

Komplexe mit alkylsubstituierten Phosphinomethanen und -methaniden, V¹⁾

Isoelektronische pentakoordinierte Bis(dimethylphosphino)-methan-Komplexe von Eisen(0), Cobalt(I) und Nickel(II)

Hans Heinz Karsch

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 20. August 1982

Durch Ligandsubstitutionsreaktionen bilden sich die Komplexe $(\text{Me}_3\text{P})_3(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)\text{M}$ (**3**, **10**, **12**) und $(\text{Me}_3\text{P})(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)_2\text{M}$ (**4**, **6a**, **b**, **11**) ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}^+, \text{Ni}^{2+}$) mit einer bzw. zwei Vierri ngchelateinheiten. Die letztere Anordnung ist wenig stabil: einer der beiden $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ -Liganden wird leicht durch 2 CO- (für $\text{M} = \text{Fe}$) bzw. 2 PMe_3 -Liganden ($\text{Co}^+, \text{Ni}^{2+}$) substituiert. Die Stabilität der pentakoordinierten Komplexe nimmt in der Reihe $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$ ab, beim Nickel ist nur noch der tetrakoordinierte Komplex $[(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)_2\text{Ni}]\text{Cl}_2$ (**8**) isolierbar. Auch im analogen Komplex $\{[(\text{Me}_2\text{P})_3\text{CH}]_2\text{Ni}\}\text{Cl}_2$ (**9**) hat Nickel die Koordinationszahl vier.

Complexes with Alkyl Substituted Phosphinomethanes and -methanides, V¹⁾

Isoelectronic Pentacoordinated Bis(dimethylphosphino)methane Complexes of Iron(0), Cobalt(I), and Nickel(II)

$(\text{Me}_3\text{P})_3(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)\text{M}$ (**3**, **10**, **12**) and $(\text{Me}_3\text{P})(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)_2\text{M}$ (**4**, **6a**, **b**, **11**) complexes ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}^+, \text{Ni}^{2+}$) containing one or two four-membered chelate rings are formed by ligand substitution. The latter arrangement turns out to be not very stable: one of the two $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ ligands is substituted easily by 2 CO ($\text{M} = \text{Fe}$) or 2 PMe_3 ligands ($\text{Co}^+, \text{Ni}^{2+}$). The stability of the pentacoordinated species decreases in the order $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$, the only isolable nickel complex being tetracoordinated $[(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)_2\text{Ni}]\text{Cl}_2$ (**8**). Nickel is also tetra-coordinated in the analogous complex $\{[(\text{Me}_2\text{P})_3\text{CH}]_2\text{Ni}\}\text{Cl}_2$ (**9**).

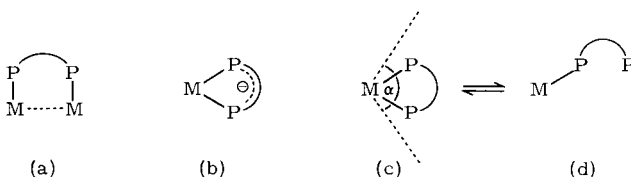
Wir berichteten über die Darstellung von $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ ($= \widehat{\text{P}}\widehat{\text{P}}^2$). Eines der Ziele dabei war, einige wünschenswerte Ligandeneigenschaften zu kombinieren:

Hohe Brückenbildungsbereitschaft (zur Ausbildung von Metall-Metallbindungen) (a).

Leichte Metallierbarkeit (b).

Sehr geringe sterische Anforderungen, d.h. kleiner Winkel α , um hohe Koordinationszahlen zu ermöglichen (c).

Hohe Ringspannung im Chelatvierring (um Substitutionsreaktionen zu erleichtern) (d).

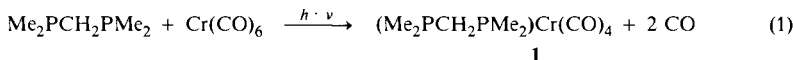


Mit $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ sind in letzter Zeit viele verbrückte Diphosphinmethan-Komplexe (z. B. sog. „A-frame“-Komplexe³⁾) dargestellt worden. Als Beispiel für verbrückte $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ -Komplexe haben wir $[(\widehat{\text{P}}\text{P})\text{LCo}]_2\text{PMe}_2$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$)⁴⁾ und $[(\widehat{\text{P}}\text{P})\text{Ag}]_2(\text{PF}_6)_2$ ⁵⁾ beschrieben. Diphosphinmethanid-Komplexe werden in jüngster Zeit ebenfalls in wachsender Zahl untersucht⁶⁾, methylsubstituierte Systeme haben wir kürzlich erstmals dargestellt^{1,7,8)}. Der Ersatz der Phenyl- gegen Methylsubstituenten sollte besonders bei (c) entscheidend sein. Über isoelektronische Komplexe der d^8 -Reihe Eisen(0), Cobalt(I) und Nickel(II) wird in dieser, über isoelektronische Methylcobalt(III)- und -eisen(II)- d^6 -Komplexe in der nachfolgenden Arbeit⁹⁾ berichtet.

Darstellung und Eigenschaften der $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ -Komplexe

A. $(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)\text{Cr}(\text{CO})_4$ (**1**)

Der Komplex **1** wurde nach Gleichung (1) dargestellt. Die gelben, mäßig luftempfindlichen Kristalle sind gut in CH_2Cl_2 löslich. Sie sind durch Sublimation ($120^\circ\text{C}/0.1$ Torr) rein zu erhalten. Die $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen sind vergleichend mit denen von analogen Komplexen in Tab. 1 zusammengestellt.



