

Übergangsmetall-substituierte Diphosphenе, XIX<sup>1)</sup>**Zur Reaktivität von Disilylphosphido-Eisenkomplexen gegenüber 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub> und 2,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> – Diphosphenylkomplexe mit Fluorarylsubstituenten**Lothar Weber<sup>\*\*</sup> Hans Schumann<sup>a</sup> und Roland Boese<sup>b</sup>Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld<sup>a</sup>,  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

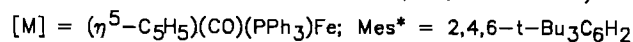
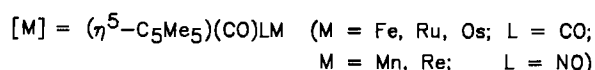
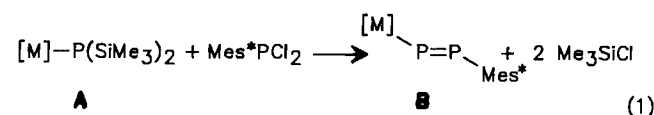
Eingegangen am 12. Februar 1990

**Key Words:** Diphosphenyl complexes / Fluoroaryl substituents / Iron complexes**Transition-Metal-Substituted Diphosphenes, XIX<sup>1)</sup>. – On the Reactivity of Disilylphosphido Iron Complexes towards 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub> and 2,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub>. Diphosphenyl Complexes with Fluoroaryl Substituents**

( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO)<sub>2</sub>Fe–P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**2a**) and ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )(CO)(PPh<sub>3</sub>)Fe–P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**2c**) react with ArylPCl<sub>2</sub> [**3a**: Aryl = 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; **b**: Aryl = 2,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>] to yield the thermolabile diphosphenyl complexes ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO)<sub>2</sub>Fe–P=P–Aryl (**4a, b**) and ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )(CO)(PPh<sub>3</sub>)Fe–P=P–Aryl (**4c, d**), respec-

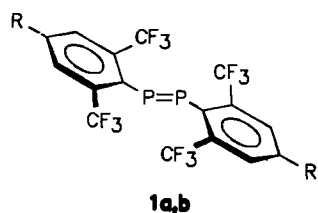
tively. The isolation of the pure compounds **4a–d** failed. They are, however, intercepted as their (CO)<sub>5</sub>Cr adducts **5a–d** by treatment with [(Z)-cyclooctene]Cr(CO)<sub>5</sub>. Complex ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO)<sub>2</sub>Fe–P[Cr(CO)<sub>5</sub>]=P–C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-(2,4,6) (**5a**) is characterized by single-crystal X-ray diffraction analysis.

Die ersten durch Übergangsmetallkomplex-Fragmente funktionalisierten Diphosphenе (Diphosphenylkomplexe) **B** entstanden bei der Umsetzung der Disilylphosphidokomplexe **A** mit Dichlorsupermesitylphosphan<sup>2–4)</sup>.



Die Diphosphenylkomplexe **B** verdanken ihre Existenzfähigkeit zum großen Teil der extremen Raumerfüllung des Supermesitylsubstituenten. Hiermit ist in Einklang, daß die Umsetzung von **A** mit Dichlormesitylphosphan statt Komplexe des Typs **B** lediglich metallierte Cyclotri- und Cyclotetraphosphenе liefert<sup>5)</sup>.

Vor kurzem wurde über stabile Diphosphenе **1a, b** mit 2,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>6)</sup> und 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-Substituenten<sup>7)</sup> berichtet.



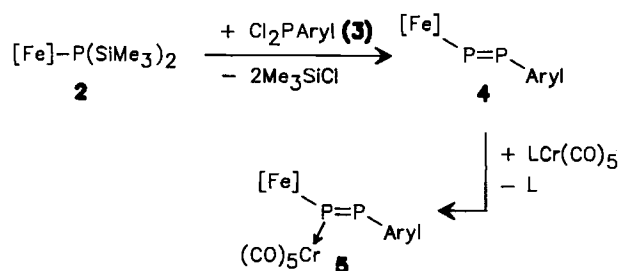
	R
a	CF <sub>3</sub>
b	H

**1a,b**

Da die Raumerfüllung dieser Substituenten zwischen jener des Supermesityl- und Mesityliliganden liegt, war es reizvoll, die in Gl. (1) skizzierte Synthese von Diphosphenylkomplexen mit diesen Fluorarylliganden zu testen.

**Ergebnisse**

Bei der Reaktion des (Disilylphosphido)eisen-Komplexes **2a** mit der äquimolaren Menge 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub> (**3a**)<sup>7)</sup> in THF bildet sich glatt der Diphosphenylkomplex **4a**, der sich im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum durch seine beiden Dubletts bei sehr tiefem Feld und der großen Kopplungskonstante zu erkennen gibt [ $\delta = 815.5 \text{ d}$  (P–Fe),  $468.8 \text{ d}$  (P–Aryl),  $J_{\text{PP}} = 585 \text{ Hz}$ ].



2–5	[Fe]	Aryl
a	( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO) <sub>2</sub> Fe	2,4,6-(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
b	( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO) <sub>2</sub> Fe	2,6-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
c	( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )(CO)(PPh <sub>3</sub> )Fe	2,4,6-(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
d	( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )(CO)(PPh <sub>3</sub> )Fe	2,6-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>

Die analog geführte Umsetzung von **2a** mit 2,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> (**3b**) setzt erst bei 0°C ein. Neben den Signalen des Diphosphenylkomplexes **4b** [ $\delta^{31}\text{P} = 797.1 \text{ d (P-Fe)}$ , 488.9 d (P-Aryl),  $^1J_{\text{PP}} = 594 \text{ Hz}$ ] wird das Multipllett des Diphosphens **1b** bei  $\delta = 477.3$ ,  $J_{\text{PF}} = 21 \text{ Hz}$  (Lit.<sup>6)</sup>  $\delta = 477.1$ , X<sub>6</sub>AA'X<sub>6</sub>-System,  $J_{\text{PF}} = 23.0 \text{ Hz}$ ) gefunden. Die Bildung der Diphosphenylkomplexe ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )(CO)(PPh<sub>3</sub>)Fe-P=P-Aryl [**4c**: Aryl = 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; **4d**: Aryl = 2,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>] vollzieht sich ebenfalls bei 0°C. Diese Verbindungen zeigen die bisher größten chemischen Verschiebungen für das metallierte Phosphorat in Diphosphenylkomplexen [**4c**:  $\delta = 877.9 \text{ d (P-Fe)}$ , 475.2 d (P-Aryl),  $^1J_{\text{PP}} = 599 \text{ Hz}$ , 69.9 s (PPh<sub>3</sub>). **4d**:  $\delta = 861.8 \text{ d (P-Fe)}$ , 487.0 d (P-Aryl),  $^1J_{\text{PP}} = 615 \text{ Hz}$ , 70.2 s (PPh<sub>3</sub>). Im analog gebauten ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )(CO)(PPh<sub>3</sub>)FeP=P-Mes\* treten die entsprechenden Absorptionen bei  $\delta = 765.4$ , 562.0 und 73.9 auf<sup>2</sup>). Versuche, die reinen Diphosphenylkomplexe zu isolieren, scheiterten. Die Zersetzung von **4a** erfolgt ab -10°C und verläuft bei Raumtemperatur sehr rasch. Einziges zweifelsfrei zu charakterisierendes Zersetzungsprodukt ist das Diphosphen **1a** ( $\delta = 474.4$ , Lit.<sup>7</sup> 474 m). In THF-Lösung sind **4c** und **4d** am stabilsten. Die Charakterisierung der freien Diphosphenylkomplexe **4** muß daher auf <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten beschränkt bleiben. So werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4a** ([D<sub>8</sub>]THF, -80°C) zwei breite Singuletts bei  $\delta = 1.84$  und 8.66 für die Methyl- bzw. Arylprotonen registriert. Das <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Standard CFCl<sub>3</sub>) zeigt ein Singulett bei  $\delta = -60.5$  für die *p*-CF<sub>3</sub>-Gruppe und ein Dublett bei  $\delta = -50.0$  ( $J_{\text{PF}} = 57.2 \text{ Hz}$ ) für die F-Atome der *o*-CF<sub>3</sub>-Substituenten. Ein Singulett bei  $\delta = 216.0$  im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ordnen wir den Carbonylliganden am Eisenatom zu.

