

Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, XIII¹⁾Zur Kenntnis von Rheniumdiphosphenylkomplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Re}-\text{P}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-}(2,4,6)$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Re}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{P}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-}(2,4,6)$ Lothar Weber*, Georg Meine, Roland Boese²⁾ und Dieter BläserInstitut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

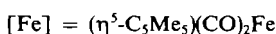
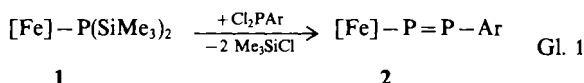
Eingegangen am 2. November 1987

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{ReBr}$ (3), hergestellt aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Re}]\text{BF}_4$ und $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$, reagiert mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ zum Disilylphosphidorheniumkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{ReP}(\text{SiMe}_3)_2$ (4). Komplex 4 wird von $2,4,6\text{-}(\text{tBu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$ in den nur in Lösung stabilen Diphosphenylkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Re}-\text{P}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-}(2,4,6)$ (5) übergeführt. Behandlung von 5 mit $[(Z)\text{-Cycloocten}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ liefert das stabile Pentacarbonylchromderivat $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Re}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{P}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-}(2,4,6)$ (7). Zu Vergleichszwecken wurden die Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Mn}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{P}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-}(2,4,6)$ (9) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{P}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-}(2,4,6)$ (10) synthetisiert. Von 10 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Transition Metal-Substituted Diphosphenes, XIII¹⁾. — On the Synthesis of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Re}-\text{P}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-}(2,4,6)$ and $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Re}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{P}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-}(2,4,6)$

Compound $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{ReBr}$ (3), generated from $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Re}]\text{BF}_4$ and $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$, reacts with $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ to give the disilylphosphido complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{ReP}(\text{SiMe}_3)_2$ (4). Complex 4 is converted into the diphosphenyl complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Re}-\text{P}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-}(2,4,6)$ (5) by treatment with $2,4,6\text{-}(\text{tBu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$. The reaction of 5, which is only stable in solution, with $[(Z)\text{-cyclooctene}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ affords stable $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Re}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{P}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-}(2,4,6)$ (7). For comparison, the complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Mn}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{P}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-}(2,4,6)$ (9) and $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{P}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3\text{-}(2,4,6)$ (10) were synthesized as well. Compound 10 was characterized by an X-ray structure analysis.

Nach der erfolgreichen Synthese eines Eisen-substituier- ten Diphosphens (Diphosphenyleisenkomplexes) 2 aus dem Disilylphosphidokomplex 1 und $2,4,6\text{-}(\text{tBu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$ (Dichlorsupermesitylphosphan $\cong \text{ArPCL}_2$) gemäß Gl. 1³⁾ mußte geklärt werden, inwieweit sich dieses Syntheseprinzip auf andere Metalle übertragen läßt.



So konnten wir des weiteren über stabile Diphosphenylkomplexe des Rutheniums $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$ ³⁾ und Mangans $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Mn}-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$ ⁴⁾ berichten. Ein entsprechender Osmiumkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Os}-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$ war nur in der Reaktionslösung existenzfähig, konnte aber in Form der stabilen $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{-}$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{-}$ Addukte isoliert und charakterisiert werden^{3,5)}.

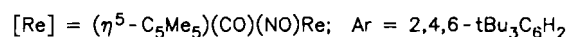
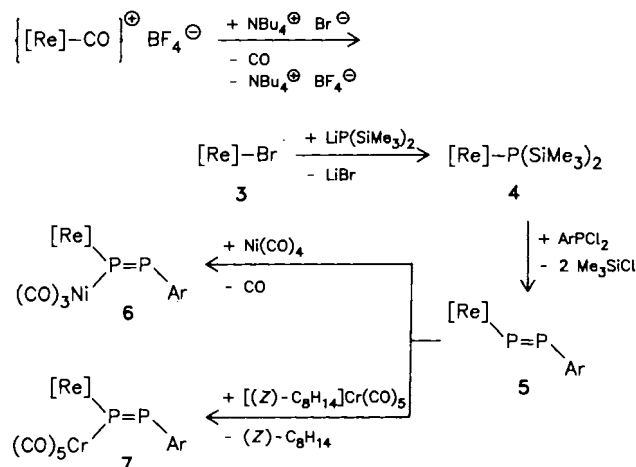
Disilylphosphidokomplexe der frühen Übergangsmetalle Zirkonium und Hafnium, z. B. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{M}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ (M = Zr, Hf) reagieren dagegen mit ArPCL_2 unter Austausch der intakten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}$ -Funktion⁶⁾. Offensichtlich versagt das in Gl. 1 verkörperte Syntheseprinzip bei diesen Metallen, wo die MP-Bindung stärker im Sinne $\text{M}(\delta^+)-\text{P}(\delta^-)$ polarisiert ist. Wir berichten nun über Diphosphenylkomplexe des Rheniums.

Bei der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Re}]\text{BF}_4$ mit einer äquimolaren Menge $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$ in siedendem Di-

oxan bildet sich der ziegelrote Bromokomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{ReBr}$ (3) (Ausb. 68%).

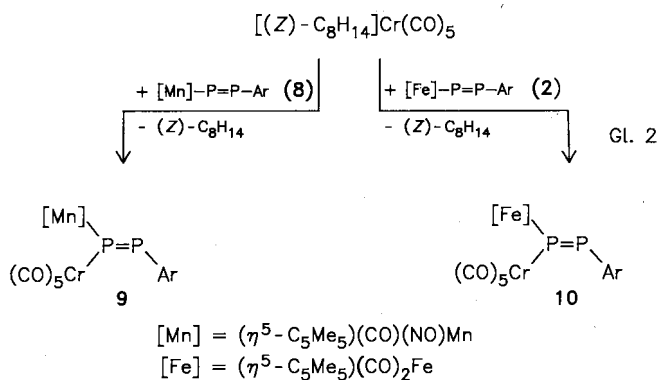
Die Behandlung von 3 mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{THF}$ bei 0°C in Cyclopentan liefert schließlich den Disilylphosphidokomplex 4. Neben 4 wurde auch $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ als Zersetzungsprodukt anhand der ³¹P-NMR-Resonanz bei $\delta = -252$ (Lit.⁷⁾ $\delta = 251$) identifiziert. Die Komplexe 3 und 4 sind kristalline Festsubstanzen, die sich in den gängigen organischen, aprotischen Lösungsmitteln gut lösen.

