

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LXIII<sup>1)</sup>**Phosphamolybdacyclopropane mit Carben- und Phosphiniden-Bausteinen**

Ekkehard Lindner\*, Michael Stängle, Wolfgang Hiller und Riad Fawzi

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 11. November 1988

**Key Words:** Phosphamolybdacyclopropanes / Isolobal building blocks

Das Phosphidomolybdat  $\text{Li}_2\{[\text{Mo}]=\text{PPh}_2\}$  (**1**)  $\{[\text{Mo}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\}$  reagiert mit den geminalen Dihalogeniden  $\text{RCHCl}_2$  (**2a-c**) [R = H (**a**), Me (**b**), Ph (**c**)] und Organophosphorchloriden  $\text{R}_2\text{PCl}_2$  (**4b-d**) [R = 2,4,6-(*t*Bu)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (**d**)] zu den dreigliedrigen Phosphamolybdacyclopropanen  $[\text{Mo}]\text{PPh}_2\text{CHR}$  (**3a-c**) bzw.  $[\text{Mo}]\text{PPh}_2\text{PR}$  (**5b-d**). Aus temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3a-c** ergeben sich die Aktivierungsparameter  $\Delta G^\ddagger$  für die Rotation der P-C-Einheit, die unabhängig vom Substituenten R sind. **5c** kristallisiert laut Röntgenstrukturanalyse in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 4$ . Der P-P-Abstand in **5c** ist mit 211 pm gegenüber einer Einfachbindung verkürzt. An den Lewis-basischen Phosphiniden-Phosphor in **5c** addieren sich unter THF-Verlust die Komplexe  $(\text{OC})_5\text{MTHF}$  unter Bildung von  $[\text{Mo}]\text{PPh}_2\text{P}(\text{Ph})\text{M}(\text{CO})_5$  (**6c-8c**) [M = Cr (**6**), Mo (**7**), W (**8**)].

**Metal-Containing Heterocycles: Preparation, Properties, Reactions, LXIII<sup>1)</sup>. – Phosphamolybdacyclopropanes with Carbene and Phosphinidene Building Blocks**

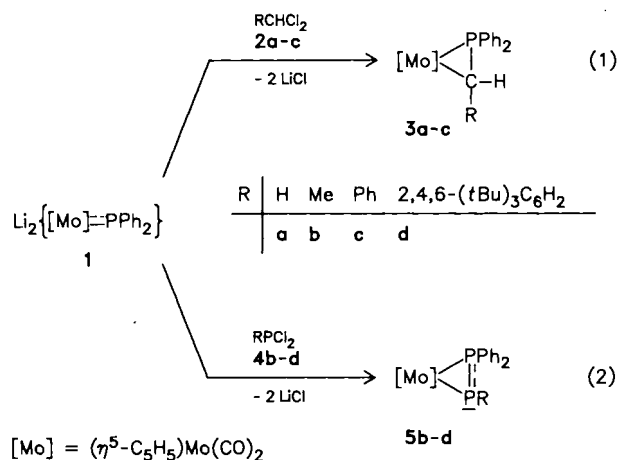
The phosphidomolybdate  $\text{Li}_2\{[\text{Mo}]=\text{PPh}_2\}$  (**1**)  $\{[\text{Mo}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\}$  reacts with the geminal dihalides  $\text{RCHCl}_2$  (**2a-c**) [R = H (**a**), Me (**b**), Ph (**c**)] and the organophosphorus chlorides  $\text{R}_2\text{PCl}_2$  (**4b-d**) [R = 2,4,6-(*t*Bu)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (**d**)] to give the three-membered phosphamolybdacyclopropanes  $[\text{Mo}]\text{PPh}_2\text{CHR}$  (**3a-c**) and  $[\text{Mo}]\text{PPh}_2\text{PR}$  (**5b-d**), respectively. The activation parameters  $\Delta G^\ddagger$  for the rotation of the P-C unit are independent of the substituent R, based on temperature-dependent <sup>1</sup>H-NMR spectra of **3a-c**. According to an X-ray structural analysis **5c** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with  $Z = 4$ . Compared to a single bond the P-P distance (211 pm) in **5c** is shorter. The complexes  $(\text{OC})_5\text{MTHF}$  are added to the Lewis basic phosphinidene phosphorus in **5c** with loss of THF giving  $[\text{Mo}]\text{PPh}_2\text{P}(\text{Ph})\text{M}(\text{CO})_5$  (**6c-8c**) [M = Cr (**6**), Mo (**7**), W (**8**)].