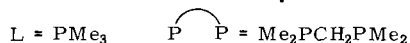
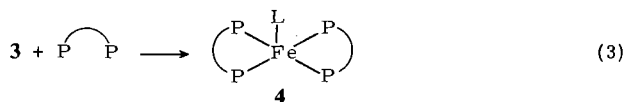
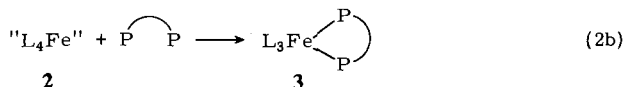
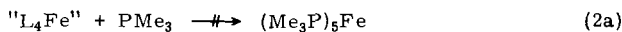
Tab. 1. $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm^{-1}] von **1** und Vergleichskomplexen

$\text{cis-L}_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ L_2	A_1^2	A_1^1	B_1	B_2	Solvens	Lit.
$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$	2000 st	1905 st	1877 sst	1869 Sch	CH_2Cl_2	–
$\text{L} = \text{PMe}_3$	2001 st	1901 sch	1873 sst	1866 Sch	CHCl_3	10)
	2006.2	1911.2	1891.6	1881.3	Hexadecan	11)
	2000m	1890 sch	1876 st	1858 Sch	Cyclohexan	12)
	2007	1923	1895	– Sch	Cyclohexan	13)
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$	2020	1931	1913	1898	Cyclohexan	13)
	2006 st	1915 st	1897 sst	1875 s	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	14)
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	2009 st	1914 st	1899 sst	1877 st	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	14)
$\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$	2000 st	1905 st	1880 sst	– Sch	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	14)

Nach diesen Daten kommt **1** dem $\text{cis}-(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ am nächsten, d. h. in elektronischer Hinsicht sind PMe_3 und $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ in einfachen Komplexsystemen nahezu äquivalent und deshalb in sterischer Hinsicht zu vergleichen¹⁵⁾. Mit den Liganden $\text{PMe}_3/\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ können jetzt erstmals analog gebaute Pentakis(phosphan)-eisen(0)-, -cobalt(I)- und -nickel(II)-Komplexe untersucht werden. Bei diesen d^8 -Komplexen ist die Koordinationszahl (4 oder 5) in einem vorgegebenen Rahmen von den sterischen Gegebenheiten abhängig.

B. $\text{PMe}_3/\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ -Komplexe von Fe^0 , Co^I , Ni^{II}

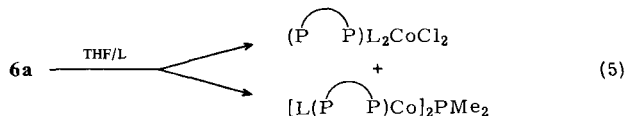
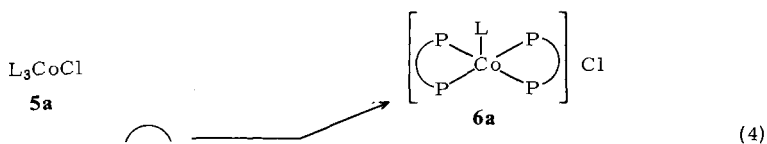
Tetrakis(trimethylphosphan)eisen (**2**) (das in Lösung vorwiegend als Hydrido-eisen(II)-Komplex vorliegt¹⁶⁾) reagiert mit $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ langsam zu dem pentakoordinierten Eisen(0)-Komplex **3** [Gl. (2b)]¹⁷⁾.



Dagegen läßt sich ein Komplex $(Me_3P)_5Fe$ nicht isolieren¹⁶⁾. Erst kürzlich wurden mit $(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2(PR_3)Fe$ die ersten Pentakis(organophosphan)eisen(0)-Komplexe beschrieben¹⁸⁾. **3** ist damit der erste derartige Komplex mit drei einzähligen Phosphanliganden. Er kristallisiert aus der Reaktionslösung in dunkelroten Nadeln aus. Mit überschüssigem Diphosphinomethan findet langsam wieder eine Farbaufhellung statt, beim Abkühlen kristallisieren orangefarbene würfelförmige Kristalle von **4**.

(Auch ein pentakoordinierter Komplex $(Me_2PCH_2PMe_2)_2Fe(Me_2PCH_2PMe_2)$ ist isolierbar, hierüber wird an anderer Stelle berichtet⁸⁾.) Alle diese koordinativ gesättigten Komplexe zeigen keine Neigung, durch oxidative Cyclometallierung in Hydrido-eisen(II)-Komplexe zu isomerisieren, wie es für koordinativ ungesättigte Tetrakis(phosphan)eisen(0)-Komplexe nachgewiesen ist^{8,16,18,19,20)}. Die umgekehrte Reaktion einer reduktiven Eliminierung von $L_3(H)Fe(Me_2PCH_2PMe_2)$ zu **3** haben wir kürzlich beschrieben⁷⁾.

Den zu **4** isoelektronischen kationischen Cobalt(I)-Komplex **6** erhält man nach (4) direkt, ohne daß sich eine Zwischenstufe fassen läßt.



Bisher sind erst zwei Pentakis(organophosphan)cobalt(I)-Komplexe bekannt: $[(Me_3P)_4(Me_2PH)Co]Cl$ ²¹⁾ und $\{(Me_3P)_3[(Me_2P)_2CPMe_3]Co\}PF_6$ ²²⁾. Die orangefarbenen, in THF schwer, in Aceton oder Methanol gut löslichen Komplexe **6a, b** entstehen sofort bei der Zugabe von $Me_2PCH_2PMe_2$ zur Reaktionslösung als relativ schwerlöslich-

Demnach bevorzugt das Nickel(II)-System die Koordinationszahl vier. Ein Pentakis(phosphan)nickel(II)-Komplex konnte bisher nicht isoliert werden, doch wurde $(\text{Me}_3\text{P})_5\text{Ni}^{2+}$ als BF_4^- -Salz (bei -159°C) spektroskopisch nachgewiesen²³. Mit anderen, ebenfalls sterisch „günstigen“ Diphosphanliganden wie $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ und $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ sind bisher ebenfalls nur Nickelkomplexe der Koordinationszahl 4 beschrieben²⁴. Auch mit dem potentiell dreizähligen Liganden $(\text{Me}_2\text{P})_3\text{CH}$ ²⁵ erhält man nur einen quadratisch-planaren Komplex **9** [Gl. (7)]. $(\text{Me}_2\text{P})_3\text{CH}$ fungiert demnach wie $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ nur als zweizähliger Ligand, je eine Phosphanfunktion bleibt „frei“. Die Farbe und die Lösungseigenschaften von **9** entsprechen denen von **8**.

Die Reaktionen nach Gl. (2), (3) und (5) zeigen ein ganz unterschiedliches Verhalten der Fe^0 -, Co^I - und Ni^{II} -Systeme gegenüber $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$. Das Bild wird aber bei einer NMR-spektroskopischen Untersuchung in Gegenwart von PMe_3 einheitlicher, die Ergebnisse sind in Schema 1 dargestellt.