Bei der Behandlung von 4 mit der äquimolaren Menge ArPCL_2 in THF bei 20°C läßt sich ³¹P-NMR-spektrosko-



pisch der Diphosphenylkomplex **5** anhand zweier Dubletts mit sehr großer Kopplungskonstante im charakteristischen Tieffeldbereich für Diphosphene nachweisen (Tab. 1). Ein IR-Spektrum der Lösung unterstreicht das Vorliegen von **5** durch intensive Banden bei 1975 und 1728 cm^{-1} für die CO- bzw. NO-Valenzschwingungen. Ähnlich wie beim Osmiumkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Os}-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$ gelingt es aber nicht, diese Verbindung unzersetzt zu isolieren. Auch die Umwandlung von **5** in ein stabileres und evtl. isolierbares Tricarbonylnickeladdukt **6** durch Reaktion mit überschüssigem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ blieb erfolglos:

Versetzt man die frisch hergestellte THF-Lösung von **5** mit einer Hexanlösung von photochemisch frisch erzeugtem $[(Z)\text{-C}_8\text{H}_{14}]\text{Cr}(\text{CO})_5$, so tritt eine spontane Farbänderung von Braun nach leuchtend Rot ein. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile bei 10^{-3} Torr und Kristallisation des Reaktionsrückstandes aus *n*-Pentan bei -28°C wird das $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Addukt **7** als rote kristalline Festsubstanz in 31% Ausb. (bezogen auf ArPCl_2) erhalten. Zu Vergleichszwecken wurden analog die Diphosphenylkomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{-}(\text{NO})\text{Mn}-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$ (**8**) und **2** in die entsprechenden $(\text{CO})_5\text{-Cr}$ -Addukte **9** und **10** übergeführt (Ausb. 51% bzw. 57%).



Die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplexe **7**, **9** und **10** sind rote kristalline, diamagnetische Feststoffe, die sich mäßig in gesättigten Kohlenwasserstoffen und gut in Benzol, Ether und THF lösen.

Die Lage der Dubletts im ^{31}P -NMR-Spektrum von **5** sowie die große Kopplungskonstante $^1J_{\text{P}_1,\text{P}_2}$ sind typisch für ein unsymmetrisches Diphosphen mit freier $\text{P}=\text{P}$ -Doppelbindung. Ähnliches gilt für die Signallagen im Tricarbonylnickeladdukt **6** und in den $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplexen **7**, **9** und **10** und die Größe von $^1J_{\text{P}_1,\text{P}_2}$ dieser AB-Spinsysteme. Die $\text{Ni}(\text{CO})_3$ - bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste müssen daher am bereits metallierten Atom P_1 über dessen freies Elektronenpaar gebunden sein, was durch die Röntgenstrukturanalyse von **10** belegt wird und früher auch für den Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}[\text{Fe}(\text{CO})_4]=\text{P}-\text{Ar}$ (**11**) gefunden wurde. Wie bereits bei der Bildung der $(\text{CO})_3\text{Ni}$ -Addukte $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}[\text{Ni}(\text{CO})_3]=\text{P}-\text{Ar}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$)^{8,3)} wie auch der $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M}-\text{P}[\text{Fe}(\text{CO})_4]=\text{P}-\text{Ar}$ ⁹⁾ beobachtet, wird die Komplexierung des $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Fragments an **2**, **5** und **8** von kräftigen Hochfeldverschiebungen des metallierten Phosphoratoms $\Delta\delta(\text{P}_1)$ von -74.5 bis -124.9 ppm begleitet, während für die Koor-

dinationsverschiebung $\Delta\delta(\text{P}_2)$ für das arylierte Phosphoratom P_2 bei **7** ein Wert von nur -22.5 ppm ermittelt wird. Bei den Mn- und Fe-Komplexen **9** und **10** werden positive Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta(\text{P}_2)$ von 26.4 bzw. 18.5 ppm registriert. Möglicherweise hängt dieser Effekt mit der Aufweitung des Winkels $\text{P}_1-\text{P}_2-\text{C}(\text{Ar})$, der durch die sperrige $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe verursacht wird, zusammen. Die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{P}_1,\text{P}_2}$ nehmen bei der Adduktbildung geringfügig ab bzw. bleiben unverändert (Δ^1J_{PP} ; **7**: 22.2 Hz, **9**: 4.3 Hz, **10**: 0.8 Hz).