Die Isolobalanalogie<sup>2)</sup> hat in den letzten Jahren als Synthesekonzept der metallorganischen Chemie wichtige Impulse verliehen und zu interessanten Strukturvergleichen<sup>2,3)</sup> zwischen organischen und anorganischen oder metallorganischen Verbindungen geführt. Ersetzt man beispielsweise in Cyclopropan eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch ein isolobales L<sub>n</sub>M-Fragment, so tritt häufig<sup>4,5)</sup> eine Verkürzung der verbleibenden C-C-Bindung ein, die man auch bei anderen isolobalen X=Y-Funktionen (z. B. X = PR<sub>2</sub><sup>+</sup>; Y = CH<sub>2</sub><sup>6-8)</sup>, S<sup>9)</sup>, PR<sup>10)</sup> beobachtet. Im Gegensatz zu den durch Umsetzung von Phosphidomolybdaten mit *cis*-Dihalogometall-Komplexen erhältlichen Phosphadimetallacyclopropanen<sup>11)</sup> lassen sich L<sub>n</sub>M-X=Y-Systeme auch als heteroolefinhaltige η<sup>2</sup>-Komplexe auffassen. Diese Beschreibung wird teilweise durch ihr in den NMR-Spektren beobachtbares dynamisches Verhalten<sup>7)</sup> bekräftigt.

Vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Aufbau von die isolobalen Bausteine CHR und PR enthaltenden Phosphamolybdacyclopropanen und einem Vergleich der Struktur- und Bindungsverhältnisse. Hierbei erhält man dreigliedrige Ringe, die Phosphinomethanid<sup>12)</sup> bzw. den in freier Form noch unbekanntem Liganden  $[\text{R}_2\text{P}^-\text{PR}^2]^-$  enthalten. Außerdem wird das Lewis-basische Verhalten des am Phosphiniden-Phosphor befindlichen freien Elektronenpaares untersucht.

**Resultate und Diskussion**

Als generelle Methode zu den auch am Ringkohlenstoffatom substituierten Phosphametallacyclopropanen hat sich die Umsetzung von Phosphidomolybdaten **1**<sup>11)</sup> mit Dichlormethan (**2a**) bzw. den weniger reaktiven sekundären geminalen Dihalogeniden **2b,c** bewährt. Auf ähnliche Weise erhält man auch die Diphosphamolybdacyclopropane **5b-d**, wenn man anstelle von **2a-c** die Dichlororganylphosphane **4b-d** verwendet. In Abhängigkeit von der Größe des Substituenten R am Phosphiniden entsteht in



einer Nebenreaktion für  $R = 2,4,6\text{-}(t\text{Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$  das Diphosphen  $\text{RP}=\text{PR}^{13}$  und für  $R = \text{Me}, \text{Ph}$  ein Gemisch von Cyclophosphanen<sup>14,15</sup>. Aufgrund dieser Beobachtung läßt sich auch erklären, daß Umsetzungen von **1** mit  $\text{X}_2\text{BR}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = \text{CH}_3, \text{Ph}$ ) nicht zu den gewünschten borhaltigen dreigliedrigen Metallacyclen führen, da hier die Enthalogenerung unter Bildung der extrem instabilen Borene  $\text{BR}^{16}$  überwiegt. Die hellgelben, gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit relativ unempfindlichen und thermisch beständigen dreigliedrigen Ringe **3a–c** und **5b–d** lösen sich nur wenig in unpolaren Mitteln, dagegen leicht in polaren organischen Solventien, in denen langsame Zersetzung eintritt. Felddesorptions-Massenspektren belegen monomere Zusammensetzung.

### IR- und NMR-Spektren

Im 5- $\mu\text{m}$ -Bereich der IR-Spektren von **3a–c** und **5b–d** (vgl. Tab. 1 und 2) beobachtet man zwei Banden, aus deren Intensitätsverhältnis  $[v_s(\text{CO})/v_{as}(\text{CO}) > 1]$  eindeutig *cis*-Stellung der beiden CO-Liganden an der Basis der tetragonalen Koordinationspyramide folgt. Die Lage der Absorptionen ist nur geringfügig durch den Rest R am Carben-

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta$  in ppm), CO-Absorptionen (*n*-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren und freie Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  von **3a–c**

	$\delta^1\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\Delta G^\ddagger$ [kJ/Mol]
	$\text{C}_5\text{H}_5$	CHR	$\text{C}_5\text{H}_5$	CHR			
<b>3a</b>	4.76	0.79	90.6	-21.7	-2.7	1952, 1880	$53.9 \pm 3^c$
<b>3b</b>	4.74	1.70	90.8	-9.7	8.1	1948, 1875	$50.2 \pm 2$
<b>3c</b>	4.73	3.03	91.7	2.5	6.1	1953, 1882	$47.7 \pm 2$

<sup>a</sup>)  $\text{C}_6\text{D}_6$ . – <sup>b</sup>) Hexan,  $T = 308 \text{ K}$ . – <sup>c</sup>)  $\Delta\nu = 44 \text{ Hz}$ ,  $T_c = 263 \text{ K}$ .