Gibt man PMe_3 zu Acetonlösungen des Cobaltkomplexes **6a**, so beobachtet man eine Farbvertiefung (orange \rightarrow rot). Das NMR-Spektrum (s.u.) zeigt, daß jetzt der zum Eisenkomplex **3** isoelektronische Komplex $[\text{L}_3(\widehat{\text{P}}\text{P})\text{Co}]\text{Cl}$ **10** vorliegt, daneben findet sich ein Signal für freies $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ mit der passenden Intensität. Auch beim Zusatz von 1 Äquivalent PMe_3 zu Methanollösungen des Nickelkomplexes **8** beobachtet man eine Farbvertiefung nach orangerot. Diese Farbe kommt dem zum Eisen- und Cobaltsystem analogen **11** zu (s. Abb. 1a). Weiterer PMe_3 -Zusatz vertieft die Farbe erneut (dunkelrot), es liegt jetzt das ebenfalls beim Eisen und Cobalt seine Entsprechung findende **12** vor. Auch hier wird das Signal für freies $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ mit der richtigen In-

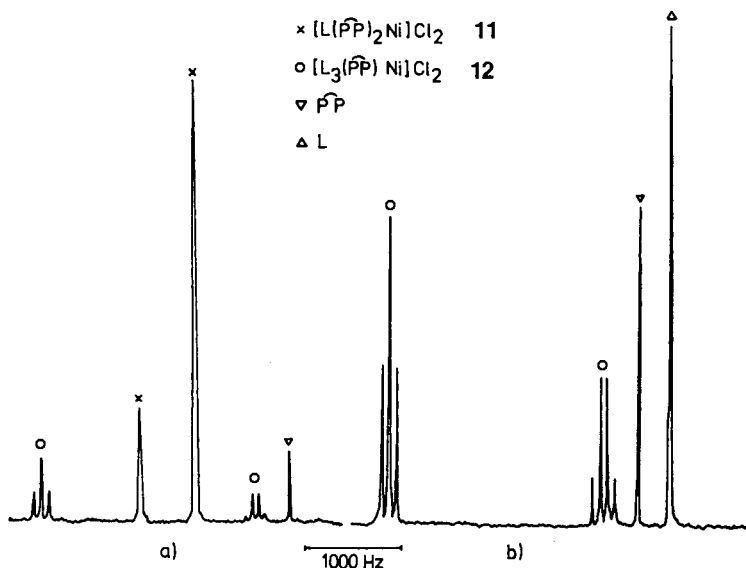
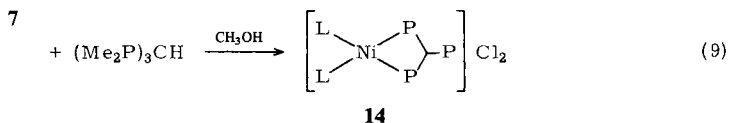
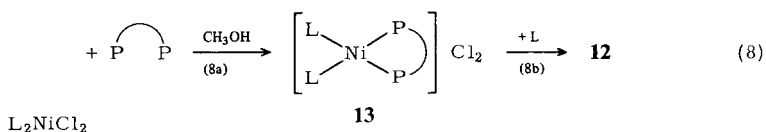


Abb. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum (36.43 MHz, -50°C , CD_3OD) von $[(\widehat{\text{P}}\text{P})_2\text{Ni}]\text{Cl}_2$ (**8**)
 a) Zusatz von PMe_3 : 1.5-fach [\rightarrow **11** + **12** + $\widehat{\text{P}}\text{P}$ (3:1:1)]
 b) Zusatz von PMe_3 : Überschuß [\rightarrow **12** + $\widehat{\text{P}}\text{P}$ (1:1) + überschüssiges L]

tensität gefunden – s. Abb. 1b. Überschüssiges PMe_3 ist für diese Reaktion nicht erforderlich.

Die nach NMR-Befunden wie **3** fluktuierenden **10** und **12** lassen sich ebensowenig isolieren wie das bei tieferen Temperaturen (ebenso wie **4** und **6**) starre, quadratisch-pyramidale **11**, da beim Abziehen des Acetons bzw. Methanols oder Ausfällen mit Pentan oder Ether nur wieder die Komplexe **6** bzw. **8** erhalten werden, ein Verhalten, das offensichtlich von den Löslichkeitsverhältnissen kontrolliert wird. Dabei sind **11** und **12** die ersten Pentakis(phosphan)nickel(II)-Komplexe in Gegenwart von koordinationsbereiten Anionen (z. B. Cl^-).

In Methanollösung läßt sich ein weiterer quadratisch-planarer Komplex, **13**, nachweisen, der nach Gl. (8a) gebildet wird.



Die orangefarbene Lösung von **13** wird auf Zusatz von PMe_3 wieder in eine von **12** übergeführt, Gl. (8b). Analog läßt sich nach Gl. (9) mit $(\text{Me}_2\text{P})_3\text{CH}$ der Komplex **14** darstellen.

Bei entsprechender Stöchiometrie verlaufen die Reaktionen nach Gl. (8) und (9) gemäß den $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren quantitativ. Konkurrenzreaktionen von **13** und **7** in Gegenwart von überschüssigem PMe_3 zeigen dabei, daß die Tendenz von **13** zur Penta-koordination geringer ist: es wird zuerst nur L_3NiCl_2 gebildet. Die Komplexe **13** und **14** sind ebensowenig wie **10**, **11** oder **12** isolierbar. Das Gleichgewicht (10) liegt in Methanol zwar ganz auf der linken Seite, wird aber z. B. beim Abziehen des Lösungsmittels (infolge größerer Flüchtigkeit von L gegenüber PP und geringerer Löslichkeit von **8/9** gegenüber **13/14**) ganz nach rechts verschoben, was die in diesem System typischen, schnellen Ligandaustauschprozesse belegt.

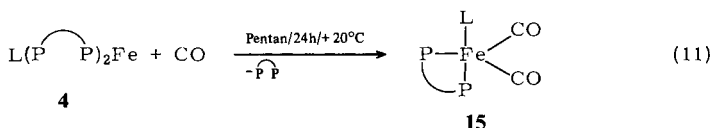


Bei diesen immer eindeutig in eine Richtung verlaufenden Vorgängen treten offensichtlich nur die hypothetischen Komplexe $[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{CH}_2]\text{NiCl}_2/[(\text{Me}_2\text{P})_3\text{CH}]\text{NiCl}_2$ (**8a/9a**) nicht auf, d. h. gemäß Gl. (10) bilden sich **13/14** nur aus **8/9** und L_2NiCl_2 , wenn PMe_3 zugegen ist. Zusammen mit den Gleichungen (8)/(9) und (10) ergibt sich, daß **8/9** als tetrakoordinierte Komplexe mit zwei Vierringchelateinheiten in Lösung nur dann vorliegen, wenn (aus stöchiometrischen Gründen) keine andere Möglichkeit (außer **8a/9a**) verbleibt, d. h. auch im tetrakoordinierten Fall scheint die Kombination zweier Chelatvierringe wenig günstig zu sein.