Versetzt man die Mischung von **2** und **3** nach erfolgter Bildung von **4a, b** bei -78°C mit [(Z)-Cycloocten]Cr(CO)<sub>5</sub><sup>8</sup> und rührt weitere 12 h bei 20°C, so werden die (CO)<sub>5</sub>Cr-Komplexe **5a, b** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als rote kristalline luftstabile Feststoffe gewonnen (14 bzw. 7% Ausbeute). Aufgrund der größeren Stabilität von **4c, d** in Lösung wird die Abfangreaktion mit [(Z)-Cycloocten]Cr(CO)<sub>5</sub> bei 0–20°C durchgeführt. Die Addukte **5c, d** fallen als luftstabile, rote, mikrokristalline Feststoffe in Ausbeuten von 19 bzw. 30% an. Sie lösen sich gut in polaren Solventien wie THF und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und mäßig in Benzol, Ether und gesättigten Kohlenwasserstoffen. In Lösung spalten **5c, d** leicht (CO)<sub>5</sub>CrPPH<sub>3</sub> ab.

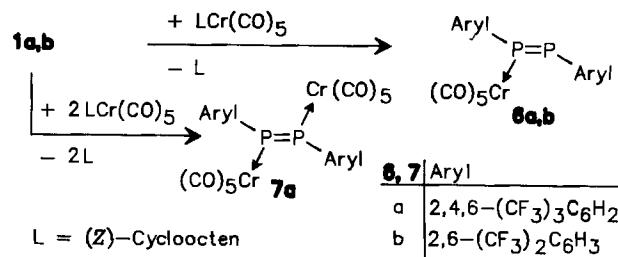
Bei der Komplexierung von **4** über das freie Elektronenpaar am metallierten Phosphorat an das Cr(CO)<sub>5</sub>-Fragment erfahren die Signale dieser Kerne kräftige Hochfeldverschiebungen ( $\Delta\delta = -146.2$  bis  $-201.9 \text{ ppm}$ ), während die Koordinationsverschiebungen für die arylierten Phosphorkerne vergleichsweise gering ausfallen ( $\Delta\delta = -13.5$  bis  $+2.6 \text{ ppm}$ ). Die Chiralität von **5c** und **5d** spiegelt sich in den NMR-Spektren der Komplexe wider. So zeigen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **5c** und **5d** für die *m*-Aryl-Protonen zwei diskrete Signale bei  $\delta = 8.05 \text{ m, 1H}$ ; 8.15 m, 1H (**5c**) bzw. 7.88 d,  $J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ , 1H; 7.95 d,  $J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ , 1H (**5d**), während dies für **5a, b** nicht beobachtet wird (**5a**:  $\delta = 8.16 \text{ s, 2H}$ ; **5b**:  $\delta = 8.00 \text{ d, } J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz, 2H}$ ). Ähnliches

gilt für die <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-Spektren, wo für die beiden *o*-ständigen CF<sub>3</sub>-Gruppen in **5c, d** jeweils zwei Doppeldubletts gefunden werden [**5c**:  $\delta^{19}\text{F} = -52.86 \text{ (dd, } J_{\text{PF}} = 28.1, 12.8 \text{ Hz)}$ ;  $-53.11 \text{ (dd, } J_{\text{PF}} = 20.4, 10.2 \text{ Hz)}$ ; **5d**:  $\delta = -55.39 \text{ (dd, } J_{\text{PF}} = 26.4, 12.5 \text{ Hz)}$ ;  $-57.02 \text{ (dd, } J_{\text{PF}} = 20.5, 11.0 \text{ Hz)}$ ]. In **5a, b** geben sich die magnetisch äquivalenten *o*-CF<sub>3</sub>-Gruppen durch jeweils nur ein Doppeldublett zu erkennen. [**5a**:  $\delta = -56.62 \text{ (dd, } J_{\text{PF}} = 23; 11 \text{ Hz)}$ ; **5b**:  $\delta = -56.65 \text{ (dd, } J_{\text{PF}} = 22.2, 12.6 \text{ Hz)}$ ].

Bei der Komplexierung von **4a** an die Cr(CO)<sub>5</sub>-Gruppe erfährt der <sup>13</sup>C-Kern der Fe(CO)-Liganden eine Hochfeldverschiebung von 2.0 ppm, was den Elektronenabzug von der Fe(CO)<sub>2</sub>-Gruppe durch das Cr(CO)<sub>5</sub>-Fragment demonstriert. Die vier äquatorialen CO-Liganden am Chrom werden als Dubletts bei  $\delta = 215.2\text{--}216.8$ , ( $J_{\text{PC}} = 7.7$  bzw. 8.8 Hz) und der axiale CO-Ligand als Singulett bei  $\delta = 225.3\text{--}226.5$  registriert. Diese Werte sind gut mit den CO-Resonanzen in den Komplexen ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO)<sub>2</sub>Fe-As[Cr(CO)<sub>5</sub>]=P-Mes\* { $\delta[\text{Fe}(\text{CO})] = 214.5$ ,  $\delta[\text{Cr}(\text{CO})_{\text{äq}}] = 216.1$ ,  $\delta[\text{Cr}(\text{CO})_{\text{ax}}] = 226.3$ } und ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )(CO)(PPh<sub>3</sub>)Fe-As[Cr(CO)<sub>5</sub>]=P-Mes\*<sup>9)</sup> { $\delta[\text{Fe}(\text{CO})] = 218.7$ ,  $\delta[\text{Cr}(\text{CO})_{\text{äq}}] = 217.0$ ,  $\delta[\text{Cr}(\text{CO})_{\text{ax}}] = 226.8$ } vergleichbar. Dies deutet auf vergleichbare  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften von **4a, b** und ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO)<sub>2</sub>Fe-As=P-Mes\* bzw. **4c, d** und ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )(CO)(PPh<sub>3</sub>)Fe-As=P-Mes\* gegenüber Cr(CO)<sub>5</sub> hin. Die IR-Spektren von **5b** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung) und **5a, c, d** (Pentan-Lösung) zeigen jeweils mehr  $\nu(\text{CO})$ -Banden als für eine ungestörte C<sub>4v</sub>-Symmetrie des Cr(CO)<sub>5</sub>-Fragmentes zu erwarten wäre. Die Lage der Carbonylbanden, die von den Fe(CO)<sub>2</sub>- bzw. FeCO-Gruppen herrühren, ist mit jener in ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO)<sub>2</sub>Fe-P[Cr(CO)<sub>5</sub>]=P-Mes\* ( $\tilde{\nu} = 2016, 1972 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>4)</sup> bzw. ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )(CO)(PPh<sub>3</sub>)Fe-As[Cr(CO)<sub>5</sub>]=P-Mes\* ( $\tilde{\nu} = 1962 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>9)</sup> vergleichbar und spiegelt wie dort den Elektronenzug der Cr(CO)<sub>5</sub>-Gruppe wider. Aus der Lage der Banden des Cr(CO)<sub>5</sub>-Fragmentes geht hervor, daß die Diphosphenylkomplexe **4c, d** gegenüber Cr(CO)<sub>5</sub> ein größeres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis als **4a, b** besitzen. Ein ähnlicher Befund wurde auch bei ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(CO)<sub>2</sub>Fe-As=P-Mes\* und ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )(CO)(PPh<sub>3</sub>)Fe-As=P-Mes\* gemacht<sup>9)</sup>.