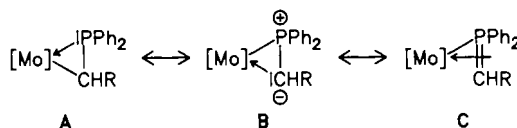
Tab. 2.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (THF, 233 K,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz) und CO- (*n*-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ) sowie P–P-Valenzschwingungen (Polyethylen,  $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren von **5b–d** und **6c–8c**

	$\text{PPh}_2$	PR	$^1J_{\text{PP}}$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{PP})$
<b>5b</b>	25.6	-234.6	450	1947, 1880	548
<b>5c</b>	20.3	-186.6	472	1951, 1884	549
<b>5d</b>	31.2	-168.1	566	1946, 1881	546
<b>6c</b>	-6.4	-116.2	414	2057, 1944, 1930	335
				1970, 1905	
<b>7c</b>	-3.6	-147.0	409	2068, 1951, 1935	333
				1970, 1904	
<b>8c</b>	-7.2	-170.3 <sup>a</sup> )	410	2067, 1942, 1928	337
				1972, 1905	

<sup>a</sup>)  $^1J_{\text{WP}} = 207 \text{ Hz}$ .

Kohlenstoff oder Phosphiniden-Phosphor beeinflusst. Die Zuordnung der P–P-Valenzschwingung bei ca.  $560 \text{ cm}^{-1}$  wird durch das Raman-Spektrum von **5c** gestützt. Die Lage der Bande weist eindeutig auf Doppelbindungsanteile<sup>17</sup>) hin.

In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a–c** (vgl. Tab. 1) erscheint ein Singulett mit der für das M–P–C-Gerüst typischen Hochfeldverschiebung<sup>6–8,18</sup>). Charakteristisch für **5b–d** (vgl. Tab. 2) ist das erwartete AX-Muster bei  $\delta = 20–30$  ( $\text{PPh}_2$ ) und ein Signal bei sehr hohem Feld für PR. Für signifikanten P–P- $\pi$ -Bindungsanteil in **5b–d** spricht auch die große  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante<sup>19</sup>). Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Signale der diastereotopen Methylenprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde für **3a** eine nichtstarre Struktur in Lösung postuliert<sup>7</sup>). Die Metallacyclen **3b,c** besitzen neben Molybdän mit dem Ringkohlenstoffatom ein weiteres chirales Zentrum. Deshalb liegen diese Verbindungen als Diastereomere vor und geben sich speziell bei einer Meßtemperatur von  $-80^\circ\text{C}$  durch das Auftreten doppelter Signalsätze für sämtliche Protonen zu erkennen. Aus der Temperaturabhängigkeit lassen sich durch Linienformanalyse die Aktivierungsparameter für die durch Rotation um die PC-Bindung ineinander überführbaren Diastereomeren (vgl. Tab. 1) berechnen. Innerhalb der Fehlergrenze findet man keine Erhöhung der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  mit zunehmender Größe des Restes R am Ringkohlenstoff.



Der zunehmende Vinylcharakter des Ringkohlenstoffatoms in der Reihe **3a** < **3b** < **3c** bewirkt eine starke Tieffeldverschiebung der PC- und PCHR-Resonanzen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - bzw.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (vgl. Tab. 1) entsprechend einer Bevorzugung von Grenzstruktur C. Für den Wolframkomplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{WCHRPPH}_2$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) wurde das CH-Signal bei ebenso hohem Feld angegeben<sup>20</sup>).

### Struktur von **5c**

Aus der Strukturbestimmung von **5c** ergeben sich zwei voneinander unabhängige Moleküle I und II, die nicht identisch sind, sondern sich wie Enantiomere in bezug auf das Mo-Atom verhalten. Durch die „Side-on“-Koordination des Liganden (vgl. Abb. 1) ist die P–P-Bindung gegenüber derjenigen von nichtkoordinierten Diphosphenen von  $203^{21})$  auf  $211 \text{ pm}$  verlängert und damit zwischen einer Einfach- und Doppelbindung einzuordnen<sup>10,22</sup>). Infolge der besonderen Bindungssituation des dreigliedrigen Ringsystemes **5c** ist der  $\text{Mo1-P2}$ -Abstand deutlich größer als die  $\text{Mo1-P1}$ -Distanz (vgl. Tab. 3). P1 hat zum Koordinationszentrum sowohl „Side-on“- als auch „End-on“-Kontakt, während P2 an das Molybdän nur „Side-on“-gebunden ist. Diese Beobachtung macht man auch bei dem Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MoPR}_2\text{S}$  mit dem zu PR isolobalen Schwefel<sup>9</sup>). Die Vergrößerung der Mo–P–C-Winkel steht ebenfalls im

Einklang mit einer „Side-on“-Koordinations der P–P-Einheit.

