

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LXXVII<sup>1)</sup>**Synthese, Struktur und Reaktivität von Phosphametallacyclopropanen mit isolobalen ER- (E = N, P, As, Sb) und Fe(CO)<sub>4</sub>-Bausteinen**

Ekkehard Lindner\*, Maria Heckmann, Riad Fawzi und Wolfgang Hiller

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,

Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Eingegangen am 13. März 1991

**Key Words:** Phosphametallacyclopropanes / Isolobal building blocks / Lewis basic behavior**Metal-Containing Heterocycles: Preparation, Properties, Reactions, LXXVII<sup>1)</sup>. – Synthesis, Structure and Reactivity of Phosphametallacyclopropanes with Isolobal ER (E = N, P, As, Sb) and Fe(CO)<sub>4</sub> Building Blocks**

The phosphidometallates  $\text{Li}_2\{[\text{M}]^{\ominus}\text{PPh}_2\}$   $\{[\text{M}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2\}$ , resulting from the metal hydride complexes  $\text{H}[\text{M}]\text{PPh}_2\text{H}$   $[\text{M} = \text{Cr} (1), \text{Mo} (2), \text{W} (3)]$  by reduction with  $n\text{BuLi}$ , react with the geminal dihalides  $\text{RECl}_2$  to give the three-membered phosphametallacyclopropanes  $[\text{M}]\text{PPh}_2\text{ER}$   $[\text{ER} = \text{NC}_6\text{F}_5$  ( $\text{M} = \text{Cr} (1\text{a}), \text{Mo} (2\text{a}), \text{W} (3\text{a})$ ),  $\text{PPh}$  ( $\text{M} = \text{Cr} (1\text{b}), \text{Mo} (2\text{b}), \text{W} (3\text{b})$ ),  $\text{PC}_6\text{H}_{11}$  ( $\text{M} = \text{Cr} (1\text{c}), \text{Mo} (2\text{c}), \text{W} (3\text{c})$ ),  $\text{P-}t\text{Bu}$  ( $\text{M} = \text{Cr} (1\text{d}), \text{Mo} (2\text{d}), \text{W} (3\text{d})$ ),  $\text{P}(2,4,6\text{-}(t\text{Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2)$  ( $\text{M} = \text{Cr} (1\text{e}), \text{Mo} (2\text{e}), \text{W} (3\text{e})$ ),  $\text{As}(2,4,6\text{-}(t\text{Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2)$  ( $\text{M} = \text{Cr} (1\text{f}), \text{Mo} (2\text{f}), \text{W} (3\text{f})$ ),  $\text{Sb-}t\text{Bu}$  ( $\text{M} = \text{Cr} (1\text{g}), \text{Mo} (2\text{g})$ )]. Reaction of  $\text{Br}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  with the corresponding dilithium compounds  $\text{Li}_2\{[\text{M}]^{\ominus}\text{PPh}_2\}$  affords the phosphido-bridged heterodimetallic complexes  $[\text{M}]\text{PPh}_2\text{Fe-}$

$(\text{CO})_4$   $[\text{M} = \text{Cr} (1\text{h}), \text{Mo} (2\text{h}), \text{W} (3\text{h})]$ . According to X-ray structural analyses in **2a** and **2f** the P–E bond distances are shortened while the Mo–E bonds are significantly elongated compared to a single bond.  $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$  is added to the Lewis basic E atom in **2b**, **2d**, and **2g** with loss of THF to give  $[\text{Mo}]\text{PPh}_2\text{ERCr}(\text{CO})_5$   $[\text{ER} = \text{PPh} (4\text{b}), \text{P-}t\text{Bu} (4\text{d}), \text{Sb-}t\text{Bu} (4\text{g})]$ . By this reaction the antimony-containing ring **2g** is kinetically stabilized. Because of the low basicity of the N atom in **2a** no addition was observed. The ring skeleton of **4b** and **4g**, undergoes no change by  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  coordination as shown by X-ray structural analyses.

Dreigliedrige, metallhaltige Heterocyclen mit isolobalen Bausteinen sind aus mehreren Gründen von Interesse. So besitzen phosphidoverbrückte, heterodimetalliche Komplexe mit ihren beiden Reaktionszentren die Fähigkeit, verschiedene Substrate zu aktivieren und sind damit für katalytische Zwecke von Bedeutung<sup>2)</sup>. Phosphametallacyclopropane eignen sich als Modellsubstanzen für die C–H-Aktivierung<sup>3–6)</sup>. In letzter Zeit konnte an einigen Beispielen gezeigt werden, daß sich die P<sup>⊖</sup>–S-Funktion in ( $\eta^2$ -Thiophosphinito)metall-Komplexen wie ein Heteroalkin verhält und bei Cyclocotrimerisierungen mit Alkinen verwendet werden kann. Auf diese Weise erhält man S- und/oder P-haltige Heterocyclen, die auf klassischem Wege nur schwer zugänglich sind<sup>7–13)</sup>. Vor kurzem ist es gelungen, das Schwefel-Atom in ( $\eta^2$ -Thiophosphinito)metall-Komplexen formal durch eine isolobale Phosphiniden-Einheit PR zu ersetzen<sup>1,14,15)</sup>. Der Ligand  $[\text{PR}_2^{\ominus}\text{PR}]^-$  ist im freien Zustand unbekannt und läßt sich in solchen Komplexen stabilisieren. Eine Röntgenstrukturanalyse von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\eta^2\text{-PPh}_2^{\ominus}\text{PPh})$  weist auf gemeinsame Strukturmerkmale mit den entsprechenden schwefelhaltigen Dreiringen hin. Einer von beiden Mo–P-Abständen ist erheblich verlängert, der P–P-Kontakt befindet sich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung<sup>14)</sup>. Der komplexierte Ligand nimmt damit eine gewisse Mittelstellung zwischen Diphosphan und Diphosphen ein. Ziel der vorliegenden Arbeit ist der Einbau weiterer isolobaler Bausteine des Typs ER (E = N, P, As, Sb)

und  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  in dreigliedrige Metallacyclen sowie vergleichende Untersuchungen hinsichtlich ihrer Struktur und Reaktivität.

**Resultate und Diskussion**

Die in unserer Arbeitsgruppe bereits bewährte Methode, dreigliedrige Metallacyclen mit M–P-Einheiten durch Einwirkung von Phosphidometallaten auf geminale Dihalogene zugänglich zu machen<sup>1,2,6,14–16)</sup>, ließ sich erfolgreich auch auf die Herstellung der in allen gängigen Solventien löslichen Heterocyclen **1a–g**, **2a–g**, **3a–f** und **1h–3h** übertragen. Die in den dreigliedrigen Ringen enthaltenen verschiedenen isolobalen ER-Fragmente (E = N, P, As, Sb) demonstrieren anschaulich die Vielseitigkeit dieser Darstellungsvariante, zumal sich auf diesem Wege auch die  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe, wie in **1h–3h** gezeigt, einführen läßt. Die Synthesen starten mit den Hydridometallkomplexen  $\text{H}[\text{M}]\text{PPh}_2\text{H}$  (**1–3**) und führen in einer Art Eintopfreaktion über die Zwischenstufen des Typs  $\text{Li}_2\{[\text{M}]^{\ominus}\text{PPh}_2\}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}^{14), \text{W}}$ ) zu den oben erwähnten Endprodukten (Schema 1). Wegen der extremen Reaktivität der Phosphidometallate ist bei ihren Umsetzungen mit  $\text{ERCl}_2$  in THF eine Arbeitstemperatur von  $-78^\circ\text{C}$  erforderlich. Die säulenchromatographisch gereinigten Dimetallkomplexe **1h–3h** und Heterocyclen **2a–f**, **3a–f** sind thermisch und gegenüber Luftsauerstoff relativ unempfindlich. Ausnahmen bilden die chromhaltigen Heterocyclen **1a–g** bezüglich ihrer Oxida-

tionsempfindlichkeit und die insbesondere durch ihre kinetische Labilität auffallenden Sb-haltigen Dreiringe **1g** und **2g**. Generell beobachtet man erhöhte Stabilität für alle Heterocyclen **1a–g**, **2a–g** und **3a–f** mit wachsendem sterischen Anspruch des Substituenten R am Atom E, wobei letzteres mit zunehmender Größe sperrige Reste R benötigt. So sind **1b–3b** mit einer PPh-Einheit leicht erhältlich, während die Synthese eines As-haltigen Dreirings mit R=Ph nicht mehr gelingt. Erst die Verwendung von [2,4,6-(*t*Bu)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]AsCl<sub>2</sub> führte mit der Isolierung von **1f–3f** zum gewünschten Erfolg. Damit wird auch verständlich, daß sich 3-*tert*-Butyl-2,2-dicarbonyl-2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybda-3-stibacyclopropan (**2g**), mit dem gemessen an Antimon relativ geringen sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe, selbst bei  $-30^\circ\text{C}$  in *n*-Hexan innerhalb kürzester Zeit zersetzt, während der isolierte Feststoff unterhalb  $0^\circ\text{C}$  mehrere Monate stabil ist. Versuche, die homologe Wolframverbindung **3g** darzustellen, scheiterten wegen deren mangelhafter kinetischer Stabilität. Die Stickstoffhaltigen Heterocyclen **1a** und **2a** fallen mit ihrer intensiv rotviolettten Farbe aus der Reihe der gelben bis orangegelben Verbindungen **1b–g**, **2b–g** und **3a–f** (vgl. Tab. 3). Dies hängt vermutlich mit einem Charge-Transfer-Effekt zusammen, den die elektronenerziehende C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppe induziert. Im Falle des entsprechenden Wolfram-Derivats **3a** ist dieses Verhalten nicht mehr so stark ausgeprägt. Die

Zusammensetzung der Heterocyclen **1a–g**, **2a–g**, **3a–f** und **1h–3h** wurde durch den jeweiligen M<sup>+</sup>-Peak in den Felddesorptions-Massenspektren bestätigt.