Die Verdrängungsreaktionen des Diphosphans $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ durch PMe_3 am Nickel und Cobalt (am Eisen verlaufen Substitutionen mit Phosphanen sehr langsam)

signalisieren einen destabilisierenden Effekt dieser Anordnung sogar gegenüber elektronisch ähnlichen, einzähnigen Liganden²⁶⁾.

Ein solches Verhalten wurde u. W. bisher nicht gefunden und beansprucht besonderes Interesse für Substitutions- und Katalysereaktionen. Wenn auch eine entsprechende Beobachtung am Eisenkomplex **4** mit PMe_3 nicht gemacht wird, so zeigt sich auch hier ein ähnlicher Einfluß in der Reaktion mit CO [Gl. (11)].



Hierbei wird nicht etwa PMe_3 , sondern der Chelatligand $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ substituiert. Der erhaltene Komplex ist auch insofern interessant, als sich hierbei die Pseudorotation – erstmals für einen Dicarboxyltris(phosphan)eisen-Komplex²⁷⁾ – einfrieren läßt, und damit die trigonal-bipyramidale Anordnung auch NMR-spektroskopisch zu erkennen gibt (s. exp. Teil). Wir konnten **15** jedoch nicht völlig frei von Verunreinigungen erhalten.

Spektroskopische Untersuchungen

Massenspektren wurden vom Chromkomplex **1** und den kovalenten Eisenkomplexen **3**, **4** und **15** aufgenommen, wobei der Molekülpeak (s. exp. Teil) jeweils das monomere Strukturprinzip bestätigt. Die *Infrarotspektren* stimmen bei **4** und **6a**, **b** nahezu überein, auch **3** und **8** sowie **9** haben sehr ähnliche Spektren. Eine $\nu(\text{M} - \text{Cl})$ -Valenzschwingung wird, entsprechend der ionischen Formulierung, nicht gefunden. Charakteristisch ist bei allen Komplexen eine scharfe δCH_2 - (bzw. δCH - bei **9**)-Schwingung der Brückenmethylengruppe des Diphosphinomethan-Liganden im Bereich zwischen 1100 und 1050 cm^{-1} .

NMR-Spektren

Konstitutionsbeweisend sind vor allem die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. 2, 3 und exp. Teil).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** entspricht mit zwei Triplets für die CH_2 - und CH_3 -Protonen den Erwartungen, wobei letzteres zum Typ eines symmetrischen $\text{X}_n\text{AA}'\text{X}_n'$ -Spinsystems²⁸⁾ gehört (s. exp. Teil).

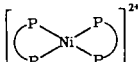
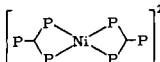
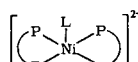
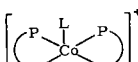
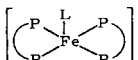
Die quadratisch-planare Anordnung von vier äquivalenten Me_2P -Einheiten am Nickel(II) in **8** macht sich überraschenderweise sowohl für die PCH_3 - als auch die PCH_2 -Protonen in je einem (1:4:6:4:1)-Quintett (s. Abb. 2a) bemerkbar ($\{^{31}\text{P}\}$: zwei Singulets 1:6), wobei N (= Abstand der äußeren Linien) jeweils etwa den doppelten Wert vom N -Wert der Tripletsignale bei $(\overset{\curvearrowright}{\text{P}})\text{Cr}(\text{CO})_4$ (**1**) (s. o.) annimmt²⁹⁾.

Die „Störung“ durch je eine weitere Me_2P -Gruppe in **9** äußert sich in einer weiteren Aufspaltung der Signale der nun nicht mehr gleichen CH_3P -Substituenten [zwei Quintetts, $\{^{31}\text{P}\}$: zwei Singulets (1:1)], während die „freie“ Me_2P -Gruppe als Dublett mit der üblich kleinen Aufspaltung von Methylphosphanen erscheint. Das C – H-Proton läßt nur die Kopplung zu den beiden komplexgebundenen Phosphoratomen erkennen

(s. Abb. 2b). Die nahezu (bis auf die Intensitäten) gleichen Methylphosphor-Resonanzen weisen **4** bei 0°C, **6** bei -40°C und **11** bei -80°C auf, wobei die „Störung“ jetzt vom axialen PMe_3 -Liganden im so als quadratisch-pyramidal festgelegten Komplex hervorgerufen wird. Allerdings sind die Quintettaufspaltungen infolge Signalverbreiterung nur bei **6** deutlich zu erkennen. Ebenso sind bei allen Komplexen (**4**, **6** und **11**) für die Phosphormethylenprotonen nur breite Signale ohne Feinstruktur zu beobachten (Abb. 3).

Bei höherer Temperatur setzt eine Ligandenbewegung ein, die, abgestuft nach $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$ bei -70, -30 und +30°C wirksam wird. Dadurch wird die Aufspaltung der Signale der CH_3P -Gruppe des $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ -Liganden aufgehoben (nur noch ein breites Signal, Abb. 3), während die PMe_3 -Resonanz unverändert und lagekonstant bleibt. Eine Pseudorotation scheint dieses Verhalten am besten erklären zu können, wobei der Mechanismus (z. B. Berry- oder Turnstile-Rotation³⁰) offen bleibt. (Disso-

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ in ppm, J in Hz, TMS ext.) von $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2/\text{PMe}_3\widehat{\text{P}}/\text{L}$ -d⁸-Komplexen [$\text{Fe}^0/\text{Co}^1/\text{Ni}^{\text{II}}$]