Tab. 1. ^{31}P -NMR-Daten einiger Diphosphenylkomplexe^{a)}

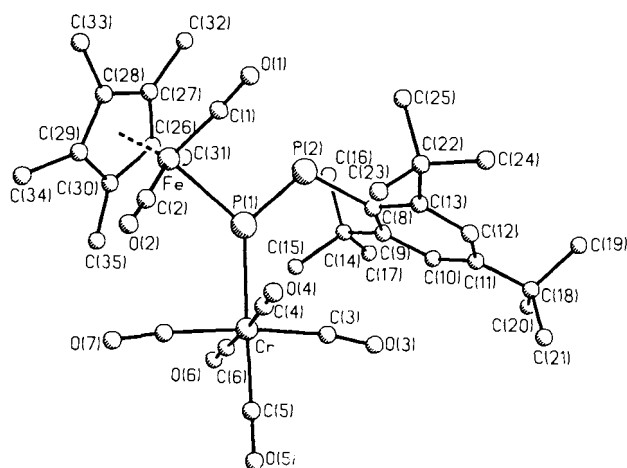
Komplex	δP_M	$\delta\text{P-Ar}$	$^1J_{\text{PP}}$	Solvens	Lit.
5	637.2	532.1	583.1	THF	Diese Arbeit
6	505.8	500.1	547.6	THF	Diese Arbeit
7	562.7	509.6	560.9	C_6D_6	Diese Arbeit
8	728.5	535.7	597.4	C_6D_6	4)
9	603.6	562.1	593.1	C_6D_6	Diese Arbeit
2	715.2	553.5	594.2	C_6D_6	3)
10	599.6	572.0	593.4	C_6D_6	Diese Arbeit
11	546.3	514.6	581.9	C_6D_6	5)
$[\text{Fe}]-\text{P}=\text{P}-\text{Ar} \cdot \text{Ni}(\text{CO})_3$	591.7	509.9	576.6	C_6D_6	8)
$[\text{Ru}]-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$	676.5	551.6	597.1	C_6D_6	3)
$[\text{Ru}]-\text{P}=\text{P}-\text{Ar} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$	503.9	495.9	571.6	C_6D_6	5)
$[\text{Ru}]-\text{P}=\text{P}-\text{Ar} \cdot \text{Ni}(\text{CO})_3$	556.7	503.7	564.1	C_6D_6	8)
$[\text{Os}]-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$	632.0	543.2	583.9	THF	3)
$[\text{Os}]-\text{P}=\text{P}-\text{Ar} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$	437.5	431.8	553.3	C_6D_6	5)
$[\text{Os}]-\text{P}=\text{P}-\text{Ar} \cdot \text{Ni}(\text{CO})_3$	500.1	495.6	545.8	C_6D_6	3)

a) δ -Werte (ext. H_3PO_4 als Standard), J in Hz.

Das IR-Spektrum (Cyclopentan-Lösung) von **3** ist durch scharfe, intensive Banden charakterisiert. Diese werden beim Übergang zu **4** langwellig verschoben. Die Verbindungen **7**, **9** und **10** zeigen in Cyclopentan-Lösung jeweils mehr $\nu(\text{CO})$ -Banden als für eine ungestörte lokale C_{4v} -Symmetrie des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmentes zu erwarten wäre. Der starke Elektronenzug der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheit wird in den Spektren von **8** und dessen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Addukt **9** besonders deutlich. Die Bande der CO-Valenzschwingung des Mn-CO-Liganden wird um 22 cm^{-1} , die der NO-Valenzschwingung um 10 cm^{-1} kurzwellig verschoben. In ähnlicher Weise wird die Adduktbildung von **2** nach **10** von kurzwelligen Verschiebungen der $\nu(\text{CO})$ -Banden der $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Fragmente begleitet. In **7**, **9** und **10** ist das σ -Donor-/ π -Akzeptorverhalten der Diphosphenylkomplexe **2**, **5** und **8** gegenüber $\text{Cr}(\text{CO})_5$, soweit es aus IR-Daten abgeschätzt werden kann, etwas stärker ausgeprägt als das der Diphosphene $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{P}=\text{P}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{P}[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{P}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ [$\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2 -Lösung): 2062 cm^{-1} m, 1958 sst, 1953 Sch, 1943 st]⁹⁾ und $\text{Ar}-\text{P}=\text{P}-\text{Mes}$ in $\text{Ar}-\text{P}=\text{P}[\text{Cr}(\text{CO})_5]\text{Mes}$ [$\nu(\text{CO})$ (KBr): 2060 cm^{-1} st, 1990, 1950 sst, 1940 st]¹⁰⁾.

Röntgenstrukturanalyse von **10**

Zur vollständigen Charakterisierung der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplexe wurde von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{P}-\text{Ar}$ (**10**) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. **10** zeigt das Bild eines Übergangsmetall-substituierten Diphosphens mit freier $\text{P}=\text{P}$ -Doppelbindung, in dem ein $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest am