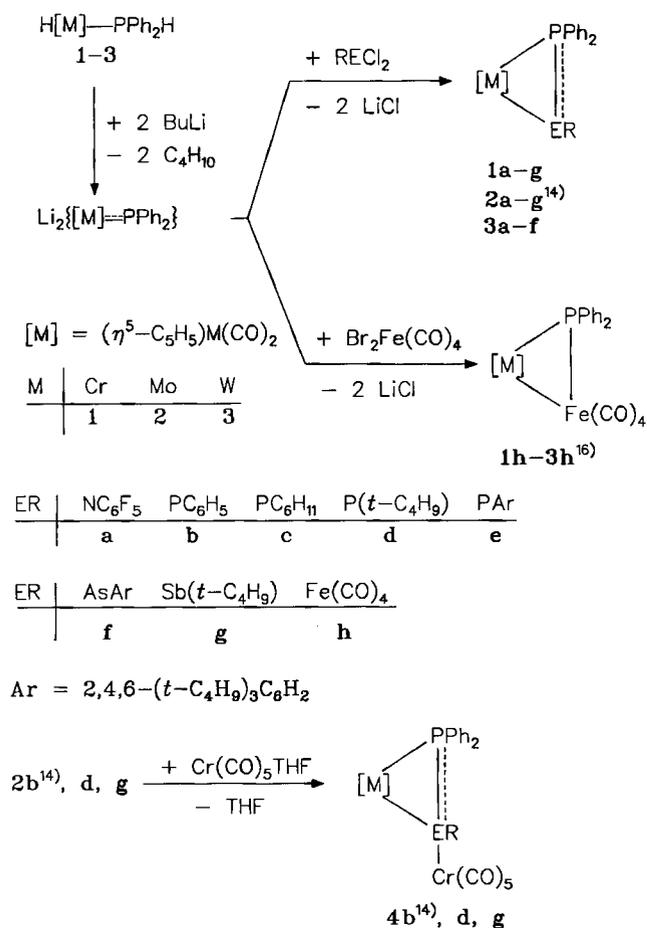
Im 5- $\mu\text{m}$ -Bereich der IR-Spektren von **1a–g**, **2a–f** und **3a–f** findet man (Lösung in *n*-Hexan und fest/KBr) je zwei C $\equiv$ O-Banden, die der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung der terminalen Carbonylfunktionen entsprechen. Bei **2g** (*n*-Hexan) treten vier Banden (je zwei mit hoher und geringer Intensität) auf. Der Grund für dieses Phänomen ist noch unklar. Vergleicht man die Lage der C $\equiv$ O-Valenzschwingungen der Chrom-, Molybdän- und Wolfram-haltigen Heterocyclen untereinander, so fällt auf, daß speziell bei den Chrom- und Molybdänverbindungen mit Stickstoff im Ring (**1a**, **2a**)  $\nu_s(\text{C}\equiv\text{O})$  kurzweilig und bei den Sb-Derivaten (**1g**, **2g**) langweilig gegenüber den Banden der PR-(**1b–e**, **2b–e**) und AsR-Heterocyclen (**1f**, **2f**) verschoben sind (vgl. Tab. 1). Hier spiegeln sich die unterschiedlichen Elektronegativitäten der Elemente der 5. Hauptgruppe wider, wobei die größten Sprünge zwischen N und P sowie As und Sb auftreten. Bei **1a** und **2a** verstärkt sich dieses Verhalten noch durch den  $-I$ -Effekt der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppe. Die unterschiedlichen Elektronegativität-

Tab. 1. IR- (*n*-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $-30^\circ\text{C}$ , *J* in Hz) der neuen Verbindungen **1–4**

	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{PR})$	$\delta(\text{PPh}_2)$	$^1J_{\text{pp}}$
<b>1a</b>	1962, 1897		11.7	
<b>2a</b>	1963, 1887		-4.6	
<b>3a</b>	1953, 1873		-39.1	
<b>1b</b>	1937, 1881	-184.1	44.9	-490
<b>2b<sup>14)</sup></b>	1951, 1884	-186.6	20.3	-472
<b>3b</b>	1945, 1876	-216.8	-15.9	-442
<b>1c</b>	1936, 1878	-189.0	42.3	-486
<b>2c</b>	1945, 1877	-199.5	19.8	-440
<b>3c</b>	1939, 1868	-228.8	-15.7	-428
<b>1d</b>	1935, 1876	-131.0	30.1	-514
<b>2d</b>	1944, 1876	-140.0	9.8	-504
<b>3d</b>	1937, 1867	-176.0	-27.3	-476
<b>1e</b>	1937, 1882	-159.3	57.3	-608
<b>2e<sup>14)</sup></b>	1946, 1880	-168.1	31.2	-566
<b>3e</b>	1940, 1873	-199.1	-8.3	-536
<b>1f</b>	1936, 1881		75.6	
<b>2f</b>	1946, 1881		47.2	
<b>3f</b>	1941, 1872		13.5	
<b>1g</b>	1916, 1862		76.1	
<b>2g</b>	1939, 1916, 1873, 1864		45.5	
<b>1h</b>	2075 <sup>a)</sup> , 2022 <sup>a)</sup> , 2001 <sup>a)</sup> , 1996 <sup>a)</sup> , 1940 <sup>b)</sup> , 1885 <sup>b)</sup>		193.4	
<b>2h<sup>2)</sup></b>	2096 <sup>a)</sup> , 2036 <sup>a)</sup> , 2020 <sup>a)</sup> , 2002 <sup>a)</sup> , 1936 <sup>b)</sup> , 1868 <sup>b)</sup>		160.0	
<b>3h<sup>16)</sup></b>	2074 <sup>a)</sup> , 2019 <sup>a)</sup> , 1997 <sup>a)</sup> , 1989 <sup>a)</sup> , 1937 <sup>b)</sup> , 1869 <sup>b)</sup>		111.0	
<b>4b<sup>14)</sup></b>	2057 <sup>c)</sup> , 1970 <sup>b)</sup> , 1944 <sup>c)</sup> , 1930 <sup>c)</sup> , 1905 <sup>b)</sup>	-116.2	-6.4	-414
<b>4d</b>	2054 <sup>c)</sup> , 1972 <sup>b)</sup> , 1964 <sup>c)</sup> , 1932 <sup>c)</sup> , 1886 <sup>b)</sup>	-60.8	-5.0	-431
<b>4g</b>	2052 <sup>c)</sup> , 1952 <sup>b)</sup> , 1936 <sup>c)</sup> , 1884 <sup>b)</sup>		-14.8	

<sup>a)</sup> Fe(CO)<sub>4</sub>. — <sup>b)</sup> ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)M(CO)<sub>2</sub>. — <sup>c)</sup> Cr(CO)<sub>5</sub>.

#### Schema 1



ten dieser Atome beeinflussen das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhalten der  $\text{PPh}_2$ -Funktion in den Heterocyclen, was sich wiederum auf die Lage der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Frequenzen auswirkt. In den Spektren der Wolframverbindungen **3a–f** machen sich diese Unterschiede viel weniger bemerkbar.

Die chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Signale in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1a–g**, **2a–g** und **3a–f** hängt im Prinzip von drei Faktoren ab<sup>17)</sup>, der Elektronegativität des Atoms E, der P–E-Bindungsordnung und dem endocyclischen Winkel am  $\text{PPh}_2$ -Rest. Allerdings spielen hier die ersten beiden Parameter nur eine untergeordnete Rolle. Zunehmende Elektronegativität von E sollte eine Tieffeldverschiebung verursachen<sup>17)</sup>. Genau der umgekehrte Gang wird in den Spektren beobachtet. P–E-Doppelbindungen lassen sogar, wie bei Phosphaalkenen<sup>18)</sup> und Diphosphenen<sup>19)</sup> bekannt,  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte zwischen 500 und 600 erwarten. Dies ist hier nicht der Fall. Die Lage der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen in den Spektren von **1a–g**, **2a–g** und **3a–f** wird im wesentlichen durch den endocyclischen  $\text{PPh}_2$ -Bindungswinkel bestimmt. Mit größer werdendem M–P–E-Winkel nimmt die Tieffeldverschiebung zu<sup>20)</sup>. Korreliert man die aus röntgenographischen Messungen gefundenen M–P–E-Winkel von **2a**, **2b**<sup>14)</sup> und **2f** mit den dazugehörigen  $^{31}\text{P}$ -Signalen, so entspricht dem kleinsten Winkel von  $65.1^\circ$  (vgl. Tab. 2) in **2a** auch die geringste Tieffeldverschiebung von  $\delta^{31}\text{P}$  (vgl. Tab. 1). Die Heterocyclen mit  $\text{E}=\text{PR}$  (**1b–e**, **2b–e** und **3b–e**) zeigen in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren je zwei Doublets, deren  $^1J_{\text{PP}}$ -Wert zwischen  $-430$  und  $-610$  Hz liegt. Wechselwirkungskonstanten dieser Größenordnung findet man zwar bei Diphosphenen<sup>21)</sup>, jedoch sind sie auch bei P–P-Einfachbindungssystemen bekannt<sup>22)</sup>. Das Vorzeichen der Kopplungskonstanten ergibt sich aus den  $^{31}\text{P}$ -CP-MAS-NMR Spektren<sup>23)</sup>. Mit deren Hilfe wurde auch der  $^1J_{\text{PAS}}$ -Wert von **2f** ermittelt. Der experimentell gefundene Wert von  $-198$  Hz wird rechnerisch bestätigt<sup>24)</sup>, wenn man gleiche Bindungsverhältnisse wie in **2e** zugrunde legt und als kopplungsbestimmenden Faktor allein das stoffspezifische magnetogyrische Verhältnis  $\gamma$  zulässt.

