phenylphosphino)propan in 100 ml Petrolether (40–60°C) bzw. Pentan getropft. Nach weiteren 12 h wurde das Lösungsmittel bei 20°C/0.1 Torr abgezogen. Man erhielt 5.55 g (90%) eines viskosen gelben Öls. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte, daß neben dem 1:1-Diastereomerenmischung des Monomeren ($\delta_P = -17.1, -17.7$) (70%) Oligomere ($\delta_P = -7.8$) (30%) gebildet wurden. Durch Umkristallisieren aus Petrolether (40–60°C) konnte **1** in kristallisierter Form erhalten werden.

C₁₇H₁₈NiO₂P₂ (375.0) Ber. C 54.45 H 4.84 P 16.52

Gef. C 53.64 H 4.69 P 16.32 Molmasse 385 (osmometr. in Benzol)

b) **1 (oligomer)**: Zur Lösung von 1,3-Bis(phenylphosphino)propan (3.9 g; 15 mmol) in 15 ml n-Pentan wurden innerhalb 1 h bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren 2.55 g (15 mmol) Tetracarbonylnickel getropft. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 20°C/0.1 Torr abgezogen. Man erhielt 5.6 g eines viskosen, leicht gelb gefärbten Produkts. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte die Bildung von ca 80% des Oligomeren von **1** an. Durch Extraktion des Reaktionsprodukts mit insgesamt 1 l Petrolether in 30-ml-Portionen ließ sich das Monomere nahezu vollständig abtrennen. Die Molmasse (osmometrisch in Benzol) des verbleibenden Produkts betrug 3800.

c) **1 (monomer und oligomer)**

Metallierung von Ni(CO)₂(PhPH₂)₂

α) *Mit Methylithium in Diethylether*: Zu einer Lösung von 3.3 g (10 mmol) Ni(CO)₂(PhPH₂)₂⁹⁾ in 100 ml Diethylether tropfte man bei –78°C 12 ml 1.65 M Methylithium in Diethylether. Die Reaktionsmischung färbte sich zunächst gelb, dann braun. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 h bei dieser Temp. gerührt.

β) *Mit Natrium in flüssigem Ammoniak*: Zur tiefblauen Lösung von 0.46 g (20 mmol) Natrium in ca. 50 ml trockenem Ammoniak wurde innerhalb 1 h die Lösung von 3.3 g (10 mmol) Ni(CO)₂(PhPH₂)₂ in 20 ml n-Hexan getropft und die Mischung noch 1 h gerührt.

γ) *Mit Natriumbis(trimethylsilylamid)*: Zu einer Lösung von 3.3 g (10 mmol) Ni(CO)₂(PhPH₂)₂ in 10 ml Diethylether wurde bei Raumtemp. die Lösung von 6.6 g (20 mmol) NaN(SiMe₃)₂ · 2 Et₂O¹⁰⁾ in Diethylether getropft. Die Reaktionslösung färbte sich rasch gelb, nach 1 h fiel ein rotbrauner Niederschlag aus.

Die nach den Verfahren $\alpha-\gamma$ dargestellten Lösungen der Phosphidokomplexe $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PhPHM})_2$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) wurden in den entsprechenden Lösungsmitteln mit jeweils 2.0 g (10 mmol) 1,3-Dibrompropan, gelöst in 20 ml Diethylether, umgesetzt. Während der Zugabe lösten sich zwischenzeitlich gebildete Niederschläge wieder auf, und man erhielt klare dunkelbraune Reaktionslösungen. Nach 2 h Rühren und Abziehen aller flüchtigen Anteile i. Vak. wurden dunkelbraune viskose Reaktionsprodukte erhalten. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigten die Bildung der beiden Diastereomeren von **1** (Verhältnis etwa 1:1) sowie der Oligomeren zu etwa gleichen Teilen an.

Röntgenstrukturanalyse von **1**

1 kristallisierte aus Petrolether (40–60°C) in farblosen nadelförmigen Kristallen.