In den Massenspektren von **5a, b** wird neben den Peaks der Molekül-Ionen der sukzessive Abbau von 3 und 5 CO-Liganden beobachtet, bevor das Chromatom und die beiden letzten CO-Gruppen abgespalten werden. Hiernach tritt die Ablösung von 2 bzw. 3 Fluoratomen ein.

Bei der Synthese von **5b** ist der Diphosphenkomplex **6b** als Nebenprodukt mit 3% Ausbeute entstanden. Das hierzu benötigte Diphosphen **1b** resultierte aus der Zersetzung von **4b**. Pentacarbonylchrom-Addukte von **1a** wurden gezielt



aus dem Diphosphen **1a** und ein bzw. zwei Äquivalenten  $(Z-C_8H_{14})Cr(CO)_5$  hergestellt.

**6a, b** und **7a** sind mikrokristalline, luftstabile, in allen gängigen Solventien gut lösliche Feststoffe von roter (**6**) bzw. dichroistischer grünvioletter Farbe. Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **7a** wird ein Singulett bei  $\delta = 394.7$  gemessen. Die Koordinationsverschiebung  $\delta(7a) - \delta(1a)$  beträgt  $-79.7$  ppm. Für den analog gebauten Komplex  $(E)-[Cr(CO)_5]P(Menthyl)=P(Menthyl)[Cr(CO)_5]$ <sup>10</sup> wird eine chemische Verschiebung von  $\delta^{31}P = +447.5$  (*n*-Pentan) gemessen. Die einkernigen Komplexe **6a, b** zeigen AB-Signale bei  $\delta^{31}P = 427.6, 430.2, ^1J_{AB} = 501$  Hz (**6a**) bzw.  $\delta^{31}P = 431.0, 432.6, ^1J_{AB} = 489$  Hz. Die Koordinationsverschiebungen fallen mit  $-44.2$  bis  $-46.8$  ppm geringer aus. IR-spektroskopisch zeigen **6a** und **6b** im CO-Valenzschwingungsbereich vier bzw. fünf Absorptionsbanden (**6a**: 2075 sst  $cm^{-1}$ , 1996 sst, 1984 sst, 1963 st; **6b**: 2074  $cm^{-1}$  st, 1991 sst, 1986 sst Sch, 1973 sst, 1961 sst). Die Banden treten bei kürzeren Wellen auf als in **5a** und **5b**. Das beweist, daß die Diphosphene **1a** und **1b** gegenüber  $Cr(CO)_5$  ein geringeres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorvermögen besitzen als die Diphosphénylkomplexe **4a** und **4b**. Auch die im Vergleich zu **5a** und **5b** stärkeren Abschirmungen der CO-Liganden in den  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren [**6a**:  $\delta = 213.2$  d,  $^2J_{PC} = 10.3$  Hz,  $Cr(CO)_{aq}$ , 221.3 s,  $Cr(CO)_{ax}$ ; **6b**: 213.7 d,  $^2J_{PC} = 14.0$  Hz,  $Cr(CO)_{aq}$ , 221.3 s,  $Cr(CO)_{ax}$ ] belegen diesen Befund.

Die IR-Daten im  $\nu(CO)$ -Bereich von **7a** legen den Vergleich mit  $Cr(CO)_5(Menthyl)P=(Menthyl)Cr(CO)_5$  [ $\nu(CO) = 2075$  ss, 2055 st, 1993 ss, 1975 sst, 1963 sst, 1952  $cm^{-1}$ ] nahe. Hieraus resultiert für **1a** und **1b** ein geringeres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhalten als für  $(Menthyl)P=P(Menthyl)$ .

### Röntgenstrukturanalyse von **5a**

Zur vollständigen Charakterisierung der Diphosphénylkomplexe mit Fluorarylgruppen wurde von **5a** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Tab. 1–3, Abb. 1). Verbindung **5a** zeigt das Bild eines Übergangsmetall-substituierten Diphosphens mit freier  $P=P$ -Bindung, in dem ein  $Cr(CO)_5$ -Fragment an das freie Elektronenpaar von P(1) gebunden ist. Der Abstand P(1)–P(2) von 2.047(2) Å ist gut mit jenem im analogen  $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Fe-P[Cr(CO)_5]=P-Mes^*$  [2.042(1) Å]<sup>4</sup> vergleichbar und unterstreicht den Mehrfachbindungscharakter. Das Komplexeisen-Fragment und der 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-Substituent nehmen die *E*-Konfiguration an der Doppelbindung ein. Nach unserer bisherigen Erfahrung bleibt bei der Adduktbildung von Diphosphénylkomplexen an  $Cr(CO)_5$  die *E*-Konfiguration am  $P=P$ -Baustein immer erhalten, so daß wir für freies **4a** ebenfalls diese Geometrie postulieren. Gut vergleichbar sind auch die Winkel  $Fe-P(1)-P(2)$  in **5a** [103.2(1)°] und  $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Fe-P[Cr(CO)_5]=P-Mes^*$  [102.7(1)°]<sup>4</sup>. Demgegenüber ist der Winkel P(1)–P(2)–C(8) in **5a** mit 106.6(2)° deutlich kleiner als im Supermesityl-Analogen [113.3(1)°], wofür möglicherweise sterische Wechselwirkungen zwischen der  $Cr(CO)_5$ -Gruppe und dem Supermesitylrest verantwortlich sind. Der  $Fe-P(1)$ -Abstand ist in beiden Komplexen vergleichbar [2.282(2) bzw. 2.300(2) Å] und fällt

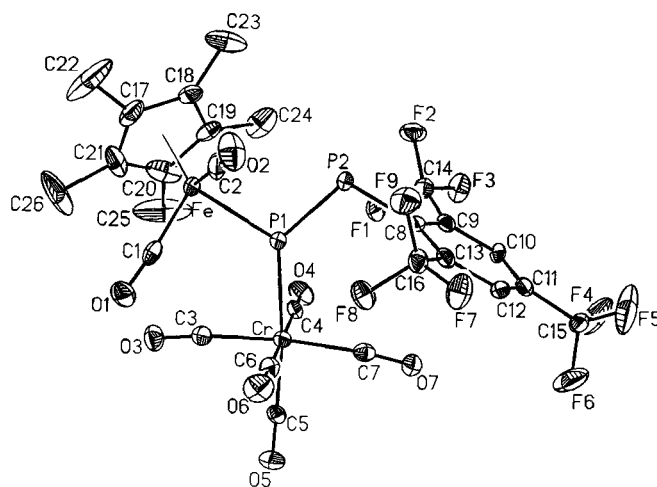


Abb. 1. Molekülstruktur von **5a** im Kristall

in den weiten Bereich für  $Fe-P$ -Bindungen von 2.15–2.39 Å<sup>11</sup> in niedervalenten Carbonyleisen-Verbindungen.