 Abb. 1. Molekülstruktur von **10** im Kristall

 Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von **10**

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Fe - P(1)	230.0(1)	C(1) - Fe - P(1)	89.9(1)
Fe - C(1)	176.3(4)	C(2) - Fe - P(1)	91.8(1)
Fe - C(2)	175.7(5)	C(2) - Fe - C(1)	92.5(2)
Fe - C(26)	214.1(3)	Cp* - Fe - P(1)	126.8
Fe - C(27)	211.8(3)	Cp* - Fe - C(1)	123.0
Fe - C(28)	208.9(3)	Cp* - Fe - C(2)	123.0
Fe - C(29)	209.4(3)	C(3) - Cr - P(1)	93.3(1)
Fe - C(30)	212.6(3)	C(4) - Cr - P(1)	86.7(1)
Cr - P(1)	240.1(1)	C(4) - Cr - C(3)	92.6(2)
Cr - C(3)	190.0(5)	C(5) - Cr - P(1)	176.0(2)
Cr - C(4)	189.4(5)	C(5) - Cr - C(3)	86.4(2)
Cr - C(5)	187.1(5)	C(5) - Cr - C(4)	89.3(2)
Cr - C(6)	190.4(5)	C(6) - Cr - P(1)	92.2(2)
Cr - C(7)	188.4(5)	C(6) - Cr - C(3)	91.2(2)
P(1) - P(2)	204.2(1)	C(6) - Cr - C(4)	176.1(2)
P(2) - C(8)	185.9(4)	C(6) - Cr - C(5)	91.8(2)
O(1) - C(1)	113.2(5)	C(7) - Cr - P(1)	93.2(2)
O(2) - C(2)	114.7(5)	C(7) - Cr - C(3)	173.0(2)
O(3) - C(3)	114.9(6)	C(7) - Cr - C(4)	90.1(2)
O(4) - C(4)	113.3(6)	C(7) - Cr - C(5)	87.2(2)
O(5) - C(5)	113.0(6)	C(7) - Cr - C(6)	86.2(2)
O(6) - C(6)	112.4(6)	Cr - P(1) - Fe	124.9(1)
O(7) - C(7)	115.2(6)	P(2) - P(1) - Fe	102.7(1)
C(9) - C(10)	138.6(6)	P(2) - P(1) - Cr	131.6(1)
C(9) - C(8)	143.5(5)	C(8) - P(2) - P(1)	113.3(1)
C(9) - C(14)	154.4(6)	O(1) - C(1) - Fe	176.3(4)
C(10) - C(11)	137.2(6)	O(2) - C(2) - Fe	176.0(4)
C(11) - C(12)	137.2(6)	O(3) - C(3) - Cr	171.9(4)
C(11) - C(18)	154.0(6)	O(4) - C(4) - Cr	177.8(4)
C(12) - C(13)	138.8(6)	O(5) - C(5) - Cr	177.5(5)
C(13) - C(8)	142.2(5)	O(6) - C(6) - Cr	176.6(4)
C(13) - C(22)	155.8(5)	O(7) - C(7) - Cr	175.6(5)
		C(8) - C(9) - C(10)	117.9(4)
		C(14) - C(9) - C(10)	117.3(4)
		C(14) - C(9) - C(8)	124.7(4)
		C(11) - C(10) - C(9)	123.6(4)
		C(12) - C(11) - C(10)	117.3(4)
		C(18) - C(11) - C(10)	121.8(4)
		C(18) - C(11) - C(12)	120.8(4)
		C(13) - C(12) - C(11)	123.9(4)
		C(8) - C(13) - C(12)	117.9(4)
		C(22) - C(13) - C(12)	116.8(4)
		C(22) - C(13) - C(8)	125.2(3)
		C(9) - C(8) - P(2)	122.0(3)
		C(13) - C(8) - P(2)	118.8(3)
		C(13) - C(8) - C(9)	119.0(3)

freien Elektronenpaar von P1 gebunden ist. Der Abstand P1–P2 [204.2(1) pm] ist gegenüber jenem im freien **2** [202.7(3) pm]³⁾ nur unwesentlich aufgeweitet und unterstreicht den Mehrfachbindungscharakter. Durch die Beanspruchung von P1 mit der Cr(CO)₅-Einheit [P1 bildet annähernd die Spitze eines verzerrten Oktaeders] wird der Winkel Fe1–P1–P2 auf 102.7(1)° verkleinert. Das ist mehr als die Winkelstauchung beim Übergang von **2** [102.4(1)°] zu dem Fe(CO)₄-Komplex (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂Fe–P[Fe(CO)₄] = P–Ar (**11**) [106.0(2)°]. Der Winkel P1–P2–C8 [113.3(1)°] wird dadurch aber gegenüber jenem in **2** [102.4(1)°] deutlich aufgeweitet. Der Raumanspruch des Cr(CO)₅-Restes führt zu einer Verlängerung des Fe–P1-

 Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope äquivalente Temperaturparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **10**
 (Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors, die Ortskoordinaten der Cp-Ringatome, die als starre Gruppen gerechnet werden, tragen nur für das erste Atom eine Standardabweichung)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe	3268(1)	5600(1)	7968(1)	35(1)
Cr	6907(1)	5967(1)	6839(1)	41(1)
P(1)	4925(1)	6629(1)	7598(1)	33(1)
P(2)	4381(1)	8039(1)	8246(1)	36(1)
O(1)	3480(4)	5981(3)	9757(2)	77(2)
O(2)	4982(4)	3580(3)	8044(3)	73(1)
O(3)	8370(4)	7874(3)	7218(3)	77(2)
O(4)	7648(4)	4715(3)	8433(3)	77(2)
O(5)	9461(4)	5055(5)	6012(3)	113(2)
O(6)	6064(5)	7030(3)	5175(2)	96(2)
O(7)	5883(5)	3965(3)	6166(3)	88(2)
C(1)	3427(4)	5856(3)	9051(3)	47(1)
C(2)	4336(4)	4393(3)	7995(3)	48(1)
C(3)	7742(4)	7189(4)	7109(3)	52(2)
C(4)	7366(4)	5202(4)	7842(3)	50(1)
C(5)	8492(5)	5407(5)	6302(3)	66(2)
C(6)	6366(5)	6665(4)	5802(3)	58(2)
C(7)	6232(5)	4728(4)	6443(3)	55(2)
C(8)	5668(4)	8963(3)	8230(2)	34(1)
C(9)	5765(4)	9810(3)	7596(3)	39(1)
C(10)	6768(5)	10450(3)	7629(3)	46(1)
C(11)	7650(4)	10333(3)	8242(3)	48(1)
C(12)	7488(4)	9564(3)	8872(3)	43(1)
C(13)	6508(4)	8892(3)	8909(2)	38(1)
C(14)	4799(5)	10095(3)	6901(3)	46(1)
C(15)	4903(6)	9205(4)	6236(3)	57(2)
C(16)	3418(5)	10305(4)	7301(3)	58(2)
C(17)	5041(6)	11158(4)	6403(4)	69(2)
C(18)	8744(5)	11069(4)	8256(4)	63(2)
C(19)	8573(8)	11710(7)	9103(6)	130(4)
C(20)	8596(10)	11982(8)	7561(7)	149(5)
C(21)	9989(7)	10415(7)	8171(9)	174(6)
C(22)	6364(4)	8172(3)	9728(3)	45(1)
C(23)	6730(5)	6952(3)	9539(3)	54(2)
C(24)	7265(6)	8440(5)	10400(3)	68(2)
C(25)	5004(5)	8357(4)	10158(3)	56(2)
C(26)	1892(3)	6596(2)	7255(2)	49(1)
C(27)	1323	6311	8060	58(2)
C(28)	1397	5156	8118	65(2)
C(29)	2011	4726	7347	64(2)
C(30)	2316	5616	6814	54(2)
C(31)	1849(7)	7716(5)	6878(5)	90(3)
C(32)	687(7)	7102(7)	8715(5)	111(3)
C(33)	853(6)	4479(8)	8839(5)	119(4)
C(34)	2175(8)	3556(5)	7074(7)	121(4)
C(35)	2888(7)	5560(8)	5920(4)	105(3)