Nr.	Komplex	Solvens	Temp. [°C]	$\delta\text{PCH}_3(\widehat{\text{P}}\text{P})$ (N / $^2J^a$)	δPCH_2 (N / $^2J(\text{PCH})$)	$\delta\text{PCH}_3(\text{L})$ (N / $^2J(\text{PCH})$)
8		CD_3OD	+ 30	+ 2.14 ,quin' (9.9) ^a	+ 3.58 ,quin' (20.8) ^a	
9		CD_3OD	± 0	+ 2.01 ,quin' (8.7) ^a + 1.87 ,quin' (8.7) ^a	+ 3.88 t ^b (6.7)	+ 1.33 d ^c (3.6)
11		CD_3OD	- 35	+ 2.13 s (br)	+ 3.20 m (br)	+ 1.78 d (5.0)
		CD_3OD	- 90	+ 2.32 s (br) + 1.95 s (br)	+ 3.20 m (br)	+ 1.78 d (5.0)
6		[D ₆]Aceton	+ 30	+ 1.71 s (br)	+ 3.14 m (br)	+ 1.68 d (5.9)
		[D ₆]Aceton	- 40	+ 1.92 ,quin' (8.7) ^a + 1.50 ,quin' (8.7) ^a	+ 3.14 m (br)	+ 1.68 d (5.9)
4		[D ₈]Toluol	+ 75	+ 1.35 s (br)	+ 3.03 m (br)	+ 1.48 d (4.5)
		[D ₈]Toluol	± 0	+ 1.54 s (br) + 1.18 s (br)	+ 3.03 m (br)	+ 1.51 d (4.9)
12	$[\text{L}_3(\widehat{\text{P}}\text{P})\text{Ni}]^{2+}$	-			- d)	
10	$[\text{L}_3(\widehat{\text{P}}\text{P})\text{Co}]^+$	-			- d)	
3	$[\text{L}_3(\widehat{\text{P}}\text{P})\text{Fe}]$	[D ₈]Toluol	+ 30 ^e	+ 1.25 ,t' ^{a, g} (7.8)	+ 2.68 t · q ^f (11.7)	1.19 ,m ^{c, a, g} (5.0)

^a) Pseudomultiplets ,t', ,quin', ,m' der symmetrischen $\text{H}_\alpha\text{PP}'\text{H}'_\alpha$ -Systeme mit $N = |^2J(\text{PCH}) + ^4J(\text{PCH})| = \text{Abstand der äußeren Linien}$. - ^b) δPCH . - ^c) δPCH_3 von PMe_2 . - ^d) Nicht ausgewertet, da von freigesetztem $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ und überschüssigem PMe_3 überlagerte Signale, s. Text. - ^e) Unverändert bis -100°C. - ^f) $^4J(\text{PFePCH}) \approx 1 \text{ Hz}$. - ^g) Werte wegen Signalüberlagerung unsicher.

zationsphänomene sind aber nicht völlig auszuschließen, da obige Reihe auch im Einklang mit der erwarteten Stabilität der Pentakoordination steht.) Die relativ „starre“ Konformation an diesen pentakoordinierten Komplexen steht im Gegensatz zum Verhalten der oben erwähnten $(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2(\text{PR}_3)\text{Fe}^0$ -Komplexe, die als „nrigid“ beschrieben sind¹⁸⁾.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** entspricht für den $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ -Teil wieder dem gleichen Bild wie beim oben besprochenen Chromcarbonylkomplex **1**, das teilweise vom komplexen, symmetrischen Multipllett des PMe_3 -Liganden überlagert ist. Das

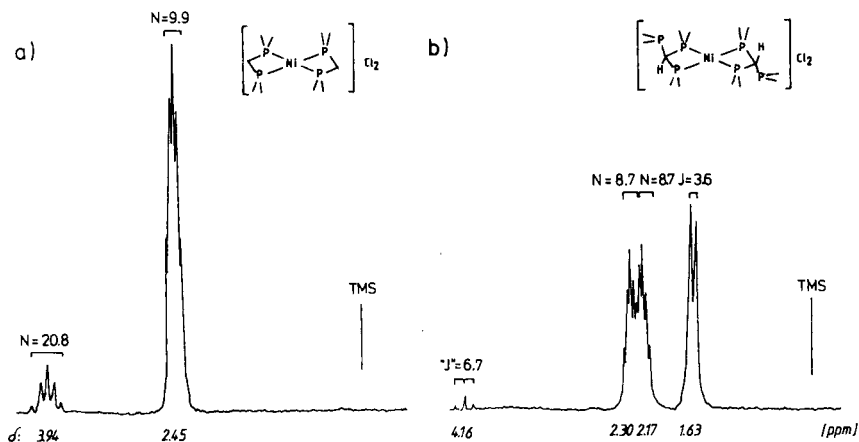


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz, TMS ext., 0°C , D_2O , J bzw. N in Hz) von
a) **8** b) **9**

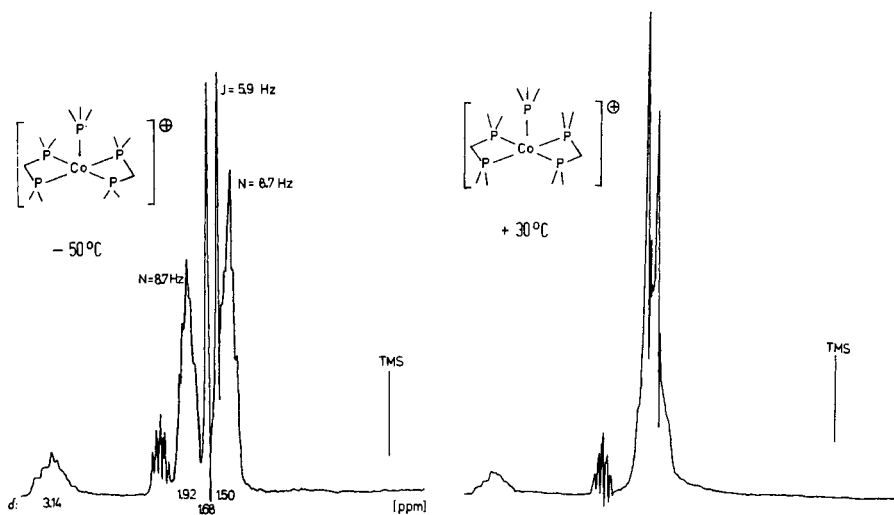


Abb. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz, TMS ext., $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, J bzw. N in Hz) von **6**

Spektrum ist nur wenig temperaturabhängig, das fluktuierende Verhalten wird im ^{31}P -NMR-Spektrum offensichtlich.