Trotz gleicher P–P-Abstände befinden sich die Kopplungskonstanten in den Spektren bisher untersuchter Diphosphetacyclopropane<sup>1,14)</sup> und verwandter Verbindungen<sup>25)</sup> in einer ähnlich unterschiedlichen Größenordnung, wie bei den hier betrachteten Heterocyclen **1b–e**, **2b–e** und **3b–e**. Mit steigendem sterischem Anspruch des Substituenten R am Phosphor nimmt  $^1J_{\text{PP}}$  betragsmäßig zu.

Vergleichende Betrachtungen an den hier vorgestellten kristallographisch untersuchten Verbindungen **2a** und **2f** zeigen im Ringgerüst (vgl. Abb. 1) die von uns bereits an anderen Beispielen gefundene Bindungssituation<sup>1,14)</sup>: verkürzte Mo– $\text{PPh}_2$ - und P–E-Abstände, wobei letztere zwischen einer Einfach- und Doppelbindung einzuordnen sind<sup>26,27)</sup>, und relativ lange Mo–E-Distanzen (vgl. Tab. 2). Beim N-haltigen Heterocyclen **2a** weichen die Bindungswinkel am Stickstoffatom merklich von denen des Tetraeders ab. So betragen die Mo–N–C41- und P–N–C41-Winkel ca.  $133^\circ$  (vgl. Tab. 2). Die Winkelsumme am Stickstoff ist mit  $340^\circ$  deutlich größer als diejenige am PPh-Phosphor in **2b**<sup>14)</sup> ( $281^\circ$ ). Zwar liegt der Pentafluorphenyl-Sub-

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] in **2a**, **2f**, **4b** (nur eines der unabhängigen Moleküle) und **4g** (Standardabweichungen in Klammern)

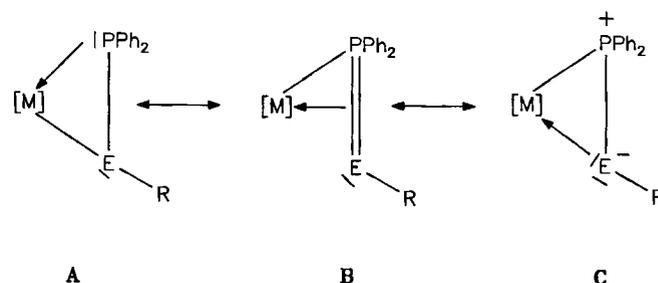
Atome	Abstand			
	2a	2f	4b	4g
Mo–P1	236.2(2)	238.8(1)	241.5(1)	247.9(1)
Mo–E	223.9(3)	273.4(1)	255.8(1)	281.6(1)
P–E	164.0(3)	225.9(1)	213.7(1)	246.3(1)
P–C11	181.0(5)			182.1(5)
P1–C21	182.7(4)		181.7(3)	181.3(4)
P1–C31			180.8(4)	
P2–C41		182.6(5)	182.9(3)	
P2–C51		181.7(4)		
P2–Cr1			245.6(2)	
N–C41	137.5(5)			
As–C21		200.6(4)		
Sb–Cr				269.2(1)
Sb–C41				221.9(5)

Atome	Winkel			
	2a	2f	4b	4g
Mo–P–E	65.1(1)	72.0(1)	68.1(3)	69.5(1)
P–Mo–E	41.7(1)	51.8(1)	50.8(1)	55.0(1)
Mo–E–P	73.2(1)	56.2(1)	61.1(1)	55.5(1)
Mo–N–C41	133.6(3)			
P–N–C41	135.5(3)			
Mo–P2–Cr1			129.7(1)	
Mo–P2–C41			118.5(2)	
P1–P2–Cr1			123.0(1)	
P1–P2–C41			108.6(2)	
Mo–As–C21		112.0(1)		
P–As–C21		109.3(2)		
Mo–Sb–Cr				127.5(1)
Mo–Sb–C41				115.2(1)
P–Sb–Cr				119.2(1)
P–Sb–C41				108.2(1)

stituent nicht in der Ringebene, im Vergleich zu den entsprechenden Resten der anderen kristallographisch untersuchten Verbindungen **2b**<sup>14)</sup> und **2f** ist er jedoch erheblich weniger von ihr abgewinkelt (vgl. Tab. 2). In **2a** ist die N–C41-Bindung mit 137 pm gegenüber der Summe der Kovalenzradien um 13 pm verringert, während in **2b**<sup>14)</sup> der analoge PhP–C41-Abstand mit 183 pm annähernd einer P–C-Einfachbindung entspricht<sup>28)</sup>. Aufgrund dieser Beobachtungen ist es sicher zulässig, dem Stickstoff-Atom in **2a** einen gewissen  $\text{sp}^2$ -Charakter zuzusprechen.

Die Auswertung der spektroskopischen und kristallographischen Ergebnisse läßt die Diskussion von drei schon an anderer Stelle vorgestellten<sup>1,14)</sup> Grenzformen A–C zu.



Zwar legen die in den Heterocyclen **2a**, **2b**<sup>14)</sup> und **2f** ermittelten verkürzten P–E-Abstände eine Struktur gemäß **B** nahe, aufgrund der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten besitzt dieser

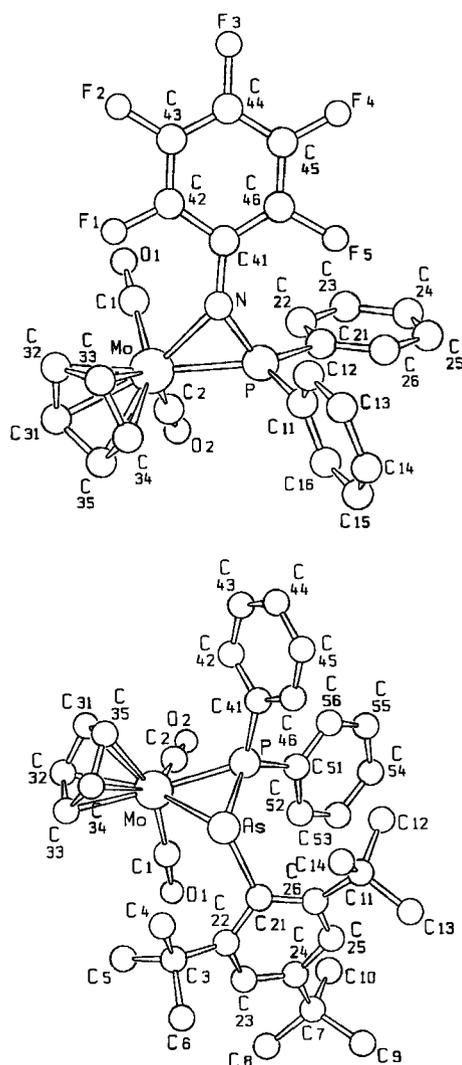


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung von **2a** (oben) und **2f** (unten)

Grenzfall jedoch nur geringere Bedeutung. Bei Annahme der Grenzstrukturen A und C müssen zur Erklärung der P–E-Distanzen geometrische Faktoren betrachtet werden. Von den drei Winkeln im Ringsystem ist eine Verkleinerung am ehesten am Metallatom denkbar. Dies ermöglicht dem PPh<sub>2</sub>-Phosphor einen endocyclischen Winkel größer als 60°. Abnahme des Winkels am Metall im Dreiring bedingt jedoch zwangsläufig die Verkürzung der gegenüberliegenden Kante. Auch das kürzlich beobachtete Verhalten von Mangan-fixierten [R<sub>2</sub>P<sup>→</sup>PR]<sup>–</sup>-Liganden und von **2e** gegenüber Alkinen, die unter Spaltung der P–P-Bindung miteinander reagieren<sup>29)</sup>, spricht eher für eine durch A und C beschriebene Struktur.

Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Resonanzen der Heterodimetallkomplexe **1h–3h** heben sich in charakteristischer Weise von denjenigen der Heterocyclen **1a–g**, **2a–g** und **3a–f** durch ihre Tieffeldverschiebung ab (vgl. Tab. 1)<sup>30)</sup>. Die in den IR-Spektren (*n*-Hexan) von **1h–3h** auftretenden sechs Banden für terminale C≡O-Valenzschwingungen lassen sich den (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)M(CO)<sub>2</sub>- und Fe(CO)<sub>4</sub>-Fragmenten zuordnen (vgl. Tab. 1).

### Lewis-basisches Verhalten der ER-haltigen Heterocyclen

In Abhängigkeit vom ER-Fragment zeigen die Verbindungen **1a–g**, **2a–g** und **3a–f** unterschiedliches Lewis-basisches Verhalten, wie an den Beispielen der Molybdänhaltigen Heterocyclen **2a**, **2b** und **2d–g** demonstriert wurde (vgl. Schema 1). Ihre Umsetzung mit der THF-stabilisierten Lewis-Säure Cr(CO)<sub>5</sub> führt nur bei **2b**, **2d** und **2g** durch Addition des Cr(CO)<sub>5</sub>-Restes an das Phosphor- und Antimon-Atom zum Erfolg. Wegen der Thermolabilität von **2g** muß die Reaktion bei –30°C durchgeführt werden. Bei der Cr(CO)<sub>5</sub>-Koordination an das Antimon erfährt **2g** unter Bildung von **4g** eine deutliche kinetische Stabilisierung. Die gelben Addukte **4d** und **4g** und das bereits bekannte 3,3-Dicarbonyl-3-(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-2-(pentacarbonylchrom)-1,1,2-triphenyl-1,2-diphospha-3-molybdacyclopropan (**4b**)<sup>14)</sup> sind in allen gängigen organischen Solventien löslich und thermisch sowie gegen Luftsauerstoff weitgehend unempfindlich. Die Zusammensetzung der säulenchromatographisch gereinigten Verbindungen wurde durch den M<sup>+</sup>-Peak in den Felddesorptions-Massenspektren bestätigt.