Tab. 4. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **10**

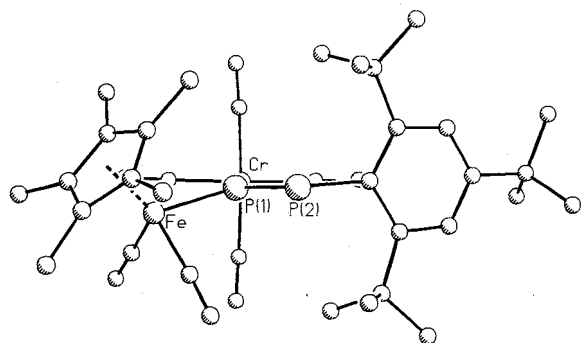
Formel (Molmasse): $C_{35}H_{44}CrFeO_7P_2$ (746.5). – Kristallgröße: $0.41 \times 0.37 \times 0.17$ mm. – Kristallsymmetrie: triklin.

$a = 1045.5(2)$, $b = 1233.5(2)$, $c = 15748(4)$ pm. – $\alpha = 88.68(2)$, $\beta = 86.34(2)$, $\gamma = 83.45(1)^\circ$, $V = 2.0133(6) \cdot 10^9$ pm³ (aus 25 Reflexen $20 \leq 2\theta \leq 25$). – $d_x = 1.2314$ g/cm³, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$.

$\alpha = 7.7$ cm⁻¹, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ Graphitmonochromator) = 71.069 pm, $T = 25^\circ\text{C}$.

Nicolet R3-Vierkreisdiffraktometer. – Datensammlung nach der ω -scan-Methode, 7933 unabhängige Intensitäten ($2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$), davon 6613 beobachtet ($F_0 \geq 4 \cdot \sigma(F)$). – Lösung nach Pattersonmethoden, Strukturverfeinerung volle Matrix (459 Parameter) und Darstellung mit SHELXTL PLUS²⁰ auf einer MicroVax-II-Anlage. – R -Werte (verfeinert nach F): $R = 0.057$, $R_w = 0.058$, $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 5 \cdot 10^{-4} \cdot F^2$, maximale Restelektronendichte 1.66 e pm⁻³ $\cdot 10^{-6}$.

Abstandes [230.0(1) pm] gegenüber jenem in **2** [226.0(1) pm]. Die Cr–P1 Bindung [240.1(1) pm] ist gegenüber dem berechneten Einfachbindungsabstand $\text{Cr}^{(0)}\text{–P}$, der sich aus dem Kovalenzradius von $\text{Cr}^{(0)}$ (148 pm)¹¹ und P(110 pm)¹² zu 258 pm ergibt, deutlich verkürzt und ist gut vergleichbar mit den Cr–P-Abständen in [Menthyl–P=P–Menthyl]- $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [240.3(2) und 241.2(2) pm]¹³. Im phenylsubstituierten Komplex $[\text{Ph–P=P–Ph}][\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ beträgt dagegen die Cr–P-Bindungslänge nur 231.5 pm¹⁴. Auch im $(\text{CO})_5\text{Cr–P}(\text{NH–tBu})=\text{NSiMe}_3$ wird ein gegenüber **10** um 10 pm kürzerer Cr–P-Abstand gefunden [230.4(1)]¹⁵. Möglicherweise sind für die Bindungsaufweitung sterische Wechselwirkungen verantwortlich. Hiermit im Einklang steht, daß die vier am Cr *cis*-ständigen CO-Liganden regenschirmartig von P1 weggebogen sind. Besonders deutlich kommt dies in den Winkeln O3–C3–Cr [171.9(4)°], O7–C7–Cr [175.6(5)°], P1–Cr–C3 [93.3(1)°] und P1–Cr–C7 [93.2(2)°] zum Ausdruck. Die Atome Fe, P1, P2 und C8 liegen nicht wie in **2** in einer Ebene, sondern das *ipso*-Kohlenstoffatom C8 befindet sich um 29.8 pm über der Ebene, gebildet durch Fe, P1 und P2, während das Cr-Atom um 31.0 pm darunter liegt. Der aromatische Ring ist nicht planar. C8 liegt um 7.9 pm unter der Ebene C9–C10–C12–C13, während C11 um nur 2.1 pm unter dieser Ebene lokalisiert wurde. Die entsprechenden Diederwinkel betragen 6.3° bzw. 1.7°. Der aromatische Ring ist nahezu orthogonal zur Ebene Fe–P1–P2 orientiert ($\psi = 95.1^\circ$). Die Ebene

Abb. 2. Seitenansicht in Richtung der Ebene Fe–P1–P2 auf **10**

durch die Atome Cr, C3, C5 und C7 ist nahezu parallel zur Ebene Fe–P1–P2 angeordnet (Torsionswinkel C3–Cr–P1–P2 = 17.1°), was aus elektronischen Gründen sinnvoll erscheint (Abb. 2).