^{31}P -NMR-Spektren

Bei allen diesen d^8 -Komplexen sowie beim Chromkomplex **1** ist die Resonanz des $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ -Chelatliganden gegenüber z. B. der Resonanz von komplexgebundenem PMe_3 beträchtlich nach höherem Feld verschoben, wobei z. T. auch die chemische Verschiebung von letzterem bei relativ hohem Feld erscheint. Diese Hochfeldverschiebung nimmt in der Reihe $\text{Fe}^0 < \text{Co}^I < \text{Ni}^{II}$ zu und ist typisch und diagnostisch für Vierringe³¹⁾. Für **3** nimmt die Diphosphinomethan-Resonanz temperaturabhängig die Form eines Quartetts an, die des PMe_3 -Liganden erscheint als Tripletts entsprechend einem A_2B_3 -Spinsystem. Ein solches Spinsystem findet sich auch bei **12** (s. Abb. 1b), beim isoelektronischen Cobaltkomplex **10** ist $^2J(\text{PP})$ offensichtlich so klein, daß nur Singulettts (3:2) resultieren. Da keines der denkbaren idealen Koordinationspolyeder für dieses System einem solchen A_2B_3 -Spektrrentyp entspricht, nehmen wir eine nicht starre Konfiguration dieser $[\text{L}_3(\text{P}\ddot{\text{P}})\text{M}]$ -Komplexe in Lösung an, deren Tieftemperaturlimit nicht ermittelt werden konnte.

Tab. 3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (δ in ppm, J in Hz, H_3PO_4 ext.) von $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2\text{-Fe}^0$ -, $-\text{Co}^I$ - und $-\text{Ni}^{II}$ -Komplexen **3**, **4**, **6**, **8**–**12** ($\text{L} = \text{PMe}_3$, $\text{P}\ddot{\text{P}} = \text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$)

Nr.	Solvens	Temp. [°C]	$\delta_{\text{P}\ddot{\text{P}}}$	δ_{P_L}	$^2J(\text{PP})$
8	CD_3OD	+20	-46.1	–	–
9	CD_3OD	+20 ^{a)}	-35.0 s (2P)	(-50.3 s (1P)) ^{b)}	<3
11	CD_3OD	-70	-39.5 s (4P)	-31.1 s (1P)	<3
6	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	-100	-19.9 d (4P)	-6.2 (br) (1P)	9.1
4	$[\text{D}_8]\text{Toluol}$	+30	-11.5 d (4P)	+9.1 quin (1P)	6.1
12	CD_3OD	-90	-48.8 q (2P)	-16.3 t (3P)	42.7
10	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	-100	-35.0 s (2P)	-3.3 s (3P)	<3
3	$[\text{D}_8]\text{Toluol}$	-50	-22.2 q (2P)	+13.3 t (3P)	18.3

a) Unverändert bei -80°C . – b) $-\text{PMe}_2$ „frei“.

Im Gegensatz hierzu besteht das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (0°C) von **4** aus einem Quintett (1P) und einem Dublett (4P) für den PMe_3 - bzw. die $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ -Liganden entsprechend einem AB_4 -Spin-System ($^2J(\text{PP}) = 6.1$ Hz).

Ebenfalls AB_4 -Spinsysteme repräsentieren die Spektren des Cobaltkomplexes **6** und des Nickelkomplexes **11** nach Zusatz von PMe_3 zum quadratisch-planaren **8** (Singulett), jedoch ist bei **11** die $^2J(\text{PP})$ -Kopplung offensichtlich noch kleiner (≈ 0 Hz: zwei Singulettts 1:4). Auch beim Cobaltkomplex ist diese Kopplung nur am intensitätsstärkeren Dublettsignal abzulesen. Nicht entscheiden läßt sich an Hand des Phosphorspektrums (im Gegensatz zu ^1H -NMR s. o.), ob jeweils starre (\triangleq tetragonale Pyramide) oder fluktuierende Systeme vorliegen. Keine Kopplung läßt sich auch beim Tris(phosphino)methannickel-Komplex **9** zwischen jeweils den beiden komplexgebundenen und dem

„freien“ Me_2P -Phosphoratom erkennen, so daß zwei Singulets (2:1) resultieren. Auch bei tiefer Temperatur läßt sich keine Wechselwirkung dieser freien Me_2P -Funktionsgruppe und dem Nickelatom erkennen, d.h. als dreifüßiger Chelatligand scheint $(\text{Me}_2\text{P})_3\text{CH}$ im Ni^{II} -System wenig geeignet (analog **14**).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Arbeitstechnik und Geräte wurden schon früher beschrieben²²⁾.

Tetracarbonyl[methylenbis(dimethylphosphan)]chrom (**1**): 1.0 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.55 mmol) werden zusammen mit 0.72 g (5.15 mmol) $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ in 40 ml THF 8 h bestrahlt (Labortauchlampe TQ 150, Fa. Hanau). Die gelbe Lösung wird zur Trockene gebracht, der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst und über eine 1-m-Säule (\varnothing 0.7 cm, Kieselgel) eluiert. Das erste Eluat (Hauptmenge) wird eingengt und Ether zugefügt. Durch Kühlen werden gelbe Kristalle gefällt, Sublimation bei $120^\circ\text{C}/0.1$ Torr: 850 mg (62%), Schmp. 158°C . – MS: $m/e = 300$ (M^+). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS ext., $+30^\circ\text{C}$): $\delta\text{PCH}_3 = +2.13$ „t“ (6H, $N = 9.0$ Hz); $\delta\text{PCH}_2 = +3.73$ t (1H, $^2J(\text{PCH}) = 10.1$ Hz). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (H_3PO_4 ext.): $\delta = +1.2$.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{CrO}_4\text{P}_2$ (300.2) Ber. C 36.02 H 4.70 Gef. C 36.11 H 4.77

[Methylenbis(dimethylphosphan)]tris(trimethylphosphan)eisen (**3**): Eine konz. Lösung von **2**¹⁶⁾ versetzt man mit 1 Äquiv. $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ in Toluol/Pentan (1:5) oder Ether und läßt 1 Woche bei Raumtemp. stehen, wobei dunkelrote Nadeln auskristallisieren. Das Lösungsmittel wird dekantiert, die Kristalle werden bei tiefer Temperatur mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Zers. $> 80^\circ\text{C}$. – MS: $m/e = 420$ (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{41}\text{FeP}_5$ (420.2) Ber. C 40.02 H 9.84 Gef. C 39.87 H 9.76

