

Verbindungen mit dem 2,4-Dimethyl-2,4-diaza-1,5-diphosphapentan-3-on-Grundgerüst; Synthese, Struktur und Eigenschaften von 1,5-Di-*tert*-butyl-2,4-dimethyl-1,5-diphenyl-2,4-diaza-1,5-diphosphapentan-3-on und Derivaten¹⁾

Roland Vogt^a, Peter G. Jones^a, Alfred Kolbe^b und Reinhard Schmutzler^{*a}

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^a,
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Institut für Analytische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle^b,
Weinbergweg 16, O-4020 Halle/Saale

Eingegangen am 27. Juni 1991

Key Words: 2,4-Diaza-1,5-diphosphapentan-3-ones, 2,4-dimethyl- / Coordination compounds / Chromium complexes / Molybdenum complexes / Tungsten complexes / Iron complexes / Platinum complexes

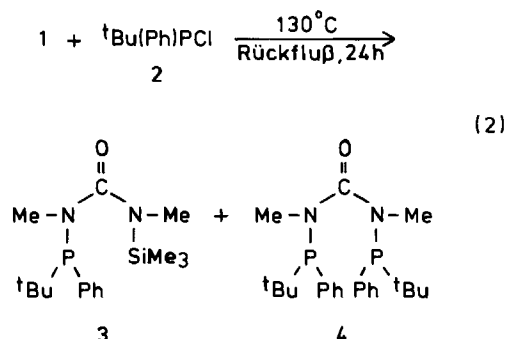
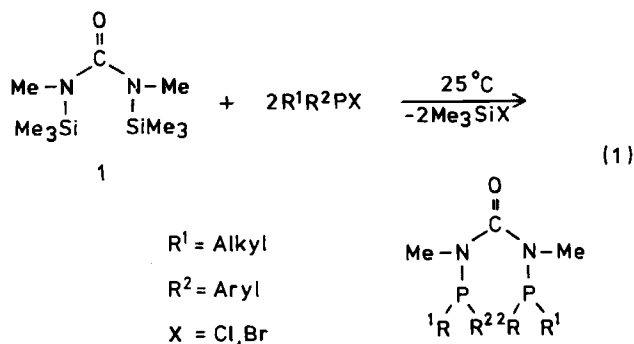
Compounds with the 2,4-Dimethyl-2,4-diaza-1,5-diphosphapentan-3-one Skeleton; Synthesis, Structure, and Properties of 1,5-Di-*tert*-butyl-2,4-dimethyl-1,5-diphenyl-2,4-diaza-1,5-diphosphapentan-3-one and Its Derivatives¹⁾

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)urea (**1**) reacts with *tert*-butylchlorophenylphosphane (**2**) to form the monophosphino/trimethylsilyl-substituted urea **3**. Under more vigorous conditions the bisphosphino-substituted derivative **4** was also obtained. The reaction of **4** with the tetracarbonyl norbornadiene derivatives of Cr, Mo, and W furnished the unusual chelate complexes **5–7**, in which the ligand **4** is coordinated to the metal through one of the two phosphorus atoms and the oxygen atom of the carbonyl group. The free ligand **4** and the

isostructural complexes **5** and **6** were subjected to X-ray structure analyses. The approximate twofold symmetry of **4** is lost as a result of a major conformational change on complex formation. In contrast, **4** reacts with Fe₂(CO)₉ and with (COD)-PtCl₂ (COD = 1,5-cyclooctadiene) to give the complexes **8** and **9**. In both **8** and **9** the ligand **4** is coordinated by both phosphorus atoms. Reaction of **4** with sulfur and selenium led to the disulfide **10** and diselenide **11**, whereas with tellurium no reaction was observed.

Die Umsetzung von *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)harnstoff^{2,3)} (**1**) mit Diorganohalogenphosphanen vom Typ R¹R²PX (R¹ = Alkyl, R² = Aryl bzw. R¹, R² = Aryl und X = Brom, Chlor) liefert in allen bisher untersuchten Fällen, unabhängig von der Konzentration der Reaktanden und von der Natur des Lösungsmittels (Dichlormethan, Diethylether, Hexan) bereits bei Raumtemperatur das Bisphosphino-substituierte Harnstoffderivat [(R¹R²)PN(CH₃)₂C=O]^{4a)}. Eine Veränderung des Molverhältnisses der Reaktanden hat ebenfalls keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf; die jeweils im Überschuß vorhandene Komponente wird zurückgewonnen [Gl.(1)].

Reagenzien weder bei Raumtemperatur noch bei erhöhter Temperatur. Bei der direkten Vereinigung beider Reaktanden ohne Lösungsmittel findet keine erkennbare Umsetzung statt; eine präparativ nutzbare Umsetzung von **1** mit **2** kann erst durch 24stündiges Erhitzen der Reaktanden unter Rückfluß bei 130 °C erreicht werden. Die Umsetzung ist aber selbst unter diesen drastischen Bedingungen nur unvollständig; aus dem Reaktionsansatz wird zunächst eine größere Menge eines Gemisches unverbraucher Reaktanden abdestilliert, nachdem das gebildete leichtflüchtige Chlortrimethylsilan entfernt wurde. Man erhält dabei ein Gemisch aus den Mono- und Bisphosphino-substituierten Harnstoffen **3** und **4** [Gl.(2)].



Im Gegensatz dazu reagiert **1** mit dem sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylchlorphenylphosphan⁵⁾ (**2**) in einem Lö-

Der Monophosphino-substituierte Harnstoff **3** kann im Hochvakuum bei 10⁻³ Torr als Reinsubstanz abdestilliert

werden und bildet eine klare, hochviskose Flüssigkeit, die nur sehr schwer kristallisierbar ist. Das schlechte Kristallisationsverhalten ist auf die fehlende Möglichkeit zur Ausbildung solcher Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, die bei unsilylierten Harnstoffen mit der Gruppierung HN(Me) auftreten können.

3 ist die erste rein darstellbare und damit präparativ einsetzbare Monophosphino-substituierte Harnstoffverbindung, die an einem Stickstoffatom die in weiteren Umsetzungen leicht substituierbare Trimethylsilylgruppe trägt. 3 dient als Ausgangsverbindung zur Darstellung unsymmetrisch Bisphosphino-substituierter Harnstoffe und von cyclischen Diphosphorverbindungen mit Phosphoniumsalzstruktur^{4b}). Die Bildung der symmetrischen, Bisphosphino-substituierten Verbindung 4 kann ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt werden; sie beginnt in nennenswertem Umfang erst nach ca. 12stündigem Erhitzen der Reaktanden unter Rückfluß. 4 kann aus dem Destillationsrückstand durch Umkristallisieren mittels Diethylether leicht erhalten werden und ist sehr luftbeständig. Die hohe Stabilität von 4 ist auf die starke Abschirmung der Phosphoratome durch die Phenylgruppen und insbesondere die sterisch sehr anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen zurückzuführen.

Zur Untersuchung der räumlichen Anordnung der Substituenten am Phosphoratom und des Abstandes zwischen den beiden Phosphoratomen wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1). Der nichtbindende P–P-Abstand in 4 beträgt 308 pm und ist damit deutlich größer als der P–P-Abstand einer Einfachbindung, deren Länge von Pauling mit 220 pm angegeben wurde⁶). Der nichtbindende P–P-Abstand liegt aber deutlich unter dem doppelten van-der-Waals-Radius für Phosphoratome von 370 bzw. 380 pm^{7,8}).

Die mittlere Länge der C(1)–N-Bindungen in 4 beträgt 139.1 pm; der Wert liegt damit erwartungsgemäß zwischen dem einer C–N-Einfachbindung mit 147 und einer C=N-Doppelbindung mit 128 pm⁹).

Das Molekül 4 besitzt annähernd zweizählige Symmetrie [nichtkristallographische zweizählige Achse entlang C(1)–O] mit Torsionswinkeln des Gerüsts N(1)–C(1)–N(2)–P(2) –35.4, N(2)–C(1)–N(1)–P(1) –32.5°.

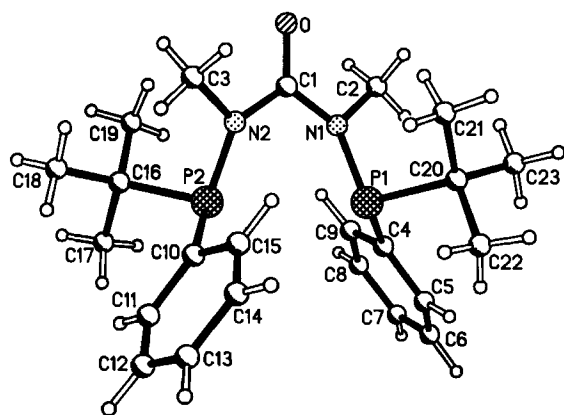


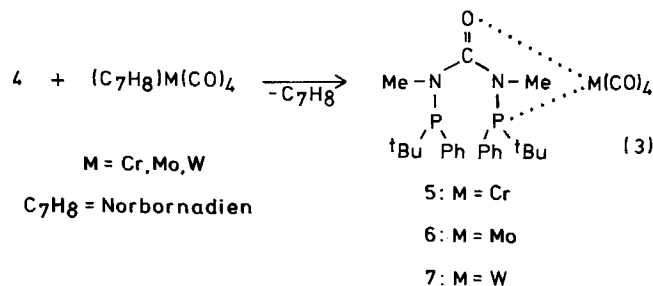
Abb. 1. Ein Molekül von Verbindung 4 im Kristall; die Radien sind willkürlich

Die Koordinationsgeometrie am Stickstoff ist leicht pyramidal [N(1) liegt 17, N(2) 13 pm außerhalb der jeweiligen C₂P-Ebene].