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Verbindungen sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N_2 -Schutzgas in stickstoffgesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{BF}_4$ ¹⁶, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Mn–P=P–Ar}$ (**8**)⁴, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe–P=P–Ar}$ ², Dichlor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan ($\equiv \text{ArPCl}_2$)¹⁷, $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \times 2 \text{ THF}$ ¹⁸ und $[(\text{Z})\text{-C}_8\text{H}_{14}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ ¹⁹ wurden nach Literaturangaben hergestellt. $(\text{NBu}_4)\text{Br}$ wurde gekauft und ohne Reinigung eingesetzt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. – ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren: Varian XL 200 (in C_6D_6 -Lösung). – Massenspektren: Varian MAT 312.

Bromocarbonylnitrosyl(pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (3): 25.00 g (50.58 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Re}]\text{BF}_4$ und 17.94 g (55.65 mmol) $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Br}$ werden 3 d in 200 ml siedendem Dioxan miteinander umgesetzt. Anschließend wird zur Trockne eingengt und der dunkelrotbraune Rückstand auf einer Extraktionsfritte mit Petrolether (Siedebereich 40–60°C) bis zur Farblosigkeit extrahiert. Hiernach wird von ziegelrotem mikrokristallinem **3** abfiltriert; Ausb. 15.87 g (68%). – IR (Cyclopentan): 1978 cm⁻¹ [$\nu(\text{CO})$], 1714 [$\nu(\text{NO})$]. – ¹H-NMR: $\delta = 1.48$ (s, 15H, C_5Me_5). – MS/EI (70°C, 70 eV): $m/z = 459$ (M^+ bezogen auf ⁷⁹Br), 431 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 401 ($\text{M}^+ - \text{CO}, - \text{NO}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrNO}_2\text{Re}$ (459.3) Ber. C 28.77 H 3.29 N 3.05 Br 17.40
Gef. C 28.73 H 3.34 N 3.09 Br 17.37

[Bis(trimethylsilyl)phosphido]carbonylnitrosyl(pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (4): Zu der Suspension von 4.48 g (11.6 mmol) $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \times 2.8 \text{ THF}$ in 75 ml Cyclopentan bei 0°C gibt man insgesamt 4.45 g (9.69 mmol) festes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{ReBr}$ (**3**) in fünf aliquoten Portionen im Abstand von jeweils 15 min. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 20°C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden sodann i. Vak. entfernt, und der dunkelbraune Feststoff wird in ca. 40 ml *n*-Pentan aufgenommen. Es wird filtriert und der Filterkuchen mit *n*-Pentan gewaschen (3 \times 15 ml). Aus dem Filtrat werden durch fraktionierende Kristallisation bei –28°C 2.22 g dunkelbraunes **4** (41%) vom Schmp. 149–151°C (Zers.) isoliert. – IR (Nujol): 1953 cm⁻¹ sst [$\nu(\text{CO})$], 1937 Sch, 1692 sst [$\nu(\text{NO})$], 1241 st [$\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$], 1032 s, 830 st [$\nu(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$], 730 m, br, 682 m, 627 m, 565 m. – IR (Cyclopentan): 1954 cm⁻¹ sst [$\nu(\text{CO})$], 1695 sst [$\nu(\text{NO})$]. – ¹H-NMR: $\delta = 0.52$ (d, ³ $J_{\text{PH}} = 4.4$ Hz, 18H, SiMe_3), 1.64 (s, 15H, C_5Me_5). – ¹³C{¹H}-NMR: $\delta = 5.72$ [d, ² $J_{\text{PC}} = 9.7$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 9.94 [d, ³ $J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 102.8 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$], 215.4 (s, CO). – ³¹P{¹H}-NMR: $\delta = -249.1$ (s). – MS/EI (70°C, 70 eV): $m/z = 557$ (M^+), 529 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 73 (SiMe_3^+).

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{PReSi}_2$ (556.8) Ber. C 36.67 H 5.97 N 2.52
Gef. C 35.07 H 5.97 N 2.54

*Carbonylnitrosyl(pentamethylcyclopentadienyl)[1-(tricarboxylnickel)-2-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphenyl]rhenium (6)*: Eine Lösung von 1.60 g (2.87 mmol) **4** in 20 ml THF wird bei 0°C mit 0.85 g (2.45 mmol) festem ArPCl_2 (10% Unterschuß!) versetzt. Nach 30 min. Rühren bei 0°C zeigt ein ³¹P-NMR-Spektrum lediglich die Signale des Diphosphenylrheniumkomplexes **5**: $\delta^{31}\text{P}_1 = 637.2$ (d, ¹ $J_{\text{P}_1\text{P}_2} = 583.1$ Hz), P–Re und $\delta^{31}\text{P}_2 = 532.1$ (d, ¹ $J_{\text{P}_1\text{P}_2} = 583.1$ Hz, P–Ar). Bei –78°C wird nun überschüssiges $\text{Ni}(\text{CO})_4$ aufkonden-

siert und dann auf 20°C aufgewärmt. Nach einstündigem Rühren wird ein ³¹P-NMR-Spektrum registriert, das das AB-Spektrum von **6** zeigt: δ_{P_A} = 500.1, δ_{P_B} = 505.8; J_{AB} = 547.6 Hz. Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt und von dem festen braunen Rückstand ein IR-Spektrum in Cyclopentan-Lösung registriert: 2068 cm⁻¹ sst, 2004 sst, 1978 sst [ν(Ni(CO)₃)], 1991 sst [ν(Re(CO))], 1729 st [ν(NO)]. Versuche, Komplex **6** durch Kristallisation zu reinigen, scheiterten.