Die Basizität des Stickstoffs in **2a** reicht zur Ausbildung einer koordinativen Bindung zum Cr(CO)<sub>5</sub>-Rest nicht aus. Wegen der verkürzten N–C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Bindung (vgl. Tab. 2) steht das freie Elektronenpaar nicht mehr zur Verfügung. Neben der Basizität des Hauptgruppenelements E spielt auch dessen sterische Abschirmung eine Rolle. So lassen die Heterocyclen **2e** und **2f** mit dem räumlich äußerst anspruchsvollen 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-Substituenten am Phosphor bzw. Arsen die Addition von Cr(CO)<sub>5</sub> nicht mehr zu. Der sterische Aspekt darf auch bei **2a** wegen der relativen Größe des C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Restes nicht vernachlässigt werden.

Im Vergleich zu den Edukten **2b**, **2d** und **2g** sind die <sup>31</sup>P-Signale der PPh<sub>2</sub>-Fragmente in den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **4b**, **4d** und **4g** hochfeldverschoben (vgl. Tab. 1). Bei den Diphosphametallacyclopropanen **4b** und **4d** erfährt der RP-Phosphor durch die Metallkoordination dagegen eine Tieffeldverschiebung. Die Abnahme der <sup>1</sup>J<sub>PP</sub>-Wechselwirkungskonstante um ca. 70 Hz muß jedoch nicht zwingend mit einer Verringerung der Bindungsordnung einhergehen, zumal in der Kristallstruktur von **4b** keine nennenswerte Vergrößerung des P–P-Abstandes gegenüber **2b** zu erkennen ist (vgl. Tab. 2).

Im Bereich terminaler C≡O-Valenzschwingungen beobachtet man in den IR-Spektren von **4b**, **d** fünf und bei **4g** vier Absorptionen (vgl. Tab. 1), die sich jeweils dem Cr(CO)<sub>5</sub>- und (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>-Fragment zuordnen lassen.

Durch die Koordination des Cr(CO)<sub>5</sub>-Restes in **4b** hat sich im Ringgerüst gegenüber **2b** fast nicht verändert, selbst der P–E-Abstand befindet sich nach wie vor zwischen einer Einfach- und Doppelbindung<sup>27)</sup> (vgl. Tab. 2). Dies ist eine weitere Stütze dafür, daß die verkürzte P–E-Distanz geometrisch bedingt ist und keine p<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Bindungsanteile vorliegen. Die Cr–E-Abstände liegen im üblichen Bereich<sup>31)</sup>. Von den beiden möglichen geometrischen Isomeren von **4b** und **4g** wird dasjenige bevorzugt, in dem sich der Cr(CO)<sub>5</sub>-Rest auf der gleichen Seite des Dreirings befindet wie der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ligand (vgl. Abb. 2).

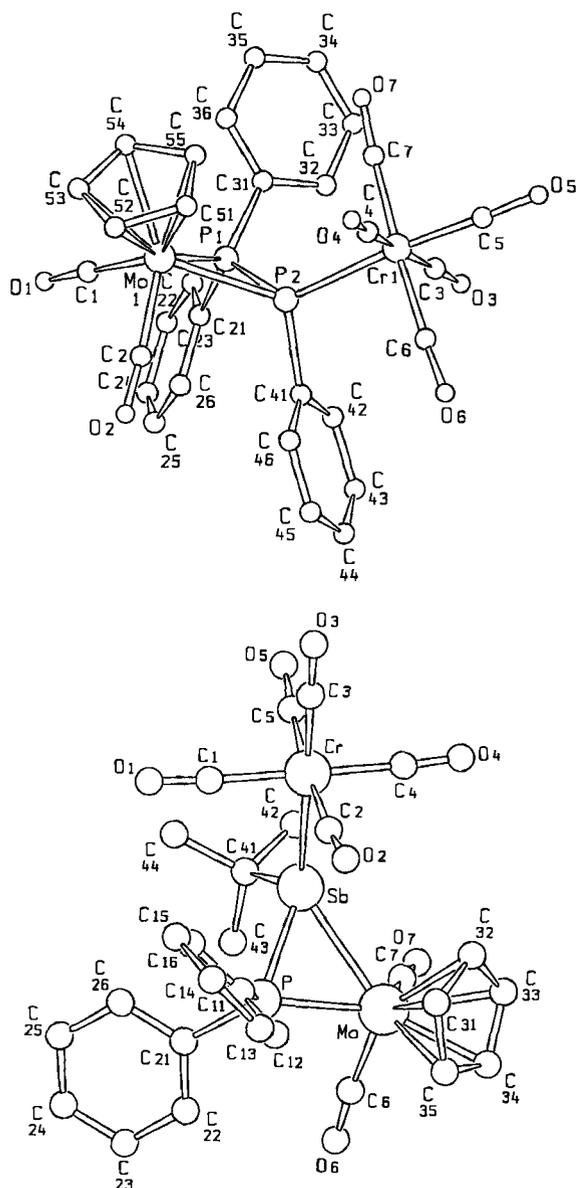


Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung von **4b** (oben) und **4g** (unten). Bei **4b** ist nur eines der beiden voneinander unabhängigen Moleküle dargestellt

Wir danken der Volkswagen-Stiftung, dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen sowie Herrn Dipl. Chem. K. Eichele für die Diskussion der NMR-Spektren. Der BASF Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien ebenfalls zu Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon durchgeführt. Als hochwirksamer Absorber zur Reinigung des Argons diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel<sup>32)</sup>. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und Argon-gesättigt. THF wurde jeweils vor der Reaktion frisch über Natrium/Benzophenon destilliert.

IR: FT-Spektrometer Bruker IFS 48. — <sup>31</sup>P-NMR: Bruker WP 80 (32.391 MHz, ext. Standard 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/[D<sub>6</sub>]Aceton). — MS

(FD): Finnigan MAT 711 A (8 kV, 50°C). — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000. — Röntgenstrukturanalysen: Automatisiertes Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Hydridometall-Komplexe 1, 3:* Zu einer Lösung von ca. 20 mmol frisch sublimiertem ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )M(CO)<sub>3</sub>H in 200 ml *n*-Hexan gibt man bei 20°C unter kräftigem Rühren den dreifachen Überschuß PPh<sub>2</sub>H. Während der mehrstündigen Reaktion (ca. 12 h) wird die Lösung ständig entgast, um gebildetes CO aus der Reaktionsmischung zu entfernen. Anschließend wird i. Vak. auf 50 ml eingengt, wobei **1** bzw. **3** als gelbe Pulver ausfallen. Diese werden über eine Glasfritte (D 3) abfiltriert und mehrmals mit ca. 10 ml *n*-Hexan gewaschen.

1) *Dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)(diphenylphosphan)hydridochrom (1):* Einwaage 3.74 g (18.5 mmol) ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Cr(CO)<sub>3</sub>H und 9.71 ml (55.5 mmol) HPPH<sub>2</sub>. Ausb. 4.13 g (62%), Schmp. 85°C. — IR (cm<sup>-1</sup>, THF):  $\tilde{\nu}$  = 1945, 1867 (C≡O). — <sup>31</sup>P-NMR (Toluol):  $\delta$  = 73.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 337, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 83.7 Hz). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -5.83 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 83.7 Hz, CrH), 4.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 1.4 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>),

Tab. 3. Eigenschaften, Ausbeuten und Darstellung der Metallacyclen **1–3**

Nr.	Schmp. [°C]	Farbe	Ausbeute		Ansatz [mmol]	ERCl <sub>2</sub>	<i>n</i> -BuLi [ml] <sup>a)</sup>
			[mg]	<b>1</b>			
<b>1a</b>	124.2	rotviolett	319	4.2		4.2	8.4
			14	1502			
<b>2a</b>	125.1	rotviolett	214		2.3	2.3	4.6
			16	935	582	2.9	
<b>3a</b>	122.3	orange	429		5.2	5.2	10.4
			12	2559	1310	6.9	
<b>1b</b>	128.4	gelb	224	3.0		3.0	6.0
			16	1082			
<b>3b</b>	111.8	gelb	500		7.6	7.6	15.2
			11	3726	1365	9.6	
<b>1c</b>	122.1	gelb	204	3.6		3.6	7.2
			12	1292			
<b>2c</b>	130.9	gelb	294	3.8		3.8	7.6
			15	1530			
<b>3c</b>	134.8	gelb	199		3.3	3.3	6.6
			10	1637	611	4.2	
<b>1d</b>	112.0	gelb	281	4.2		4.2	8.2
			15	1508			
<b>2d</b>	105.7	gelb	400	4.8		4.8	9.6
			17	1924			
<b>3d</b>	111.8	gelb	193		2.3	2.3	4.7
			14	1150	370	3.0	
<b>1e</b>	159.2	orangegelb	267	2.8		2.8	5.6
			15	1021			
<b>3e</b>	123.4	gelb	376		3.5	3.5	7.0
			14	1743	1167	4.4	
<b>1f</b>	>82	orange	254	3.4		3.4	6.8
			11	1225			
<b>2f</b>	147.6	gelb	711	8.2		8.2	16.4
			12	3287			
<b>3f</b>	132.4	gelb	358		3.4	3.4	6.8
			13	1693	1330	4.3	
<b>1g</b>	>53	rotorange	179	3.7		3.7	7.4
			9	1333			
<b>2g</b>	93.2	orange	279		4.8	4.8	9.6
			10	1924	1199	5.6	
<b>1h</b>	112	dunkelgrün	488	4.3		4.3	8.6
			21	1538			
<b>3h</b> <sup>16)</sup>	123	dunkelrot	178		2.4	2.8	5.6
			11	1168	928	3.5	

a) 1.6 M Lösung in *n*-Hexan.

6.81 (d,  $^1J_{PH} = 337.0$  Hz, PH), 6.9–7.1, 7.3–7.6 (m, 10 H, Ph). – MS (FD):  $m/z = 360 [M^+]$ .