Bis[methylenbis(dimethylphosphan)](trimethylphosphan)eisen (**4**): Wie vorstehend erhält man mit überschüssigem $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ nach 3 Wochen orangefarbene Kristalle. Zers. $> 105^\circ\text{C}$ (Subl. $90^\circ\text{C}/0.1$ Torr). – MS: $m/e = 404$ (M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{37}\text{FeP}_5$ (404.2) Ber. C 38.64 H 9.23 Gef. C 38.61 H 9.31

Bis[methylenbis(dimethylphosphan)](trimethylphosphan)cobaltchlorid (**6a**): 0.85 g $\text{L}_3\text{CoCl}^{21)}$ (2.64 mmol) in 50 ml THF werden bei 0°C mit 0.72 g $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ (5.29 mmol) versetzt. Man rührt 10 min, filtriert schnell und kühlt die Lösung auf -78°C . Zunächst erhält man grüne Kristalle, die sich analytisch als $\text{L}_2(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)\text{CoCl}_2$ ^{4,8)} identifizieren lassen. Die orangefarbene Restlösung wird bei -10°C eingengt, 10 ml Ether werden zugefügt, dann wird wieder auf -78°C gekühlt: es wachsen kleine orangefarbene Kristalle, 362 mg (31%), Zers. $> 65^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{37}\text{ClCoP}_5$ (442.7) Ber. C 35.27 H 8.42 Gef. C 35.59 H 8.34

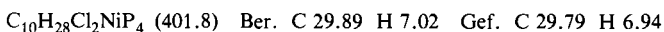
Bis[methylenbis(dimethylphosphan)](trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (**6b**): Geht man von $[\text{L}_4\text{Co}]\text{PF}_6$ ²²⁾ aus und arbeitet wie bei **6a**, so ist die resultierende orangefarbene Lösung bei Raumtemp. stabil, man erhält daraus mit 83% Ausb. **6b**, Zers. $> 115^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{37}\text{CoF}_6\text{P}_6$ (552.2) Ber. C 28.28 H 6.75 Gef. C 28.25 H 6.81

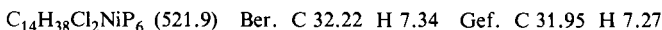
6a/6b werden auch erhalten, indem man die Komplexe aus einer etherischen Lösung/Suspension von L_3CoCl bzw. $[\text{L}_4\text{Co}]\text{PF}_6$ mit $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ ausfällt.

Bis[methylenbis(dimethylphosphan)]nickeldichlorid (**8**): Zu einer Lösung von 1.2 g L_2NiCl_2 (4.26 mmol) in 50 ml Ether werden 1.2 g $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ (8.82 mmol) pipettiert. Man rührt 1 h,

dann wird der orangefarbene Niederschlag auf einer Fritte gesammelt, zweimal mit Ether (je 50 ml) gewaschen und i. Vak. getrocknet, Ausb. 1.42 g (83%), Schmp. 210–215°C (Zers.).



Bis[methyldi(tris(dimethylphosphan))nickeldichlorid (9): Bei zu **8** analoger Arbeitsweise werden 85% **9** erhalten, Schmp. 125–135°C (Zers.).



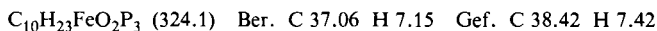
[Methylenbis(dimethylphosphan)]tris(trimethylphosphan)cobaltchlorid (10), *Bis[methylenbis(dimethylphosphan)](trimethylphosphan)nickeldichlorid (11)* und *[Methylenbis(dimethylphosphan)]tris(trimethylphosphan)nickeldichlorid (12)* wurden nur spektroskopisch nachgewiesen durch Zusatz von PMe_3 zu **6a** bzw. **8** in Lösung. Eine Isolierung gelingt nicht, beim Abziehen des Lösungsmittels bildet sich der Ausgangskomplex zurück.

[Methylenbis(dimethylphosphan)]bis(trimethylphosphan)nickeldichlorid (13) und *[Methyldi(tris(dimethylphosphan))bis(trimethylphosphan)nickeldichlorid (14)* erhält man durch stöchiometrischen Zusatz von $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ bzw. $(\text{Me}_2\text{P})_3\text{CH}$ zu einer Methanollösung von L_2NiCl_2 , doch lassen sie sich ebenfalls nicht isolieren. Abziehen des Methanols ergibt einen Rückstand von L_2NiCl_2 und **8** bzw. **9** (^1H , ^{31}P -NMR). L_2NiCl_2 läßt sich mit THF herauslösen, **8** bzw. **9** werden rein erhalten. Eine stöchiometrische Mischung aus L_2NiCl_2 und **8** bzw. **9** (z. B. obiger Rückstand) bildet in Methanol auf Zusatz von PMe_3 ebenfalls **13** und **14**. Diese werden NMR-spektroskopisch charakterisiert:

13 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 36.43 MHz, H_3PO_4 ext., -75°C): AA'BB' (scheinbar „einfaches“ Erscheinungsbild, dem nur unvollständige Daten zu entnehmen sind): $\delta\text{P}_\text{L} = -11.0$ „d“; $\delta\text{P}_{\widehat{\text{P}}} = -51.2$ „d“ („J“ = 149.2 Hz).

14 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 36.43 MHz, H_3PO_4 ext., -75°C): AA'BB' (ähnlich **13**, wie bei **9** keine erkennbare Kopplung mit der „freien“ PMe_2 -Gruppe): $\delta\text{P}_\text{L} = -12.0$ „t“, $\delta\text{P}_{\text{P}_3\text{CH}} \text{ „geb“} = -42.3$ „t“ („J“ = 76.3 Hz); $\delta\text{P}_{\text{P}_3\text{CH}} \text{ „frei“} = -47.5$ s).