Im Falle sterisch weniger anspruchsvoller Substituenten am Phosphoratom wie in [Ph(Cl)P–N(Me)]₂C=O beträgt der nichtbindende P–P-Abstand nur 280 pm¹⁰). Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt 4 ein typisches Merkmal für symmetrische Bisphosphino-substituierte Harnstoffe mit dem Auftreten eines Pseudotripletts für die Methylgruppen am Stickstoffatom sowie die für *tert*-Butylgruppen am Phosphoratom. Die Beobachtung eines derartigen Spinsystems höherer Ordnung (X₃AA'X'₃) bedeutet, daß eine große Kopplungskonstante ⁴J(PP) vorliegen muß. Die Pseudotripletts treten in (AX_n)₂-Spinsystemen dann auf, wenn die Bedingung $L = [J(AX) - J(AX')] \ll J(AA')$ (A = A' = P; X = X' = H) erfüllt ist¹¹). Ein so großer Wert (ca. 90–100 Hz, beobachtbar in unsymmetrisch Bisphosphino-substituierten Harnstoffen^{4b,13}) der Kopplungskonstanten ⁴J(PP) konnte bisher experimentell nicht bestimmt werden¹²), so daß angenommen werden muß, daß die Kopplung zwischen den beiden Phosphoratomen auf eine Wechselwirkung über den Raum zurückzuführen ist¹³). Diese Wechselwirkung und die damit verbundene Kopplung kann im ³¹P-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden, da beide Phosphoratome äquivalent sind. Im ³¹P-NMR-Spektrum unsymmetrisch Phosphino-substituierter *N,N'*-Dimethylharnstoffe ist die P,P-Kopplung zu beobachten; diese Verbindungen liefern ein AB-Spektrum mit J(PP) im Bereich von ca. 100 Hz, so daß sich weitere Hinweise für eine Wechselwirkung über den Raum ergeben^{4b,13}).

Pseudotripletts, mit Ausnahme der Resonanz für die C=O-Gruppe des Harnstoffgerüsts, werden auch im ¹³C-NMR-Spektrum von 4 beobachtet. Die Resonanz der C=O-Gruppe zeigt ein normales Triplet, bedingt durch eine ²J(CP)-Kopplung mit beiden Phosphoratomen.

Von besonderem Interesse war das Studium der Wechselwirkung der sterisch stark abgeschirmten Phosphoratome in 4 mit Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallcarbynylen sowie ihr Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln. Komplexverbindungen des dreifach koordinierten Phosphors mit verschiedenen Übergangsmetallen sind seit langer Zeit und in großer Anzahl bekannt^{14,15,16}). Diphosphorverbindungen können als zweizählige Liganden gegenüber einem Übergangsmetall wirken und z. B. in Norbornadien-Metalltetracarbonylen C₇H₈M(CO)₄ (M = Cr bzw. Mo¹⁷, W¹⁸) das Olefin verdrängen und die zwei Koordinationsstellen am Metall besetzen. Dieses Verhalten wird auch bei den harnstoffverbrückten Diphosphorverbindungen mit ste-



risch weniger anspruchsvollen Substituenten am Phosphoratom beobachtet^{4b}). Die Umsetzung von **4** mit $C_7H_8M(CO)_4$ (C_7H_8 = Norbornadien) in Diethylether erfolgt rasch unter Verdrängung des Norbornadiens gemäß Gleichung (3).

Die Komplexe **5–7** werden durch Umkristallisation als farbige Kristalle erhalten. Im Falle von **6** ($M = Mo$) erfolgt die Kristallisation bereits nach kurzer Zeit aus der Reaktionslösung, so daß **6** rein isoliert werden kann. Die spontane Komplexbildung ließ zunächst kein ungewöhnliches Reaktionsprodukt erwarten. In den ^{31}P -NMR-Spektren wurden jedoch überraschenderweise zwei Singulets beobachtet. Der $\delta(P)$ -Wert des einen Signals entspricht fast genau dem des Ausgangsproduktes **4**; eine Koordination dieses Phosphoratoms zu dem Metallzentrum hat nicht stattgefunden. Das zweite Signal ist stark zu tieferem Feld verschoben, wie es für eine Koordination des Phosphoratoms an ein Metallatom typisch ist. Diese Tieffeldverschiebung ist abhängig vom Metall; sie ist in der Reihe Chrom, Molybdän, Wolfram bei Chrom am stärksten und nimmt zum Molybdän hin deutlich ab. Die Änderung vom Molybdän zum Wolfram ist weniger stark; zusätzlich tritt eine Kopplung $^1J(^{31}P^{183}W)$ durch Wechselwirkung mit einem NMR-aktiven Wolframkern auf.

In den 1H -NMR-Spektren von **5–7** wird die unsymmetrische Koordination von **4** an das Metall ebenfalls beobachtet. Dies zeigt sich in der Nichtäquivalenz der Methylgruppen am Stickstoffatom und der *tert*-Butylgruppen am Phosphoratom. Für die Methylgruppen werden ein Singulett und ein Triplett beobachtet, während die Signale der *tert*-Butylgruppen jeweils zwei verschiedene Dubletts mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten $^3J(HP)$ aufweisen.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **5** und **7** konnten in Lösung aufgenommen werden. Die Löslichkeit von **6** ist zu gering. Die dadurch bedingte lange Meßzeit führt zur Zersetzung der Verbindung. Aus diesem Grund wurde ein Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** aufgenommen. Bei allen drei Verbindungen **5–7** wird eine deutliche Tieffeldverschiebung für die ^{13}C -NMR-Resonanz der $C=O$ -Gruppe des Harnstoffgerüsts gegenüber **4** beobachtet; dies ist auf die Einbindung in die Koordinationssphäre des Metallatoms zurückzuführen.

Bei der experimentell beobachteten Struktur der Komplexverbindungen **5–7** liegt das eine Phosphoratom unkoordiniert als λ^3 -Phosphor vor, während das zweite Phosphoratom an das Metallzentrum koordiniert ist. Es wird nur die eine der beiden freien Koordinationsstellen am Metallzentrum durch ein Phosphoratom besetzt, die zweite Koordinationsstelle kann aus sterischen Gründen nicht durch ein Phosphoratom in Anspruch genommen werden. In diesem Fall wird ein ungewöhnlicher Weg beschritten, um die freie Koordinationsstelle zu besetzen. Die Koordination des Metalls erfolgt zu den freien Elektronenpaaren des Carbonyl-Sauerstoffs des Harnstoffgerüsts, so daß daraus eine heterocyclische Fünfringstruktur mit fünf verschiedenen Atomen (P, Metallatom, O, C, N) resultiert.

In den Massenspektren von **5**, **6** und **7** wird der Peak des Molekül-Ions mit dem jeweils typischen Isotopenmuster des koordinierenden Metalls beobachtet. Als weitere Fragmen-

tierung erfolgt die schrittweise Abspaltung der CO-Gruppen am Metall. Die ungewöhnliche Koordination des Metallzentrums in **5** und **6** zum Carbonyl-Sauerstoffatom des Harnstoffgerüsts konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 2). Beide Verbindungen sind isostrukturell. Die Koordination des Liganden **4** am Metall in Verbindung **5** wird beschrieben durch die Bindungsabstände $Cr-O(1)$ 213.7(2), $Cr-P1$ 235.6(1) pm und den „Biß“-Winkel $P(1)-Cr-O(1)$ 77.6(1)° [entsprechende Werte für **6**: $Mo-O(1)$ 226.3(5), $Mo-P(1)$ 248.7(2) pm, $P(1)-Mo-O(1)$ 74.1(1)°]. Die Chelatinge sind flach [mittlere Abweichung aus der besten Ebene 5 bzw. 6 pm für **5** und **6**, größter Torsionswinkel 19 bzw. 22° um $O(1)-C(1)$]. Die oktaedrische Koordinationsgeometrie am Metall ist etwas verzerrt. Gegenüber der Struktur des freien Liganden **4** sind seine Bindungslängen und -winkel in den Komplexen **5** und **6** kaum verändert; die C–O-Bindung ist jedoch in den Komplexen erwartungsgemäß etwas länger [124.3(3), 125.4(8) pm] als im freien Liganden [121.7(4) pm]. Die Koordination bewirkt eine starke Konformationsänderung; die Torsionswinkel $N(1)-C(1)-N(2)-P(2)$ und $N(2)-C(1)-N(1)-P(1)$ betragen $-49.9, 167.8^\circ$ in **5** und $-49.4, 167.0^\circ$ in **6**. Die Geometrie am Stickstoffatom des Chelatrings $N(1)$ wird fast planar [$N(1)$ liegt 7 bzw. 6 pm außerhalb der C_2P -Ebene in **5** bzw. **6**], während $N(2)$ etwas stärker pyramidal wird (Abweichung aus der C_2P -Ebene 20 pm).

Der Wolframkomplex **7** lieferte keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle, jedoch stimmen alle spektroskopischen Daten mit denen von **5** und **6** nahezu überein, so daß auch in diesem Fall die Koordination des Metalls an Phosphor und Sauerstoff anzunehmen ist.