$C_{19}H_{17}CrO_2P$  (360.3) Ber. C 63.34 H 4.76 Cr 14.43  
Gef. C 63.21 H 4.85 Cr 15.20

2) Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(diphenylphosphan)hydrido-wolfram (3): Einwaage 6.99 g (20.9 mmol) ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>2</sub>H und

10.96 ml (62.7 mmol) HPPH<sub>2</sub>. Ausb. 4.13 g (62%), Schmp. 112°C (Zers.). – IR (cm<sup>-1</sup>, THF):  $\tilde{\nu} = 1940, 1862$  (C≡O). – <sup>31</sup>P-NMR (Toluol):  $\delta = 10.5$  (cis), 7.7 (trans) (dd,  $^1J_{PH} = 358, ^2J_{PH} = 56.8$  Hz). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -7.14$  (dd,  $^1J(^{183}WH) = 45.5, ^2J_{PH} = 56.8, ^3J_{HH} = 3.9$  Hz, WH), 4.70 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.13 (dd,  $^1J_{PH} = 358.8, ^3J_{HH} = 3.9$  Hz, PH), 6.9–7.1, 7.3–7.6 (m, 10 H, Ph). – MS (FD):  $m/z = 492 [M^+]$ .

$C_{19}H_{17}O_2PW$  (492.2) Ber. C 46.37 H 3.48 W 37.36  
Gef. C 46.49 H 3.67 W 36.74

Tab. 4. Charakterisierung der neuen Komplexe

Nr.	Summenformel Molmasse ( $m/z, M^+$ )	Analyse						
		C	H	Cr	F	Fe	Mo	W
1a	C <sub>25</sub> H <sub>15</sub> CrF <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> P 539.4 (539)	Ber. 55.67	2.80	9.64	17.61			
		Gef. 55.23	2.41	9.72	17.30			
2a	C <sub>25</sub> H <sub>15</sub> F <sub>5</sub> MoNO <sub>2</sub> P 583.3 (585) <sup>a)</sup>	Ber. 51.48	2.55		16.29		16.45	
		Gef. 51.55	2.63		16.31		16.01	
3a	C <sub>25</sub> H <sub>15</sub> F <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> PW 671.2 (671)	Ber. 44.74	2.25		14.15		27.39	
		Gef. 44.10	2.39		14.26		25.98	
1b	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> CrO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> 466.4 (466)	Ber. 64.38	4.32	11.15				
		Gef. 64.28	4.40	10.75				
2b <sup>14)</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> MoO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> 510.3 (512) <sup>a)</sup>	Ber. 58.84	3.95			18.80		
		Gef. 58.71	4.13			18.28		
3b	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W 598.2 (598)	Ber. 50.19	3.37				30.37	
		Gef. 49.59	3.42				29.41	
1c	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> CrO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> 472.4 (472)	Ber. 63.56	5.55	11.01				
		Gef. 64.06	6.03	10.52				
2c	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> MoO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> 516.3 (518) <sup>a)</sup>	Ber. 58.15	5.08			18.58		
		Gef. 58.99	5.57			18.10		
3c	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W 603.3 (603)	Ber. 49.70	4.34				30.48	
		Gef. 49.58	4.32				29.22	
1d	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> CrO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> 446.4 (446)	Ber. 61.88	5.42	11.65				
		Gef. 61.42	5.61	11.32				
2d	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> MoO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> 490.3 (492) <sup>a)</sup>	Ber. 56.34	4.93			19.57		
		Gef. 55.48	4.84			19.30		
3d	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W 578.3 (578)	Ber. 47.77	4.18				31.79	
		Gef. 48.42	4.72				30.18	
1e	C <sub>37</sub> H <sub>44</sub> CrO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> 634.7 (634)	Ber. 70.02	6.99	8.19				
		Gef. 69.53	6.63	7.85				
2e <sup>14)</sup>	C <sub>37</sub> H <sub>44</sub> MoO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> 678.7 (680) <sup>a)</sup>	Ber. 65.42	6.54			14.14		
		Gef. 65.42	6.83			13.97		
3e	C <sub>37</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W 766.6 (766)	Ber. 57.97	5.79				23.98	
		Gef. 57.97	6.02				22.40	
1f	C <sub>37</sub> H <sub>44</sub> AsCrO <sub>2</sub> P 678.6 (678)	Ber. 65.49	6.54	7.66				
		Gef. 64.96	6.04	7.45				
2f	C <sub>37</sub> H <sub>44</sub> AsMoO <sub>2</sub> P 722.6 (724) <sup>a)</sup>	Ber. 61.50	6.14			13.29		
		Gef. 62.06	6.88			12.98		
3f	C <sub>37</sub> H <sub>44</sub> AsO <sub>2</sub> PW 810.5 (811)	Ber. 54.83	5.47				22.68	
		Gef. 54.73	5.99				22.12	
1g	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> CrO <sub>2</sub> PSb 537.2 (537)	Ber. 51.42	4.50	9.70				
		Gef. 51.40	3.41	9.54				
2g	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> MoO <sub>2</sub> PSb 581.1 (582) <sup>b)</sup>	Ber. 47.54	4.16			16.50		
		Gef. 46.60	3.94			16.72		
4b <sup>14)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> CrMoO <sub>7</sub> P <sub>2</sub> 702.4 (704) <sup>a)</sup>	Ber. 51.30	2.87	7.40		13.66		
		Gef. 50.78	3.09	7.00		13.70		
4d	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> CrMoO <sub>7</sub> P <sub>2</sub> 682.4 (684) <sup>a)</sup>	Ber. 49.28	3.55	7.62		14.06		
		Gef. 49.22	3.35	7.17		13.49		
4g	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> CrMoO <sub>7</sub> PSb 773.2 (774) <sup>b)</sup>	Ber. 43.50	3.13	6.72		12.41		
		Gef. 43.12	3.09	6.25		12.02		
1h	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> CrFeO <sub>6</sub> P 526.2 (526)	Ber. 52.50	2.87	9.88		10.61		
		Gef. 52.70	3.09	9.21		10.04		
2h <sup>2)</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> FeMoO <sub>6</sub> P 570.1 (572) <sup>a)</sup>	Ber. 48.45	2.65			9.80	16.83	
		Gef. 47.92	2.60			9.88	16.31	
3h <sup>16)</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> FeO <sub>6</sub> PW 658.0 (658)	Ber. 41.98	2.30			8.50	27.97	
		Gef. 42.95	3.17			8.26	27.05	

<sup>a)</sup> Bez. auf <sup>98</sup>Mo. – <sup>b)</sup> Bez. auf <sup>98</sup>Mo und <sup>121</sup>Sb.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen **1a–h**, **2a, c, d, f, g** und **3a–f, 3h** (vgl. Tab. 3 und 4): Zu einer Lösung von ca. 3 mmol ERCl<sub>2</sub> in 150 ml THF tropft man innerhalb 1 h bei –78°C 3 mmol Li<sub>2</sub>[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)M(CO)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>], gelöst in 150 ml THF. Die Lithiumverbindungen werden frisch durch Reduktion von **1, 2<sup>14)</sup>** oder **3** hergestellt, indem 3 mmol des entsprechenden Komplexes in 150 ml THF mit 6 mmol *n*BuLi (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) versetzt wird. Die Lösung rührt man bei 20°C ca. 30 min. Der Nachweis der intermediär auftretenden Phosphidometallate Li<sub>2</sub>[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)M(CO)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>] gelingt <sup>31</sup>P-NMR und IR-spektroskopisch: <sup>31</sup>P-NMR (THF):  $\delta = 19.3$  (M=Cr); –2.0 (M=Mo)<sup>2)</sup>; –37.2 (M=W)<sup>16)</sup>. – IR (cm<sup>-1</sup>, THF):  $\tilde{\nu} = 1806, 1680$  (M=Cr), 1804, 1674 (M=Mo)<sup>2)</sup>, 1804, 1678 (M=W)<sup>16)</sup> (C≡O). Nach beendeter Zugabe dieser THF-Lösung zum entsprechenden geminalen Dihalogenid wird das Solvens i. Vak. bei –30°C entfernt. Den Rückstand extrahiert man dreimal mit je 50 ml *n*-Hexan und reinigt die vereinigten Extrakte durch Säulenchromatographie [(20 × 2.5 cm) basisches Aluminiumoxid, Elution mit Diethylether/*n*-Hexan (1:5)]. Die Dimetallkomplexe **1h** und **3h<sup>16)</sup>** werden an Kieselgel (Merck Si 60, 60–200 µm, Akt. I) mit dem gleichen Elutionsmittel chromatographiert. Das jeweilige Produkt wird mit der ersten Fraktion erhalten. **1e** und **3e** befinden sich in der zweiten Säulenfraktion.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe **4d, 4g**: Zu einer Lösung von ca. 0.5 mmol **2d, g** in 25 ml THF gibt man bei

Tab. 5. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter  $U_{eq}[\text{Å}^2]$  der Atome von **2a**