Carbonylnitrosyl[1-(pentacarbonylchrom)-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diphosphenyl](pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (7): 1.19 g (2.14 mmol) **4** werden in 20 ml THF mit 0.67 g (1.93 mmol) ArPCl₂ bei 0°C zu **5** umgesetzt. Nach 30 min. Rühren bei 0°C gibt man eine Lösung von [(Z)-Cycloocten]Cr(CO)₅ in Hexan [hergestellt aus 0.440 g Cr(CO)₆ und 20 ml (Z)-C₈H₁₄ in 100 ml Hexan durch 4stdg. UV-Bestrahlung] hinzu und läßt 1 h bei 20°C rühren. Die anfänglich dunkelbraune Reaktionslösung wird rotbraun. Es wird i. Vak. zur Trockne eingeeengt, der ölige Rückstand in 60 ml Ether aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird auf 15 ml konzentriert und 12 h bei -28°C belassen. Man erhält 0.53 g (31% bezogen auf ArPCl₂) **7** als leuchtend rote Kristalle vom Schmp. 248–250°C (Zers.). – IR (Nujol): 2061 cm⁻¹ st, 1987 st, 1983 st, 1947 sst, 1939 sst, 1928 st [ν(CO)], 1722 [ν(NO)] st, 1030 s, 725 m, 658 m, 652 s. – IR (Cyclopentan): 2059 cm⁻¹ m, 1948 st, 1939 st, 1930 st [ν(Cr(CO)₅)], 1984 [ν(Re(CO))] st, 1723 [ν(NO)] st. – ¹H-NMR: δ = 1.38 (s, 9H, *p*-tBu), 1.69 (s, 9H, *o*-tBu), 1.72 (s, 15H, C₅Me₅), 1.78 (s, 9H, *o*-tBu), 7.62 (s, 2H, *m*-Aryl-H). – ¹³C{¹H}-NMR: δ = 10.31 (s, C₅(CH₃)₅), 31.36 (s, *p*-C(CH₃)₃), 33.63 [s, *o*-C(CH₃)₃], 33.66 [s, *o*-C(CH₃)₃], 33.75 [s, *p*-C(CH₃)₃], 33.78 [s, *o*-C(CH₃)₃], 38.82 [s, *o*-C(CH₃)₃], 104.4 [s, C₅(CH₃)₅], 122.6 s, 123.1 s, 151.1 (d, J_{PC} = 2.8 Hz, Aryl-C), 216.0 [dd, ²J_{PC} = 12.0 Hz, ³J_{PC} = 3.8 Hz, Cr(CO)₅], 225.7 (d, ²J_{PC} = 3.3 Hz, ReCO). – ³¹P{¹H}-NMR: δ = 509.6 (d, ¹J_{PP} = 560.9 Hz, P–Ar), 562.7 (d, ¹J_{PP} = 560.9 Hz, P–Re). – MS/EI (70°C, 70 eV) *m/z* = 879 (M⁺), 795 (M⁺ – 3 CO), 767 (M⁺ – 4 CO), 739 (M⁺ – 5 CO), 709 (M⁺ – 5 CO – NO).

C₃₄H₄₄CrNO₇P₂Re (878.9) Ber. C 46.47 H 5.05 Cr 5.92 N 1.59
Gef. C 46.27 H 5.42 Cr 5.87 N 1.59

Carbonylnitrosyl[1-(pentacarbonylchrom)-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diphosphenyl](pentamethylcyclopentadienyl)mangan (9): 1.50 g (3.52 mmol) (η⁵-C₅Me₅)(CO)(NO)MnP(SiMe₃)₂ werden mit 1.22 g (3.52 mmol) ArPCl₂ in 30 ml THF bei 0°C zu (η⁵-C₅Me₅)(CO)(NO)Mn–P=P–Ar (**8**) umgesetzt. Nach 30 min. Rühren bei 20°C gibt man 150 ml einer Hexanlösung von [(Z)-C₈H₁₄]Cr(CO)₅ [hergestellt durch 4stdg. UV-Bestrahlung von 0.77 g Cr(CO)₆ und 20 ml (Z)-C₈H₁₄] hinzu und läßt 1 h bei 20°C rühren. Es wird zur Trockne eingeeengt, der rotbraune, feste Rückstand mit 50 ml Ether aufgenommen. Durch Abfiltrieren werden 1.33 g (51%) ziegelrotes, mikrokristallines **9** vom Schmp. 158°C (Zers.) gewonnen. – IR (Nujol): 2054 cm⁻¹ st, 2010 st, 1989 sst, 1978 sst, 1945 sst, 1925 sst, 1918 sst, 1915 sst [ν(CO)], 1754 st, 1744 st [ν(NO)], 1585 m, 1025 s, 800 s, 725 s, 650 st, 592 m. – IR (Cyclopentan): 2059 cm⁻¹ m, 1986 s–m, 1947 sst, 1940 sst, 1930 sst [ν(Cr(CO)₅)], 2007 m–st [ν(Mn(CO))], 1755 m–st [ν(NO)]. – ¹H-NMR: δ = 1.38 (s, 9H, *p*-tBu), 1.50 (s, 15H, C₅Me₅), 1.70 (s, 9H, *o*-tBu), 1.79 (s, 9H, *o*-tBu), 7.61 (s, 2H, *m*-Aryl-H). – ¹³C{¹H}-NMR: δ = 10.09 [s, C₅(CH₃)₅], 31.39 [s, *p*-C(CH₃)₃], 33.55 [s, *o*-C(CH₃)₃], 33.66 [s, *o*-C(CH₃)₃], 33.78 [s, *p*-C(CH₃)₃], 35.19 [s, *o*-C(CH₃)₃], 38.82 [s, *o*-C(CH₃)₃], 104.5 [s, C₅(CH₃)₅], 122.5 (s), 123.0 (s), 151.2 (d, J_{PC} = 2.8 Hz, Aryl-C), 215.6 [dd, ²J_{PC} = 10.6 Hz, ³J_{PC} = 4.1 Hz, Cr(CO)₅], 225.82 (m, MnCO). – δ³¹P{¹H}-NMR: δ = 562.1 (d, ¹J_{PP} = 593.1 Hz, P–Ar), 603.6 (d, ¹J_{PP} = 593.1 Hz, P–Mn). – MS/EI (70°C, 70 eV): *m/z* = 747 (M⁺), 663 (M⁺ – 3

CO), 635 (M⁺ – 4 CO), 579 (M⁺ – 6 CO), 549 (M⁺ – 6 CO – NO).