Die  $Cr-P(1)$ -Bindung [2.376(2) Å] ist gegenüber dem berechneten Einfachbindungsabstand  $Cr(0)-P$ , der sich aus den Kovalenzradien von  $Cr(0)$  (1.48 Å)<sup>12</sup> und  $P$  (1.10 Å)<sup>13</sup> zu 2.58 Å ergibt, deutlich verkürzt und ist gut vergleichbar mit den  $Cr-P$ -Abständen in  $[Menthyl-P=P-Menthyl]-[Cr(CO)_5]_2$  [2.403(2) und 2.412(2) Å]<sup>10</sup> und  $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Fe-P[Cr(CO)_5]=P-Mes^*$  [2.401(1) Å]<sup>4</sup>. Im Diphenyldiphosphen-Komplex  $[PhP=PPh][Cr(CO)_5]_2$ <sup>14</sup> beträgt dagegen die  $Cr-P$ -Bindungslänge nur 2.315 Å. Auch in  $(CO)_5CrP(NH-tBu)=NSiMe_3$  wird ein gegenüber **5a** um 0.072 Å kürzerer Abstand gefunden [2.304(1)]<sup>15</sup>. Möglicherweise sind für diese Bindungsaufweitung auch sterische Ursachen verantwortlich. Hiermit steht im Einklang, daß die vier äquatorialen CO-Liganden am  $Cr$ -Atom regenschirmartig von P(1) weggebogen sind. Besonders deutlich kommt dies in den Winkeln  $O(3)-C(3)-Cr$  [174.6(5)°],  $O(7)-C(7)-Cr$  [171.6(5)°] und  $P(1)-Cr-C(7)$  [98.8(2)°] zum Ausdruck. Die Atome  $Fe$ , P(1), P(2) und C(8) liegen nicht in einer Ebene. Das *ipso*-Kohlenstoffatom C(8) befindet sich um 0.175 Å unter der Ebene gebildet durch  $Fe$ , P(1) und P(2). Der aromatische Ring ist nicht planar. C(8) liegt um 0.038 Å über der besten Ebene durch C(9)–C(10)–C(12) und C(13), während C(11) um 0.025 Å über dieser Ebene lokalisiert wurde. Die entsprechenden Diederwinkel betragen 2.9 bzw. 2.1°. Der Arenring ist nahezu orthogonal zur Ebene  $Fe-P(1)-P(2)$  orientiert ( $\psi = 90.5^\circ$ ). Die Ebene durch die Atome  $Cr-C(3)-C(5)$  und C(7) ist nahezu parallel zur Ebene  $Fe-P(1)-P(2)$  angeordnet (Torsionswinkel  $C(3)-Cr-P(1)-P(2) = -174.1^\circ$ ), was auch aus elektronischen Gründen sinnvoll erscheint.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* durch ein Kekulé-Stipendium (H. S.) und Sachmitteln unterstützt. Der *Fa. BASF AG*, Ludwigshafen, danken wir für eine Spende von  $Fe(CO)_5$ .

### Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgten unter Argon in Ar-gesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. –  $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Fe-P(SiMe_3)_2$  (**2a**)<sup>13</sup>,  $(\eta^5-$

$C_6H_5(CO)(PPh_3)Fe-P(SiMe_3)_2$  (**2c**)<sup>2</sup>, 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub> (**3a**)<sup>7a</sup>, 2,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> (**3b**)<sup>9</sup> und festes (Z-C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)Cr(CO)<sub>5</sub><sup>8b</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt. – Säulenchromatographie: Florisil (60–100 mesh ASTM, Merck). Die Säulen wurden naß in Petrolether (Siedebereich 40–60°C) unter Argon gepackt. – IR: Perkin-Elmer 580. – UV/VIS: Omega UV-VIS. – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR: Bruker AM 270, WM 400, WP 80 SY, WM 300. Standards: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: internes TMS; <sup>19</sup>F-NMR: externes CFCl<sub>3</sub>; <sup>31</sup>P-NMR: externe 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. – MS (EI, 70 eV): Varian MAT 311 A.

**Umsetzung von 2a mit 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub> (3a):** Zu einer Lösung von 1.40 g (3.30 mmol) **2a** in 20 ml THF werden bei –78°C 1.26 g (3.30 mmol) **3a** gegeben. Die Mischung wird 1 h gerührt. Dann werden 1.00 g (3.30 mmol) (Z-C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)Cr(CO)<sub>5</sub> hinzugefügt, und noch 1 h wird bei –78°C gerührt. Die Lösung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 12 h gerührt. Die tiefrote Lösung wird i. Vak. zur Trockene eingengt und der dunkel rotbraune Rückstand an Florisil chromatographiert. Mit Petrolether entwickelt sich eine gelbe Zone, aus der Spuren des instabilen {2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>[PCl<sub>2</sub>]Cr(CO)<sub>5</sub> isoliert werden. – IR (Isooctan):  $\tilde{\nu}$  = 2082 cm<sup>-1</sup> m, 1981 br, sst, 1967 br, sst [ν(CO)]. – <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (THF):  $\delta$  = –63.56 (s, *p*-CF<sub>3</sub>), –49.71 (br, *m*, *o*-CF<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF):  $\delta$  = 188.8. – MS/EI: *m/z* = 575 (2%) [M<sup>+</sup>]. Mit Petrolether/Ether (9:1) wird eine violette Zone eluiert, die Spuren von nicht zu identifizierenden Spezies enthält. Die fortgesetzte Elution mit Petrolether/Ether (1:1) liefert eine orangefarbene Zone, aus der 0.36 g (14%) orangefarbenes kristallines (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe–P[Cr(CO)<sub>5</sub>]=PC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-2,4,6 (**5a**) gewonnen wird. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2055 cm<sup>-1</sup> sst, 2010 st, 1978 Sch, 1941 Sch, 1927 sst br [ν(CO)], 1376 m, 1278 m, 1193 m, 1134 m, 646 m-st. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2057 cm<sup>-1</sup> sst, 2015 sst, 1974 sst, 1950 sst, 1930 sst. – IR (Pentan):  $\tilde{\nu}$  = 2059 cm<sup>-1</sup> sst, 2020 sst, 1997 s, 1963 sst, 1959 sst, 1951 sst, 1932 sst. – UV/VIS (Pentan): λ = 227 nm (ε = 55600), 340 (11000), 448 (7200). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.91 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 8.16 (s, 2H, *m*-Aryl-H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 10.1 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 99.0 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 123.3 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 247 Hz, *p*-CF<sub>3</sub>), 123.7 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 278 Hz, *o*-CF<sub>3</sub>), 127.2 (s, *m*-Aryl-C), 131.7 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34 Hz, *p*-Aryl-C), 134.3 (qd, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 30, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.0 Hz, *o*-Aryl-C), 213.6 („t“, *J*<sub>PC</sub> = 10.3 Hz, FeCO), 215.2 [d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.8 Hz, Cr(CO)<sub>ax</sub>], 225.3 [s, Cr(CO)<sub>ax</sub>]. – <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –63.21 (s, *p*-CF<sub>3</sub>), –56.62 (dd, *J*<sub>PF</sub> = 23; 11 Hz, *o*-CF<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF):  $\delta$  = 477.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 587 Hz, *P*-Aryl), 661.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 587 Hz, *P*Fe). – MS/EI: *m/z* (%) = 782 (5) [M<sup>+</sup>], 642 (14) [M<sup>+</sup> – 5 CO], 590 (4) [4a<sup>+</sup>], 534 (30) [4a<sup>+</sup> – 2 CO].

C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>CrF<sub>9</sub>FeO<sub>7</sub>P<sub>2</sub> (782.2) Ber. C 39.29 H 2.19 Cr 6.65 Fe 7.16  
Gef. C 39.72 H 2.19 Cr 6.51 Fe 7.24

Die Reaktion zwischen **2a** und **3a** wurde in [D<sub>8</sub>]THF wiederholt; folgende NMR-Daten wurden für das freie **4a** bei –33°C ermittelt: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.84 [s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>], 8.66 (s, br, 2H, *m*-Aryl-H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = 9.9 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 97.7 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 123.3 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 293 Hz, *p*-CF<sub>3</sub>), 123.7 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 278 Hz, *o*-CF<sub>3</sub>), 130.2 (s, br, *m*-Aryl-C), 135.2 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 35 Hz, *p*-Aryl-C), 135.9 (qd, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 33, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 22 Hz, *o*-Aryl-C), 143.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 109 Hz, *i*-Aryl-C), 216.0 (s, br, FeCO). – <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  = –59.89 (s, *p*-CF<sub>3</sub>), –51.94 (m, *o*-CF<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR, –80°C:  $\delta$  = 468.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 585 Hz, *P*-Aryl), 815.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 585 Hz, *P*Fe); 0°C:  $\delta$  = 475.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 592 Hz, *P*-Aryl), 812.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 592 Hz, *P*Fe).