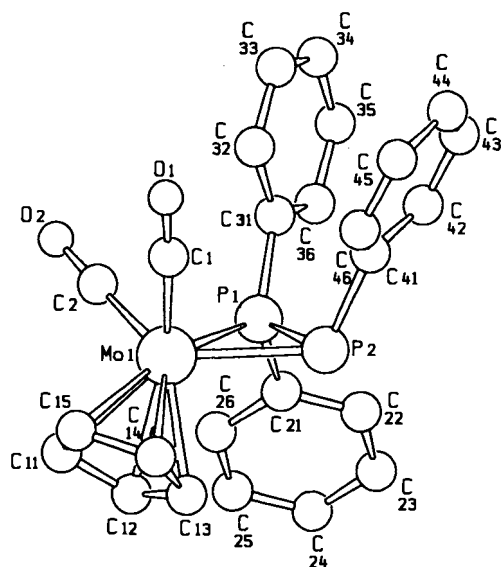


Abb. 1. SCHAKAL-Bild von Molekül I der Verbindung 5c

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in 5c (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Abstand		Atome	Abstand	
	Molekül I	Molekül II		Molekül I	Molekül II
Mo1-P1	239.5(1)	240.5(1)	C1-O1	115.7(6)	116.2(5)
Mo1-P2	257.8(1)	256.9(1)	C2-O2	116.6(6)	115.8(5)
P1-P2	211.4(2)	212.5(2)	P1-C21	180.5(4)	180.7(4)
Mo1-C1	194.2(6)	192.0(6)	P1-C31	181.7(4)	180.8(5)
Mo1-C2	193.3(6)	195.1(5)	P2-C41	183.3(5)	184.1(5)

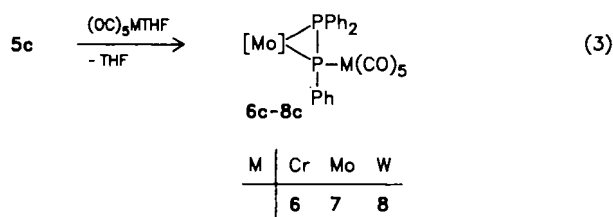
  

Atome	Winkel		Atome	Winkel	
	Molekül I	Molekül II		Molekül I	Molekül II
P1-Mo1-P2	50.2(1)	50.4(1)	P2-P1-C21	110.2(1)	114.9(2)
P1-Mo1-C1	102.1(2)	101.2(2)	P2-P1-C31	116.5(2)	116.4(1)
P1-Mo1-C2	79.2(2)	80.6(1)	C21-P1-C31	107.5(3)	105.8(2)
P2-Mo1-C1	88.0(2)	87.9(1)	Mo1-P2-P1	60.4(1)	60.8(1)
P2-Mo1-C2	123.9(2)	126.8(1)	Mo1-P2-C41	115.1(2)	116.1(1)
C1-Mo1-C2	79.9(2)	82.1(3)	P1-P2-C41	106.0(1)	106.7(2)
Mo1-P1-P2	69.4(1)	68.8(1)	Mo1-C1-O1	176.7(5)	176.4(5)
Mo1-P1-C21	120.7(1)	120.7(2)	Mo1-C2-O2	178.5(6)	178.3(5)
Mo1-P1-C31	126.0(2)	125.8(2)			

### Lewis-basisches Verhalten von 5c

Zur Untersuchung des Lewis-basischen Verhaltens des Phosphiniden-Phosphors in 5b–d wurde 5c stellvertretend mit verschiedenen Lewis-Säuren umgesetzt. Während mit  $\text{BH}_3\text{-THF}$ ,  $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$  und  $\text{CH}_3\text{I}$  in verschiedenen Lösungsmitteln erst unter energischeren Bedingungen eine Reaktion unter Spaltung der P–P-Bindung eintritt, werden die wesentlich stärkeren metallorganischen Lewis-Säuren  $(\text{OC})_5\text{MTHF}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) schon bei Raumtemperatur quantitativ addiert. Im Gegensatz dazu reagiert  $\mu_3\text{-P}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_3$  mit ebenfalls dreifach koordiniertem Phos-

phor glatt mit  $\text{BF}_3^{23}$ . Die Komplexe 6c–8c, deren Zusammensetzung sich aus den Felddesorptions-Massenspektren ergibt, weisen ähnliche Eigenschaften bezüglich Löslichkeit und Beständigkeit auf wie 5c.



Während das Signal des  $\text{PPh}_2$ -Phosphors in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 6c–8c (vgl. Tab. 2) um ca. 25 ppm zu höherem Feld verschoben ist, beobachtet man für den RP-Phosphor in Abhängigkeit vom Metall eine Tieffeldverschiebung um 17–70 ppm. Gleichzeitig fällt die  $^1J_{\text{PP}}$ -Wechselwirkungskonstante um 70 Hz ab. Die Verringerung der P–P-Bindungsordnung zeigt sich auch in der langwelligen Verschiebung von  $\nu(\text{PP})$  in den IR-Spektren von 6c–8c und im Raman-Spektrum von 7c (vgl. Tab. 2). Im 5- $\mu\text{m}$ -Bereich der IR-Spektren von 6c–8c erscheinen drei Banden für das  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragment und zwei gegenüber 5c um ca.  $25\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschobene Absorptionen für den  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Rest.

Nur im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 7c erkennt man das Vorliegen von Diastereomeren anhand von zwei um 0.8 ppm getrennten Resonanzen für die Cyclopentadienylprotonen, während bei 8c und 6c nur eine  $^1\text{H}$ -Resonanz beobachtet wird. Die Lage dieses Signals und die PH-Kopplung ist in 8c vergleichbar mit derjenigen von 5c, so daß hier wie in 5c eine *trans*-Anordnung der Cyclopentadienyl-Liganden und der Phosphiniden-Phenylgruppe anzunehmen ist, wogegen in 6c die Hochfeldverschiebung des Signals der Cyclopentadienylprotonen auf eine Abschirmung durch den *cis*-ständigen Phenylrest hindeutet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der BASF Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung wertvoller Ausgangsverbindungen zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse.