C₃₄H₄₄CrMnNO₇P₂ (747.7) Ber. C 54.62 H 5.93 N 1.87
Gef. C 54.87 H 5.95 N 2.02

Dicarbonyl[1-(pentacarbonylchrom)-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)diphosphenyl](pentamethylcyclopentadienyl)eisen (10): Eine Lösung von 1.00 g (1.80 mmol) **2** in 10 ml THF wird bei 20°C mit 60 ml einer Hexanlösung vom [(Z)-C₈H₁₄]-Cr(CO)₅ [hergestellt aus 0.40 g (1.80 mmol) Cr(CO)₆] versetzt. Nach einstündigem Rühren wird zur Trockne eingeeengt. Der feste rotbraune Rückstand wird in 50 ml Ether gelöst, bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und dann über Nacht bei 4°C belassen. Man erhält 0.76 g (57%) leuchtend rotes kristallines **10** vom Schmp. 194°C (Zers.). – IR (Nujol): 2055 cm⁻¹ st, 2017 sst, 1977 sst, 1946 sst, 1937 m, 1924 sst, 1917 st [ν(CO)], 1025 s, 725 s, 668 m, 652 m, 582 s. – IR (Cyclopentan): 2059 cm⁻¹ s–m, 1985 s, 1947 sst, 1939 st, 1924 st [ν(Cr(CO)₅)], 2016 m–st, 1972 m–st [ν(Fe(CO)₂)]. – ¹H-NMR: δ = 1.35 (s, 9H, *p*-tBu), 1.47 (d, ³J_{PH} = 1 Hz, C₅Me₅), 1.71 (s, 18H, *o*-tBu), 7.58 (s, 2H, *m*-Aryl-H). – ¹³C{¹H}-NMR: δ = 9.87 [s, C₅(CH₃)₅], 31.37 [s, *p*-C(CH₃)₃], 33.53 [s, *o*-C(CH₃)₃], 33.68 [s, *p*-C(CH₃)₃], 38.81 [s, *o*-C(CH₃)₃], 97.90 [s, C₅(CH₃)₅], 122.8 (s), 129.0 (s), 151.3 (d, J_{PC} = 2.7 Hz), 152.4 (d, J_{PC} = 11.6 Hz, Aryl-C), 215.6 (m, CO). – ³¹P{¹H}-NMR: AB-Signal, δ_A = 572.0 (P–Aryl); δ_B = 599.6 (P–Fe); J_{AB} = 593.4 Hz. – MS/EI (70°C, 70 eV): *m/z* = 747 (M⁺), 663 (M⁺ – 3 CO), 578 (M⁺ – 6 CO – H), 551 (M⁺ – 7 CO).

C₃₅H₄₄CrFeO₇P₂ (746.5) Ber. C 56.31 H 5.94 Cr 6.97 Fe 7.48
Gef. C 56.24 H 6.45 Cr 6.75 Fe 7.77

CAS-Registry-Nummern

2: 98088-31-4 / **3**: 111960-37-3 / **4**: 111960-38-4 / **5**: 111960-39-5 / **6**: 111960-40-8 / **7**: 111960-41-9 / **8**: 106211-22-7 / **9**: 111975-19-0 / **10**: 111975-20-3 / [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂(NO)Re]BF₄: 86497-29-2 / 2,4,6-tBu₃C₆H₂PCl₂: 79074-00-3 / LiP(SiMe₃)₂: 59624-91-8 / Ni(CO)₄: 13463-39-3 / [(Z)-C₈H₁₄]Cr(CO)₅: 92889-73-1 / (η⁵-C₅Me₅)(CO)-(NO)MnP(SiMe₃)₂: 106193-63-9

- ¹ XII. Mitteilung: L. Weber, E. Lücke, R. Boese, *Organometallics*, im Druck.
² Röntgenstrukturanalyse.
³ L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* **6** (1987) 110.
⁴ L. Weber, G. Meine, *Chem. Ber.* **120** (1987) 457.
⁵ L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1421.
⁶ L. Weber, G. Meine, N. Augart, R. Boese, *Organometallics* **6** (1987) 2484.
⁷ G. Becker, W. Hölderich, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2484.
⁸ L. Weber, G. Meine, *Z. Naturforsch., Teil B* **42** (1987) 774.
⁹ H. Lang, O. Orama, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **291** (1985) 293.
¹⁰ M. Yoshifujii, T. Hashida, N. Inamoto, K. Shibayama, *Chem. Lett.* **1985**, 287.
¹¹ F. A. Cotton, D. C. Richardson, *Inorg. Chem.* **5** (1986) 1851.
¹² L. Pauling, *Grundlagen der Chemie*, S. 170, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
¹³ A.-M. Hinke, A. Hinke, W. Kuchen, W. Höhle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 629.
¹⁴ J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1477.
¹⁵ S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* **142** (1977) 195.
¹⁶ A. T. Patton, C. E. Strouse, C. B. Knobler, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5804.
¹⁷ K. Issleib, H. Schmidt, C. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **488** (1982) 75.
¹⁸ G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422** (1976) 104.
¹⁹ F. W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 681.
²⁰ G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS* (Crystallographic System Vers. 2.0) Universität Göttingen 1987.