**Umsetzung von 2a mit 2,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> (3b):** Zu einer Lösung von 2.20 g (5.19 mmol) **2a** in 30 ml THF werden bei –78°C 1.63 g (5.19 mmol) **3b** gegeben, und 60 min wird bei dieser Temp. gerührt. Da keine Reaktion erfolgt, wird langsam unter <sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle auf 0°C erwärmt. Zu diesem Zeitpunkt zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-

Spektrum die Gegenwart von (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeP=[C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(2,6)] (**4b**) [ $\delta$  = 488.9 d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 594 Hz, *P*-Aryl; 797.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 594 Hz, *P*Fe)] und (*E*)-[2,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub>] (**1b**) [ $\delta$  = 477.3 (Lit. 477.1)] an. – Nun werden 1.66 g (5.50 mmol) festes (Z-C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)Cr(CO)<sub>5</sub> zugegeben, wobei sich die rote Farbe der Lösung langsam vertieft. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemp. wird 12 h gerührt, dann i. Vak. zur Trockene eingengt und der dunkel-rotbraune Rückstand an Florisil chromatographiert. Mit Petrolether entwickelt sich eine gelbe und eine blauviolette Zone, die eluiert werden. Die Eluate enthalten geringe Mengen nicht zu identifizierender Substanzen und werden verworfen. Mit Petrolether/Ether (2:1) trennt sich eine rote von einer rotbraunen Zone. Aus dem Eluat der ersten Zone werden 0.25 g (7%) dunkelrotes, kristallines (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeP[Cr(CO)<sub>5</sub>]=PC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(2,6) (**5b**) gewonnen. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2054 cm<sup>-1</sup> st, 2015 st, 1971 st Sch, 1942 sst, 1926 sst [ν(CO)], 1328 m, 1286 m, 1176 m, 1132 m, 810 m, 646 m-st. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2055 cm<sup>-1</sup> sst, 2013 sst, 1971 sst, 1946 sst, 1930 sst [ν(CO)]. – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (ε in l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): λ = 255 nm (ε = 37500), 340 (8500), 434 (4600); UV/VIS (Pentan): λ = 230 nm (ε = 44500), 340 (10000), 442 (6300). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 1.94 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 7.69 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1H, *p*-Aryl-H), 8.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2H, *m*-Aryl-H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 9.9 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 99.4 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 125.0 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 276 Hz, CF<sub>3</sub>), 130.5 (s, *p*-Aryl-C), 130.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 1 Hz, *m*-Aryl-C), 133.4 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 29, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5 Hz, *i*-Aryl-C), 214.3 [„t“, *J*<sub>PC</sub> = 9.6 Hz, Fe(CO)], 215.8 [d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.8 Hz, Cr(CO)<sub>ax</sub>], 225.8 [Cr(CO)<sub>ax</sub>]. – <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –56.65 (dd, *J*<sub>PF</sub> = 22.2, 12.6 Hz, CF<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF):  $\delta$  = 491.5 (sept, br, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 585, *J*<sub>PF</sub> = 20 Hz, *P*-Aryl), 650.9 (dm, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 585, *J*<sub>PF</sub> ≈ 10 Hz, *P*Fe). – MS: *m/z* (%) = 714 (7) [M<sup>+</sup>], 630 (7) [M<sup>+</sup> – 3 CO], 574 (16) [M<sup>+</sup> – 5 CO], 522 (37) [4b<sup>+</sup>], 428 (100) [4b<sup>+</sup> – 2 CO – 2 F], 409 (30) [4b<sup>+</sup> – 2 CO, – 3 F].

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>CrF<sub>6</sub>FeO<sub>7</sub>P<sub>2</sub> (714.2) Ber. C 42.04 H 2.54 Cr 7.28  
Gef. C 41.88 H 2.58 Cr 7.14

Aus dem Eluat der folgenden Zone werden 0.11 g (3%) rotbraunes, mikrokristallines [2,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub>]Cr(CO)<sub>5</sub> (**6b**) gewonnen. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2077 cm<sup>-1</sup> st-sst, 1995 m-st, 1973 sst br, 1962 sst br, 1948 sst br [ν(CO)], 1575 m, 1331 m, 1290 m, 1202 m, 1176 m, 1141 m. – IR (Pentan): 2074 cm<sup>-1</sup> sst, 1991 sst, 1986 sst Sch, 1973 sst, 1961 sst [ν(CO)]. – UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ = 250 nm (ε = 42500), 473 (9800); UV/VIS (Pentan): 240 (39300), 480 (7800). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 7.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 1H, *p*-Aryl-H), 8.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1H, *p*-Aryl-H), 8.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2H, *m*-Aryl-H), 8.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2H, *m*-H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta$  = 124.6 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 275 Hz, CF<sub>3</sub>), 124.6 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 275 Hz, CF<sub>3</sub>), 131.7 (q, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 4.2 Hz, *m*-Aryl-C), 132.4 (q, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 5.7 Hz, *m*-Aryl-C), 132.7 (d, br, *J* ≈ 1 Hz, *p*-Aryl-C), 133.2 (s, *p*-Aryl-C), 134.6 (dd, *J*<sub>PC</sub> = 30.0, 6.9 Hz, *i*-Aryl-C), 135.5 (dd, *J*<sub>PC</sub> = 28.3, 9.6 Hz, *i*-Aryl-C), 213.7 [d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 14.0 Hz, Cr(CO)<sub>ax</sub>], 221.32 [s, Cr(CO)<sub>ax</sub>]. – <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, –20°C):  $\delta$  = –57.43 (d, <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 15.2 Hz, CF<sub>3</sub>), –53.08 (d, <sup>4</sup>J<sub>PF</sub> = 16.2 Hz, CF<sub>3</sub>). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): AB-Spinsystem  $\delta_A$  = 432.6,  $\delta_B$  = 438.7, *J*<sub>AB</sub> = 489 Hz. – MS/EI: *m/z* (%) = 680 (7) [M<sup>+</sup>], 596 (2) [M<sup>+</sup> – 3 CO], 568 (11) [M<sup>+</sup> – 4 CO], 540 (3) [M<sup>+</sup> – 5 CO], 488 (2) [1b<sup>+</sup>], 431 (100) [1b<sup>+</sup> – 3 F].

C<sub>21</sub>H<sub>6</sub>CrF<sub>12</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub> (680.2) Ber. C 37.08 H 0.89 Cr 7.64  
Gef. C 36.97 H 1.02 Cr 7.54

**Umsetzung von (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)Fe–P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2c) mit 2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub> (3a):** Eine Lösung von 0.95 g (1.62 mmol) **2c** in 25 ml THF wird bei 0°C mit einer Lösung von 0.62 g (1.62 mmol) **3a** in 5 ml THF versetzt. Die Farbe der Lösung ändert sich rasch von grün nach orangefarben. Ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt die