Oszillations- und Weissenberg-Aufnahmen ($\text{Cu}-K_\alpha$ -Strahlung) ließen die Raumgruppe Cmc_2 erwarten. Dies wurde durch die erfolgreiche Strukturlösung bestätigt. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Kristall mit den Abmessungen ca. $0.65 \times 0.13 \times 0.18$ mm in eine dünnwandige Glaskapillare eingeschmolzen. Die Gitterkonstanten sowie die Kristallorientierung wurden mit dem Diffraktometer ermittelt [Stoe Vierkreis, $\text{Mo}-K_\alpha$ -Strahlung, Zr-Filter, $\lambda = 71.069$ pm; $a = 1785.4(3)$, $b = 1227.2(2)$, $c = 818.6(2)$ pm]. Die Intensitätsdaten wurden für alle symmetrieunabhängigen Reflexe mit $2\theta \leq 70^\circ$ gesammelt ($\Theta - 2\Theta$ -Betrieb). Drei Standardreflexe zeigten nur eine geringe Abnahme während der Datenaufnahme. Es wurde eine große Zahl von sehr schwachen Reflexen, bedingt durch die Pseudosymmetrie, beobachtet. Von den 2126 Reflexen wurden 1038 mit $I \geq 2.5 \sigma(I)$ zur Lösung der Struktur verwendet. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte, nicht aber für Absorptionseffekte ($\mu = 11.9 \text{ cm}^{-1}$) korrigiert. Das Ni-Atom wurde durch eine Patterson-Synthese lokalisiert. Alle anderen Atome außer Wasserstoff wurden durch eine Serie von Differenz-Synthesen lokalisiert. Die H-Atome der Alkyl- und Phenylgruppen wurden auf geometrisch berechnete Positionen plziert und ihre Lagen mit $r(\text{C}-\text{H}) = 108 \pm 2$ pm verfeinert. Das H-Atom am P-Atom konnte nicht in einer Differenz-Synthese lokalisiert werden.

Tab. 5. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \cdot 10^7$) in der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}lhc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni	58(1)	49(1)	45(1)	8(1)	0	0
P(1)	56(1)	44(1)	49(1)	2(1)	4(1)	1(1)
O(11)	128(6)	61(4)	112(7)	36(5)	0	0
C(11)	54(6)	58(5)	49(6)	1(5)	0	0
C(12)	96(9)	46(5)	54(6)	10(5)	0	0
O(12)	166(8)	73(5)	72(6)	-9(5)	0	0
C(21)	57(3)	54(3)	48(3)	12(3)	0(3)	1(3)
C(22)	64(4)	75(5)	72(6)	10(4)	6(5)	-3(4)
C(23)	58(5)	110(7)	98(1)	45(6)	1(5)	7(5)
C(24)	73(6)	89(6)	94(7)	34(6)	-15(6)	-25(5)
C(25)	113(6)	68(5)	107(9)	9(5)	-24(6)	-17(6)
C(26)	76(5)	67(4)	92(7)	-13(5)	1(5)	-14(4)
C(3)	63(4)	63(4)	43(3)	8(3)	12(3)	0(4)
C(4)	96(7)	76(6)	38(5)	8(7)	0	0

Da die Lageparameter der Atome der beiden Carbonylgruppen, die sich auf einer kristallographischen Spiegelebene befinden, miteinander hoch korrelieren, wurden die beiden Abstände $r(\text{Ni}-\text{C})$ bzw. $r(\text{C}-\text{O})$ mit einer Standardabweichung von 1 pm gleich gehalten. Atomformfaktoren wurden wie üblich verwendet^{27,28}).

Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde die Verfeinerung bis zu einem Minimalwert von $\Delta^2 w$ [$\Delta = |F_o - F_c|$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$] durchgeführt. Nach Abschluß dieser Verfeinerung betrug $R = 0.062$ mit $R_w = 0.054$. Es wurden 156 Parameter, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff eingeschlossen, verfeinert. Alle Verschiebungs/e.s.d.-Verhältnisse im letzten Zyklus waren < 0.02 , und eine letzte Differenz-Synthese wies keine signifikanten Peaks auf. Die verfeinerten Atomlageparameter sind in Tab. 4, die anisotropen Temperaturfaktoren in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tetracarbonyl[1,3-bis(phenylphosphino)propan]molybdän(0) (2)