Dicarbonyl[methylenbis(dimethylphosphan)](trimethylphosphan)eisen (15): 0.8 g **4** werden in 15 ml Pentan unter 1 atm. CO gelöst. Nach 24 h wird die Lösung filtriert und auf ein kleines Volumen eingengt. Von den durch Kühlen erhaltenen orangefelben Kristallen wird dekantiert, die Kristalle werden i. Vak. getrocknet. Die Mutterlauge wird i. Vak. abgezogen. Zurück bleibt ein orangefarbenes Öl, das neben $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ noch unidentifizierte Produkte enthält. Auch der kristalline Feststoff ist nicht völlig rein, läßt sich aber spektroskopisch als **15** identifizieren. – MS: $m/e = 324$ (M^+). – IR (Nujol): 1870 st, 1805 sst cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{O}$). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Toluol, H_3PO_4 ext.), $+30^\circ\text{C}$: $\delta\text{P}_{(\widehat{\text{P}})} = -6.01$ d, $\delta\text{P}_\text{L} = +37.90$ t ($^2J(\text{PP}) = 21.2$ Hz); -100°C : $\delta\text{P}_{(\widehat{\text{P}})} = -18.8$ und $+17.0$ (jeweils breit, unaufgelöst), $\delta\text{P}_\text{L} = +45.3$ d (42.7 Hz).



¹) IV. Mitteil.: H. H. Karsch, *Angew. Chem.* **94**, 923 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 921 (1982).

²) H. H. Karsch und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 762 (1977).

³) C. P. Kubiak und R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3637 (1980); M. Cowie und S. K. Dwight, ebenda **102**, 2500 (1980); L. S. Brenner und A. C. Balch, ebenda **100**, 6099 (1978); C. P. Kubiak und R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **19**, 2726 (1980); M. P. Brown, J. R. Fisher, R. J. Puddephatt und K. R. Seddon, ebenda **18**, 2888 (1979); R. G. Holloway, B. R. Penfold, R. Colton und M. J. McCormick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 485.

⁴) H. H. Karsch und B. Milewski-Mahrla, *Angew. Chem.* **93**, 825 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 814 (1981).

⁵) H. H. Karsch und U. Schubert, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 186 (1982).

- 6) K. Issleib, H.-P. Abicht und H. Winkelmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **388**, 89 (1972); H. Schmidbaur, J. R. Mandl, J.-M. Bassett, G. Blaschke und B. Zimmer-Gasser, Chem. Ber. **114**, 433 (1981); C. E. Briant, K. P. Hall und D. M. P. Mingos, J. Organomet. Chem. **229**, C5 (1982); S. Al-Jibori und B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 826; J. Browning, G. W. Bushnell und K. R. Dixon, J. Organomet. Chem. **198**, C11 (1980); J.-M. Bassett, J. R. Mandl und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **113**, 1145 (1980); J. W. A. van der Velden, F. A. Voltenbroek, J. J. Bour, P. T. Beurskens, J. M. M. Smits und W. P. Bosman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **100**, 148 (1981).
- 7) H. H. Karsch, Angew. Chem. **94**, 322 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 311 (1982); H. H. Karsch und D. Neugebauer, Angew. Chem. **94**, 322 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 312 (1982).
- 8) H. H. Karsch, Publikation in Vorbereitung.
- 9) H. H. Karsch, Chem. Ber. **116**, 1656 (1983), nachstehend.
- 10) J. M. Jenkins, J. R. Moss und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A **1969**, 2796.
- 11) R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, Inorg. Chem. **9**, 2030 (1970).
- 12) J. M. Jenkins und J. G. Verkade, Inorg. Chem. **6**, 2250 (1967).
- 13) S. O. Grim und J. D. Mitchell, Inorg. Chem. **16**, 1770 (1977).
- 14) J. Chatt und H. R. Watson, J. Organomet. Chem. **156**, 389 (1978).
- 15) C. A. Tolman, Chem. Rev. **77**, 313 (1977).
- 16) H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **110**, 2200 (1977); T. V. Harris, J. W. Rathke und E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6966 (1978); H. H. Karsch, Inorg. Synth. **20**, 59 (1980).
- 17) Über diese Reaktion haben wir in einer Kurzmitteilung bereits berichtet⁷⁾.
- 18) S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English und J. P. Jesson, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6073 (1976); C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English und J. P. Jesson, ebenda **100**, 4080 (1978); S. D. Ittel, C. A. Tolman, P. J. Krusic, A. D. English und J. P. Jesson, Inorg. Chem. **17**, 3432 (1978).
- 19) F. L. Bowden und D. J. Johnson, zitiert in F. L. Bowden und L. H. Wood, Compounds with Iron-Carbon-Bonds in The Organic Chemistry of Iron, Vol. 1, p. 358, Hrsg. E. A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels und I. Fischer, Academic Press, New York 1978.
- 20) S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English und J. P. Jesson, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7577 (1978); C. A. Tolman, S. D. Ittel, A. D. English und J. P. Jesson, ebenda **101**, 1742 (1979).
- 21) H.-F. Klein und H. H. Karsch, Inorg. Chem. **14**, 473 (1975).
- 22) H. H. Karsch, Chem. Ber. **115**, 1956 (1982).
- 23) P. F. Maier, H. E. Merbach, M. Dartiguenave und Y. Dartiguenave, Inorg. Chem. **18**, 610 (1979).
- 24) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 57, Tl. C, Lfg. 2, S. 1079, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969.
- 25) H. H. Karsch, U. Schubert und D. Neugebauer, Angew. Chem. **91**, 518 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 484 (1979); H. H. Karsch, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1171 (1979).
- 26) In sterischer Hinsicht ist $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ weit günstiger: Tolmanscher Kegelwinkel¹⁵⁾ für $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$: $2 \times 102^\circ = 204^\circ$, für 2PMe_3 : $2 \times 118^\circ = 236^\circ$. (Wenn auch der absolute Wert in Frage gestellt werden kann, wird die relative Abstufung doch wohl in etwa richtig wiedergegeben.)
- 27) $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Fe}(\text{CO})_2$ ist beispielsweise bis -100°C fluktuierend¹⁶⁾, vgl. auch Lit.¹⁸⁾.
- 28) R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).
- 29) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8** (CD_3OD , $+30^\circ\text{C}$, TMS ext): $\delta\text{PCH}_3 = +16.69$ t ($N = 14.6$, AA'X-Spinsystem), $\delta\text{PCH}_2 = +37.56$ t ($^1J(\text{PC}) = 17.1$).
- 30) J. S. Wood, Prog. Inorg. Chem. **16**, 227 (1972) und zit. Lit.; P. Meakin und J. P. Jesson, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5751 (1974) und zit. Lit.
- 31) P. E. Garrou, Chem. Rev. **81**, 229 (1981).