Bildung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{FeP}=\text{PC}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3\text{-}(2,4,6)$  (**4c**) als P-haltiges Hauptprodukt an  $[\delta = 71.1$  (s, PPh<sub>3</sub>), 475.2 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 599$  Hz, P-Aryl), 877.9 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 599$  Hz, PFe)]. Die Zugabe von 0.49 g (1.62 mmol)  $(Z\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_5$  zu dieser Lösung und 12stdg. Rühren bei Raumtemp. liefert eine tiefrote Lösung, aus der 0.29 g (19%) rotes mikrokristallines  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{FeP}[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{PC}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3\text{-}(2,4,6)$  (**5c**) isoliert werden. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2051$   $\text{cm}^{-1}$  st, 1963 sst, 1928 sst br  $[\nu(\text{CO})]$ , 1619 s, 1433 s, 1277 st, 1193 st, 1133 m, 1084 s, 913 s, 856 s, 749 s, 700 m, 682 m, 664 m, 648 m, 550 s, 520 m. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2051$   $\text{cm}^{-1}$  st, 1985 Sch, 1977 Sch, 1974 Sch, 1959 sst br, 1938 sst br  $[\nu(\text{CO})]$ . – IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 2052$   $\text{cm}^{-1}$  m, 1983 m, 1943 sst, 1931 Sch  $[\nu(\text{CO})]$ , 1965 st  $[\nu(\text{Fe}(\text{CO}))]$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 5.32$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.41–7.55 (s, 15H, PPh<sub>3</sub>), 8.05 (s, 1H, *m*-Aryl-H), 8.13 (s, 1H, *m*-Aryl-H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ :  $\delta = 86.3$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 129.1 s, 129.2 s, 129.3 s, 133.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 11.3$  Hz), 134.4 m, 136.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 36.7$  Hz) (Aryl- und Phenyl-C); Signale von CO-Liganden konnten nicht gefunden werden. –  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -60.57$  (s, *p*-CF<sub>3</sub>), –53.11 (dd,  $J_{\text{PF}} = 20.4, 10.2$  Hz) und –52.86 (dd,  $J_{\text{PF}} = 28.1, 12.8$  Hz, *o*-CF<sub>3</sub>). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 69.1$  (s, br, PPh<sub>3</sub>), 461.7 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 624$  Hz, P-Aryl), 676.0 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 624$  Hz, PFe). – MS/EI:  $m/z$  (%) = 927 (1) [ $\text{M}^+ - \text{F}$ ], 806 (1) [ $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ ], 778 (2) [ $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ ].

$\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{CrF}_9\text{FeO}_6\text{P}_3$  (946.3) Ber. C 48.23 H 2.34 Cr 5.49 Fe 5.90  
Gef. C 48.10 H 2.53 Cr 5.79 Fe 5.38

Umsetzung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$  (**2c**) mit  $2,6\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{P}(\text{Cl})_2$  (**3b**): Eine Lösung von 1.34 g (2.28 mmol) **2c** in 25 ml THF wird bei 0°C mit einer Lösung von 0.72 g (2.28 mmol) **3b** in 5 ml THF versetzt. Die Farbe der Lösung ändert sich rasch von dunkelgrün nach orangefarben. Nach 1stdg. Rühren bei 0°C zeigt das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum den völligen Verbrauch von **2c** an. Folgende Signale sind  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{FeP}=\text{PC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-}(2,6)$  (**4d**) zuzuordnen:  $\delta^{31}\text{P} = 70.2$  (s, br, PPh<sub>3</sub>), 487.0 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 615$  Hz, P-Aryl), 861.8 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 615$  Hz, PFe). Jetzt werden 0.69 g (2.28 mmol)  $(Z\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_5$  in die Lösung eingetragen, und bei Raumtemp. wird 12 h gerührt. Die dunkelrote Lösung wird i. Vak. zur Trockene eingedunstet und der dunkel-rotbraune Rückstand an Florisil chromatographiert. Zunächst wird mit Petrolether eine gelbe Zone eluiert, die geringe Mengen nicht zu identifizierender Substanzen enthielt. Darauf wird mit THF eine rote Zone eluiert, aus der 0.60 g (30%) mikrokristallines, rotes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{FeP}[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-}(2,6)$  (**5d**) isoliert werden. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2051$   $\text{cm}^{-1}$  sst br, 1934 sst br  $[\nu(\text{CO})]$ , 1432 s-m, 1325 s, 1283 m, 1174 m, 1156 m, 1129 m, 1110 m, 1056 s, 856 s, 832 s, 820 s, 760 s, 700 s, 664 m, 640 m, 556 s, 520 m, 472 s. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2052$   $\text{cm}^{-1}$  sst, 1958 sst, 1937 sst br  $[\nu(\text{CO})]$ . – IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 2053$   $\text{cm}^{-1}$  sst, 1978 s, 1944 sst, 1938 sst br, 1931 Sch  $[\nu(\text{Cr}(\text{CO}))]$ , 1966 sst  $[\nu(\text{Fe}(\text{CO}))]$ . – UV/VIS (Pentan):  $\lambda = 254$  nm ( $\epsilon = 40000$ ), 340 (7000), 434 (6400). – UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda = 255$  nm ( $\epsilon = 47000$ ), 337 (6900), 425 (6800). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 4.87$  (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.43 (m, br, 15H, PPh<sub>3</sub>), 7.65 (m, 1H, *p*-Aryl-H), 7.88 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 1H, *m*-Aryl-H), 7.95 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H, *m*-Aryl-H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 86.4$  (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 124.7 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 275.8$  Hz, *o*-CF<sub>3</sub>), 125.2 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 275.5$  Hz, *o*-CF<sub>3</sub>), 129.3 s, 129.4 s, 130.9 s, 131.4 s, 132.7 s, 134.1 s (Aryl- und Phenyl-C), 216.8 [d,  $J_{\text{PC}} = 7.7$  Hz,  $\text{Cr}(\text{CO})_{\text{aq}}$ ], 219.1 [m,  $\text{Fe}(\text{CO})$ ], 226.5 [s,  $\text{Cr}(\text{CO})_{\text{ox}}$ ]. –  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -57.02$  (dd,  $J_{\text{PF}} = 20.5, 11.0$  Hz, *o*-CF<sub>3</sub>), –55.39 (dd,  $J_{\text{PF}} = 26.4, 12.5$  Hz, *o*-CF<sub>3</sub>). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (THF):  $\delta = 68.1$  (s, br, PPh<sub>3</sub>), 473.6 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 605$  Hz, P-Aryl), 665.7 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 605$  Hz, PFe). – MS/EI:  $m/z$  (%) = 667 (1) [ $\text{M}^+ - \text{F}$ ], 639 (3) [ $4\text{d}^+ - \text{F-CO}$ ].

$\text{C}_{37}\text{H}_{22}\text{CrF}_6\text{FeO}_6\text{P}_3$  (878.3) Ber. C 50.59 H 2.64 Cr 5.92  
Gef. C 50.43 H 2.68 Cr 5.89

Darstellung von  $(E)\text{-}\{2,4,6\text{-}(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{P}[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{P}[\text{C}_6\text{H}_2\text{-}(\text{CF}_3)_3\text{-}(2,4,6)]\}$  (**6a**): Zu der Lösung von 0.89 g (1.44 mmol)  $(E)\text{-}\{2,4,6\text{-}(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{P}\}_2$  (**1a**) in 20 ml THF werden 0.44 g (1.44 mmol)  $(Z\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_5$  gegeben, und die Reaktionslösung wird 12 h im Dunkeln bei Raumtemp. gerührt. Dabei färbt sie sich tiefrot. Man entfernt flüchtige Bestandteile i. Vak. und chromatographiert den

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ) für **5a**. Für Atome in starren Gruppen werden nur für die Kontaktatome Standardabweichungen angegeben