a) **2 (monomer)**: In 1 l n-Pentan wurden 3.5 g (11.7 mmol) $C_7H_8Mo(CO)_4$ ($C_7H_8 =$ Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien) gelöst und unter kräftigem Rühren 3.3 g (12.7 mmol) 1,3-Bis(phenylphosphino)propan (in 100 ml n-Pentan) bei $0^\circ C$ im Verlauf von 2–3 h zugetropft. Nach 12 h wurde die Reaktionslösung bei $20^\circ C/0.1$ Torr auf die Hälfte eingengt. Dabei fiel **2** als lockeres weißes Pulver an. Ausb. 4.85 g (89%). Nach dem $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum lag das Monomere von **2** als Diastereomerenmischung (Verhältnis 1:1; $\delta_p = -8.3, -11.7$) vor. Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich die präparative Schichtchromatographie (Kieselgelplatte der Fa. Merck, Laufmittel CH_2Cl_2/n -Pentan = 1:5).

$C_{19}H_{18}MoO_4P_2$ (468.2) Ber. C 48.74 H 3.87 P 13.23

Gef. C 48.84 H 3.82 P 13.12 Molmasse 452 (osmometr. in Benzol)

b) **2 (oligomer)**: Die Lösung von Tetracarbonyl(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)molybdän(0) (2.8 g, 9.4 mmol) in 40 ml n-Pentan wurde bei $20^\circ C$ mit 2.5 g (9.6 mmol) 1,3-Bis(phenylphosphino)propan versetzt und 48 h gerührt. Nach Abfiltrieren der Reaktionsmischung verblieben 3.7 g eines lockeren weißen Pulvers. Dessen $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigte an, daß nur 10–20% Monomeres **2** gebildet wurden. Dieses wurde durch präp. Schichtchromatographie (Kieselgelplatten der Fa. Merck, Laufmittel CH_2Cl_2/n -Pentan = 1:5) abgetrennt. Unter anschließender Verwendung von CH_2Cl_2 als Laufmittel ließ sich ein Produkt abtrennen, dessen analytische Daten im folgenden aufgeführt sind.

Ber. C 48.74 H 3.87 P 13.23 (Oligomeres von 2)

Gef. C 50.86 H 4.46 P 12.22 Molmasse 3755 bzw. 3138 (osmometrisch in $CHCl_3$)

Der Vergleich der $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren des Rohprodukts und der nach dünn-schichtchromatographischer Reinigung erhaltenen Substanzen schloß eine Zersetzung im Verlauf des Trennungsvorgangs aus.

c) Die Lösung bzw. Suspension von 4.4 g (10 mmol) *cis*- $Mo(CO)_4(PhPHLi)_2$ in 100 ml Diethylether wurde bei $-78^\circ C$ in 2 h mit 2.0 g (10 mmol) 1,3-Dibrompropan (in 20 ml Diethylether) versetzt. Nach 12 h Rühren wurden alle flüchtigen Anteile bei $20^\circ C/0.1$ Torr abgezogen. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigte die Bildung von **2** als Diastereomerenmischung (Verhältnis 1:1; $\delta_p = -8.3, -11.7$) neben der des Oligomeren $\delta_p = +2.4$) zu etwa gleichen Teilen an. Zur Isolierung von **2** wurde aus n-Pentan/Dichlormethan (5:1) bei $-40^\circ C$ umkristallisiert.

d) In 50 ml Petrolether ($80-110^\circ C$) wurden 3.43 g (13 mmol) Hexacarbonylmolybdän gelöst bzw. suspendiert und innerhalb 1 h bei $60^\circ C$ 3.38 g (13 mmol) 1,3-Bis(phenylphosphino)propan zugegeben. Anschließend wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde der Petrolether bei $20^\circ C/0.1$ Torr entfernt. Es verblieb ein braunes Öl, das langsam durchkristallisierte. Ausb. 5.8 g (95%). Nach dem $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum war vorwiegend das Oligomere (ca. 75%) neben dem Monomeren **2** (25%) gebildet worden. Die Aufarbeitung ließ sich wie oben durch Umkristallisieren oder präp. Dünnschichtchromatographie durchführen.