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter gereinigtem Stickstoff bzw. Argon bei strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Argons diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel<sup>24</sup>. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und  $\text{N}_2$ -gesättigt. THF wurde jeweils frisch über Natrium/Benzophenon destilliert.

Massenspektren: Varian MAT 711 A. – IR-Spektren: Bruker IFS 114c und IFS 48. – Raman-Spektren: Raman-Laser-Spektrometer der Fa. Instruments SA, Modell U 1000 mit Nicolet-Rechner 1280; Kryptonlaser: Erregerlinie 647.1 nm. –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AC 80 und WP 80 (Meßfrequenzen: 80.13, 20.15 und 32.391 MHz; int. Standard TMS, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ $\text{D}_2\text{O}$ ). – Mikroelementaranalysen: Carlo

Erba 1104 und 1106, Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000. — Röntgenstrukturanalyse: Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, Mo-K $\alpha$ -Strahlung).

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 3a–c und 5b–d:** Zu einer auf 0°C (3a–c) bzw. –30°C (5b–d) gekühlten, frisch bereiteten Lösung von ca. 1.5 mmol **1**<sup>11)</sup> in 100 ml THF tropft man innerhalb 2 h eine THF-Lösung der äquimolaren Menge von 2a–c bzw. 3b–d. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Den Rückstand extrahiert man dreimal mit je 50 ml Diethylether/*n*-Hexan (1:5) und eluiert die vereinigten Extrakte über basischem Aluminiumoxid mit derselben Elutionsmischung.

1. **2,2-Dicarbonyl-2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybdacyclopropan (3a):** Einwaage 623.7 mg (1.50 mmol) **1** und 127.3 mg (1.50 mmol) **2a**. Ausb. 405.6 mg (65%), Schmp. 133°C (Lit.<sup>7)</sup> 125°C). — IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 1920, 1838 (C≡O). — IR (cm<sup>-1</sup>, *n*-Hexan): 1952, 1880 (Lit.<sup>7)</sup> 1956, 1873). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.79 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 1.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.76 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.9–7.6 (m, 10H, Ph) [Lit.<sup>7)</sup> 0.79 (d, 1.4), 4.76 (s), 6.9–7.5 (m)].

2. **2,2-Dicarbonyl-2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-3-methyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybdacyclopropan (3b):** Einwaage 626.8 mg (1.51 mmol) **1** und 149.1 mg (1.50 mmol) **2b**. Ausb. 571.8 mg (88%), Schmp. 68°C. — IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 1923, 1850 (C≡O). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.3–1.9 (m, 4H, CH<sub>3</sub>, CH), [berechnetes Spektrum: 1.55, 1.70 (A<sub>3</sub>BX-System, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 11.8, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 2.4, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz)]. — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –9.7 (s, CH<sub>2</sub>), 18.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3.7 Hz, CH<sub>3</sub>), 90.8 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (*n*-Hexan, –60°C):  $\delta$  = 10.0 (s), 7.1 (s) (Diastereomere). — MS (70 eV): *m/z* = 432 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>98</sup>Mo).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>MoO<sub>2</sub>P (430.3) Ber. C 58.62 H 4.45 Mo 22.30  
Gef. C 59.79 H 4.68 Mo 22.54

3. **2,2-Dicarbonyl-2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,1,3-triphenyl-1-phospha-2-molybdacyclopropan (3c):** Einwaage 497.4 mg (1.20 mmol) **1** und 192.5 mg (1.20 mmol) **2c**. Ausb. 158.9 mg (27%), Schmp. 62°C. — IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 1935, 1852 (C≡O). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.03 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 1.7 Hz, 1H, CH), 4.73 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (*n*-Hexan, –60°C):  $\delta$  = 9.0 (s), 1.4 (s) (Diastereomere). — MS (FD, 50°C): *m/z* = 494 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>98</sup>Mo).

C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>MoO<sub>2</sub>P (492.4) Ber. C 63.43 H 4.30 Mo 19.49  
Gef. C 63.57 H 4.37 Mo 19.23

4. **3,3-Dicarbonyl-3-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2-methyl-1,1-diphenyl-1,2-diphospha-3-molybdacyclopropan (5b):** Einwaage 522.0 mg (1.25 mmol) **1** und 140.6 mg (1.25 mmol) **4b**. Ausb. 140.6 mg (25%), Schmp. 82.8°C. — IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 1928, 1856 (C≡O). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.83 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.8, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 7.7 Hz, 3H, PMe), 4.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 1.3 Hz, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.8–7.0, 7.4–7.8 (m, 10H, Ph). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.0 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 51.7, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.4 Hz, PMe), 91.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.6 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — MS (FD, 50°C): *m/z* = 450 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>98</sup>Mo).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>MoO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (448.3) Ber. C 53.59 H 4.05 Mo 21.40  
Gef. C 53.61 H 4.32 Mo 21.07

5. **3,3-Dicarbonyl-3-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,1,2-triphenyl-1,2-diphospha-3-molybdacyclopropan (5c):** Einwaage 627.4 mg (1.51 mmol) **1** und 269.9 mg (1.51 mmol) **4c**. Ausb. 323.2 mg (42%), Zers.-P. 116°C. — IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 1935, 1866, 1846 (C≡O). — Raman (cm<sup>-1</sup>, Festkörper): 548 (PP). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 1.4 Hz, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.7–7.8 (m, 15H, Ph). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 91.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.9 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — MS (FD, 50°C): *m/z* = 512 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>98</sup>Mo).