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Fe	6559(1)	1204(1)	5749(1)	171(2)*
Cr	7133(1)	4324(1)	4297(1)	162(2)*
P(1)	7367(1)	2163(2)	5038(1)	166(4)*
P(2)	8231(1)	629(2)	5151(1)	189(4)*
F(1)	9168(2)	3784(3)	5601(2)	272(10)*
F(2)	9720(2)	1686(4)	5931(2)	344(11)*
F(3)	10341(2)	3516(4)	5535(2)	366(11)*
F(4)	10895(2)	3404(6)	3241(2)	615(16)*
F(5)	10675(3)	1300(6)	2737(3)	801(21)*
F(6)	9961(2)	3131(7)	2460(2)	753(19)*
F(7)	8260(2)	-1077(4)	2944(2)	361(11)*
F(8)	7498(2)	135(4)	3511(2)	297(10)*
F(9)	8167(2)	-1691(4)	4012(2)	332(11)*
O(1)	5227(2)	1896(5)	4774(2)	304(13)*
O(2)	6627(2)	-1782(5)	5111(3)	410(15)*
O(3)	5781(2)	5235(5)	5005(2)	315(13)*
O(4)	8102(2)	6290(5)	5370(2)	330(13)*
O(5)	6645(2)	7041(5)	3388(2)	309(12)*
O(6)	6170(2)	2261(5)	3267(2)	351(13)*
O(7)	8459(2)	4235(5)	3464(2)	305(13)*
C(1)	5766(3)	1670(6)	5144(3)	208(16)*
C(2)	6615(3)	-606(7)	5355(3)	269(18)*
C(3)	6292(3)	4819(6)	4751(3)	207(15)*
C(4)	7745(3)	5548(6)	4965(3)	225(16)*
C(5)	6845(3)	6017(6)	3736(3)	199(15)*
C(6)	6544(3)	3014(7)	3652(3)	244(16)*
C(7)	7976(3)	4154(6)	3787(3)	216(15)*
C(8)	8882(3)	1204(6)	4518(3)	173(14)*
C(9)	9502(3)	2157(6)	4701(3)	180(14)*
C(10)	9991(3)	2563(6)	4222(3)	180(14)*
C(11)	9864(3)	2000(6)	3544(3)	197(15)*
C(12)	9279(3)	999(6)	3345(3)	196(15)*
C(13)	8797(3)	598(6)	3825(3)	192(15)*
C(14)	9688(3)	2771(6)	5437(3)	230(16)*
C(15)	10351(3)	2474(7)	3003(3)	255(16)*
C(16)	8181(3)	-505(6)	3578(3)	225(16)*
C(17)	6217(2)	369(5)	6678(2)	406(22)*
C(18)	7012	337	6744	242(16)**
C(19)	7269	1855	6683	269(17)**
C(20)	6633	2825	6580	457(24)**
C(21)	5983	1907	6576	568(30)**
C(22)	5724(6)	-992(15)	6764(4)	975(46)*
C(23)	7503(5)	-1036(8)	6888(4)	488(24)*
C(24)	8086(4)	2318(10)	6803(3)	492(24)*
C(25)	6653(8)	4534(9)	6567(4)	956(49)*
C(26)	5203(5)	2560(21)	6535(4)	1290(67)*

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von **5a**. Cp\* bezeichnet die Mitte des  $C_5Me_5$ -Ringes

Fe-P(1)	2.282 (2)	Fe-C(1)	1.767 (5)
Fe-C(2)	1.769 (6)	Fe-C(17)	2.093 (4)
Fe-C(18)	2.118 (4)	Fe-C(19)	2.139 (4)
Fe-C(20)	2.128 (4)	Fe-C(21)	2.100 (4)
Cr-P(1)	2.376 (2)	Cr-C(3)	1.892 (5)
Cr-C(4)	1.909 (5)	Cr-C(5)	1.869 (5)
Cr-C(6)	1.907 (5)	Cr-C(7)	1.917 (6)
P(1)-P(2)	2.047 (2)	P(2)-C(8)	1.864 (5)
F(1)-C(14)	1.358 (6)	F(2)-C(14)	1.340 (6)
F(3)-C(14)	1.337 (6)	F(4)-C(15)	1.310 (7)
F(5)-C(15)	1.319 (8)	F(6)-C(15)	1.312 (7)
F(7)-C(16)	1.340 (6)	F(8)-C(16)	1.342 (6)
F(9)-C(16)	1.336 (6)	O(1)-C(1)	1.143 (6)
O(2)-C(2)	1.135 (7)	O(3)-C(3)	1.155 (7)
O(4)-C(4)	1.145 (6)	O(5)-C(5)	1.149 (6)
O(6)-C(6)	1.143 (7)	O(7)-C(7)	1.133 (7)
C(8)-C(9)	1.403 (7)	C(8)-C(13)	1.423 (7)
C(9)-C(10)	1.399 (7)	C(9)-C(14)	1.509 (7)
C(10)-C(11)	1.384 (7)	C(11)-C(12)	1.387 (7)
C(11)-C(15)	1.502 (8)	C(12)-C(13)	1.391 (7)
C(13)-C(16)	1.501 (7)	Fe-Cp*	1.737

Tab. 3. Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **5a**. Cp\* bezeichnet die Mitte des  $C_5Me_5$ -Ringes

P(1)-Fe-C(1)	92.5(2)	P(1)-Fe-C(2)	89.9(2)
C(1)-Fe-C(2)	90.7(2)	P(1)-Cr-C(3)	89.9(2)
P(1)-Cr-C(4)	90.3(2)	C(3)-Cr-C(4)	89.3(2)
P(1)-Cr-C(5)	174.0(2)	P(1)-Cr-C(6)	87.0(2)
C(3)-Cr-C(5)	84.6(2)	C(3)-Cr-C(6)	91.6(2)
C(4)-Cr-C(5)	91.9(2)	C(4)-Cr-C(6)	177.1(2)
C(5)-Cr-C(6)	90.9(2)	P(1)-Cr-C(7)	98.8(2)
C(3)-Cr-C(7)	170.8(2)	C(4)-Cr-C(7)	87.8(2)
C(5)-Cr-C(7)	86.9(2)	C(6)-Cr-C(7)	91.7(2)
Fe-P(1)-Cr	125.1(1)	Fe-P(1)-P(2)	103.28(1)
Cr-P(1)-P(2)	131.4(1)	P(1)-P(2)-C(8)	106.6(2)
Fe-C(1)-O(1)	175.2(5)	Fe-C(2)-O(2)	177.4(5)
Cr-C(3)-O(3)	174.6(5)	Cr-C(4)-O(4)	178.8(5)
Cr-C(5)-O(5)	177.9(4)	Cr-C(6)-O(6)	177.5(5)
Cr-C(7)-O(7)	171.6(5)	P(2)-C(8)-C(9)	123.0(4)
P(2)-C(8)-C(13)	120.6(4)	C(9)-C(8)-C(13)	116.3(5)
C(8)-C(9)-C(10)	122.4(4)	C(8)-C(9)-C(14)	121.3(5)
C(10)-C(9)-C(14)	116.3(4)	C(9)-C(10)-C(11)	119.1(4)
C(10)-C(11)-C(12)	120.8(5)	C(10)-C(11)-C(15)	120.8(4)
C(12)-C(11)-C(15)	118.4(5)	C(11)-C(12)-C(13)	119.7(5)
C(8)-C(13)-C(12)	121.7(4)	C(8)-C(13)-C(16)	121.4(5)
C(12)-C(13)-C(16)	116.9(4)	F(1)-C(14)-F(2)	105.5(4)
F(1)-C(14)-F(3)	105.6(4)	F(2)-C(14)-F(3)	107.0(4)
F(1)-C(14)-C(9)	112.1(4)	F(2)-C(14)-C(9)	113.1(4)
F(2)-C(14)-C(9)	113.1(4)	F(3)-C(14)-C(9)	112.9(4)
F(4)-C(15)-F(5)	105.9(5)	F(4)-C(15)-F(6)	107.5(5)
F(5)-C(15)-F(6)	104.6(5)	F(4)-C(15)-C(11)	114.1(4)
F(5)-C(15)-C(11)	112.3(5)	F(6)-C(15)-C(11)	111.8(4)
F(7)-C(16)-F(8)	105.9(4)	F(7)-C(16)-F(9)	106.7(4)
F(8)-C(16)-F(9)	107.1(4)	F(7)-C(16)-C(13)	111.5(4)
F(8)-C(16)-C(13)	113.0(4)	F(9)-C(16)-C(13)	112.2(4)
Cp*-Fe-P(1)	125.8	Cp*-Fe-C(1)	124.7
Cp*-Fe-C(2)	122.9		