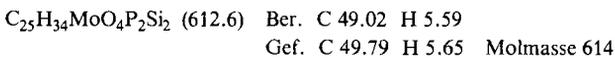
Metallierung von 1 bzw. 2: Eine Lösung von 2.44 g (6.5 mmol) **1** bzw. 3.04 g (6.5 mmol) **2** in Diethylether wurde bei $-78^\circ C$ mit 8.1 ml einer 1.73 M Methyllithiumlösung versetzt. Die Reak-

tionslösungen färbten sich zunächst gelb, dann gelbbraun. Es wurde noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die so erhaltenen Lösungen von **1a** bzw. **2a** konnten für weitere Reaktionen eingesetzt werden.

Wurde **2** nur mit einem Äquivalent Methyllithium in Diethylether umgesetzt, so erhielt man eine blaßgelbe Lösung von **2b** (^{31}P -NMR-Daten von **1a**, **2a** und **b** siehe Tab.1).

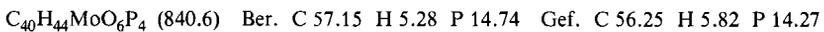
Tetracarbonyl(1,3-bis[phenyl(trimethylsilyl)phosphino]propan)molybdän(0) (**3**)

a) Nach vorstehender Vorschrift wurden 1.65 g (3.5 mmol) **2**, gelöst in 50 ml Diethylether, mit 4.1 ml einer 1.73 M Methyllithiumlösung in Diethylether deprotoniert. Die Lösung wurde mit 0.77 g (7.1 mmol) Chlortrimethylsilan bei -78°C versetzt und über Nacht bei 20°C gerührt. Der nach Abziehen aller flüchtigen Anteile verbleibende Rückstand wurde mit 20 ml Dichlormethan aufgenommen und abzentrifugiert. Nach Entfernen des Dichlormethans verblieb **3** als lockeres weißes Pulver, Ausb. 1.65 g (77%), das aus n-Pentan bei -40°C umkristallisiert wurde.

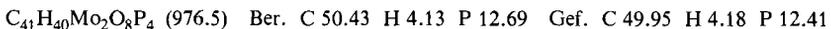


b) Eine Lösung von 5.1 g (8.9 mmol) *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PhPHSiMe}_3)_2$ in 100 ml Diethylether wurde mit 17.8 mmol Methyllithium (in 12 ml Diethylether) bei -78°C umgesetzt und anschließend 2 h bei 20°C gerührt. Bei -10°C wurden dann 1.8 g (8.9 mmol) 1,3-Dibrompropan zugetropft, und anschließend wurde 48 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile bei $20^\circ\text{C}/0.1$ Torr wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und das suspendierte Lithiumbromid (1.35 g; 15.5 mmol) abzentrifugiert. Das klare Zentrifugat wurde bis auf ca. 5 ml eingengt und mit 50 ml Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$) versetzt. Dabei fiel **3** als kristallines Pulver an. Ausb. 2.0 g (37%). Aus dem Filtrat erhielt man weiteres **3** (3.0 g; 55%) in Form farbloser kleiner Kristalle. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch erwiesen sich beide Produkte als identisch.

cis-Tetracarbonyl(1,5,9,13-tetraphenyl-1,5,9,13-tetraphosphacyclohexadecan-1,5-dioxid- $\text{P}^9, \text{P}^{13}$)molybdän(0) (**6**): Eine Lösung von **2a**, erhalten durch Umsetzung von 1.87 g (4.0 mmol) **2** mit 8.7 mmol Methyllithium in insgesamt 150 ml Diethylether, wurde bei -78°C mit 2.13 g (4.0 mmol) **5**²⁶, gelöst in 70 ml THF, versetzt und 24 h gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt und das LiBr mit Methanol ausgewaschen. Die Verbindung fiel als gelbes Pulver an. Ausb. 1.8 g (55%).



(1,5,9,13-Tetraphenyl-1,5,9,13-tetraphosphatridecan- $\text{P}^{1,5}, \text{P}^{9,13}$)bis[*cis*-tetracarbonylmolybdän(0)] (**7**): Zu einer Lösung von 6.9 mmol **2b** in ca. 60 ml Ether, dargestellt aus 3.23 g (6.9 mmol) **2** und 4.2 ml 1.73 M Methyllithiumlösung, wurden bei -78°C innerhalb 1 h 0.70 g (3.5 mmol) 1,3-Dibrompropan getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei dieser Temperatur belassen und anschließend 12 h bei 20°C gerührt. Der nach Abziehen aller flüchtigen Anteile verbleibende Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 aufgenommen. Von unlöslichen Anteilen wurde abzentrifugiert und das Zentrifugat i. Vak. eingengt. Ausb. 3.05 g (91%). Zur weiteren Reinigung kann aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$ (1:1) umkristallisiert werden.



Literatur

- 1) *M. Baacke, S. Morton, G. Johannsen, N. Weferling und O. Stelzer*, Chem. Ber. **113**, 1328 (1980), vorstehend.
- 2) *L. Maier* in Organic Phosphorus Compounds, Herausg. *G. M. Kosolapoff und L. Maier*, Bd. 1, S. 4, Wiley Interscience, New York, London, Sidney, Toronto 1972.
- 3) Lit.²⁾, S. 433; *O. Stelzer* in Topics in Phosphorus Chemistry, Herausg. *E. J. Griffith und M. Grayson*, Bd. 9, S. 1, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1977.
- 4) *O. Stelzer und E. Unger*, Chem. Ber. **108**, 2232 (1975).
- 5) *O. Stelzer, E. Unger und V. Wray*, Chem. Ber. **110**, 3430 (1977).
- 6) *G. Johannsen und O. Stelzer*, Chem. Ber. **110**, 3438 (1977).
- 7) Lit.²⁾, S. 120; *K. Issleib und D. Jacob*, Chem. Ber. **94**, 107 (1961).
- 8) *R. Pettit*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1266 (1959).
- 9) *R. Schmutzler*, Adv. Chem. Ser. **37**, 150 (1963).
- 10) *C. Krüger und H. Niederprüm*, Inorg. Synth. **8**, 15 (1966); *U. Wannagat und H. Niederprüm*, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).
- 11) *L. F. Fieser und M. Fieser*, Organische Chemie, S. 714, Verlag Chemie, Weinheim 1968; *P. Ruggli*, Helv. Chim. Acta **29**, 796 (1946).
- 12) *F. A. Cotton und C. M. Lukehart*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2672 (1971).
- 13) *M. Bigorgne und D. Benlian*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 4109.
- 14) *C. Krüger und Y. H. Tsay*, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 1941 (1972).
- 15) *C. Krüger und Y. H. Tsay*, Cryst. Struct. Commun. **3**, 455 (1974).
- 16) *L. S. Meriwether und M. L. Fiene*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4200 (1959).
- 17) *W. D. Horrocks und R. H. Mann*, Spectrochim. Acta **21**, 399 (1965).
- 18) *C. A. Tolman*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2953 (1970).
- 19) *W. Strohmeier und F. J. Müller*, Chem. Ber. **100**, 2812 (1967).
- 20) *O. Stelzer und E. Unger*, Chem. Ber. **108**, 1246 (1975).
- 21) Mittelwert aus den in folgenden Publikationen angegebenen Werten: *W. S. Sheldrick und A. Borkenstein*, Acta Crystallogr., Sect. B **33**, 2916 (1977); *W. S. Sheldrick*, ebenda **31**, 1789 (1975); *K. K. Cheung, F. T. Lai und K. S. Mok*, J. Chem. Soc. A **1971**, 1644.
- 22) *A. Veillard, J. M. Lehn und B. Munsch*, Theor. Chim. Acta **9**, 275 (1968); *A. Rank, J. D. Andose, W. G. Frick, R. Tang und K. Mislow*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6507 (1971); *R. D. Beachler, J. D. Andose, J. Stockhouse und K. Mislow*, ebenda **94**, 8060 (1972).
- 23) *J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe*, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 2, S. 1109, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig 1966.
- 24) *K. Issleib und W. Böttcher*, Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem. **6**, 179 (1976).
- 25) *D. M. Adams*, Metal Ligand and Related Vibrations, S. 130, Edward Arnold Ltd., London 1967.
- 26) *M. Baacke, O. Stelzer und V. Wray*, Chem. Ber. **113**, 1356 (1980), nachstehend.
- 27) *D. T. Cromer und J. A. Ibers*, International Tables for X-ray Crystallography, Bd. 4, S. 149–150.
- 28) *D. T. Cromer und J. T. Waber*, Lit.²⁷⁾, S. 99–102.

[205/79]