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>MoO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (510.3) Ber. C 58.84 H 3.95 Mo 18.80  
Gef. C 58.71 H 4.13 Mo 18.28

6. **3,3-Dicarbonyl-3-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-2-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,2-diphospha-3-molybdacyclopropan (5d):** Einwaage 1187.7 mg (2.85 mmol) **1** und 991.3 mg (2.85 mmol) **4d**. Ausb. 135.6 mg (7%), Zers.-P. 142°C. — IR (cm<sup>-1</sup>, KBr): 1935, 1875, 1859 (C≡O). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.33 (s, 9H, 4-*t*Bu), 1.57 (s, 18H, 2,6-*t*Bu<sub>2</sub>), 4.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 1.4 Hz, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.6–8.1 (m, 12H, Ar). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 31.5 [s, 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 10.5 Hz, 2,6-[C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>), 40.5 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 92.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.6 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). — MS (FD, 50°C): *m/z* = 680 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>98</sup>Mo).

C<sub>37</sub>H<sub>44</sub>MoO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (678.7) Ber. C 65.42 H 6.54 Mo 14.14  
Gef. C 65.42 H 6.83 Mo 13.97

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 6c–8c:** Zu einer Lösung von ca. 0.1 mmol **5c** in 5 ml THF gibt man bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren eine frisch bereitete Lösung von (OC)<sub>5</sub>MTHF<sup>25)</sup> in 5 ml THF. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 2 ml *n*-Hexan digeriert. Nach Filtrieren (P3) kann aus dem Filtrat durch mitteldruckchromatographische Aufarbeitung (Lobar-Fertigsäule, Größe B, LiChroprep Si 60, Fa. Merck; Diethylether/*n*-Hexan 1:5) weiteres **6c–8c** gewonnen werden.

7. **3,3-Dicarbonyl-3-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2-(pentacarbonylchrom)-1,1,2-triphenyl-1,2-diphospha-3-molybdacyclopropan (6c):** Einwaage 59.2 mg (0.116 mmol) **5c** und 25.5 mg (0.136 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub>. Ausb. 38.1 mg (47%), Zers.-P. 167.1°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.29 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.0–7.3 (m, 15H, Ph). — MS (FD, 50°C): *m/z* = 704 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>98</sup>Mo).

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>CrMoO<sub>7</sub>P<sub>2</sub> (702.4)  
Ber. C 51.30 H 2.87 Cr 7.40 Mo 13.66  
Gef. C 50.78 H 3.09 Cr 7.00 Mo 13.70

8. **3,3-Dicarbonyl-3-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2-(pentacarbonylmolybdän)-1,1,2-triphenyl-1,2-diphospha-3-molybdacyclopropan (7c):** Einwaage 70.4 mg (0.138 mmol) **5c** und 36.4 mg (0.138 mmol) Mo(CO)<sub>6</sub>. Ausb. 34.0 mg (33%), Zers.-P. 143°C. — Raman (cm<sup>-1</sup>, Festkörper): 334 (PP). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.29 (s), 5.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 0.9 Hz, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, Diastereomere), 6.6–8.2 (m, 15H, Ph). — MS (FD, 50°C): *m/z* = 748 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>98</sup>Mo).

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>MoO<sub>7</sub>P<sub>2</sub> (746.3) Ber. C 48.28 H 2.70 Mo 25.71  
Gef. C 48.86 H 2.86 Mo 25.19

9. **3,3-Dicarbonyl-3-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2-(pentacarbonylwolfram)-1,1,2-triphenyl-1,2-diphospha-3-molybdacyclopropan (8c):** Einwaage 69.4 mg (0.136 mmol) **5c** und 47.9 mg (0.136 mmol) W(CO)<sub>6</sub>. Ausb. 52.7 mg (46%), Zers.-P. 181°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 5.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 0.8 Hz, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.7–8.2 (m, 15H, Ph). — MS (FD, 50°C): *m/z* = 836 (M<sup>+</sup>, bez. auf <sup>98</sup>Mo).

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>MoO<sub>7</sub>P<sub>2</sub>W (834.2)  
Ber. C 43.19 H 2.42 Mo 11.50 W 22.04  
Gef. C 43.20 H 2.62 Mo 10.96 W 21.32

**Röntgenstrukturanalyse von 5c<sup>26)</sup>:** Einkristalle mit den Abmessungen 0.3 × 0.3 × 0.2 mm wurden aus Hexan/Diethylether (5:1) erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen.