dunkelroten Rückstand an Florisil. Mit Petrolether entwickelt sich eine rote Zone, aus der 0.32 g (27%) orangefarbenes, mikrokristallines **6a** gewonnen werden. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2075 \text{ cm}^{-1}$  sst, 1981 sst br, 1960 sst br [ $\nu(\text{CO})$ ], 1621 s, 1574 s, 1377 s, 1278 st, 1194 sst, 1146 sst, 1082 s, 913 s-m. — IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 2075 \text{ cm}^{-1}$  sst, 1996 sst, 1984 sst, 1963 sst [ $\nu(\text{CO})$ ]. — UV/VIS (Pentan):  $\lambda = 220$  ( $\epsilon = 23100$ ), 252 (14500), 480 (4500). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 8.51$  (s, 2H, *m*-Aryl-H), 8.62 (s, 2H, *m*-Aryl-H). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 123.3$  (q,  $^1J_{\text{CF}} = 266.6 \text{ Hz}$ , *p*-CF<sub>3</sub>), 123.8 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 275.5 \text{ Hz}$ , *o*-CF<sub>3</sub>), 128.6 m, 134.3 m, 134.9 m, 136.1 (m, Aryl-C), 213.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.3 \text{ Hz}$ , Cr(CO)<sub>aq</sub>), 221.3 [s, Cr(CO)<sub>ax</sub>]. —  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = -63.95$  (s, *p*-CF<sub>3</sub>),  $-58.05$  und  $-53.57$  (s, br, *o*-CF<sub>3</sub>). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): AB-Spinsystem  $\delta_{\text{A}} = 427.6$ ,  $\delta_{\text{B}} = 430.2$ ,  $J_{\text{AB}} = 501 \text{ Hz}$ . — MS/EI:  $m/z = 797$  (3%) [ $\text{M} - \text{F}^+$ ].

$\text{C}_{23}\text{H}_4\text{CrF}_{18}\text{O}_5\text{P}_2$  (816.2) Ber. C 33.84 H 0.49 Cr 6.37  
Gef. C 33.86 H 0.55 Cr 6.31

*Darstellung von (E)-{2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>P[Cr(CO)<sub>3</sub>]}<sub>2</sub> (**7a**): Analog liefert die Umsetzung von 0.75 g (1.20 mmol) **1a** mit 0.73 g (2.40 mmol) (Z-C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub> in 20 ml THF 0.41 g (34%) dichroistisches grünolettetes **7a**. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2060 \text{ cm}^{-1}$  sst, 1957 sst br [ $\nu\text{Cr}(\text{CO})_3$ ], 1278 st, 1195 st-sst, 1144 st, 633 st br. — IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 2061 \text{ cm}^{-1}$  sst, 1996 sst, 1975 sst br, 1963 sst [ $\nu(\text{CO})$ ]. — UV/VIS (THF):  $\lambda = 325 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 2740$ ), 510 (5600). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 8.71$  (s, 4H, *m*-Aryl-H). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 130.5$  (s, *m*-Aryl-C), 213.1 [s, br, Cr(CO)<sub>aq</sub>], 221.7 [s, Cr(CO)<sub>ax</sub>]. —  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = -64.03$  (s, *p*-CF<sub>3</sub>),  $-54.97$  („t“, br, *J*<sub>PF</sub> = 8.3 Hz, *o*-CF<sub>3</sub>). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta = 394.7$  (s, br). — MS/EI:  $m/z = 989$  (3%) [ $\text{M}^+ - \text{F}$ ].*

$\text{C}_{28}\text{H}_4\text{Cr}_2\text{F}_{18}\text{O}_{10}\text{P}_2$  (1008.2) Ber. C 33.35 H 0.40 Cr 10.32  
Gef. C 33.94 H 0.59 Cr 9.51

*Röntgenstrukturanalyse von 5a*: Formel (Molmasse)  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{CrF}_9\text{FeP}_2\text{O}_7$  (782.22). — Kristallgröße  $0.24 \times 0.21 \times 0.08 \text{ mm}^3$ , Kristallgeometrie: monoklin,  $a = 1800.2(2)$ ,  $b = 877.7(1)$ ,  $c = 1920.1(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 97.51(1)^\circ$ ,  $V = 3.0076(6) \cdot 10^9 \text{ pm}^3$  (aus 49 Reflexen  $20^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ ),  $d_x = 1.727 \text{ g/cm}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $\mu = 1.04 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha, \text{Graphitmonochromator}) = 71.069 \text{ pm}$ ,  $T = 120 \text{ K}$ . — Nicolet R 3 m/V-Vierkreisdiffractometer. Datensammlung nach der  $\omega$ -scan-Methode, 5303 unabhängige Intensitäten ( $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ) davon 4025 beobachtet [ $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ]. Lösung nach direkten Methoden, Strukturverfeinerung mit voller Matrix (430 Parameter) und Darstellung mit SHELXTL Plus auf einer MicroVax-IIa-Anlage. R-Werte (verfeinert nach F):  $R = 0.052$ ,  $R_w = 0.061$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 6.44 \cdot 10^{-3} F_0^2$ , maximale Restelektroendichte  $0.825 e \text{ pm}^{-3} \cdot 10^{-6}$ .

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 126504-05-0 / **2a**: 96013-20-6 / **2c**: 106040-26-0 / **3a**: 124927-08-8 / **3b**: 115044-02-5 / **4a**: 126504-13-0 / **4b**: 126541-35-3 / **4c**: 126504-14-1 / **4d**: 126541-36-4 / **5a**: 126504-06-1 / **5b**: 126504-07-2 / **5c**: 126504-09-4 / **5d**: 126504-10-7 / **6a**: 126504-11-8 / **6b**: 126504-08-3 / **7a**: 126504-12-9 / (Z-C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>: 92889-73-1

- <sup>1</sup> XVIII. Mitteilung: L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *Chem. Ber.* **123** (1990) 733.
- <sup>2</sup> L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* **6** (1987) 110.
- <sup>3</sup> L. Weber, G. Meine, *Chem. Ber.* **120** (1987) 457.
- <sup>4</sup> L. Weber, G. Meine, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **121** (1988) 853.
- <sup>5</sup> L. Weber, D. Bungardt, K. Reizig, R. Boese, R. Benn, *Chem. Ber.* **120** (1987) 451.
- <sup>6</sup> J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, M. Lazraq, J. Satje, *Phosphorus Sulfur* **27** (1987) 27.

- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> M. Scholz, H. W. Roesky, D. Stalke, K. Keller, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **366** (1989) 73. — <sup>7b)</sup> K. B. Dillon, vorgetragen auf der EuChem Conference PSIBLOCS Paris-Palaiseau, August 1988.
- <sup>8)</sup> F.-W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 681.
- <sup>9)</sup> L. Weber, D. Bungardt, R. Boese, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1535.
- <sup>10)</sup> A.-M. Hinke, A. Hinke, W. Kuchen, W. Hönle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 629.
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucioneck, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **96** (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 739. — <sup>11b)</sup> R. Lal De, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 273. — <sup>11c)</sup> A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulsky, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2553. — <sup>11d)</sup> G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich, H. G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **160** (1978) 59. — <sup>11e)</sup> G. D. Williams, G. L. Geoffroy, R. R. Whittle, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 729.
- <sup>12)</sup> F. A. Cotton, D. C. Richardson, *Inorg. Chem.* **5** (1986) 1851.
- <sup>13)</sup> L. Pauling, *Grundlagen der Chemie*, S. 170, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- <sup>14)</sup> J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **96** (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1477.
- <sup>15)</sup> S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* **142** (1977) 195.
- <sup>16)</sup> L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1193.

[60/90]