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Mo	0.39960 (3)	0.12624 (6)	0.18634 (3)	0.039 (1)
P	0.4295 (1)	-0.0955 (2)	0.13448 (9)	0.036 (1)
F1	0.3889 (3)	-0.0115 (5)	0.3595 (2)	0.058 (3)
F2	0.4633 (3)	-0.1479 (6)	0.5050 (2)	0.083 (4)
F3	0.5672 (4)	-0.3924 (6)	0.5233 (3)	0.083 (3)
F4	0.5798 (4)	-0.5085 (6)	0.3846 (4)	0.092 (4)
F5	0.5028 (3)	-0.3796 (5)	0.2373 (3)	0.078 (3)
O1	0.5748 (3)	0.1712 (7)	0.3517 (3)	0.065 (4)
O2	0.5399 (4)	0.2798 (8)	0.1289 (4)	0.102 (5)
N	0.4101 (3)	-0.1092 (6)	0.2194 (3)	0.038 (3)
C1	0.5107 (4)	0.1540 (8)	0.2926 (4)	0.054 (4)
C2	0.4877 (5)	0.2220 (9)	0.1485 (4)	0.059 (5)
C11	0.3426 (4)	-0.1979 (7)	0.0517 (4)	0.037 (3)
C12	0.2883 (5)	-0.2995 (8)	0.0686 (4)	0.047 (4)
C13	0.2219 (5)	-0.3774 (9)	0.0028 (5)	0.057 (5)
C14	0.2106 (5)	-0.3485 (9)	-0.0797 (5)	0.057 (5)
C15	0.2625 (6)	-0.245 (1)	-0.0951 (4)	0.065 (6)
C16	0.3285 (5)	-0.169 (1)	-0.0297 (4)	0.058 (5)
C21	0.5416 (4)	-0.1575 (9)	0.1379 (4)	0.047 (4)
C22	0.6214 (5)	-0.080 (1)	0.1868 (4)	0.058 (5)
C23	0.7075 (5)	-0.124 (1)	0.1912 (5)	0.079 (8)
C24	0.7127 (6)	-0.243 (1)	0.1472 (6)	0.099 (9)
C25	0.6334 (6)	-0.319 (1)	0.0979 (6)	0.107 (8)
C26	0.5475 (5)	-0.278 (1)	0.0942 (5)	0.076 (6)
C31	0.3153 (6)	0.3357 (9)	0.1772 (6)	0.075 (5)
C32	0.2942 (5)	0.239 (1)	0.2298 (5)	0.076 (5)
C33	0.2460 (5)	0.122 (1)	0.1816 (6)	0.079 (6)
C34	0.2367 (5)	0.141 (1)	0.1012 (6)	0.077 (6)
C35	0.2809 (6)	0.274 (1)	0.0971 (5)	0.077 (5)
C41	0.4499 (4)	-0.1839 (7)	0.2931 (4)	0.035 (3)
C42	0.4389 (4)	-0.1313 (8)	0.3643 (4)	0.042 (4)
C43	0.4767 (5)	-0.2018 (9)	0.4395 (4)	0.052 (5)
C44	0.5259 (5)	-0.3274 (9)	0.4472 (5)	0.056 (5)
C45	0.5332 (5)	-0.3866 (9)	0.3789 (5)	0.056 (4)
C46	0.4949 (5)	-0.3149 (8)	0.3038 (4)	0.049 (4)

20°C (**2d**) bzw. -30°C (**2g**) unter kräftigem Rühren eine frisch bereitete Lösung von  $\text{THFCr}(\text{CO})_5$  in 25 ml THF. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan digeriert und anschließend chromatographisch an basischem Aluminiumoxid (20 × 2.5 cm) mit Diethylether/*n*-Hexan (1:5) aufgearbeitet. **4d** und **4g** befinden sich in der zweiten Fraktion.

3) *2-tert-Butyl-3,3-dicarbonyl-3-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2-(pentacarbonylchrom)-1,1-diphenyl-1,2-diphospho-3-molybdacyclopropan* (**4d**): Einwaage 304.5 mg (0.62 mmol) **2d** und 116.4 mg (0.62 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Ausb. 161.0 mg (38%), Zers.-P. 149.3°C (vgl. Tab. 4).

4) *2-tert-Butyl-3,3-dicarbonyl-3-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2-(pentacarbonylchrom)-1,1-diphenyl-1-phospho-2-stiba-3-molybdacyclopropan* (**4g**): Einwaage 251.0 mg (0.43 mmol) **2g** und 81.0 mg (0.43 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Ausb. 103.5 mg (31%), Zers.-P. 135.6°C (vgl. Tab. 4).

**Röntgenstrukturanalyse von 2a, 2f, 4b und 4g**<sup>33</sup>: Kristalle mit den Abmessungen 0.15 × 0.15 × 0.35 mm (**2a**), 0.15 × 0.2 × 0.2 mm (**2f**), 0.2 × 0.2 × 0.25 mm (**4b**) und 0.1 × 0.1 × 0.2 mm (**4g**) wurden aus *n*-Hexan erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer der Fa. Enraf-Nonius vermessen. Bei **2a** und **4g** ließen sich aus den gefundenen Auslöschungen die monoklinen Raumgruppen  $P2_1/n$  (**2a**) bzw.  $P2_1/c$  (**4g**) ableiten. Bei **2f** und **4b** wurde  $P\bar{1}$  als triklinen Raumgruppe angenommen und durch erfolgreiche Verfeinerung bestätigt. **4b** kristallisiert mit zwei unabhängigen, in ihren Abmessungen weitgehend übereinstimmenden Molekülen A und B in der asymmetrischen Einheit. Die Lösung der Strukturen gelang mit direkten Methoden<sup>34</sup> und wurde durch Differenz-Fourier-Synthesen<sup>35</sup> vervollständigt. Nach Verfeinerung aller Atomlagen

Tab. 6. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter  $U_{eq}[\text{Å}^2]$  der Atome von **2f**

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mo	0.17998 (4)	0.33124 (4)	0.84094 (3)	0.031 (1)
As	0.42036 (6)	0.30569 (5)	0.84569 (4)	0.031 (1)
P	0.3562 (1)	0.3873 (1)	0.74743 (9)	0.033 (1)
O1	0.0051 (4)	0.0228 (4)	0.7582 (3)	0.050 (3)
O2	0.0177 (5)	0.3207 (5)	0.6770 (3)	0.073 (2)
C1	0.0767 (5)	0.1383 (5)	0.7897 (4)	0.042 (3)
C2	0.0790 (6)	0.3252 (5)	0.7382 (4)	0.075 (3)
C3	0.2740 (6)	0.0171 (5)	0.9190 (4)	0.041 (3)
C4	0.3802 (8)	0.1478 (6)	0.9811 (4)	0.057 (3)
C5	0.1271 (7)	-0.0058 (7)	0.9393 (4)	0.071 (3)
C6	0.2986 (7)	-0.0969 (6)	0.9400 (4)	0.067 (4)
C7	0.1463 (6)	-0.2774 (5)	0.6133 (4)	0.046 (3)
C8	0.024 (1)	-0.3701 (7)	0.6511 (5)	0.068 (6)
C9	0.2288 (8)	-0.3535 (6)	0.5766 (5)	0.072 (4)
C10	0.0900 (7)	-0.2438 (6)	0.5389 (5)	0.064 (4)
C11	0.5858 (6)	0.1674 (5)	0.6910 (4)	0.044 (3)
C12	0.5897 (7)	0.2553 (6)	0.6319 (5)	0.065 (4)
C13	0.6452 (7)	0.0727 (6)	0.6436 (6)	0.077 (5)
C14	0.6864 (7)	0.256 (1)	0.7730 (5)	0.071 (6)
C21	0.3868 (5)	0.1159 (5)	0.7906 (3)	0.034 (2)
C22	0.2916 (5)	0.0099 (5)	0.8228 (3)	0.035 (2)
C23	0.2155 (5)	-0.1185 (5)	0.7651 (4)	0.068 (3)
C24	0.2407 (5)	-0.1443 (5)	0.6800 (4)	0.039 (3)
C25	0.3586 (6)	-0.0480 (5)	0.6569 (4)	0.040 (3)
C26	0.4379 (5)	0.0809 (5)	0.7128 (3)	0.038 (3)
C31	0.1305 (9)	0.5003 (6)	0.9171 (5)	0.089 (5)
C32	0.0350 (8)	0.3805 (8)	0.9312 (5)	0.072 (5)
C33	0.1095 (9)	0.3370 (7)	0.9784 (5)	0.070 (5)
C34	0.2473 (8)	0.4323 (7)	0.9914 (4)	0.074 (4)
C35	0.2626 (9)	0.5317 (8)	0.9526 (5)	0.064 (5)
C41	0.4838 (6)	0.5637 (5)	0.7617 (4)	0.036 (3)
C42	0.4350 (6)	0.6599 (5)	0.7682 (4)	0.054 (3)
C43	0.5276 (6)	0.7945 (5)	0.7765 (4)	0.066 (3)
C44	0.6692 (7)	0.8358 (5)	0.7812 (4)	0.043 (3)
C45	0.7179 (6)	0.7411 (6)	0.7765 (5)	0.052 (4)
C46	0.6256 (6)	0.6057 (5)	0.7668 (5)	0.045 (4)
C51	0.3164 (5)	0.3108 (5)	0.6321 (3)	0.038 (3)
C52	0.2325 (6)	0.1716 (5)	0.6009 (4)	0.041 (3)
C53	0.1967 (6)	0.1134 (6)	0.5135 (4)	0.048 (3)
C54	0.2407 (7)	0.1921 (6)	0.4560 (4)	0.058 (3)
C55	0.3208 (7)	0.3298 (6)	0.4867 (4)	0.060 (4)
C56	0.3597 (6)	0.3895 (6)	0.5738 (4)	0.047 (3)

(außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS)<sup>36</sup> durchgeführt. Die berechneten H-Atompositionen werden nur in die Strukturfaktorrechnung ein-

Tab. 7. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter  $U_{eq}[\text{Å}^2]$  der Atome von **4b**

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mo1	0.04984 (3)	0.10736 (2)	0.21638 (3)	0.035 (1)
Mo12	0.81220 (2)	0.51187 (2)	0.38896 (3)	0.035 (1)
Cr1	0.35402 (5)	0.12503 (5)	0.30041 (5)	0.049 (1)
Cr12	0.60214 (5)	-0.59392 (4)	0.18751 (5)	0.040 (1)
P1	0.17313 (7)	-0.02875 (6)	0.20752 (7)	0.033 (1)
P2	0.20867 (7)	0.06859 (7)	0.31126 (7)	0.035 (1)
P12	0.69373 (7)	0.62044 (7)	0.30673 (8)	0.036 (1)
P22	0.72241 (7)	0.49311 (7)	0.22691 (8)	0.035 (1)
O1	-0.0678 (2)	-0.0348 (2)	0.1663 (3)	0.072 (2)
O2	-0.0483 (3)	0.1161 (3)	0.4155 (3)	0.088 (3)
O3	0.4767 (3)	-0.0590 (3)	0.3228 (4)	0.104 (4)
O4	0.2518 (4)	0.3167 (3)	0.2962 (4)	0.122 (4)
O5	0.5376 (3)	0.1840 (3)	0.2986 (3)	0.122 (3)
O6	0.3608 (3)	0.1558 (3)	0.5206 (3)	0.120 (3)
O7	0.3621 (3)	0.1097 (3)	0.0798 (3)	0.092 (3)
O8	0.9922 (2)	-0.5177 (2)	0.2718 (3)	0.069 (2)
O9	0.8777 (3)	-0.3162 (2)	0.4560 (3)	0.089 (3)
O10	0.4774 (3)	-0.4410 (3)	0.0876 (3)	0.098 (3)
O11	0.4882 (3)	-0.5336 (3)	0.3721 (3)	0.085 (3)
O12	0.4530 (2)	-0.6932 (3)	0.1240 (3)	0.089 (3)
O13	0.7222 (3)	-0.7604 (2)	0.2673 (3)	0.081 (3)
O14	0.7068 (3)	-0.6688 (2)	0.0006 (3)	0.078 (2)
C1	-0.0237 (3)	0.0179 (3)	0.1852 (3)	0.047 (2)
C2	-0.0085 (3)	0.1097 (3)	0.3424 (3)	0.053 (3)
C3	0.4287 (3)	0.0094 (4)	0.3126 (4)	0.065 (3)
C4	0.2873 (4)	0.2429 (3)	0.2968 (4)	0.074 (4)
C5	0.4657 (4)	0.1622 (4)	0.2993 (4)	0.079 (3)
C6	0.3558 (4)	0.1426 (3)	0.4373 (4)	0.071 (3)
C7	0.3570 (3)	0.1121 (3)	0.1627 (3)	0.058 (3)
C8	0.9256 (3)	-0.5061 (3)	0.3125 (3)	0.045 (2)
C9	0.8519 (3)	-0.3791 (3)	0.4306 (4)	0.052 (3)
C10	0.5256 (4)	-0.4976 (3)	0.1268 (3)	0.057 (3)
C11	0.5338 (3)	-0.5549 (3)	0.3041 (3)	0.053 (3)
C12	0.5110 (3)	-0.6562 (3)	0.1493 (4)	0.059 (3)
C13	0.6771 (3)	-0.6953 (3)	0.2404 (4)	0.055 (3)
C14	0.6685 (3)	-0.6377 (3)	0.0701 (3)	0.050 (3)
C21	0.1498 (3)	-0.1312 (3)	0.2444 (3)	0.035 (2)
C22	0.1710 (3)	-0.2065 (3)	0.1805 (3)	0.043 (2)
C23	0.1468 (3)	-0.2831 (3)	0.2034 (4)	0.055 (3)
C24	0.1005 (4)	-0.2857 (3)	0.2887 (4)	0.062 (3)
C25	0.0787 (3)	-0.2116 (3)	0.3522 (3)	0.059 (3)
C26	0.1023 (3)	-0.1339 (3)	0.3308 (3)	0.046 (2)
C31	0.2565 (3)	-0.0629 (2)	0.1079 (3)	0.033 (2)
C32	0.3497 (3)	-0.1113 (3)	0.1238 (3)	0.047 (3)
C33	0.4119 (3)	-0.1382 (3)	0.0455 (4)	0.061 (3)
C34	0.3804 (4)	-0.1180 (3)	-0.0467 (4)	0.064 (3)
C35	0.2886 (4)	-0.0719 (3)	-0.0637 (3)	0.061 (3)
C36	0.2260 (3)	-0.0436 (3)	0.0142 (3)	0.047 (3)
C41	0.2077 (3)	0.0302 (3)	0.4333 (3)	0.038 (2)
C42	0.2657 (3)	-0.0507 (3)	0.4568 (3)	0.050 (3)
C43	0.2757 (4)	-0.0726 (3)	0.5526 (4)	0.066 (3)
C44	0.2301 (4)	-0.0141 (4)	0.6256 (3)	0.073 (4)
C45	0.1729 (4)	0.0658 (4)	0.6037 (3)	0.063 (3)
C46	0.1614 (3)	0.0880 (3)	0.5080 (3)	0.048 (3)
C51	0.0556 (4)	0.2530 (3)	0.1971 (5)	0.095 (5)
C52	-0.0388 (4)	0.2506 (3)	0.1973 (4)	0.075 (4)
C53	-0.0576 (4)	0.2008 (3)	0.1199 (4)	0.072 (4)
C54	0.0258 (5)	0.1705 (4)	0.0677 (4)	0.079 (5)
C55	0.0983 (4)	0.2022 (4)	0.1159 (4)	0.092 (4)
C212	0.7249 (3)	-0.2918 (3)	0.2443 (3)	0.041 (2)
C222	0.6578 (3)	-0.2133 (3)	0.2300 (3)	0.052 (3)
C232	0.6825 (4)	-0.1498 (3)	0.1780 (4)	0.063 (3)
C242	0.7735 (3)	-0.1628 (3)	0.1415 (4)	0.065 (3)
C252	0.8409 (3)	-0.2386 (3)	0.1579 (4)	0.063 (3)
C262	0.8167 (3)	-0.3029 (3)	0.2089 (4)	0.054 (3)
C312	0.5705 (3)	0.6598 (3)	0.3459 (3)	0.040 (2)
C322	0.5489 (3)	0.6685 (3)	0.4436 (3)	0.053 (3)
C332	0.4530 (4)	0.6959 (3)	0.4726 (4)	0.074 (3)
C342	0.3814 (4)	0.7127 (3)	0.4043 (5)	0.084 (5)
C352	0.4019 (3)	0.7047 (3)	0.3072 (5)	0.072 (4)
C362	0.4962 (3)	0.6786 (3)	0.2780 (4)	0.053 (3)
C412	0.7786 (3)	-0.4924 (3)	0.1132 (3)	0.039 (2)
C422	0.7294 (3)	-0.4310 (3)	0.0496 (3)	0.053 (3)
C432	0.7667 (4)	-0.4262 (4)	-0.0409 (4)	0.070 (3)
C442	0.8526 (4)	-0.4815 (4)	-0.0683 (4)	0.075 (3)
C452	0.9014 (3)	-0.5425 (3)	-0.071 (4)	0.062 (3)
C462	0.8645 (3)	-0.5477 (3)	0.0837 (3)	0.047 (3)
C512	0.1279 (4)	0.5493 (4)	0.4703 (4)	0.110 (4)
C522	0.2225 (6)	0.5049 (3)	0.4524 (4)	0.097 (6)
C532	0.2776 (4)	0.5504 (4)	0.5093 (4)	0.091 (4)
C542	0.2172 (5)	0.6185 (3)	0.5572 (4)	0.104 (5)
C552	0.1284 (5)	0.6157 (4)	0.5327 (4)	0.091 (4)

Tab. 8. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter  $U_{eq}[\text{Å}^2]$  der Atome von **4g**

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Sb	0.73017 (3)	0.26286 (5)	0.51399 (3)	0.033 (1)
Mo	0.79534 (4)	0.04867 (7)	0.60068 (4)	0.038 (1)
Cr	0.81571 (8)	0.4770 (1)	0.48192 (7)	0.037 (1)
P	0.7071 (1)	0.2260 (2)	0.6415 (1)	0.035 (1)
O1	0.6728 (5)	0.6425 (7)	0.5270 (4)	0.077 (5)
O2	0.9277 (4)	0.4756 (9)	0.6314 (4)	0.078 (6)
O3	0.9072 (5)	0.7149 (7)	0.4436 (4)	0.085 (5)
O4	0.9461 (4)	0.3101 (8)	0.4239 (4)	0.081 (5)
O5	0.7330 (4)	0.5057 (8)	0.3250 (4)	0.073 (5)
O6	0.6657 (5)	-0.1453 (7)	0.6506 (4)	0.079 (5)
O7	0.7299 (5)	-0.0916 (7)	0.4534 (4)	0.078 (6)
C1	0.7276 (7)	0.5800 (9)	0.5123 (5)	0.055 (6)
C2	0.8818 (5)	0.474 (1)	0.5773 (5)	0.052 (6)
C3	0.8726 (6)	0.6248 (9)	0.4601 (5)	0.053 (5)
C4	0.8968 (5)	0.3711 (9)	0.4478 (5)	0.046 (5)
C5	0.7607 (5)	0.4886 (9)	0.3853 (5)	0.063 (5)
C6	0.7115 (5)	-0.0683 (9)	0.6322 (5)	0.049 (5)
C7	0.7520 (6)	-0.0349 (8)	0.5076 (5)	0.052 (6)
C11	0.7542 (5)	0.3546 (8)	0.7029 (4)	0.036 (4)
C12	0.8143 (6)	0.3247 (9)	0.7646 (5)	0.050 (5)
C13	0.8504 (7)	0.422 (1)	0.8109 (5)	0.068 (7)
C14	0.8289 (6)	0.549 (1)	0.7978 (6)	0.064 (6)
C15	0.7688 (6)	0.5818 (9)	0.7388 (5)	0.059 (5)
C16	0.7320 (5)	0.4842 (9)	0.6914 (5)	0.048 (5)
C21	0.5983 (5)	0.2149 (8)	0.6606 (4)	0.039 (5)
C22	0.5731 (5)	0.1138 (8)	0.7004 (4)	0.043 (5)
C23	0.4898 (6)	0.106 (1)	0.7160 (5)	0.056 (6)
C24	0.4325 (6)	0.203 (1)	0.6929 (5)	0.067 (7)
C25	0.4559 (6)	0.307 (1)	0.6548 (6)	0.073 (7)
C26	0.5399 (6)	0.315 (1)	0.6385 (6)	0.061 (6)
C31	0.9264 (6)	0.122 (1)	0.6634 (7)	0.079 (7)
C32	0.9394 (6)	0.095 (1)	0.5938 (7)	0.079 (8)
C33	0.9254 (6)	-0.033 (1)	0.5798 (7)	0.090 (9)
C34	0.9041 (7)	-0.091 (1)	0.6421 (8)	0.091 (6)
C35	0.9043 (7)	0.007 (1)	0.6964 (6)	0.090 (6)
C41	0.6075 (5)	0.2268 (9)	0.4406 (5)	0.046 (5)
C42	0.6335 (7)	0.188 (1)	0.3674 (5)	0.062 (6)
C43	0.5563 (6)	0.1187 (9)	0.4691 (5)	0.055 (5)
C44	0.5568 (6)	0.353 (1)	0.4332 (6)	0.059 (6)

bezogen. Die Lageparameter der Verbindungen sind in Tab. 5–8 zusammengestellt.

$C_{25}H_{15}F_5MoNO_2P$  (**2a**), Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 1568.5(1)$ ,  $b = 923.1(1)$ ,  $c = 1754.0(2)$  pm,  $\beta = 113.66(1)^\circ$ ,  $V = 2326.1 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{ber.} = 1.666$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 1160$ ,  $\mu(Cu-K\alpha) = 59.44$  cm<sup>-1</sup>, Strahlung Cu- $K\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda = 1.54178$  Å), Meßbereich  $\Theta_{max} 69^\circ$ , Scan  $\omega/\Theta$ , Scangeschwindigkeit variabel,  $h, k, l$  0→19, 0→11, -21→21, Gesamtzahl der Reflexe 4592, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  3689, verfeinerte Parameter 316,  $R = 0.047$ ,  $R_w = 0.063$ .

$C_{37}H_{44}AsMoO_2P$  (**2f**), Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1077.4(1)$ ,  $b = 1143.0(1)$ ,  $c = 1611.6(2)$  pm,  $\alpha = 103.54(1)$ ,  $\beta = 113.66(1)$ ,  $\gamma = 116.22(1)^\circ$ ,  $V = 1710.0 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{ber.} = 1.398$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 744$ ,  $\mu(Cu-K\alpha) = 49.3$  cm<sup>-1</sup>, Strahlung Cu- $K\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda = 1.54178$  Å), Meßbereich  $\Theta_{max} 65^\circ$ , Scan  $\omega/\Theta$ , Scangeschwindigkeit variabel,  $h, k, l$  0→12, -13→13, -18→18, Gesamtzahl der Reflexe 5972, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  5079, verfeinerte Parameter 379,  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.055$ , Meßtemperatur -40°C.

$C_{30}H_{20}CrMoO_7P_2$  (**4b**), Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1432.2(1)$ ,  $b = 1556.1(1)$ ,  $c = 1376.1(1)$  pm,  $\alpha = 94.57(1)$ ,  $\beta = 91.72(1)$ ,  $\gamma = 76.38(1)^\circ$ ,  $V = 2970.9 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{ber.} = 1.570$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 1408$ ,  $\mu(Mo-K\alpha) = 9.18$  cm<sup>-1</sup>, Strahlung Mo- $K\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073$  Å), Meßbereich  $\Theta_{max} 22^\circ$ , Scan  $\omega/\Theta$ , Scangeschwindigkeit variabel,  $h, k, l$  -15→15, -16→16, 0→14, Gesamtzahl der Reflexe 7619, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  5978, verfeinerte Parameter 739,  $R = 0.028$ ,  $R_w = 0.030$ .

$C_{28}H_{24}CrMoO_7Psb$  (**4g**), Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1582.0(2)$ ,  $b = 1025.2(1)$ ,  $c = 1843.7(3)$  pm,  $\beta = 98.89(1)^\circ$ ,  $V = 2954.3 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{ber.} = 1.738$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 1520$ ,  $\mu(Mo-K\alpha) = 17.70$  cm<sup>-1</sup>,

Strahlung Mo- $K\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073$  Å), Meßbereich  $\Theta_{max} 25^\circ$ , Scan  $\omega/\Theta$ , Scangeschwindigkeit variabel,  $h, k, l$  0→18, 0→12, -21→21, Gesamtzahl der Reflexe 5700, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  3226, verfeinerter Parameter 352,  $R = 0.038$ ,  $R_w = 0.042$ .

CAS-Registry-Nummern

**1:** 134152-71-9 / **1a:** 134152-57-1 / **1b:** 134177-22-3 / **1c:** 134152-59-3 / **1d:** 134152-62-8 / **1e:** 134152-65-1 / **1f:** 134152-67-3 / **1g:** 134177-26-7 / **1h:** 134152-69-5 / **2:** 134234-78-9 / **2a:** 134152-55-9 / **2b:** 118657-70-8 / **2c:** 134152-60-6 / **2d:** 134152-63-9 / **2e:** 118657-71-9 / **2f:** 134152-56-0 / **2g:** 134177-27-8 / **2h:** 114133-30-1 / **3:** 134152-72-0 / **3a:** 134152-58-2 / **3b:** 134177-23-4 / **3c:** 134152-61-7 / **3d:** 134152-64-0 / **3e:** 134152-66-2 / **3f:** 134152-68-4 / **3h:** 134152-70-8 / **4b:** 118657-72-0 / **4d:** 143177-24-5 / **4g:** 134177-25-6 /  $C_6F_5NCl_2$ : 58749-38-5 /  $C_6H_5PCl_2$ : 644-97-3 /  $C_6H_{11}PCl_2$ : 2844-89-5 /  $tBuPCl_2$ : 25979-07-1 / 2,4,6-( $tBu$ ) $_3C_6H_2PCl_2$ : 79074-00-3 / 2,4,6-( $tBu$ ) $_3C_6H_2AsCl_2$ : 117184-75-5 /  $tBuSbCl_2$ : 67877-43-4 /  $Br_2Fe(CO)_4$ : 14878-20-7 /  $Cr(CO)_6$ : 13007-92-6

<sup>1</sup> LXXVI. Mitteilung: E. Lindner, C. Haase, H. A. Mayer, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1985. — Herrn Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet.  
<sup>2</sup> E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1421.  
<sup>3</sup> H.-F. Klein, *Angew. Chem.* **92** (1980) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 362.  
<sup>4</sup> H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3123; G. Parkin, D. Rabinovich, R. Zelman, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 9632.  
<sup>5</sup> R. G. Bergman, P. F. Seidler, T. T. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4358.  
<sup>6</sup> E. Lindner, P. Neese, W. Hiller, R. Fawzi, *Organometallics* **5** (1986) 2030.  
<sup>7</sup> E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **39** (1986) 237.  
<sup>8</sup> E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 41; *Angew. Chem.* **93** (1981) 821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 787.  
<sup>9</sup> E. Lindner, V. Käss, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **101** (1989) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 448; E. Lindner, V. Käss, H. A. Mayer, *Chem. Ber.* **123** (1990) 783.  
<sup>10</sup> E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **96** (1984) 508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 523; *Chem. Ber.* **118** (1985) 1398.  
<sup>11</sup> E. Lindner, K. E. Frick, R. Fawzi, W. Hiller, M. Stängle, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1075; **122** (1989) 53.  
<sup>12</sup> E. Lindner, F. Bouachir, S. Hoehne, *Chem. Ber.* **116** (1983) 46.  
<sup>13</sup> E. Lindner, A. Nothdurft, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **579** (1989) 200.  
<sup>14</sup> E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **122** (1989) 823.  
<sup>15</sup> E. Lindner, E. Ossig, M. Darmuth, *J. Organomet. Chem.* **379** (1989) 107.  
<sup>16</sup> D. Scharf, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen, 1988.  
<sup>17</sup> A. J. Carty, A. MacLaughlin, D. Nucciarone in *Phosphorous-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (J. G. Verkade, L. D. Quin, Eds.), S. 559, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.  
<sup>18</sup> A. H. Cowley, *Polyhedron* **3** (1984) 398.  
<sup>19</sup> R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731.  
<sup>20</sup> L. R. Smith, J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3852.  
<sup>21</sup> A. H. Cowley, J. E. Kilduff, M. Pakulski, C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1655.  
<sup>22</sup> A. H. Cowley, W. D. White, S. L. Manatt, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 6433.  
<sup>23</sup> R. K. Harris, K. J. Packer, A. M. Thayer, *J. Magn. Reson.* **62** (1985) 284; A. C. Olivieri, L. Frydman, M. Grasselli, L. D. Diaz, *Magn. Reson. Chem.* **26** (1988) 287.  
<sup>24</sup> A. C. Olivieri, *J. Magn. Reson.* **46** (1982) 201; A. C. Olivieri, L. Frydman, L. D. Diaz, *ibid.* **75** (1987) 50.  
<sup>25</sup> A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulski, G. J. Thomas, *Polyhedron* **5** (1986) 1651.  
<sup>26</sup> N. Dufour, J. P. Majoral, A. M. Caminade, R. Choukroun, *Organometallics* **10** (1991) 45.  
<sup>27</sup> P. Jutzi, M. Meyer, S. Opicla, M. M. Olmstedt, P. P. Power, *Organometallics* **9** (1990) 1459.

- <sup>28)</sup> E. Lindner, R. Fawzi, H. A. Mayer, K. Eichele, K. Pohmer, *J. Organomet. Chem.* **386** (1990) 63.
- <sup>29)</sup> E. Lindner, M. Darmuth, unveröffentlichte Ergebnisse; E. Lindner, M. Heckmann, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1715.
- <sup>30)</sup> E. Lindner, D. Goth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3859.
- <sup>31)</sup> G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich, H. G. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **160** (1978) 59.
- <sup>32)</sup> H. L. Kraus, *Nachr. Chem. Tech.* **16** (1968) 260.
- <sup>33)</sup> Weitere Informationen zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Egenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55225, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>34)</sup> G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Programmsystem SHELXS.
- <sup>35)</sup> *Structure Determination Package* (VAX SDP), Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- <sup>36)</sup> N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.

[115/91]