Formel C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>MoO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, Molmasse 510.32, Raumgruppe P $\bar{1}$ , Gitterkonstanten *a* = 1198.6(5), *b* = 2195.8(9), *c* = 915.0(2) pm,  $\alpha$  = 100.61(3),  $\beta$  = 106.38(3),  $\gamma$  = 85.30(3)°, Zellvolumen *V* = 2269.8 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, Dichte *d*<sub>ber.</sub> = 1.493 g/cm<sup>3</sup>, Formeleinheiten *Z* = 4, F(000) = 1032,  $\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) 7.20 cm<sup>-1</sup>, Strahlung Mo-K $\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda$  = 0.71073 Å), Meßbereich  $\Theta_{\max}$  23°, Scan  $\omega/\Theta$ , Scangeschwindigkeit variabel, *h, k, l* – 13 → 13, – 24 → 24, 0 → 10, Gesamtzahl der Reflexe 5805, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit *I* ≥ 3 $\sigma$ (*I*) 3901, verfeinerte Parameter 541, Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS).

Tab. 4. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter  $U_{eq}$  [ $\text{\AA}^2$ ] der Atome von **5c**.  $U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ 

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mo1	0.8311(1)	0.9009(1)	0.2292(1)	0.049(1)
Mo21	1.0588(1)	0.6200(1)	0.8290(1)	0.036(1)
P1	0.7560(1)	0.8223(1)	0.3222(2)	0.041(1)
P2	0.6504(1)	0.8345(1)	0.1010(2)	0.045(1)
P21	1.2334(1)	0.6720(1)	0.8518(2)	0.039(1)
P22	1.1892(1)	0.6875(1)	1.0651(2)	0.045(1)
O1	0.6684(4)	1.0145(2)	0.2862(6)	0.092(3)
O2	0.9239(6)	0.9426(3)	0.5830(6)	0.115(5)
O3	1.1544(4)	0.5045(2)	0.9768(5)	0.074(3)
O4	1.1339(4)	0.5398(2)	0.5534(5)	0.079(4)
C1	0.7262(5)	0.9711(3)	0.2620(7)	0.065(4)
C2	0.8903(6)	0.9263(3)	0.4499(8)	0.068(4)
C3	1.1215(5)	0.5491(3)	0.9242(6)	0.049(3)
C4	1.1065(5)	0.5705(3)	0.6556(6)	0.050(4)
C11	1.0167(6)	0.9088(5)	0.2072(9)	0.100(7)
C12	0.9805(6)	0.8496(3)	0.1304(8)	0.116(4)
C13	0.8892(6)	0.8563(4)	0.0071(8)	0.097(5)
C14	0.8645(6)	0.9164(4)	-0.0001(7)	0.086(5)
C15	0.9451(6)	0.9502(3)	0.1240(8)	0.092(4)
C21	0.8216(4)	0.7452(2)	0.3146(5)	0.036(3)
C22	0.7568(5)	0.6936(3)	0.2455(5)	0.043(3)
C23	0.8106(5)	0.6349(3)	0.2348(6)	0.048(4)
C24	0.9297(5)	0.6278(3)	0.2903(6)	0.051(4)
C25	0.9951(5)	0.6789(3)	0.3598(6)	0.053(4)
C26	0.9431(5)	0.7374(3)	0.3723(6)	0.065(3)
C31	0.6854(5)	0.8351(3)	0.4772(6)	0.044(3)
C32	0.6374(6)	0.8930(3)	0.5188(7)	0.063(4)
C33	0.5704(6)	0.9016(4)	0.6240(7)	0.075(5)
C34	0.5533(6)	0.8520(4)	0.6870(7)	0.081(6)
C35	0.6021(6)	0.7959(4)	0.6500(7)	0.086(5)
C36	0.6692(6)	0.7860(3)	0.5453(6)	0.063(4)
C41	0.5133(5)	0.8706(3)	0.1306(6)	0.047(3)
C42	0.4445(5)	0.8429(3)	0.1978(7)	0.067(3)
C43	0.3390(6)	0.8701(4)	0.2111(8)	0.088(5)
C44	0.2971(6)	0.9232(4)	0.1530(8)	0.090(6)
C45	0.3631(6)	0.9501(3)	0.0823(8)	0.079(4)
C46	0.4692(5)	0.9238(3)	0.0692(7)	0.079(4)
C211	0.8795(5)	0.6176(3)	0.8811(6)	0.057(4)
C212	0.9073(5)	0.6785(3)	0.9155(6)	0.058(4)
C213	0.9117(6)	0.6983(3)	0.7823(7)	0.075(4)
C214	0.8862(6)	0.6490(4)	0.6624(6)	0.074(6)
C215	0.8665(5)	0.5972(3)	0.7233(8)	0.065(5)
C221	1.2269(5)	0.7405(2)	0.7658(6)	0.044(3)
C222	1.1803(7)	0.7957(3)	0.8231(7)	0.073(6)
C223	1.1706(9)	0.8464(3)	0.7489(9)	0.095(8)
C224	1.2075(8)	0.8421(3)	0.6187(8)	0.095(6)
C225	1.2531(6)	0.7880(3)	0.5612(7)	0.060(4)
C226	1.2633(5)	0.7360(3)	0.6324(6)	0.059(4)
C231	1.3739(4)	0.6350(3)	0.8523(5)	0.052(3)
C232	1.3908(5)	0.5715(3)	0.8464(6)	0.083(3)
C233	1.4988(5)	0.5426(3)	0.8489(6)	0.055(4)
C234	1.5912(5)	0.5780(3)	0.8591(6)	0.058(4)
C235	1.5769(5)	0.6413(3)	0.8691(6)	0.057(4)
C236	1.4708(5)	0.6704(3)	0.8672(6)	0.051(4)
C241	1.3007(5)	0.6457(3)	1.1975(6)	0.043(3)
C242	1.2671(5)	0.6035(3)	1.2721(6)	0.053(4)
C243	1.3475(6)	0.5783(3)	1.3884(6)	0.063(4)
C244	1.4614(6)	0.5944(3)	1.4312(7)	0.068(5)
C245	1.4977(6)	0.6350(4)	1.3575(7)	0.069(5)
C246	1.4167(6)	0.6607(3)	1.2415(6)	0.061(4)