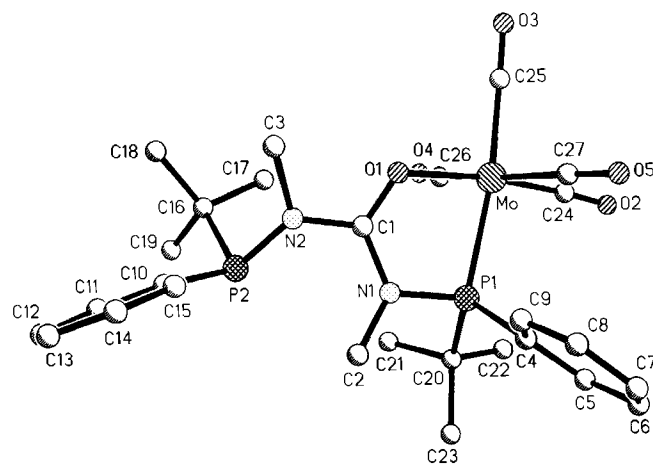
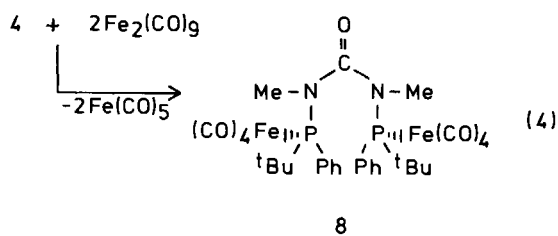


Abb. 2. Ein Molekül von Verbindung **6** im Kristall; die Radien sind willkürlich (Verbindungen **5** und **6** sind isostrukturell)

Verbindungen mit dreiwertigem Phosphor (Phosphane) setzen sich mit Nonacarbonyldieisen¹⁹⁾ unter Bildung von Tetracarbonylkomplexen um. Obwohl $Fe_2(CO)_9$ in Toluol unlöslich ist, wurde die Umsetzung mit **4** zunächst in diesem Medium durchgeführt, um möglichst schonende Bedingungen zu erreichen. Bei der Umsetzung von **4** mit $Fe_2(CO)_9$ in Toluol wandelt sich die anfängliche Suspension nach län-

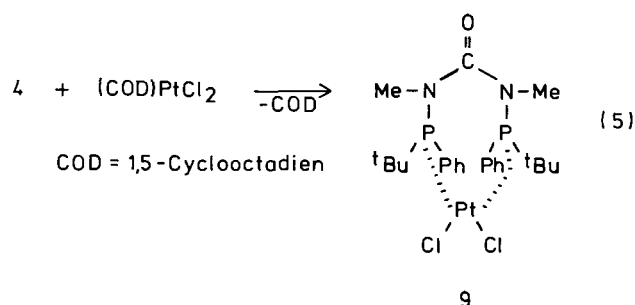
gerer Reaktionszeit (einige Stunden) in eine klare, dunkelrote Lösung um. **4** spaltet die Fe–Fe-Bindung von Fe₂(CO)₉, und bildet mit je einem Fe(CO)₄-Fragment pro Phosphoratom eine Komplexverbindung; dabei wird Fe(CO)₅ abgespalten [Gl.(4)].



In diesem Fall hat die sterische Abschirmung der Phosphoratome durch die *tert*-Butylgruppen keinen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen. **4** bildet einen für einen zweizähligen Liganden typischen Komplex. Die Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum erfolgt zu tiefem Feld, im ¹H-NMR-Spektrum von **8** wird je ein Dublett für die Methylgruppen am Stickstoff- und für die *tert*-Butylgruppen am Phosphoratom beobachtet. Obwohl die Verbindung symmetrisch aufgebaut ist, werden keine Pseudotriplets beobachtet. Die Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphoratoms von 3 auf 4 durch dessen Koordination zum Fe(CO)₄-Fragment führt zur Bindung des freien Elektronenpaares am Phosphoratom und damit zur Aufhebung der Wechselwirkung zwischen den beiden Phosphoratomen über den Raum, so daß im ¹H-NMR-Spektrum keine durch P,P-Kopplungen verursachten Pseudotriplets mehr beobachtet werden, sondern normale Dubletts resultieren. **8** zersetzt sich erst oberhalb 205 °C und ist beständig gegen Luftwirkung.

Der Peak des Molekül-Ions von **8** im Massenspektrum ist von geringer Intensität. Die Fragmentierung erfolgt unter stufenweiser Abspaltung von CO-Gruppen.

Bei der Umsetzung von **4** mit (COD)PtCl₂²⁰ (COD = 1,5-Cyclooctadien) entsteht der Komplex **9**. Dabei bilden beide Phosphoratome über das Platinatom eine P–Pt–P-Brücke, so daß die Verbindung symmetrisch gebaut ist. **4** wirkt als normaler zweizähliger Ligand. Ein Grund für das abweichende Koordinationsverhalten von Pt(II) gegenüber **4** dürfte der wesentlich kleinere Ionenradius von Pt(II) sein, der mit 80 pm angegeben wird. Im Gegensatz dazu ist der Atomradius von Chrom, Molybdän und Wolfram größer (Chrom 117.6, Molybdän 129.6, Wolfram 130.4 pm)²¹.



Die Abspaltung des Olefins am Platin durch **4** erfolgt bereits bei Raumtemperatur exotherm; die Reaktivität von **4** ist also nicht vermindert gegenüber Bisphosphino-substituierten Harnstoffen mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten am Phosphoratom^{4b}). Der gebildete Komplex **9** ist an der Luft stabil und thermisch sehr beständig. In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wird das Auftreten von Pseudotriplets beobachtet, wie es für symmetrisch Bisphosphino-substituierte *N,N'*-Dimethylharnstoffe typisch ist.

Die Kopplung erfolgt hier nicht über eine Wechselwirkung über den Raum, sondern über das verbrückende Platinatom [²J(PP) = ca. 20 Hz, beobachtbar in Pt-Komplexen von unsymmetrischen Bisphosphino-substituierten Harnstoffen^{4b}]. Im ³¹P-NMR-Spektrum wird keine nennenswerte, durch die Koordination bedingte Verschiebung zu tieferem Feld beobachtet, der Wert für δ(P) stimmt mit dem von **4** nahezu überein. Eine Unterscheidung zwischen **4** und **9** ist NMR-spektroskopisch leicht möglich. Im ³¹P-NMR-Spektrum werden die Platinsatelliten mit einer Kopplungskonstanten von ¹J(³¹P¹⁹⁵Pt) = 3842 Hz beobachtet. Im Massenspektrum von **9** erscheint der Peak des Molekül-Ions mit mittlerer Intensität.

In den IR-Spektren der Verbindungen **5–7** wird die Koordination des Metallatoms zum Carbonyl-Sauerstoff des Harnstoffgerüsts deutlich. Die Carbonylschwingung des freien Liganden **4** erscheint bei 1654 cm⁻¹. Dieser Wert liegt im typischen Bereich für Carbonylschwingungen von offenkettigen Harnstoffen bzw. Fünfring- und Sechsring-Carbonylverbindungen²²), während die IR-Spektren der Komplexverbindungen **5–7** für die C–O-Schwingung einen um ca. 100 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen verschobenen Wert aufweisen (**5**: 1575, **6**: 1568, **7**: 1558 cm⁻¹).

Somit wächst die Verschiebung der C=O-Frequenz zu kleineren Werten in der Reihenfolge **5** → **6** → **7**; im Gegensatz dazu ändert sich die Größe der δ(P)-Werte der koordinierten Phosphoratome zu tieferem Feld in der umgekehrten Reihenfolge.

Die C=O-Valenzschwingungen des Harnstoffes in **5** und **6** sind im Festzustand in drei Teilbanden aufgespalten. Diese Aufspaltung reduziert sich in Lösung (in CH₂Cl₂) zu einem Dublett, dessen Teilintensitäten sich bei abnehmender Temperatur zu Gunsten der längerwelligen Teilbande ändern. Die Temperaturabhängigkeit der IR-Spektren legt die Existenz einer Konformationsisomerie nahe, die im einfachsten Fall durch *E/Z*-Isomere der Methylgruppen des Harnstoffgerüsts bewirkt sein kann. Bei **8** und **9** spalten die C=O-Banden auch im Festzustand nicht auf.

Die Koordination über die C=O-Gruppe des Harnstoffgerüsts beeinflusst auch die Schwingungsfrequenzen benachbarter Gruppen deutlich. Mit der durch die Koordination bedingten Abnahme der Bindungsstärke der C=O-Bindung wächst die Stärke der C–N-Bindungen in **5–7** gegenüber **4** deutlich an, wie man aus den Schwingungsfrequenzen (siehe Tab. 1) erkennen kann.

Eine der Änderung der C=O-Frequenz bei Koordination analoge Beeinflussung der durch das koordinierende Phosphoratom bestimmten Frequenzen ließ sich IR-spektroskopisch nicht zuordnen.

Tab. 1. Ausgewählte IR-Banden der Verbindung **4–9** (cm^{-1}), aufgenommen im kristallinen Zustand (sofern nicht anders angegeben)

	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{Tetracarboxylgerüst}}$	$\nu_{\text{N-C-N(as)}}$	$\nu_{\text{koord.}}$
4	1654.0		1310	
5	1576.2, 1570.4, 1566.6 (sh); 1578.0, 1570.8 in CH_2Cl_2	2012, 1920, 1872, 1818	1346	410
6	1573.6, 1569.5, 1565.6	2020, 1926, 1878, 1818	1342	374
7	1558.0			
8	1677.0		1294	270 245
9	1664.0		1264	314 288
NorMo(CO) ₄ ^{a)}		2040, 1944, 1884, 1866		

^{a)} Nor: Norbornadien.

In **5**, **6**, **8** und **9** finden sich im langwelligen Bereich Absorptionen, die den koordinierenden Bindungen zugeordnet werden können, sie sind im IR-Spektrum der Ausgangsverbindung **4** nicht enthalten.

Wenn die Koordination, wie in **8** und **9**, nur über die Phosphoratome stattfindet, ist der Einfluß auf die Nachbarbindungen ebenfalls beträchtlich. Die C=O-Frequenzen liegen in **8** und **9** deutlich höher als im Liganden selbst, die NCN-Frequenzen aber niedriger. In den IR-Spektren der Verbindungen **5** und **6** ändert sich die Schwingungsfrequenz des Metallcarbonylgerüsts ungleichmäßig zu niedrigeren Frequenzen im Vergleich zum Spektrum von Tetracarboxyl(norbornadien)molybdän(0).

Eine Erhöhung der Koordinationszahl der Phosphoratome in **4** von 3 auf 4 kann auch durch Oxidation mit Schwefel bzw. Selen erreicht werden. Derartige Reaktionen an Verbindungen des dreiwertigen Phosphors (insbesondere im Fall tertiärer Phosphane) sind seit langem bekannt²³⁾ und überführen die Verbindungen in die entsprechende Sulfide und Selenide unter Ausbildung der P=S- bzw. P=Se-Doppelbindung. Die Umsetzungen erfolgen in der Regel bei erhöhter Temperatur und sind abhängig von der Basizität des Phosphoratoms, so daß elektronenreiche Phosphane rascher reagieren. **4** läßt sich trotz der raumerfüllenden Gruppen am Phosphoratom leicht mit Schwefel bzw. Selen umsetzen. Die Reaktion mit Schwefel erfolgt bereits bei Raumtemperatur unter raschem Aufsieden des Lösungsmittels

und ist in wenigen Minuten beendet. Die Reaktion mit dem polymeren schwarzen Selen ist erst nach einigen Tagen abgeschlossen [Gl. (6)].

Eine Umsetzung von **4** mit Tellur findet auch beim Erhitzen nicht statt. In der Literatur wird über nur wenige Phosphortelluride berichtet²³⁾.

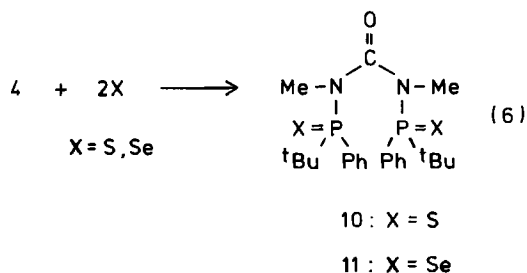
Die gebildeten Verbindungen **10** und **11** können aufgrund ihrer relativen Schwerlöslichkeit nach Einengen der Reaktionslösung und anschließender Zugabe von Diethylether leicht isoliert werden und sind relativ luftbeständig. **11** zersetzt sich erst nach längerer Luftenwirkung unter Rotfärbung infolge Freisetzung von elementarem Selen und ist auch thermisch wesentlich weniger beständig als **10**. **11** läßt sich nicht unzersetzt schmelzen, beim Erwärmen wird rotes Selen abgespalten. In den ³¹P-NMR-Spektren wird für **10** und **11** eine Verschiebung des $\delta(\text{P})$ -Wertes um ca. 20 ppm zu tieferem Feld beobachtet, die bei **11** geringfügig stärker ist. Im ³¹P-NMR-Spektrum von **11** treten durch Kopplung mit dem NMR-aktiven Kern ⁷⁷Se Satelliten auf. Die Kopplungskonstante ¹J(³¹P⁷⁷Se) beträgt 795 Hz und liegt im Bereich der für eine P=Se-Doppelbindung^{24–27)} experimentell beobachteten Werte. Die Kopplungskonstanten ¹J(³¹P⁷⁷Se) für P–Se-Einfachbindungen sind nur etwa halb so groß und liegen im Bereich um bzw. unter 400 Hz^{24,27)}. Die ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ³J(HP) der Methyl- und *tert*-Butylgruppen von **10** und **11** unterscheiden sich nur sehr wenig. Für die Resonanzen der Methylgruppen am Stickstoff und der *tert*-Butylgruppen erscheint jeweils ein Dublett. Es bestehen keine Kopplungen über den Raum zwischen den beiden Phosphoratom mehr, denn das freie Elektronenpaar am Phosphoratom wurde zur Bindung an das Chalkogen verwendet. Die ¹³C-NMR-Spektren von **10** und **11** sind sehr ähnlich. Als deutlichstes Unterscheidungsmerkmal sind bei **11** die Kopplungskonstanten ¹J(CP) für das *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenylringes und das quartäre Kohlenstoffatom der *tert*-Butylgruppe um ca. 10 Hz kleiner als bei **10**.

Im Massenspektrum von **10** und **11** erscheint der Peak des Molekül-Ions.

Wir danken der BASF AG, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Professor R. K. Harris und Dr. D. C. Apperley, Department of Chemistry, University of Durham, Durham, England, wird für die Aufnahme von Feststoff-NMR-Spektren gedankt.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet^{28,29)}. – NMR: JNMC-60 HL der Firma Jeol für ³¹P: 24.3 MHz; AC 200 der Firma Bruker für ¹H: 200.1 MHz, ³¹P: 81.0 MHz, ¹³C: 50.3 MHz; AM 400 der Firma Bruker für ¹H: 400.1 MHz. Referenzsubstanzen TMS (¹H, ¹³C, intern) und 85proz. Phosphorsäure (³¹P, extern). – Feststoff-NMR: ³¹P 121.4 MHz; ¹³C 75.4 MHz. – IR: KBr-Preßlinge, Polyethylen-Preßlinge bzw. Nujol-Verreibung mit Kompensation, Lösung in CH_2Cl_2 (NaCl-Küvetten mit 0.25 mm Schichtdicke), Nicolet 320-FT-IR-Spektrometer, Spektrometer Zeiss M 80, Spektrometer



Digilab FTS 40 V. — MS: Finnigan MAT 8430, Signalintensitäten sind in %, bezogen auf den Basispeak (100%), angegeben. — Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

Umsetzung von 1 mit 2. — **Darstellung von 3 und 4:** In einem 500-ml-Rundkolben wurden 192.6 (0.83 mol) *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis-(trimethylsilyl)harnstoff (**1**) und 166.0 g (0.83 mol) *tert*-Butylchlorphenylphosphan (**2**) ohne Lösungsmittel vermischt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 130 °C unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde nach jeweils 5 h ³¹P-NMR-spektroskopisch überprüft. Nach dem Abkühlen wurde zunächst abgespaltenes Chlortrimethylsilan i. Vak. bei Raumtemp. entfernt. Dann wurde die Temperatur allmählich auf 80–90 °C gesteigert und bei 0.1 Torr nicht umgesetztes **1** und **2** abdestilliert. Die Ölbadtemp. wurde weiter gesteigert bis auf 160 °C, wobei **3** bei einem Druck von 0.5 · 10⁻³ Torr bei 113 °C als farbloses, hochviskoses Öl destillierte. Der im Kolben verbleibende Rückstand erstarrte nach dem Abkühlen zu einem kristallinen Feststoff, bestehend aus **4**. Der Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert, wobei **4** in farblosen Kristallen erhalten wurde.

$tC_4H_9(C_6H_5)PN(CH_3)-C(=O)-N(CH_3)Si(CH_3)_3$ (**3**): Farbloses, hochviskoses Öl, Ausb. 110 g (41%, bezogen auf **1**). — ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 75.49 (s). — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.46 (m, 2H, C₆H₅), 7.37 (m, 2H, C₆H₅), 7.29 (m, 1H, C₆H₅), 2.91 [d, 3H, ³J(HP) = 0.7 Hz, NCH₃], 2.78 [d, 3H, ³J(HP) = 1.7 Hz, NCH₃], 1.22 [d, 9H, ³J(HP) = 13.3 Hz, PC(CH₃)₃], 0.23 [s, 9H, Si(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 169.28 [d, ²J(CP) = 22.2 Hz, C=O], 138.32 [d, ¹J(CP) = 25.1 Hz, *ipso*-C], 130.41 [d, ²J(CP) = 16.2 Hz, *o*-C], 128.78 [d, ³J(CP) = 3.8 Hz, *m*-C], 128.04 [s, *p*-C], 35.84 [d, ⁴J(CP) = 7.0 Hz, NCH₃], 35.52 [d, ¹J(CP) = 25.7 Hz, PC(CH₃)₃], 34.68 [d, ²J(CP) = 21.8 Hz, PNCH₃], 28.98 [d, ²J(CP) = 17.8 Hz, PC(CH₃)₃], 0.00 [s, Si(CH₃)₃]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 324 (1) [M⁺], 309 (2) [M⁺ - CH₃], 267 (20) [M⁺ - *t*C₄H₉], 210 (27) [M⁺ - *t*C₄H₉ - MeNCO], 147 (100) [Me₃SiOSiMe₂⁺], 73 (24) [Me₃Si⁺].

C₁₆H₂₉N₂O₃PSi (324.5) Ber. C 59.23 H 9.01 N 8.63
Gef. C 59.24 H 9.13 N 8.76

$[tC_4H_9(C_6H_5)PN(CH_3)]_2C=O$ (**4**): Farblose Kristalle, Schmp. 126 °C, Ausb. 40 g (12%, bezogen auf **1**). — ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 76.67 (s). — ¹H-NMR (CDCl₃, 400.1 MHz): δ = 7.55 (m, 4H, C₆H₅), 7.42 (m, 4H, C₆H₅), 7.34 (m, 2H, C₆H₅), 3.00 [„t“, 6H, N(HP) = 2.2 Hz, NCH₃], 1.32 [„t“, 18H, N(HP) = 13.2 Hz, PC(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 168.45 [t, ²J(CP) = 19.6 Hz, C=O], 136.91 [„t“, N(CP) = 23.9 Hz, *ipso*-C], 130.65 [„t“, N(CP) = 18.3 Hz, *o*-C], 127.75 (s, *m*-C), 127.36 (s, *p*-C), 35.55 [„t“, N(CP) = 8.9 Hz, NCH₃], 35.01 [„t“, N(CP) = 23.2 Hz, PC(CH₃)₃], 28.82 [„t“, N(CP) = 19.4 Hz, PC(CH₃)₃]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 415 (1.5) [M⁺ - H], 401 (15) [M⁺ - CH₃], 359 (100) [M⁺ - *t*C₄H₉], 60 (13) [PNMe⁺], 57 (14) [*t*C₄H₉⁺]. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1654 cm⁻¹ (C=O).

C₂₃H₃₄N₂O₂P (416.5) Ber. C 66.33 H 8.23 N 6.73
Gef. C 66.87 H 8.60 N 6.61

Darstellung der Metallkomplexe 5–7

$[tC_4H_9(C_6H_5)PN(CH_3)]_2C(=O) \cdot Cr(CO)_4$ (**5**): In 20 ml Diethylether wurden 1.55 g (3.73 mmol) **4** gelöst. Bei Raumtemp. wurde eine Lösung von 0.95 g (3.71 mmol) C₇H₈Cr(CO)₄ in 25 ml Diethylether unter Lichtausschluß zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 h im Dunkeln gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann i. Vak. abkondensiert. Der verbleibende Feststoff wurde in wenig CH₂Cl₂ gelöst und durch Zugabe von 30 ml Diethylether

ausgefällt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus CH₂Cl₂/Diethylether (1:10) umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle, Schmp. 170 °C (Zers.), Ausb. 1.0 g (46%) — ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 149.26 (s, λ⁴P), 76.56 (s, λ³P). — ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 7.43 (m, 10H, C₆H₅), 3.27 [t, 3H, J(HP) = 2.4 Hz, NCH₃], 2.96 (s, 3H, NCH₃), 1.54 [d, 9H, ³J(HP) = 15.0 Hz, PC(CH₃)₃], 1.24 [d, 9H, ³J(HP) = 14.2 Hz, PC(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 219.28 [d, ²J(CP) = 14.0 Hz, Cr(CO)], 215.15 [d, ²J(CP) = 12.4 Hz, Cr(CO)], 173.54 [t, ²J(CP) = 22.5 Hz, C=O], 136.22 [d, ¹J(CP) = 25.1 Hz, *ipso*-C(λ⁴P)], 135.51 [d, ¹J(CP) = 22.8 Hz, *ipso*-C(λ³P)], 129.95 [d, J(CP) = 16.7 Hz, C₆H₅ (nicht zugeordnet)], 128.64–129.38 [m, C₆H₅ (nicht zugeordnet)], 37.87 [dd, ²J(CP) = 25.6, ⁴J(CP) = 5.1 Hz, NCH₃(λ⁴P)], 37.38 [d, ¹J(CP) = 11.8 Hz, PC(CH₃)₃(λ⁴P)], 37.0 [d, ²J(CP) = 5.1 Hz, NCH₃(λ³P)], 35.93 [d, ¹J(CP) = 26.1 Hz, PC(CH₃)₃(λ³P)], 28.59 [d, ²J(CP) = 7.4 Hz, PC(CH₃)₃(λ⁴P)], 28.55 [d, ²J(CP) = 17.6 Hz, PC(CH₃)₃(λ³P)]. — MS: *m/z* (%) = 580 (10) [M⁺], 552 (1) [M⁺ - CO], 524 (3) [M⁺ - 2 CO], 496 (26) [M⁺ - 3 CO], 468 (56) [M⁺ - 4 CO], 411 (100) [M⁺ - 4 CO - CH₃NCO]. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1575 cm⁻¹ (C=O).

C₂₇H₃₄CrN₂O₅P₂ (580.5) Ber. C 55.86 H 5.90 N 4.83
Gef. C 55.76 H 5.94 N 4.67

$[tC_4H_9(C_6H_5)PN(CH_3)]_2C=O \cdot Mo(CO)_4$ (**6**): In 10 ml Diethylether wurden 2.00 g (4.81 mmol) **4** gelöst. Bei Raumtemp. wurde eine Lösung von 1.44 g (4.80 mmol) C₇H₈Mo(CO)₄ in 15 ml Diethylether unter Lichtausschluß zugetropft. Eine auftretende Trübung der Lösung wurde durch Filtration entfernt und die Lösung dann 3 h bei Raumtemp. stehengelassen. **6** kristallisierte dabei aus und wurde analysenrein erhalten. Die gebildeten Kristalle wurden abgefrittet und i. Vak. getrocknet. Gelbe, blättchenförmige Kristalle, Schmp. 150 °C (Zers.), Ausb. 2.36 g (79%). — ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 128.54 (s, λ⁴P), 77.94 (s, λ³P). — ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 7.43 (m, 10H, C₆H₅), 3.24 [t, 3H, J(HP) = 2.4 Hz, NCH₃], 3.02 (s, 3H, NCH₃), 1.52 [d, 9H, ³J(HP) = 15.5 Hz, PC(CH₃)₃], 1.26 [d, 9H, ³J(HP) = 14.2 Hz, PC(CH₃)₃]. — ¹³C-Feststoff-NMR: δ = 174.68 [s (breit), C=O]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 627 (6) [M⁺ + 1], 598 (15) [M⁺ - CO], 570 (6) [M⁺ - 2 CO], 542 (4) [M⁺ - 3 CO], 514 (46) [M⁺ - 4 CO], 457 (100) [M⁺ - 4 CO - *t*C₄H₉], 400 (68) [M⁺ - 4 CO - 2 *t*C₄H₉], 77 (26) [C₆H₅⁺], 57 (50) [CH₃NCO⁺]. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1568 cm⁻¹ (C=O).

C₂₇H₃₄MoN₂O₅P₂ (624.5) Ber. C 51.93 H 5.49 N 4.51
Gef. C 51.77 H 5.57 N 4.30

$[tC_4H_9(C_6H_5)PN(CH_3)]_2C=O \cdot W(CO)_4$ (**7**): In 25 ml Diethylether wurden 1.45 g (3.49 mmol) **4** gelöst. Bei Raumtemp. wurde eine Lösung von 1.35 g (3.49 mmol) C₇H₈W(CO)₄ in 30 ml Diethylether unter Lichtausschluß zugetropft. Die Lösung wurde noch 3 d bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Der feste Rückstand wurde in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von insgesamt 40 ml Diethylether ausgefällt, abgefrittet und i. Vak. getrocknet. Gelbes Pulver, Schmp. 173 °C (Zers.), Ausb. 0.62 g (25%). — ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 122.72 [s, ¹J(³¹P¹⁸³W) = 240 Hz, λ⁴P], 78.55 (s, λ³P). — ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 7.43 (m, 10H, C₆H₅), 3.26 [t, 3H, J(HP) = 2.4 Hz, NCH₃], 3.04 (s, 3H, NCH₃), 1.52 [d, 9H, ³J(HP) = 15.7 Hz, PC(CH₃)₃], 1.25 [d, 9H, ³J(HP) = 14.3 Hz, PC(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 205.35 [d, ²J(CP) = 7.0 Hz, W(CO)₄], 201.58 [d, ²J(CP) = 6.4 Hz, W(CO)₄], 175.89 [t, ²J(CP) = 22.4 Hz, C=O], 135.95 [d, ¹J(CP) = 30.7 Hz, *ipso*-C(λ⁴P)], 135.15 [d, ¹J(CP) = 22.7 Hz, *ipso*-C(λ³P)], 128.84–130.12 [m, C₆H₅ (nicht zugeordnet)], 38.38 [d, ²J(CP) = 24.6 Hz, NCH₃(λ⁴P)], 37.19 [s, NCH₃(λ³P)], 37.05 [d, ¹J(CP) =

13.8 Hz, PC(CH₃)₃ (λ³P)], 36.07 [d, ¹J(CP) = 26.2 Hz, PC(CH₃)₃ (λ³P)], 28.63 [d, ²J(CP) = 8.0 Hz, PC(CH₃)₃], 28.38 [s, PC(CH₃)₃]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 712 (24) [M⁺], 684 (2) [M⁺ – CO], 656 (17) [M⁺ – 2 CO], 628 (1) [M⁺ – 3 CO], 599 (100) [M⁺ – 2 CO – CH₃NCO], 542 (52) [M⁺ – 2 CO – CH₃NCO – C₄H₉], 486 (31) [M⁺ – 4 CO – CH₃NCO – C₄H₉]. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1558 cm⁻¹ (C=O).

C₂₇H₃₄N₂O₅P₂W (712.4) Ber. C 45.52 H 4.81 N 3.93
Gef. C 45.60 H 4.89 N 3.79

[Fe(CO)₄P(C₆H₅)(*t*C₄H₉)N(CH₃)₂C=O (8): Eine Mischung von 0.90 g (2.16 mmol) 4 und 1.57 g (4.33 mmol) Fe₂(CO)₉ wurde mit 25 ml Toluol versetzt. Die orangebraune Suspension wurde 15 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich eine dunkelbraune, klare Lösung bildete. Das Toluol und gebildetes Fe(CO)₅ wurden dann i. Vak. abkondensiert, der verbleibende Feststoff wurde in 40 ml Diethylether suspendiert und abgefrittet. Der Niederschlag wurde bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ockerfarbenes Pulver, Schmp. 205°C (Zers.), Ausb. 0.60 g (37%). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 168.5 (s). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 7.86 [m (breit), 4H, C₆H₅], 7.52 [m (breit), 6H, C₆H₅], 2.94 [d (breit), 6H, ³J(HP) = 8.0 Hz, NCH₃], 1.22 [d (breit), 18H, ³J(HP) = 16.7 Hz, PC(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 213.68 [d, ²J(CP) = 17.2 Hz, Fe(CO)₄], 164.85 [d, ²J(CP) = 5.7 Hz, C=O], 133.59 [d, ¹J(CP) = 44.3 Hz, *ipso*-C], 133.15 [s (breit), *o*-C], 131.53 (s, *p*-C), 128.59 [d, ³J(CP) = 10.0 Hz, *m*-C], 41.95 [d, ¹J(CP) = 17.9 Hz, PC(CH₃)₃], 37.70 [d, ²J(CP) = 2.7 Hz, NCH₃], 28.53 [d, ²J(CP) = 5.0 Hz, PC(CH₃)₃]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 752 (1) [M⁺], 696 (8) [M⁺ – 2 CO], 668 (4) [M⁺ – 3 CO], 640 (34) [M⁺ – 4 CO], 612 (22) [M⁺ – 5 CO], 584 (18) [M⁺ – 6 CO], 556 (100) [M⁺ – 7 CO], 528 (73) [M⁺ – 8 CO], 472 (95) [M⁺ – 4 CO – Fe(CO)₄]. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1677 cm⁻¹ (C=O).

C₃₁H₃₄Fe₂N₂O₉P₂ (752.25) Ber. C 49.50 H 4.56 N 3.72
Gef. C 49.60 H 4.62 N 3.63

[*t*C₄H₉(C₆H₅)PN(CH₃)₂C=O · PtCl₂ (9): Zu einer Lösung von 0.56 g (1.35 mmol) 4 in 10 ml CH₂Cl₂ wurde eine Lösung von 0.5 g (1.34 mmol) (COD)PtCl₂ in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Es wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt, dann wurden flüchtige Anteile i. Vak. entfernt. Der feste Rückstand wurde in Diethylether suspendiert, abgefrittet und i. Vak. getrocknet. 9 konnte durch Lösen in CH₂Cl₂ und anschließendes Einengen nach der Diffusionsmethode³⁰ kristallisiert werden. Farblose Kristalle, Schmp. > 250°C, Ausb. 0.78 g (85%). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 76.03 [s, ¹J(³¹P¹⁹⁵Pt) = 3842 Hz]. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 8.17 [m (breit), 4H, C₆H₅], 7.53 [m, 6H, C₆H₅], 2.77 [s, t⁺, 6H, N(HP) = 6.4 Hz, NCH₃], 1.65 [d, 18H, ³J(HP) = 16.7 Hz, PC(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 160.97 [t, ²J(CP) = 5.4 Hz, C=O], 134.42 [m (breit), *o*-C], 132.26 (s, *p*-C), 128.53 [s (breit), *m*-C], 128.17 [s, t⁺, N(CP) = 67.6 Hz, *ipso*-C], 42.67 [s, t⁺, N(CP) = 30.8 Hz, PC(CH₃)₃], 37.85 [s, t⁺, N(CP) = 21.0 Hz, NCH₃], 29.17 [s, PC(CH₃)₃]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 682 (15) [M⁺], 647 (100) [M⁺ – Cl], 590 (82) [M⁺ – Cl – C₄H₉], 533 (45) [M⁺ – Cl – 2 C₄H₉], 109 (18) [C₆H₅PH⁺], 60 (28) [PNCH₃⁺], 57 (54) [C₄H₉⁺]. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1664 cm⁻¹ (C=O).

C₂₃H₃₄Cl₂N₂O₂Pt (682.5) Ber. C 40.48 H 5.02 N 4.10
Gef. C 40.57 H 5.08 N 3.96

Schwefelung von 4. – [*t*C₄H₉(C₆H₅)P(=S)N(CH₃)₂C=O (10): Zu einer Lösung von 4.25 g (10.22 mmol) 4 in 20 ml CH₂Cl₂ wurden unter Rühren bei Raumtemp. 0.65 g (20.31 mmol) feingepulverte Schwefelblüte gegeben. Unter leichtem Sieden erfolgte eine exotherme Reaktion. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel i. Vak. abkondensiert und der Rückstand erneut in 10 ml Dichlormethan

gelöst. 10 wurde dann durch Zugabe von 40 ml Petrolether (30–40°C) gefällt, abgefrittet und dreimal mit je 10 ml Petrolether (30–40°C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Farblose Kristalle, Schmp. 168°C, Ausb. 4.15 g (85%). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 94.88 (s). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 7.91 (m, 4H, C₆H₅), 7.47 (m, 6H, C₆H₅), 2.98 [d, 6H, ³J(HP) = 9.9 Hz, NCH₃], 1.26 [d, 18H, ³J(HP) = 18.4 Hz, PC(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 162.44 [t, ²J(CP) = 3.3 Hz, C=O], 132.29 [d, ²J(CP) = 9.6 Hz, *o*-C], 131.68 [d, ⁴J(CP) = 2.8 Hz, *p*-C], 131.13 [d, ¹J(CP) = 90.7 Hz, *ipso*-C], 128.36 [d, ³J(CP) = 12.0 Hz, *m*-C], 39.55 [d, ¹J(CP) = 59.3 Hz, PC(CH₃)₃], 35.88 [d, ²J(CP) = 2.5 Hz, NCH₃], 27.29 [d, ²J(CP) = 2.5 Hz, PC(CH₃)₃]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 480 (31) [M⁺], 423 (11) [M⁺ – C₄H₉], 391 (42) [M⁺ – C₄H₉S], 141 (84) [C₆H₅PSH⁺], 109 (20) [C₆H₅PH⁺], 57 (100) [C₄H₉⁺].

C₂₃H₃₄N₂OP₂S₂ (480.6) Ber. C 57.48 H 7.13 N 5.83
Gef. C 57.37 H 7.27 N 5.72

Selenierung von 4. – [*t*C₄H₉(C₆H₅)P(=Se)N(CH₃)₂C=O (11): Zu einer Lösung von 2.40 g (5.77 mmol) 4 in 60 ml Dichlormethan wurden 1.20 g (15 mmol) schwarzes, feingepulvertes Selen

Tab. 2. Kristalldaten und Meßparameter für 4–6

	4	5	6
Farbe	farblos	gelb	gelb
Kristallhabitus	unregelmäßig	Plättchen	Plättchen
Kristallgröße (mm)	1.0 x 0.5 x 0.3	0.7 x 0.45 x 0.15	0.4 x 0.3 x 0.1
Summenformel	C ₂₃ H ₃₄ N ₂ O ₂ P ₂	C ₂₇ H ₃₄ CrN ₂ O ₅ P ₂	C ₂₇ H ₃₄ MoN ₂ O ₅ P ₂
<i>M_r</i>	416.5	580.5	624.4
Raumgruppe	P2 ₁ /c	Pbca	Pbca
<i>T</i> (°C)	20	-95	-95
<i>a</i> (pm)	1006.2(4)	1405.6(4)	1411.4(7)
<i>b</i> (pm)	2662.9(11)	1716.9(5)	1735.9(9)
<i>c</i> (pm)	999.4(5)	2435.4(6)	2440.4(11)
β (°)	115.29(3)		
<i>V</i> (nm ³)	2.421	5.877	5.979
<i>Z</i>	4	8	8
<i>D_x</i> (Mg m ⁻³)	1.14	1.31	1.39
<i>F</i> (000)	896	2432	2576
Strahlung	Mo Kα	Mo Kα	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	0.2	0.5	0.6
2θ _{max} (°)	50	50	45
Anzahl der Reflexe:			
gemessen	4501	10081	3901
unabhängig	4251	5173	3901
<i>R_{int}</i>	0.016	0.025	
beobachtet	2987 > 4σ (<i>F</i>)	3467 > 4σ (<i>F</i>)	2200 > 3σ (<i>F</i>)
<i>R</i>	0.046	0.037	0.043
w <i>R</i>	0.049	0.042	0.037
<i>g</i>	0.0002	0.0006	0.0002
Anzahl der Parameter	259	358	340
<i>S</i>	1.9	1.1	1.0
Max. Δ/σ	0.001	0.001	0.001
Max. Δρ (e pm ⁻³)	0.28 x 10 ⁻⁶	0.30 x 10 ⁻⁶	0.58 x 10 ⁻⁶

(Überschuß) gegeben. Es wurde 3 d bei Raumtemp. gerührt und dann die klare Lösung vom unverbrauchten Selen dekantiert. Die Lösung wurde i. Vak. auf ein Volumen von ca. 10 ml eingengt und **II** durch Zugabe von 50 ml Petrolether (30–40°C) gefällt. Der Niederschlag wurde abgefrittet, dreimal mit je 10 ml Petrolether (30–40°C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Farblose Kristalle, Schmp. 170°C (Zers.), Ausb. 1.9 g (59%) – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 98.14 [s, ¹J(PSe) = 795 Hz]. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 7.95 (m, 4H, C₆H₅), 7.46 (m, 6H, C₆H₅), 2.94 [d, 6H, ³J(HP) = 10.3 Hz, NCH₃], 1.27 [d, 18H, ³J(HP) = 19.0 Hz, PC(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 162.25 (s, C=O), 132.79 [d, ²J(CP) = 9.5 Hz, o-C], 131.85 [d, ⁴J(CP) = 2.9 Hz, p-C], 130.29 [d, ¹J(CP) = 80.6 Hz, ipso-C], 128.39 [d, ³J(CP) = 11.8 Hz, m-C], 40.04 [d, ¹J(CP) = 47.9 Hz, PC(CH₃)₃], 36.58 [d, ²J(CP) = 2.8 Hz, NCH₃], 27.47 [d, ²J(CP) = 3.3 Hz, PC(CH₃)₃]. – MS (70 eV): m/z (%) = 576 (7) [M⁺], 506 (28) [M⁺ – MeN=C=NMe], 449 (20) [M⁺ – MeN=C=NMe – C₄H₉], 244

(17) [tC₄H₉(C₆H₅)PSe⁺], 109 (23) [C₆H₅PH⁺], 60 (22) [PNMe⁺], 57 (100) [C₄H₉⁺].

C₂₃H₃₄N₂OP₂Se₂ (574.4) Ber. C 48.09 H 5.97 N 4.88
Gef. C 48.39 H 6.31 N 4.90

Tab. 5. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **6**

Mo-P(1)	248.7 (2)	Mo-O(1)	226.3 (5)
Mo-C(24)	191.8 (8)	Mo-C(25)	199.5 (8)
Mo-C(26)	200.8 (8)	Mo-C(27)	203.9 (8)
P(1)-N(1)	172.9 (6)	P(1)-C(4)	182.5 (7)
P(1)-C(20)	185.7 (7)	P(2)-N(2)	173.3 (6)
P(2)-C(10)	182.9 (8)	P(2)-C(16)	187.4 (8)
N(1)-C(1)	136.9 (9)	N(1)-C(2)	145.7 (9)
N(2)-C(1)	137.9 (9)	N(2)-C(3)	149.1 (9)
O(1)-C(1)	125.4 (8)	O(2)-C(24)	117.8 (9)
O(3)-C(25)	115.7 (10)	O(4)-C(26)	115.6 (10)
O(5)-C(27)	113.9 (10)		

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **4**

P(1)-N(1)	172.7 (2)	P(1)-C(4)	182.4 (3)
P(1)-C(20)	189.7 (3)	P(2)-N(2)	172.9 (3)
P(2)-C(10)	183.2 (3)	P(2)-C(16)	189.5 (3)
N(1)-C(1)	139.3 (4)	N(1)-C(2)	147.7 (5)
N(2)-C(1)	138.9 (5)	N(2)-C(3)	147.8 (4)
O-C(1)	121.7 (4)		
N(1)-P(1)-C(4)	100.8(1)	N(1)-P(1)-C(20)	103.6(1)
C(4)-P(1)-C(20)	106.8(1)	N(2)-P(2)-C(10)	100.8(1)
N(2)-P(2)-C(16)	104.1(1)	C(10)-P(2)-C(16)	106.7(1)
P(1)-N(1)-C(1)	120.5(2)	P(1)-N(1)-C(2)	122.8(2)
C(1)-N(1)-C(2)	113.1(2)	P(2)-N(2)-C(1)	120.7(2)
P(2)-N(2)-C(3)	122.7(2)	C(1)-N(2)-C(3)	114.4(3)
N(1)-C(1)-N(2)	117.1(2)	N(1)-C(1)-O	121.5(3)
N(2)-C(1)-O	121.4(3)		

P(1)-Mo-O(1)	74.1(1)	P(1)-Mo-C(24)	99.1(2)
O(1)-Mo-C(24)	173.2(2)	P(1)-Mo-C(25)	169.8(2)
O(1)-Mo-C(25)	95.9(2)	C(24)-Mo-C(25)	90.8(3)
P(1)-Mo-C(26)	96.5(2)	O(1)-Mo-C(26)	93.3(2)
C(24)-Mo-C(26)	86.5(3)	C(25)-Mo-C(26)	85.8(3)
P(1)-Mo-C(27)	89.5(2)	O(1)-Mo-C(27)	98.1(2)
C(24)-Mo-C(27)	82.5(3)	C(25)-Mo-C(27)	90.1(3)
C(26)-Mo-C(27)	168.2(3)	Mo-P(1)-N(1)	102.3(2)
Mo-P(1)-C(4)	113.0(2)	N(1)-P(1)-C(4)	102.2(3)
Mo-P(1)-C(20)	123.4(2)	N(1)-P(1)-C(20)	105.2(3)
C(4)-P(1)-C(20)	108.1(3)	N(2)-P(2)-C(10)	100.1(3)
N(2)-P(2)-C(16)	104.4(3)	C(10)-P(2)-C(16)	107.8(4)
P(1)-N(1)-C(1)	116.4(5)	P(1)-N(1)-C(2)	121.7(4)
C(1)-N(1)-C(2)	121.4(5)	P(2)-N(2)-C(1)	117.6(4)
P(2)-N(2)-C(3)	123.3(4)	C(1)-N(2)-C(3)	113.8(6)
Mo-O(1)-C(1)	121.8(4)	N(1)-C(1)-N(2)	118.8(6)
N(1)-C(1)-O(1)	122.2(6)	N(2)-C(1)-O(1)	119.0(6)
Mo-C(24)-O(2)	176.4(6)	Mo-C(25)-O(3)	176.8(6)
Mo-C(26)-O(4)	170.9(7)	Mo-C(27)-O(5)	170.1(6)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **5**

Cr-P(1)	235.6 (1)	Cr-O(1)	213.7 (2)
Cr-C(24)	181.2 (3)	Cr-C(25)	186.5 (3)
Cr-C(26)	188.5 (3)	Cr-C(27)	190.8 (3)
P(1)-N(1)	172.9 (2)	P(1)-C(4)	183.6 (3)
P(1)-C(20)	187.4 (3)	P(2)-N(2)	173.8 (2)
P(2)-C(10)	184.2 (3)	P(2)-C(16)	187.8 (3)
N(1)-C(1)	136.8 (4)	N(1)-C(2)	147.6 (4)
N(2)-C(1)	138.7 (4)	N(2)-C(3)	147.9 (4)
O(1)-C(1)	124.3 (3)	O(2)-C(24)	116.9 (4)
O(3)-C(25)	115.6 (4)	O(4)-C(26)	115.8 (4)
O(5)-C(27)	114.5 (4)		
P(1)-Cr-O(1)	77.6(1)	P(1)-Cr-C(24)	97.7(1)
O(1)-Cr-C(24)	175.1(1)	P(1)-Cr-C(25)	169.2(1)
O(1)-Cr-C(25)	91.8(1)	C(24)-Cr-C(25)	92.9(1)
P(1)-Cr-C(26)	96.9(1)	O(1)-Cr-C(26)	93.0(1)
C(24)-Cr-C(26)	86.1(1)	C(25)-Cr-C(26)	85.6(1)
P(1)-Cr-C(27)	90.7(1)	O(1)-Cr-C(27)	98.4(1)
C(24)-Cr-C(27)	82.9(1)	C(25)-Cr-C(27)	88.9(1)
C(26)-Cr-C(27)	167.4(1)	Cr-P(1)-N(1)	101.5(1)
Cr-P(1)-C(4)	114.0(1)	N(1)-P(1)-C(4)	102.0(1)
Cr-P(1)-C(20)	123.9(1)	N(1)-P(1)-C(20)	104.7(1)
C(4)-P(1)-C(20)	107.7(1)	N(2)-P(2)-C(10)	100.6(1)
N(2)-P(2)-C(16)	104.6(1)	C(10)-P(2)-C(16)	107.7(2)
P(1)-N(1)-C(1)	115.3(2)	P(1)-N(1)-C(2)	122.4(2)
C(1)-N(1)-C(2)	121.7(2)	P(2)-N(2)-C(1)	117.7(2)
P(2)-N(2)-C(3)	123.3(2)	C(1)-N(2)-C(3)	113.6(2)
Cr-O(1)-C(1)	121.6(2)	N(1)-C(1)-N(2)	118.2(2)
N(1)-C(1)-O(1)	121.7(3)	N(2)-C(1)-O(1)	120.1(2)
Cr-C(24)-O(2)	178.5(3)	Cr-C(25)-O(3)	176.4(3)
Cr-C(26)-O(4)	170.1(3)	Cr-C(27)-O(5)	169.7(3)

Tab. 6. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope Parameter der Temperaturfaktoren [pm² × 10⁻¹] für Verbindung **4**

	x	y	z	U(eq)
P(1)	4123.4(8)	1325.1(3)	3666.1(8)	47(1)
P(2)	851.3(7)	1046.2(3)	2491.1(8)	42(1)
N(1)	3264(2)	1507(1)	1834(2)	45(1)
N(2)	982(2)	1652(1)	1935(3)	48(1)
O	1624(2)	2081(1)	333(2)	72(1)
C(1)	1933(3)	1765(1)	1300(3)	49(1)
C(2)	4063(4)	1574(1)	903(4)	67(2)
C(3)	-152(4)	2038(1)	1702(4)	70(2)
C(4)	5009(3)	745(1)	3506(3)	48(1)
C(5)	6157(3)	535(1)	4735(4)	65(1)
C(6)	6739(4)	70(1)	4674(5)	79(2)
C(7)	6189(4)	-200(1)	3390(5)	85(2)
C(8)	5057(4)	-8(1)	2181(5)	81(2)
C(9)	4460(3)	457(1)	2230(4)	63(1)
C(10)	683(3)	1168(1)	4216(3)	43(1)
C(11)	74(3)	818(1)	4829(3)	52(1)
C(12)	114(3)	890(1)	6210(3)	64(2)
C(13)	786(3)	1308(2)	7038(3)	69(2)
C(14)	1405(4)	1651(1)	6463(3)	67(2)
C(15)	1361(3)	1586(1)	5078(3)	56(1)
C(16)	-1017(3)	823(1)	1096(3)	50(1)
C(17)	-1019(4)	250(1)	1304(4)	69(2)
C(18)	-2393(3)	1041(1)	1161(4)	67(1)
C(19)	-1025(4)	922(1)	-419(3)	72(2)
C(20)	5634(3)	1809(1)	4536(3)	64(1)
C(21)	4861(4)	2319(1)	4064(5)	86(2)
C(22)	6143(5)	1758(2)	6210(4)	111(2)
C(23)	6965(3)	1788(1)	4171(4)	82(2)

Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen 4, 5 und 6: Kristalle von **4** wurden in Glaskapillaren montiert; Intensitäten wurden bei 20°C mit einem Siemens-R3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Bei **5** und **6** wurden Kristalle in Inertöl auf Glasfäden montiert und bei -95°C untersucht. Gitterkonstanten wurden verfeinert anhand von Diffraktometerwinkeln von etwa 50 Reflexen im Bereich $2\theta = 20-23^\circ$. Für **5** wurde eine Absorptionskorrektur mittels ψ -Scans durchgeführt, mit Durchlässigkeitsfaktoren 0.69–0.81. Die Strukturen **4** und **6** wurden mit Direkten Methoden gelöst (**5** ist isostrukturell zu **6**). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (H-Atome mit einem Riding-Modell, Gewichtsschemen der Form $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$). Das Programmsystem „Siemens SHELXTL-Plus“ wurde verwendet. Weitere Einzelheiten zu den Kristalldaten, Meßparametern und Strukturverfeinerungen sind der Tab. 2, Atomkoordinaten sowie Bindungslängen und -winkel den Tab. 3–7 zu entnehmen.

Tab. 7. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Parameter der Temperaturfaktoren [pm^2] für Verbindung **5**

	x	y	z	U(eq)
Cr	5878.4(3)	3149.2(3)	4593.4(2)	219(1)
P(1)	5984.0(5)	1786.7(4)	4691.8(3)	198(2)
P(2)	4112.3(6)	1225.3(4)	3184.2(3)	273(2)
N(1)	4994(2)	1480(1)	4330(1)	192(7)
N(2)	3783(2)	1855(1)	3710(1)	227(7)
O(1)	4596(1)	2758(1)	4211(1)	243(6)
O(2)	7719(2)	3553(1)	5130(1)	382(8)
O(3)	5411(2)	4842(1)	4392(1)	547(10)
O(4)	7009(2)	3348(2)	3542(1)	517(9)
O(5)	5267(2)	3349(1)	5783(1)	428(9)
C(1)	4472(2)	2061(2)	4091(1)	212(9)
C(2)	4652(2)	667(2)	4346(1)	242(9)
C(3)	3007(2)	2432(2)	3658(1)	322(10)
C(4)	5721(2)	1436(2)	5387(1)	221(9)
C(5)	6425(2)	1252(2)	5768(1)	288(10)
C(6)	6194(3)	1093(2)	6310(1)	355(11)
C(7)	5262(3)	1110(2)	6483(1)	375(12)
C(8)	4550(3)	1300(2)	6111(1)	322(10)
C(9)	4778(2)	1466(2)	5570(1)	268(9)
C(10)	2992(2)	689(2)	3081(1)	331(10)
C(11)	2876(3)	226(2)	2612(2)	490(13)
C(12)	2109(3)	-276(2)	2566(2)	622(16)
C(13)	1459(3)	-328(2)	2978(2)	647(18)
C(14)	1558(3)	115(2)	3451(2)	540(15)
C(15)	2331(2)	622(2)	3501(2)	390(12)
C(16)	4291(3)	1874(2)	2572(1)	419(12)
C(17)	4995(3)	2503(2)	2768(2)	505(14)
C(18)	3413(3)	2256(2)	2318(2)	562(15)
C(19)	4809(4)	1380(3)	2137(2)	701(18)
C(20)	6987(2)	1185(2)	4414(1)	272(10)
C(21)	6895(3)	1192(2)	3784(1)	387(12)
C(22)	7927(2)	1584(2)	4572(2)	407(12)
C(23)	7005(2)	332(2)	4609(1)	334(10)
C(24)	7003(2)	3397(2)	4913(1)	262(10)
C(25)	5560(2)	4190(2)	4475(1)	342(11)
C(26)	6535(2)	3218(2)	3920(1)	315(10)
C(27)	5414(2)	3245(2)	5327(1)	279(10)

Das deponierte Material umfaßt H-Atom-Koordinaten, komplette Bindungslängen und -winkel, Parameter der Temperaturfaktoren und Strukturparameter und kann beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Autorennamen, des vollständigen Literaturzitats und der Depositionnummer CSD-55813 angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 10218-17-4 / 2: 29949-69-7 / 3: 136847-44-4 / 4: 136847-45-5 / 5: 136847-48-8 / 6: 136847-49-9 / 7: 136847-50-2 / 8: 136862-65-2 / 9: 136847-51-3 / 10: 136847-46-6 / 11: 136847-47-7 / $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4$:

Tab. 8. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Parameter der Temperaturfaktoren [pm^2] für Verbindung **6**

	x	y	z	U(eq)
Mo	5864(1)	3190(1)	4588(1)	24(1)
P(1)	5964(1)	1765(1)	4685(1)	22(1)
P(2)	4096(2)	1180(1)	3193(1)	32(1)
N(1)	4973(4)	1458(3)	4330(2)	20(2)
N(2)	3757(3)	1805(3)	3710(2)	23(2)
O(1)	4522(3)	2718(3)	4207(2)	26(2)
O(2)	7780(3)	3596(3)	5133(2)	40(2)
O(3)	5399(4)	4942(3)	4388(3)	60(3)
O(4)	7000(4)	3369(3)	3482(2)	61(3)
O(5)	5269(4)	3338(3)	5835(2)	50(2)
C(1)	4436(5)	2019(4)	4087(3)	24(3)
C(2)	4661(5)	658(4)	4345(3)	28(3)
C(3)	2971(5)	2373(4)	3651(3)	36(3)
C(4)	5715(5)	1433(3)	5379(3)	23(2)
C(5)	6421(5)	1258(4)	5767(3)	32(3)
C(6)	6199(6)	1115(4)	6307(3)	38(3)
C(7)	5272(7)	1135(4)	6479(3)	42(3)
C(8)	4575(6)	1316(4)	6111(3)	38(3)
C(9)	4774(5)	1460(4)	5569(3)	29(3)
C(10)	2990(6)	646(4)	3097(3)	33(3)
C(11)	2857(7)	188(5)	2623(3)	57(4)
C(12)	2098(8)	-309(6)	2585(5)	73(5)
C(13)	1458(7)	-353(6)	3000(5)	71(5)
C(14)	1561(6)	72(5)	3463(4)	60(4)
C(15)	2328(5)	569(4)	3512(3)	42(3)
C(16)	4268(6)	1815(5)	2580(3)	51(3)
C(17)	4958(6)	2439(5)	2774(3)	60(3)
C(18)	3389(6)	2170(5)	2323(3)	70(4)
C(19)	4801(7)	1327(6)	2153(4)	84(5)
C(20)	6957(5)	1182(4)	4409(3)	30(3)
C(21)	6886(5)	1187(4)	3782(3)	42(3)
C(22)	7894(4)	1586(4)	4567(4)	46(3)
C(23)	7005(5)	333(4)	4600(3)	35(3)
C(24)	7051(6)	3465(4)	4917(3)	32(3)
C(25)	5547(5)	4297(5)	4472(3)	36(3)
C(26)	6540(5)	3255(5)	3866(3)	35(3)
C(27)	5399(5)	3263(4)	5377(3)	27(2)

12146-36-0 / $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$: 12146-37-1 / $\text{C}_7\text{H}_8\text{W}(\text{CO})_4$: 12129-25-8 / $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: 15321-51-4 / (COD)PtCl₂: 12080-32-9

- 1) Herrn Professor Oskar Glemser zum 80. Geburtstag gewidmet.
- 2) J. F. Klebe, J. B. Bush, Jr., J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4400.
- 3) H. W. Roesky, J. Lucas, *Inorg. Synth.* **24** (1986) 120.
- 4) ^{4a)} R. Vogt, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 690. — ^{4b)} R. Vogt, R. Schmutzler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5) W. Wolfsberger, *Chem.-Ztg.* **110** (1986) 449.
- 6) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, S. 217, Verlag Chemie Weinheim 1976, und dort zitierte Literatur.
- 7) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- 8) Lit.⁶⁾, S. 249.
- 9) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th. Ed. (Reprint), S. 916, Clarendon Press, Oxford 1986.
- 10) G. Bettermann, R. Schmutzler, S. Pohl, U. Thewalt, *Polyhedron* **6** (1987) 1823.
- 11) R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **42** (1964) 2275.
- 12) D. G. Gorenstein in *Progress in NMR-Spectroscopy*, Bd. 16 (J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Eds.), S. 1–98, Pergamon Press, Oxford, 1985.
- 13) J. Breker, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1988.
- 14) G. M. Kosolapoff, L. Maier (Eds.), *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley Interscience, New York, Sydney, Toronto 1973. — ^{14a)} L. Maier, Bd. 1, S. 1. — ^{14b)} L. Maier, Bd. 1, S. 289. — ^{14c)} G. Booth, Bd. 1, S. 433. — ^{14d)} J. G. Verkade, K. J. Coskran, Bd. 2, S. 1. — ^{14e)} M. Fild, R. Schmutzler, Bd. 4, S. 75.
- 15) O. Stelzer in *Topics in Phosphorus Chemistry* (E. J. Griffith, M. Grayson, Eds.), Bd. 9, S. 1, J. Wiley & Sons, New York 1977.
- 16) C. A. McAuliffe (Ed.), *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands*, S. 35, MacMillan, London 1973.

- ¹⁷⁾ M. A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2037.
¹⁸⁾ D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 2250.
¹⁹⁾ G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl. Bd. 3, S. 218, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1975.
²⁰⁾ H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **59** (1973) 411.
²¹⁾ A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.–90. Aufl., S. 901 und 987, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1976.
²²⁾ M. Hesse, H. Meier, B. Zech, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., S. 68, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1984.
²³⁾ Lit. ¹⁴⁾, L. Maier, Bd. 4, S. 1.
²⁴⁾ W. J. Stec, *Z. Naturforsch.*, Teil B, **29** (1974) 109.
²⁵⁾ W. J. Stec, K. Lesiak, D. Mielczanek, B. Stec, *Z. Naturforsch.*, Teil B, **30** (1975) 710.
²⁶⁾ J. Malito, E. C. Alyea, *Phosphorus Sulfur* **54** (1990) 95.
²⁷⁾ H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *NMR of Newly Accessible Nuclei*, Bd. 2, Academic Press, New York 1983.
²⁸⁾ Autorenkollektiv, *Organikum*, Nachdruck der 15. Aufl., S. 783ff, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
²⁹⁾ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig 1966.
³⁰⁾ L. Heuer, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig 1989.

[254/91]