Methoden<sup>27)</sup> und wurde durch Differenz-Fourier-Synthesen<sup>28)</sup> vervollständigt. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS)<sup>29)</sup> durchgeführt. Bei Einführung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorrechnung ergab sich der endgültige  $R$ -Wert von 0.032 ( $R_w = 0.035$ ). Die Lageparameter von **5c** sind in Tab. 4 zusammengestellt.

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 114133-29-8 / **2b**: 75-34-3 / **2c**: 98-87-3 / **3a**: 89738-63-6 / **3b**: 89738-64-7 / **3c**: 118657-68-4 / **4b**: 676-83-5 / **4c**: 644-97-3 / **4d**: 79074-00-3 / **5b**: 118657-69-5 / **5c**: 118657-70-8 / **5d**: 118657-71-9 / **6c**: 118657-72-0 / **7c**: 118682-21-6 / **8c**: 118657-73-1 / (OC)<sub>3</sub>CrTHF: 15038-41-2 / (OC)<sub>3</sub>MoTHF: 53248-43-4 / (OC)<sub>3</sub>WTHF: 36477-75-5

- <sup>1)</sup> LXII. Mitteilung: E. Lindner, V. Käss, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **101** (1989) 460.
- <sup>2)</sup> R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.
- <sup>3)</sup> F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **96** (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 89.
- <sup>4)</sup> E. Lindner, E. Schaub, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **96** (1984) 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 711.
- <sup>5)</sup> M. L. Steigerwald, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5029.
- <sup>6)</sup> E. Lindner, K. A. Starz, H.-J. Eberle, W. Hiller, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1209.
- <sup>7)</sup> E. Lindner, E. U. Küster, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **117** (1984) 127.
- <sup>8)</sup> E. Lindner, P. Neese, W. Hiller, R. Fawzi, *Organometallics* **5** (1986) 2030.
- <sup>9)</sup> H. Alper, F. W. B. Einstein, F. W. Hartstock, R. H. Jones, *Organometallics* **6** (1987) 829.
- <sup>10)</sup> A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulski, G. J. Thomas, *Polyhedron* **5** (1986) 1651.
- <sup>11)</sup> E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1421.
- <sup>12)</sup> H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **352** (1988) 47.
- <sup>13)</sup> A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5820.
- <sup>14)</sup> J. Borm, G. Huttner, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 29.
- <sup>15)</sup> M. Baudler, B. Carlsohn, B. Cloth, D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432** (1977) 67.
- <sup>16)</sup> R. Köster in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Eds.), 4. Aufl., Bd. XIII/3a, S. 1, Thieme, Stuttgart 1982.
- <sup>17)</sup> H. Hamaguchi, M. Tasumi, M. Yoshifuji, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 508.
- <sup>18)</sup> E. Lindner, D. Goth, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 149.
- <sup>19)</sup> J. G. Verkade, J. A. Mosbo in *Methods in Stereochemical Analysis* (J. G. Verkade, L. D. Quin, Eds.), Bd. VIII, S. 470, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1987.
- <sup>20)</sup> G. A. Carriedo, V. Riera, M. L. Rodriguez, J. C. Jeffery, *J. Organomet. Chem.* **314** (1986) 139.
- <sup>21)</sup> M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587.
- <sup>22)</sup> J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 977.
- <sup>23)</sup> V. Grossbruchhaus, D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta* **141** (1988) 9.
- <sup>24)</sup> H.-L. Krauss, *Nachr. Chem. Tech.* **16** (1968) 260.
- <sup>25)</sup> G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, S. 68, Academic Press, New York 1980.
- <sup>26)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53419, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- <sup>27)</sup> G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, *Programmsystem SHELXS*.
- <sup>28)</sup> *Structure Determination Package (VAXSDP)* von B. A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- <sup>29)</sup> N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.

Für die Strukturbestimmung wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  angenommen, die sich im Verlauf der Rechnung bestätigte. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten