

Methylenphosphanyl-Komplexe von Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen und Nickel: Synthese und Reaktionen[☆]

Edgar Niecke^{*a}, Hans-Jürgen Metternich^a, Martin Nieger^a, Dietrich Gudat^a, Peter Wenderoth^a, Wolfgang Malisch^{*b}, Christoph Hahner^b und Wolfgang Reich^b

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg^b,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 16. Oktober 1992

Key Words: Methylenphosphanyl complexes / Phosphenium complexes / Phosphavinylidene complexes

Methylenphosphanyl Complexes of Chromium, Molybdenum, Tungsten, Iron and Nickel – Synthesis and Reactivity^{*}

The reaction of the functionalized P/C double bond systems $X-P=C(R)SiMe_3$ [$R = SiMe_3$ and $X = Cl$ (**1a**), Cp^* (**5a**) or $R = Ph$ and $X = Br$ (**1b**), Cp^* (**5b**)] with alkali carbonylmetallates or carbonyl complexes of group 6, 8, and 10 metals leads to the formation of the transition metal-substituted phosphalkenes [$\{M\}-P=C(R)SiMe_3$ **3a-j** and **4a-i**], in which the P-C fragment acts as a one-electron donor. Depending on the nucleophilicity of the transition metal anion used, but also on the methylene carbon substituents [**1a**: $(SiMe_3)_2$; **1b**: $(Ph)SiMe_3$], a different stability of the (methylenphosphanyl)-metal complexes is observed, which results in a broad spec-

trum of reactivities. As demonstrated by the reactions of the (methylenphosphanyl)metal complexes with sulfonic acid derivatives (**10a-c**), diverse transition metal complexes (**11a-c**), as well as chalcogenes (**14a-c**, **15**), a change in the reactivity is observed, indicating a transition from an olefinic to a carbenic character of the methylenephosphane. In comparison to the phenyl-substituted derivatives **4a-i** the bis(trimethyl)-substituted species **3a-j** exhibit an increased reactivity. This is reflected in the easy decarbonylation of **3a-d** to the phosphavinylidene complexes **12a-d**.

Übergangsmetallsubstituierte Methylenphosphanderivate, in denen das P/C-Doppelbindungssystem als Einelektronendonator gegenüber einem Übergangsmetallatom fungiert, werden seit einigen Jahren intensiv erforscht^[1]. Das vielfältige Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklasse gründet sich auf seine vier reaktiven Zentren – Übergangsmetall, Phosphoratom, M-P- σ - und P-C- π -Bindung – die, wie Einzelbeispiele belegen, die Möglichkeit zur Addition am Phosphor-Atom und der P=C-Einheit^[2] oder zur Ausbildung einer Phosphor-Metall-Doppelbindung eröffnen^[3]. Durch die Einführung eines Metallfragmentes konnte die Reaktivität am Phosphorzentrum derart gesteigert werden, daß ein Wechsel des für Phosphaalkene typischen $[n+2]$ -Cycloadditionsverhaltens zu einem carbenartigen $[n+1]$ -Cycloaddition eintritt^[4]. Derartige oxidative Additionen sind für Phosphanylmetall-Komplexe hinreichend belegt^[5].

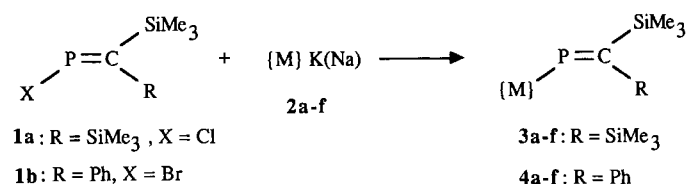
In der vorliegenden Arbeit werden weitere Methylenphosphanyl-Komplexe von Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen und Nickel vorgestellt und deren Reaktivitäten kommentiert. Die Synthese der Zielverbindungen ist dabei alternativ über eine heterogene Metallierung von Halogenmethylenphosphanen^[6] oder die Insertion eines Metallfragmentes in eine labile Phosphor-Element-Bindung^[7] möglich.

1. Synthesen

Die Umsetzung der Halogen-substituierten Phosphaalkene **1a, b** mit den Alkali-carbonylmetallaten **2a-f** führt in Toluol, Pentan oder THF bereits unter milden Reaktions-

bedingungen (-78 bis $0^\circ C$) unter Halogenidsubstitution zur Bildung der Methylenphosphanyl-Komplexe **3a-f** bzw. **4a-f** (Schema 1). Die Produkte sind in guten Ausbeuten isolierbar und mit Ausnahme von **3a, e** sowohl in Lösung als auch in kristalliner Form ausgesprochen stabil.

Schema 1



Alternativ dazu lassen sich die Pentamethylcyclopentadienyl-Derivate **3b, d, f** ausgehend von dem (Pentamethylcyclopentadienyl)methylenphosphan **5a** über eine formale Insertion eines Metallfragmentes in die labile Cp^*-P -Bindung aufbauen [Schema 2, Weg (b)]. Ein analoger Prozeß erfolgt bei der Reaktion von **5a** mit $(CO)_3Cr(CH_3CN)_3$ [Weg (a)] und in Umsetzungen von **5a, b** mit den in situ erzeugten Nickelkomplexen **7a-c** [bzw. äquimolaren Mischungen von Bis(cyclooctadien)nickel und einem tertiären Phosphan], die die Chrom- bzw. Nickel-haltigen (Methylenphosphanyl)metall-Komplexe **3j** bzw. **3g-i**, **4g-i** liefern [Weg (c)]. Thermische Reaktion von **5a** mit $(CO)_3M(CH_3CN)_3$ ($M = Mo, W$) führt über die spektroskopisch nachweisba-

Tab. 1. Metallfragmente {M}

	{M}		{M}
2a, 3a, 4a	C ₅ H ₅ (CO) ₃ Mo	2f, 3f, 4f	C ₅ Me ₅ (CO) ₂ Fe
2b, 3b, 4b	C ₅ Me ₅ (CO) ₃ Mo	3g, 4g	C ₅ Me ₅ (Et ₃ P)Ni
2c, 3c, 4c, 10a,b,13-15	C ₅ H ₅ (CO) ₃ W	3h, 4h	C ₅ Me ₅ (Bu ₃ P)Ni
2d, 3d, 4d	C ₅ Me ₅ (CO) ₃ W	3i, 4i, 10c	C ₅ Me ₅ (Ph ₃ P)Ni
2e, 3e, 4e	C ₅ H ₅ (CO) ₂ Fe	3j	C ₅ H ₅ (CO) ₃ Cr

ren Phosphanylmethyl-Komplexe **3b, d** unter Carbonyl-Eliminierung weiter zu den entsprechenden Phosphavinyliden-Komplexen **12b, d**^[7a] (s. u.).

Die Reaktion wird durch eine Koordination des zunächst noch intakten Phosphaalkens an das Übergangsmetallzentrum eingeleitet^[7b]. Die resultierenden Methylenphosphan-Komplexe sind als Zwischenstufe in den Umsetzungen von **5a, b** mit den Nickelkomplexen **7a, b** spektroskopisch nachweisbar (**8, 9a, b**) oder können bei der Reaktion mit Pentacarbonylisen unter geeigneten Reaktionsbedingungen isoliert werden (**6a, b**). Die Bildung der (Methylenphosphanyl)metall-Komplexe als Endprodukt wird durch eine anschließende Umlagerung von **6a, b, 8, 9** unter Verschiebung der Cp*-Gruppe vom Phosphor zum Metall und Abspaltung überzähliger Ko-Liganden vervollständigt. Dieser Reaktionsschritt wird erwartungsgemäß durch das Vorhandensein labiler Austrittsgruppen begünstigt: so erfolgt die Umwandlung der Nickelkomplexe **8, 9a, b** in die (Methylenphosphanyl)-Komplexe unter Phosphan-Eliminierung spontan bei Raumtemperatur, während die Decarbonylierung des Eisenkomplexes **6a** erst unter photochemischen Bedingungen zufriedenstellend verläuft^[8]. In den Reaktionen von **5a, b** mit den Acetonitrilkomplexen (CO)₃M(CH₃CN)₃

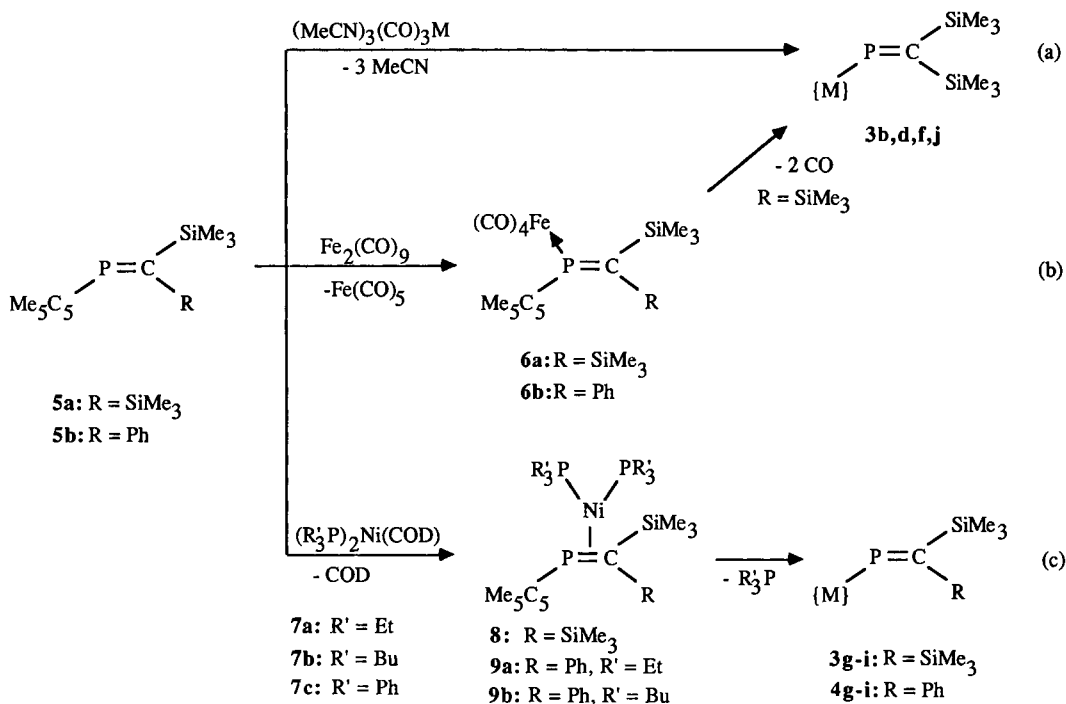
(M = Cr, Co, W) oder mit Ni(COD)₂/PR₃ ist die Umlagerungsreaktion durch die Labilität der Ko-Liganden soweit erleichtert, daß beobachtbare Zwischenstufen fehlen und die Koordination des Methylenphosphans zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. Ein bemerkenswerter Einfluß auf die Stabilität der Zwischenstufen geht zudem von den Substituenten am Methylenkohlenstoff des Liganden aus. Dabei resultiert der formale Ersatz eines Trimethylsilyl- durch einen Phenylrest in einer merklichen Stabilisierung der Komplexe, so daß die Umlagerung von **9a, b** in die entsprechenden (Methylenphosphanyl)nickel-Komplexe signifikant langsamer als im Fall von **8** verläuft und sich der Eisenkomplex **6b** gegenüber einer CO-Eliminierung und Umlagerung zum (Methylenphosphanyl)eisen **4f** sogar als stabil erweist.

Eine der geschilderten Verschiebung eines Cp*-Restes vom Phosphor zum Metall vergleichbare Reaktivität wurde für Halogen-substituierte Methylenphosphane X–P=C–(SiMe₃)₂ (X = Cl, Br, I) beobachtet, aus denen unter Insertion eines Metallfragments in die labile Phosphor-Halogen-Bindung ebenfalls Phosphanylmethyl-Komplexe zugänglich sind. Dagegen bleibt die Reaktion beim entsprechenden Fluorderivat auf der Stufe der η²-Komplexe stehen^[7c].

2. Struktur und Eigenschaften

Die Konstitution der als Zwischenstufen auftretenden Phosphaalkenkomplexe kann im Fall der äußerst labilen Nickelkomplexe **8, 9a, b** aus den ³¹P-NMR-Spektren (ABM-Spinsysteme) abgeleitet werden, die für Komplexe mit η²-koordinierten Methylenphosphanen charakteristische Verschiebungen und Kopplungskonstanten aufweisen^[1b]. Für die Eisenkomplexe **6a, b** wird sowohl durch IR- als auch NMR-Daten eine isomere Konstitution von η¹-Komplexen

Schema 2



nahegelegt, was für **6b** durch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird^[9].

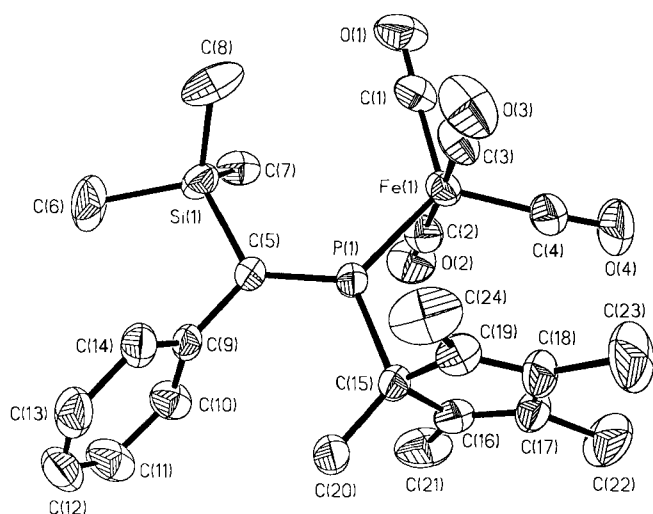


Abb. 1. Kristallstruktur von **6b**; Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Fe1–C1 176.7(5), Fe1–C2 178.3(4), Fe1–C3 179.3(5), Fe1–C4 179.2(5), Fe1–P1 222.5(1), P1–C5 166.4(3), P1–C15 188.1(4), C15–C16 150.4(5), C16–C17 132.4(6); C1–Fe1–C4 115.7(2), C1–Fe1–P1 123.8(1), C2–Fe1–P1 86.3(1), Fe1–P1–C5 125.4(1), Fe1–P1–C15 117.8(1), C5–P1–C15 116.5(2), Si1–C5–C9 112.1(2)

Die Struktur (Abb. 1) zeigt ein Eisenatom in einer leicht verzerrten, trigonal-bipyramidalen Umgebung, wobei der η^1 -Methylenphosphanyl-Ligand eine für Liganden mit π -Akzeptoreigenschaften begünstigte äquatoriale Position besetzt und der einer Trimethylsilylgruppe zugewandte P1–Fe–C1-Winkel [123.8(1)°] eine Aufweitung auf Kosten des Winkels zwischen den beiden äquatorialen CO-Liganden [C1–Fe–C4 115.7(2)°] aufweist. Die Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung im Liganden [166.4(3) pm] ist gegenüber den bekannten Bindungsabständen in η^1 -Komplexen leicht erweitert und vergleichbar mit unkomplexierten Methylenphosphanen^[1a]. Im Unterschied zu η^1 -[(Me₃Si)₂C=PN(SiMe₃)₂]Fe(CO)₄^[10] wird für **6b** keine Torsion der Doppelbindung, sondern eine coplanare Anordnung der vier Atome Si1, C9, Fe1 und C15 und damit ein praktisch ungestörtes π -Bindungssystem beobachtet. Die Cyclopentadienyl-Einheit liegt wie im freien **5a**^[7a] σ -gebunden vor, wobei aber die PC-Einfachbindung [188.1(4) pm] als Folge der Komplexierung kontrahiert ist.

Typische Eigenschaften der Metallo-methylenphosphane **3**, **4** äußern sich in der starken Entschirmung des ³¹P-NMR-Resonanzsignals (Tab. 2) sowie im Auftreten extrem langwelliger $n(\text{P})-\pi^*(\text{P}=\text{C})$ -Übergänge in den UV-VIS-Spektren, die auf eine vergleichsweise niedrige HOMO-LUMO-Differenz hindeuten. Beide Effekte sind mit der σ -Donorwirkung des Metallfragments korrelierbar, die sowohl von der Donorstärke des Übergangsmetalls [W(d⁴) < Mo(d⁴) < Fe(d⁶) < Ni(d⁸)] als auch von der der Cyclopentadienyleinheit [Cp < Cp*] abhängig ist. In Verbindungen mit jeweils gleichem Übergangsmetallsubstituenten induziert der formale Ersatz einer Phenyl- durch eine Trimethylsilylgruppe

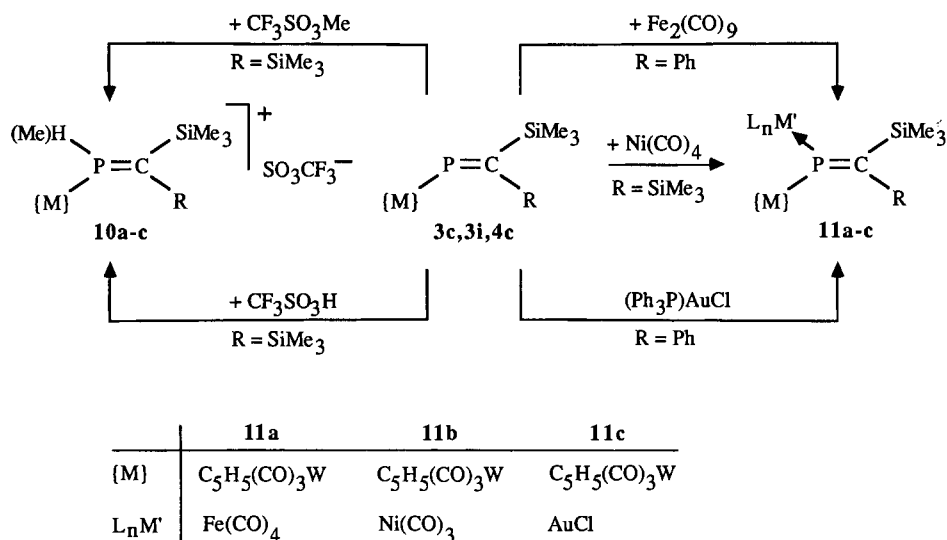
am Methylenkohlenstoff darüber hinaus eine Zunahme von $\delta^{31}\text{P}$ um ca. 100 ppm, die dem höheren σ -Donor/ π -Akzeptor-Vermögen der Silylgruppe Rechnung trägt^[11]. Insgesamt können die Substituenteneffekte in den ³¹P-NMR-Spektren, die von Tendenz und Größenordnung den für Organo-substituierte Methylenphosphane beobachteten Effekten vergleichbar sind, wie dort im wesentlichen auf Änderungen des paramagnetischen Verschiebungsbeitrags zurückgeführt werden.

Tab. 2. ³¹P-NMR-Daten von Metallomethylenphosphanen {M}–P=C(R)SiMe₃ **3**, **4**, Metallaphosphaallen {M}–P=C(R)–SiMe₃ **12a–d** und Komplexen {M}–P(ML_n)=C(R)SiMe₃ **11a–c**

Nr.	R	{M}	ML _n	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J_{\text{PW}}$ [Hz]
3a ^[6]	SiMe ₃	C ₅ H ₅ (CO) ₃ Mo	–	528.5	–
4a	Ph	C ₅ H ₅ (CO) ₃ Mo	–	421.5	–
3b ^[6]	SiMe ₃	C ₅ Me ₅ (CO) ₃ Mo	–	588.8	–
4b	Ph	C ₅ Me ₅ (CO) ₃ Mo	–	471.3	–
3c ^[6]	SiMe ₃	C ₅ H ₅ (CO) ₃ W	–	515.2	5.0
4c	Ph	C ₅ H ₅ (CO) ₃ W	–	403.3	4.4
3d	SiMe ₃	C ₅ Me ₅ (CO) ₃ W	–	564.3	8.8
4d	Ph	C ₅ Me ₅ (CO) ₃ W	–	441.0	9.5
3e ^[2]	SiMe ₃	C ₅ H ₅ (CO) ₂ Fe	–	593.2	–
4e	Ph	C ₅ H ₅ (CO) ₂ Fe	–	476.3	–
3f ^[1]	SiMe ₃	C ₅ Me ₅ (CO) ₂ Fe	–	641.5	–
4f	Ph	C ₅ Me ₅ (CO) ₂ Fe	–	520.0	–
3g ^[7b]	SiMe ₃	C ₅ Me ₅ (Et ₃ P)Ni	–	740.5, 17.7 (J=21.3 Hz)	–
4g	Ph	C ₅ Me ₅ (Et ₃ P)Ni	–	619.3, 25.7 (J=14.1 Hz)	–
3h ^[7b]	SiMe ₃	C ₅ Me ₅ (Bu ₃ P)Ni	–	740.2, 10.3 (J=23.4 Hz)	–
4h	Ph	C ₅ Me ₅ (Bu ₃ P)Ni	–	620.1, 16.5 (J=14.8 Hz)	–
3i ^[7b]	SiMe ₃	C ₅ Me ₅ (Ph ₃ P)Ni	–	722.5, 39.2 (J=35.0 Hz)	–
4i	Ph	C ₅ Me ₅ (Ph ₃ P)Ni	–	602.3, 45.5 (J=27.9 Hz)	–
3j	SiMe ₃	C ₅ H ₅ (CO) ₃ Cr	–	605.4	–
11a	Ph	C ₅ H ₅ (CO) ₃ W	Fe(CO) ₄	316.7/305.2	78.4/86.5
11b	SiMe ₃	C ₅ H ₅ (CO) ₃ W	Ni(CO) ₃	423.0	417
11c	Ph	C ₅ H ₅ (CO) ₃ W	AuCl	257.9	117.2
12a ^[3]	SiMe ₃	C ₅ H ₅ (CO) ₂ Mo	–	497.0	–
12b	SiMe ₃	C ₅ Me ₅ (CO) ₂ Mo	–	493.0	–
12c	SiMe ₃	C ₅ H ₅ (CO) ₃ W	–	446.0	617
12d	SiMe ₃	C ₅ Me ₅ (CO) ₃ W	–	448.0	622

Die enge Analogie zwischen Metall- und Organyl-substituierten Methylenphosphanen äußert sich gleichermaßen in den aus Röntgenstrukturanalysen von **3a**, **c**^[6], **3f**^[8], **3b**, **c**, **d**^[6,8] erhaltenen Bindungsparametern. Die Doppelbindungslängen [**3a** 166.5(3)^[6], **3c** 166(2)^[6], **3f** 168.0(9) pm^[8]] sowie die übrige Geometrie der PC(SiMe₃)₂-Einheit ist in Übereinstimmung mit der vergleichbarer P-Organoderivate^[1a]. Demgegenüber erfahren die Valenzwinkel M–P=C eine deutliche Aufweitung [**3a** 123.5(1)^[6], **3c** 125.0(6)^[6], **3f** 126.2(3)^[8]], was auf ein Zusammenwirken sowohl sterischer als auch elektronischer Effekte (hohes σ -Donorvermögen des Metallsubstituenten) zurückgeführt werden kann. Die vergleichsweise kurzen Metall-Phosphorbindungen [**3f** Fe–P 225.6(2) pm^[6]] gegenüber Methylenphosphankomplexen oder metallsubstituierten Derivaten des Typs Cp(CO)₂Fe–P=C(R)OSiMe₃ [Fe–P 228.9 pm]^[12] können wie in Metall-Acyl-Komplexen^[13] durch die Annahme einer schwachen Metall-Ligand-Charge-Transfer-Wechselwirkung erklärt werden, die mit dem Auftreten einer entsprechenden Bande im UV-Spektrum vereinbar ist und insgesamt zu einer Erhöhung der Bindungsordnung führen sollte.

Schema 3



3. Reaktionen

Als Folge des hohen Elektronendonorvermögens des Metall-Fragments zeigt der λ^3, σ^2 -Phosphor der (Methylenphosphanyl)metall-Komplexe eine ausgeprägte Nucleophilie, die als wesentliche Ursache für die beobachteten Reaktivitätsmuster (leichte Addierbarkeit von Elektrophilen, Insertions- und Komplexierungsreaktionen) angesehen werden kann.

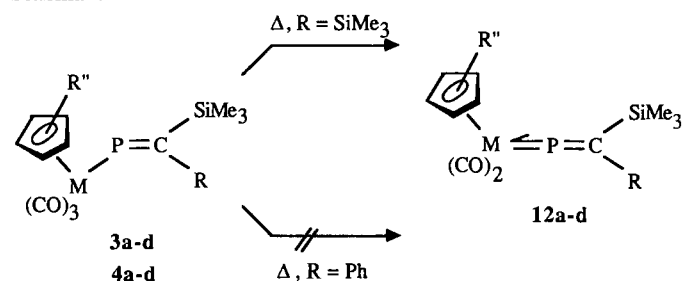
Anlagerung einer Brønstedt- oder Lewis-Säure am Phosphorzentrum wird in den Reaktionen von **3c** mit Trifluormethansulfonsäure oder deren Methyl ester beobachtet, deren Produkte anhand ihrer NMR- und IR-Daten zweifelsfrei als die kationischen Methylenphosphan-Komplexe **10a, b** charakterisiert werden können (Schema 3). Die Größe von $^1J_{PW}$ (≈ 200 Hz) sowie die 1H -NMR-Daten des phosphorständigen Protons in **10a** ($\delta = 8.91$, $^1J_{PH} = 397$ Hz) belegen eine η^1 -Koordination der Phosphaalken-Liganden^[14]. Als ein wesentlicher Beitrag zur Stabilisierung dieser Form kann eine effektive Delokalisation der positiven Ladung über das η^5 -CpW(CO)₃-Fragment angesehen werden, die durch die Entschirmung der Cyclopentadienylprotonen ($\Delta\delta = 1.4$ gegenüber **3c**) sowie eine Erhöhung der CO-Valenzschwingungen angezeigt wird. Die analoge Reaktion von **3i** mit einer äquimolaren Menge Trifluormethansulfonsäure bei -78°C liefert das Protonierungsprodukt **10c**, das anhand seiner NMR-Daten identifiziert werden kann; eine Isolierung gelang in diesem Fall nicht, bedingt durch die thermische Instabilität und äußerste Oxidationsempfindlichkeit.

In ähnlicher Weise liefern die Reaktionen von **3c** mit Ni(CO)₄ und **4c** mit Nonacarbonyldisen und (Tetrahydrothiophen)gold(I)-chlorid unter Komplexierung der Metallomethylenphosphane die dimetallischen Produkte **11a–c**, die durch Tieftemperatur-Kristallisation rein isoliert werden können. Während alle Produkte in fester Form bei 20°C unter Inertgas lagerfähig sind, unterliegt **11b** in Lösung innerhalb weniger Stunden einer vollständigen Decarbonylierung unter Bildung des Phosphavinylidenkomplexes **12c** (s. u.). Die starke Entschirmung der ^{31}P -Signale von **11a–c** sowie die gegenüber **3c** signifikant vergrößerten Werte für

$^1J_{PW}$ (Tab. 2) sprechen für das Vorliegen von $\mu^2(\text{P})$ -Methylenphosphidokomplexen mit einer Koordination beider Metallzentren am Phosphor-Atom. Für **11a** belegen die ^1H - und ^{29}Si -NMR-Daten die Existenz eines *E/Z*-Isomerenpaares in Lösung.

Im gleichen Zusammenhang kann die aus den (Methylenphosphanyl)metall-Komplexen **3a–d** beim Erhitzen erfolgende Bildung der Phosphavinyliden-Komplexe **12a–d** als Sonderfall einer Komplexierungsreaktion angesehen werden, in der in Analogie zu den Metallo-Phosphanen^[5] unter intramolekularer Substitution eines Carbonylliganden eine M/P-Doppelbindung gebildet wird (Schema 4). **12a** wurde erstmals von Cowley et al. durch direkte Umsetzung von **1a** mit **2a** in THF erhalten^[3].

Schema 4

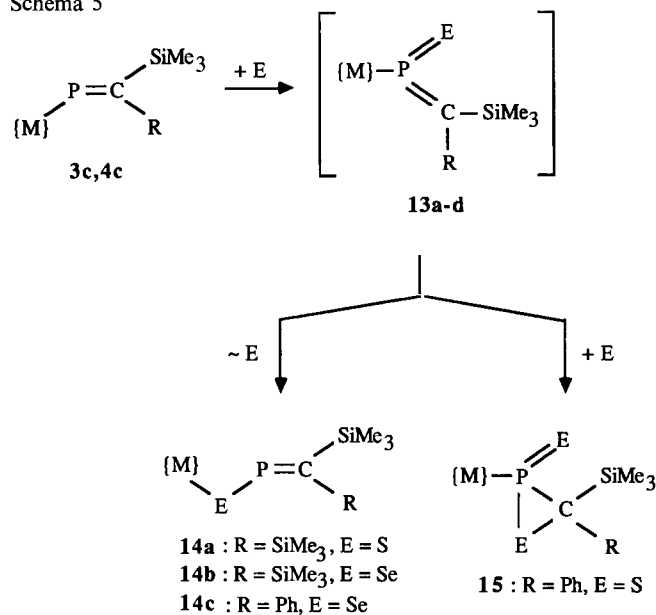


Die zur Abspaltung der CO-Liganden erforderlichen Reaktionsbedingungen orientieren sich an der Stabilität der Metall-CO-Bindung sowie der Elektrophilie des Phosphaalkenylfragments. Dementsprechend setzt die Decarbonylierung der Molybdänderivate **3a, b** bereits bei Raumtemperatur in unpolaren Lösungsmitteln ein, während die Bildung der Wolframkomplexe **12c, d** mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß in Benzol erfordert. Die Eisenverbindung **3f** sowie die schwächer elektrophilen Phenyl-substituierten (Methylenphosphanyl)metall-Komplexe **4a–d** lassen keine kontrollierte CO-Eliminierung zu; die Thermolyse führt hier ausnahmslos zur Zersetzung der Komplexe. Das Vorliegen eines Heteroallen-Bindungssystems^[3] in **12a–d** äußert sich

in einer Hochfeldverschiebung der Phosphorsignale und einem starken Anstieg von $^1J_{PW}$ gegenüber den entsprechenden (Methylenphosphanyl)metall-Komplexen (Tab. 2). Eine gleichzeitige deutliche Abschirmung des Methylenkohlenstoffsignals und eine Abnahme der PC-Kopplungskonstanten implizieren einen erhöhten Elektronenladungstransfer zum Kohlenstoff-Atom hin.

Ein zunächst unerwarteter Verlauf wird für die Reaktionen von **3c** mit Schwefel und **3c**, **4c** mit Selen (jeweils äquimolare Mengen) beobachtet, die nicht zu den erwarteten Oxidationsprodukten **13a–c**, sondern unter Insertion des Chalkogens in die Phosphor-Metall-Bindung zu den (Methylenphosphanylthio)- bzw. (Methylenphosphanylseleno)metall-Komplexen **14a–c** führen. Demgegenüber liefert die exzessive Schwefelung von **4c** unter Erhalt der Phosphor-Wolfram-Bindung den (1,2λ⁵-Thiaphosphiran-2-yl)wolfram-Komplex **15**.

Schema 5



Eine Erklärung dieses Reaktionsverhaltens geht von der Bildung der postulierten Metallochalkogeno(methylen)phosphorane **13a–d** als instabile Zwischenstufe aus, die sich unter 1,2-Verschiebung des Metallfragmentes und Bildung einer stabilen Metall-Chalkogen-Bindung in **14a–c** umlagern bzw. durch überschüssigen Schwefel unter Bildung von **15** abgefangen werden. Ein vergleichbarer Mechanismus ist für σ^3 -Metallophosphan-Systeme bekannt^[15]. Die Konstitution von **14a–c** folgt aus der für zweifach koordinierten Phosphor typischen ^{31}P -Verschiebung ($\delta = 340–417$), dem geringen Betrag der J_{PW} -Kopplung (11–14 Hz) sowie den für Einfachbindungen typischen Kopplungen J_{Psc} (**14b** 337, **14c** 326 Hz)^[16]. **15** zeigt neben einer stark abgeschirmten Phosphorresonanz ($\delta^{31}\text{P} = -17.7$) eine signifikant höhere J_{PW} -Kopplung (219.8 Hz), die in der für direkte ^{31}P - ^{183}W -Kopplungen mit tetravalentem Phosphor typischen Größenordnung liegt^[17].

Die dargestellten Methylenphosphan-Übergangsmetall-Komplexe besitzen strukturell ähnliche Eigenschaften wie

analoge Derivate mit organischen Substituenten, zeichnen sich demgegenüber jedoch durch eine gesteigerte Nucleophilie am Phosphor-Atom aus. Die dadurch bedingte „carbenanalogen“^[18] Eigenschaften ermöglichen im wesentlichen die Erklärung des beobachteten Reaktivitätsmusters (Addition von Lewis-Säuren, Oxidative Addition, Komplexbildung). Die Anwesenheit einer labilen Metall-Phosphor-Bindung erlaubt Chalkogen-Insertionen als interessante Folgereaktion.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit. Ein Teil der Arbeiten wurden im Rahmen des SFB 347 (Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle) durchgeführt. H. J. M. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Auslandsstipendium.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas durchgeführt. Die verwendeten Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — NMR: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: Varian FT80A (32.2 MHz) oder Jeol FX 90Q, externer Standard 85proz. H_3PO_4 ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: Varian FT80A (20 MHz) oder Bruker AM400 (100 MHz), externer Standard TMS; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: Varian FT80A (15.6 MHz), externer Standard TMS; ^1H : Varian FT80A (80 MHz), Bruker WH 90 (90 MHz) oder Bruker AM200 (200 MHz), externer Standard TMS. Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Die Aufspaltung von Signalen bezeichnen, wenn nicht anders spezifiziert, Kopplungen mit ^{31}P . — MS: VG Instruments VG 12-250 bzw. Kratos MS 50, Direkteinlaß. — UV/VIS: Beckmann Acta M IV (Quarzküvetten, $d = 0.1$ cm, *n*-Heptan, Angabe von λ_{max} [nm], ϵ_{max} [$\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$]; *s* = Schulter). — MS: Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop des Elements. — Analysen: Gerät Heraeus CHN-O-Rapid.

{[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}tricarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän (3a), {[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}tricarboxyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän (3b) und {[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}tricarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram (3c): 10 mmol der festen Alkali-tricarboxyl(cyclopentadienyl)metallate **2a–c** werden unter Rühren in einer Lösung von 2.25 g (10 mmol) **1a** in 40 ml Toluol suspendiert. Die Mischung wird auf 0°C gekühlt und mit 2 ml wasserfreiem THF versetzt. Nach 2 h bei 0°C wird auf Raumtemp. erwärmt und weitere 12 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvak. entfernt, der Rückstand wird zweimal mit 35 ml Hexan extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden auf 15–20 ml eingeeengt. Kristallisation bei –80°C liefert die Metallomethylenphosphane **3a–c**, die abfiltriert und im Hochvak. getrocknet werden.

3b: Methode B: Eine Lösung von 0.65 g (2 mmol) **5a** und 2 mmol **7a** in 100 ml Pentan wird in einem Kolben aus Pyrex-Glas 2 h von außen mit einer Hanau TQ-718 HG-Dampflampe bestrahlt. Unter Gasentwicklung tritt dabei eine Farbvertiefung ein. Die Reaktionslösung wird auf 20 ml eingeeengt und filtriert. Kristallisation aus Pentan bei –80°C liefert 0.40 g **3b** (40%).

3a: Schmp. 72–74°C (Zers.), Ausb. 2.43 g (56%). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 528.5$. — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 235.3$ (s, *trans*-CO), 225.4 (d, $J = 13.9$ Hz, *cis*-CO), 217.6 (d, $J = 109.5$ Hz, P=C), 96.4 (d, $J = 4.6$ Hz, C_3H_3), 3.5 (d, $J = 15.2$ Hz) und 2.9 (s) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.81$ (d, $J = 1.8$ Hz, 5H, C_3H_3), 0.55 (s, 9H) und 0.35 (d, $J = 2.4$ Hz, 9H, SiCH_3). — MS, m/z (%): 436

(1) $[M^+]$, 408 (16) $[M^+ - CO]$, 380 (10) $[M^+ - 2 CO]$, 352 (35) $[M^+ - 3 CO]$, 350 (47), 276 (22), 73 (100) $[Me_3Si^+]$ und weitere Bruchstücke. — IR (ν_{CO} , Hexan): 1996 cm^{-1} st, 1930 m, 1915 st. — UV: λ_{max} . (ϵ_{max}) = 450 (150, s) $n-\pi^*$, 375 (2100, s), 316 (16400), 251 (10000).

$C_{15}H_{23}MoO_3PSi_2$ (436.0) Ber. C 41.47 H 5.33
Gef. C 42.25 H 5.75

3b: Schmp. 74–76 °C (Zers.), Ausb. 3.83 g (76%). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 588.8. — ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 237.1 (d, J = 7.9 Hz, *trans*-CO), 226.3 (d, J = 14.1 Hz, *cis*-CO), 218.0 (d, J = 106.9 Hz, P=C), 106.5 [s, $C_5(CH_3)_5$], 9.9 [d, J = 8.7 Hz, $C_5(CH_3)_5$], 3.4 (d, J = 15.1 Hz) und 2.8 [d, J = 2.5 Hz, Si(CH₃)₃]. — MS, m/z (%): 478 (2) $[M^+ - CO]$, 422 (9) $[M^+ - 3 CO]$, 73 (100) $[Me_3Si^+]$ und weitere Bruchstücke. — IR (ν_{CO} , Hexan): 1992 cm^{-1} st, 1924 m, 1914 st. — UV: λ_{max} . (ϵ_{max}) = 482 (240, s) $n-\pi^*$, 385 (2200, s), 315 (18500), 252 (12400, s).

$C_{20}H_{33}MoO_3PSi_2$ (506.1) Ber. C 47.43 H 6.59
Gef. C 46.95 H 6.53

3c: Schmp. 99–101 °C (Zers.), Ausb. 3.29 g (63%). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 505.2 (J_{WP} = 5 Hz, $^1J_{PC}$ = 106.2, $^2J_{PCSi}$ = 40.0 Hz). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 224.5 (d, $^2J_{CWP}$ = 7.1 Hz, *trans*-CO), 215.9 (d, $^2J_{CWP}$ = 9.3 Hz, *cis*-CO), 210.1 (d, $^1J_{CP}$ = 106.4 Hz, P=C), 95.0 (d, $^2J_{CWP}$ = 4.5 Hz, C_5H_5), 3.4 (d, $^3J_{CSiCP}$ = 15.8 Hz) und 3.0 (d, $^3J_{CSiCP}$ = 2.5 Hz) [Si(CH₃)₃]. — 1H -NMR (C_6D_6): δ = 4.80 (d, $^3J_{HCWP}$ = 1.5 Hz, 5H, C_5H_5), 0.56 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.35 [d, $^4J_{HCSiCP}$ = 2.3 Hz, 9H, Si(CH₃)₃]. — ^{29}Si -NMR (C_3D_6O): δ = 30.0 (d, $^2J_{SiCP}$ = 11.7 Hz, 1 Si), 29.3 (d, $^2J_{SiCP}$ = 41.0 Hz, 1 Si). — MS, m/z (%): 522 (1) $[M^+]$, 494 (10) $[M^+ - CO]$, 466 (9) $[M^+ - Me, - 2 CO]$, 436 (9) $[M^+ - 3 CO, - H_2]$, 423 (9) $[M^+ - Me, - 2 CO]$, 73 (100) $[Me_3Si^+]$. — IR (ν_{CO} , Hexan): 1992 cm^{-1} st, 1922 m, 1910 st. — UV: λ_{max} . (ϵ_{max}) = 455 (270, s) $n-\pi^*$, 370 (2300, s), 310 (11900), 245 (8600, s).

$C_{15}H_{23}O_3PSi_2W$ (522.0) Ber. C 34.49 H 4.44
Gef. C 34.37 H 4.36

{[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}tricarboxyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)wolfram (**3d**): Eine Suspension von 2.74 g (7.7 mmol) **2d** in 60 ml Petrolether (30–70 °C) wird bei –78 °C mit 1.73 g (7.7 mmol) **1a** versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 2 h gerührt, dann wird Unlösliches abgetrennt, das Solvens i. Vak. bis auf 5 ml eingeeengt, **3d** bei –78 °C ausgefroren, abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.80 g (70%), orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 110 °C (Zers.).

Methode B: Eine Lösung von 1.23 g (2.5 mmol) **5a** und 2.5 mmol (MeCN)₃(CO)₃W in 150 ml Hexan wird 2–3 h mit einer Hg-Dampflampe bestrahlt. Die Lösung wird i. Vak. auf 30 ml eingeeengt, das Produkt abfiltriert und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.78 g (53%) **3d**.

^{31}P -NMR (C_3D_6O): δ = 564.3 ($^1J_{WP}$ = 8.8, $^2J_{PCSi}$ = 38.1 Hz). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 227.4 (d, J_{CWP} = 8.9 Hz, *trans*-CO), 218.2 (d, $^2J_{CWP}$ = 10.1, $^1J_{WC}$ = 156.8 Hz, *cis*-CO), 210.6 (d, $^1J_{CP}$ = 105.0 Hz, P=C), 105.5 [s, $C_5(CH_3)_5$], 10.1 [d, $^3J_{CCWP}$ = 8.7 Hz, $C_5(CH_3)_5$], 3.7 [d, $^3J_{CSiCP}$ = 15.5 Hz, Si(CH₃)₃], 3.0 [d, $^3J_{CSiCP}$ = 38.1 Hz, Si(CH₃)₃]. — 1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.72 [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 0.53 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.36 [d, $^4J_{HCSiCP}$ = 2.1 Hz, 9H, Si(CH₃)₃]. — ^{29}Si -NMR (C_3D_6O): δ = –3.1 (d, $^2J_{SiCP}$ = 13.2 Hz, 1 Si), –3.8 [d, $^2J_{SiCP}$ = 1.9 Hz, 1 Si, Si(CH₃)₃]. — IR (ν_{CO} , Petrolether 50–70 °C): 1990 cm^{-1} vs, 1918 s, 1909 vs.

$C_{20}H_{33}WO_3PSi_2$ (592.1) Ber. C 40.53 H 5.62
Gef. C 40.23 H 5.55

{[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen (**3e**): Zu einer Lösung von 5 mmol **2e** in 70 ml THF werden langsam bei –78 °C 1.12 g (5 mmol) **1a** getropft. Es

wird innerhalb von 3 h auf 22 °C erwärmt und weitere 2 h bei dieser Temp. gerührt, zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen. Der Niederschlag wird abgetrennt, und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvak. entfernt. Das tiefrote Öl zersetzt sich selbst bei tiefen Temperaturen innerhalb von wenigen Tagen. — ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 593.2. — ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 215.2 (d, J_{CFEP} = 3.6 Hz, CO), 211.2 (d, J = 110.9 Hz, P=C), 88.5 (d, J = 4.3 Hz, C_5H_5), 3.9 [d, J = 12.4 Hz, Si(CH₃)₃], 3.5 [d, J = 6.5 Hz, Si(CH₃)₃]. — 1H -NMR (C_6D_6): δ = 4.19 (d, J = 2.3 Hz, 5H, C_5H_5), 0.57 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.42 [d, J = 2.6 Hz, 9H, Si(CH₃)₃]. — MS, m/z (%): 366 (2) $[M^+]$, 338 (4) $[M^+ - CO]$, 310 (15) $[M^+ - 2 CO]$, 73 (100) $[SiMe_3^+]$ und weitere Bruchstücke.

{[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)eisen (**3f**)

Methode A: Eine auf –70 °C gekühlte Lösung von 3 mmol **2f** in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus 25 ml Petrolether (Siedebereich 40–60 °C) und 2 ml THF wird mit 0.67 g (3 mmol) **1a** versetzt. Nachdem auf Raumtemp. erwärmt wurde, wird weitere 2 h gerührt, zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in Pentan gelöst. Kristallisation aus Pentan liefert bei –80 °C **3f** mit 70% Ausb. (0.92 g).

Methode B: Eine Lösung von 1.23 g (2.5 mmol) **5a** und 2.5 mmol Fe₂(CO)₉ in 120 ml Hexan wird in einem Kolben aus Pyrex-Glas von außen mit einer Hanau TQ-718 Hg-Dampflampe bestrahlt, wobei unter Gasentwicklung eine langsame Farbänderung nach rotbraun eintritt. Die Reaktion ist nach 3–4 h beendet (IR-Kontrolle). Die Reaktionslösung wird auf 25 ml eingeeengt und filtriert. Das Filtrat wird über eine kurze Säule (5 cm, mit Triethylamin vorbehandeltes Kieselgel, Hexan) chromatographiert. Nach Einengen der roten Fraktion des Eluats i. Vak. verbleibt ein braunrotes Öl, das spektroskopisch als **3f** identifiziert wird. Ausb. 0.38 g (35%). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 641.5. — ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 217.6 (s, CO), 208.9 (d, J = 106.1 Hz, P=C), 98.9 [s, $C_5(CH_3)_5$], 9.3 [d, J = 9.2 Hz, $C_5(CH_3)_5$], 3.9 (d, J = 15.6 Hz) und 3.5 (s) [Si(CH₃)₃]. — MS, m/z (%): 436 (3) $[M^+]$, 408 (44) $[M^+ - CO]$, 380 (100) $[M^+ - 2 CO]$, 73 (73) $[Me_3Si^+]$ und weitere Bruchstücke. — IR (ν_{CO} , Hexan): 1988 cm^{-1} st, 1942 st.

$C_{19}H_{33}FeO_2PSi_2$ (436.1) Ber. C 52.28 H 7.63
Gef. C 51.99 H 7.56

{[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(triethylphosphan)nickel (**3g**), {[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(tributylphosphan)nickel (**3h**) und {[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(triphenylphosphan)nickel (**3i**). — a) Eine Suspension von 0.55 g (2 mmol) Bis(cyclooctadien)nickel in 2.5 ml Benzol wird unter Rühren mit 2 mmol eines tertiären Phosphans (0.236 g Triethylphosphan, 0.404 g Tri-*n*-butylphosphan, 0.524 g Triphenylphosphan) versetzt und anschließend gerührt, bis eine klare, hellgelbe Lösung entstanden ist. — b) Eine Lösung von 0.65 g (2 mmol) **5a** in 2 ml Benzol wird unter Rühren mit der nach a) erzeugten Lösung versetzt, wobei eine spontane Reaktion unter Rotfärbung beobachtet wird. Es wird 1 h nachgerührt; anschließend werden alle i. Vak. bis 35 °C flüchtigen Bestandteile entfernt. Umkristallisation des Rückstands aus Ether liefert reines **3i** in tiefroten Kristallen; im Fall von **3g**, **h** gelang eine entsprechende Reinigung nicht, so daß lediglich die als rotbraune Öle anfallenden Rohprodukte charakterisiert werden konnten.

3g: ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 740.5 (d, J = 21.3 Hz, P=C), 17.7 (d, J = 21.3 Hz, PR₃). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 207 (d, J = 112.8 Hz, P=C), 99.5 [d, J = 1.1 Hz, $C_5(CH_3)_5$], 16.9 (dd, J = 25.6 Hz, J_{CP}

= 3.0 Hz, PCH₂), 10.1 [d, *J* = 5.1 Hz, C₅(CH₃)₅], 7.5 (br, PCCH₃), 3.7 (d, *J* = 13.0 Hz) und 2.8 (d, *J* = 1.6 Hz) [Si(CH₃)₃]. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.71 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 1.15 (m, br, 6H, PCH₂), 0.81 (m, br, 9H, PCCH₃), 0.66 (s, 9H) und 0.45 (s, 9H) [Si(CH₃)₃].

3h: ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 740.2 (d, *J* = 23.4 Hz, P=C), 10.3 (d, *J* = 23.4 Hz, PR₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 206.7 (d, *J* = 111.2 Hz, P=C), 99.5 [d, *J* = 0.7 Hz, C₅(CH₃)₅], 26.1 (s, PCCH₂), 25.2 (d, *J* = 25.0 Hz, PCH₂), 24.7 (d, *J* = 12.5 Hz, PCCCH₂), 14.0 (s, PCCCCH₃), 10.2 [d, *J* = 5.8 Hz, C₅(CH₃)₅], 3.7 (d, 12.7 Hz) und 2.9 (s) [Si(CH₃)₃]. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.76 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 1.40 (m, br, 6H, PCH₂), 1.28 (m, br, 12H, PCCCH₂CH₂), 0.88 (m, br, 9H, PCCCCH₃), 0.69 (s, 9H) und 0.47 (s, 9H) [Si(CH₃)₃]. — MS, *m/z* (%): 584 (100) [M⁺], 202 (5) [nBu₃P⁺] und weitere Bruchstücke.

3i: Schmp. 114–119°C (Zers.), Ausb. 35–40%. — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 722.5 (d, *J* = 35.0 Hz, P=C), 39.2 (d, *J* = 35.0 Hz, PR₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 203.7 (dd, *J* = 109.8, *J* = 3.0 Hz, P=C), 134.5 (d, *J* = 11.3 Hz, C-2,6), 134.0 (d, *J* = 41.5 Hz, C-1), 129.5 (s, C-4), 128.8 (s, C-3,5), 100.9 [s, C₅(CH₃)₅], 10.0 [s, C₅(CH₃)₅], 3.9 (d, *J* = 11.6 Hz) und 2.9 (s) [Si(CH₃)₃]. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.52 (m, 6H) und 7.02 (m, 9H) (PC₆H₅), 1.56 [d, *J* = 0.8 Hz, 15H, C₅(CH₃)₅], 0.54 (s, 9H) und 0.32 (s, 9H) [Si(CH₃)₃]. — UV: λ_{max} (ε_{max}) = 640 (330, s) n-π*, 454 (4600), 375 (4700), 331 (6900, s), 302 (s), 274 (16300), 257 (s).

C₃₅H₄₈NiP₂Si₂ (644.2) Ber. C 65.12 H 7.49
Gef. C 65.00 H 7.50

{[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}tricarbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)chrom (**3j**): Eine Mischung von 2.64 g (5 mmol) **5a** und 1.35 g (5 mmol) (MeCN)₃Cr(CO)₃ wird in 40 ml Toluol bis zur Vervollständigung der Reaktion (³¹P-NMR-Kontrolle) unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt, der Rückstand wird zweimal mit 20 ml Hexan extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden auf ca. 15 ml eingeengt. Nach Kristallisation bei –35°C, Filtrieren und Trocknen im Hochvak. werden 1.24 g (54%) **3j** erhalten. Das Produkt ist selbst bei –20°C unter Inertgas instabil und zerfällt innerhalb kurzer Zeit unter Bildung von Cr(CO)₆ sowie unidentifizierter grünlicher Zersetzungsprodukte. Schmp. 63–74°C (Zers.). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 605.4. — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 245.2 (d, *J* = 1.3 Hz, *trans*-CO), 235.5 (d, *J* = 21.4 Hz, *cis*-CO), 222.2 (d, *J* = 107.6 Hz, P=C), 102.2 [s, C₅(CH₃)₅], 9.3 [d, *J* = 9.7 Hz, C₅(CH₃)₅], 3.4 (d, *J* = 15.5 Hz) und 2.5 (d, *J* = 2.3 Hz) [Si(CH₃)₃]. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.53 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 0.56 (s, 9H) und 0.38 (d, *J* = 2.4 Hz, 9H) [Si(CH₃)₃]. — MS, *m/z* (%): 432 (11) [M⁺ – CO], 376 (42) [M⁺ – 3 CO], 187 (74), 73 (100) [Me₃Si⁺] und weitere Bruchstücke. — IR (ν_{CO}, Hexan): 1975 cm⁻¹ sst, 1916 st, 1900 sst.

Tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl){[methyl(triphenylsilyl)methylen]phosphanyl}molybdän (**4a**): Eine Lösung von 3.5 mmol **2a** in 35 ml THF wird bei –50°C mit 0.96 g (83.5 mmol) **1b** versetzt. Es wird 1 h bei dieser Temp. gerührt, anschließend auf Raumtemp. erwärmt und weitere 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der gelborangefarbene Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert. Kristallisation bei –25°C liefert ein orangegelbes Kristallpulver, Schmp. 71°C, Ausb. 1.30 g (85%). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 421.5. — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 236.3 (d, *J* = 3.8 Hz, *trans*-CO), 226.5 (d, *J* = 11.9 Hz, *cis*-CO), 219.0 (d, *J* = 93.4 Hz, P=C), 150.4 (d, *J* = 14.0 Hz, C-1), 128.8 (s, C-2), 127.6 (s, C-3), 126.8 (s, C-4), 95.7 (d, *J* = 3.5 Hz, C₅H₅), 1.7 [d, *J* = 10.0 Hz, Si(CH₃)₃]. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.30 (m, 5H, C₆H₅), 4.80 (d, *J* = 3 Hz, 5H, C₅H₅), 0.33 [d, *J* = 5.0 Hz, 9H, Si(CH₃)₃]. — MS, *m/z* (%): 440 (4) [M⁺], 412 (12) [M⁺ – CO], 354 (61) [M⁺ – 3 CO], 281 (15) [M⁺ – 3 CO – SiMe₃], 120 (5)

[P(C)C₆H₅⁺], 73 (100) [SiMe₃⁺], 28 (23) [CO⁺] und weitere Bruchstücke. — IR (ν_{CO}, Pentan): 2000 cm⁻¹ st, 1940 st, 1928 sst.

C₁₈H₁₉MoO₃PSi (440.0) Ber. C 49.09 H 4.37
Gef. C 48.96 H 4.21

Tricarbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl){[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}molybdän (**4b**): Eine Lösung von 5 mmol **2b** in 50 ml THF wird bei –78°C mit 1.37 g (5 mmol) **1b** versetzt. Es wird 1 h bei dieser Temp. gerührt und anschließend innerhalb von 2 h auf Raumtemp. erwärmt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der orangefarbene Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert. Kristallisation bei –25°C liefert **4b** in orangefarbenen Kristallen, Schmp. 86°C, Ausb. 1.65 g (65%). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 471.3. — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 237.6 (d, *J* = 2 Hz, *trans*-CO), 227.5 (d, *J* = 12.9 Hz, *cis*-CO), 217.9 (d, *J* = 91.1 Hz, P=C), 150.0 (d, *J* = 14.6 Hz, C-1), 127.6 (s, C-2), 126.8 (s, C-3), 125.2 (s, C-4), 105.5 [s, C₅(CH₃)₅], 10.2 [s, C₅(CH₃)₅], 0.5 [d, *J* = 10.1 Hz, Si(CH₃)₃]. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.95 (br, 5H, C₆H₅), 1.40 [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 0.18 [d, *J* = 1.0 Hz, 9H, Si(CH₃)₃]. — MS, *m/z* (%): 508 (2) [M⁺], 480 (9) [M⁺ – CO], 424 (100) [M⁺ – 3 CO], 351 (49) [M⁺ – 3 CO – SiMe₃], 77 (12) [C₆H₅⁺], 73 (46) [SiMe₃⁺] und weitere Bruchstücke. — IR (ν_{CO}, Pentan): 1991 cm⁻¹ sst, 1938 sch, 1910 br.

C₂₃H₂₉MoO₃PSi (508.2) Ber. C 54.31 H 5.75
Gef. C 54.07 H 5.62

Tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl){[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}wolfram (**4c**): Eine Suspension von 1.47 g (4.12 mmol) **2c** in 40 ml Toluol wird bei –78°C mit 1.13 g (4.12 mmol) **1b** versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 2 h gerührt, dann wird abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen, **4c** bei –78°C ausgefroren und i. Vak. getrocknet. Man erhält 1.30 g (63%) gelboranges Kristallpulver, Schmp. 70°C. — ³¹P-NMR (C₃D₆O): δ = 403.3 (¹J_{WP} = 4.4, ²J_{PCSi} = 46.9 Hz). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 224.1 (d, ²J_{CWP} = 5.0 Hz, *trans*-CO), 215.7 (d, ²J_{CWP} = 8.3 Hz, *cis*-CO), 212.5 (d, ¹J_{CP} = 91.6 Hz, P=C), 150.0 (d, ²J_{CCP} = 15.2 Hz, C-1), 127.8 (s, C-3), 126.5 (d, ³J_{CCCP} = 8.8 Hz, C-2), 125.5 (s, C-4), 93.2 (d, ²J_{CWP} = 3.5 Hz, 5 C, C₅H₅), 0.54 [d, ³J_{CSiCP} = 10.1 Hz, 3 C, Si(CH₃)₃]. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.30–6.97 (m, 5H, C₆H₅), 4.53 (d, ³J_{HCWP} = 1.4 Hz, 5H, C₅H₅), 0.00 [d, ⁴J_{HCSiCP} = 1.4 Hz, 9H, Si(CH₃)₃]. — ²⁹Si-NMR (C₃D₆O): δ = –3.5 (d, ²J_{SiCP} = 46.9 Hz). — IR (ν_{CO}, Methylcyclohexan): 2002 cm⁻¹ s, sh, 1938 vs, 1924 vs. — MS, *m/z* (%): 526 (0.47) [M⁺], 498 (3.31) [M⁺ – CO], 470 (1.02) [M⁺ – 2 CO], 442 (6.97) [M⁺ – 3 CO], 369 (3.15) [M⁺ – 3 CO – SiMe₃], 304 (2.91) [M⁺ – 3 CO – SiMe₃ – C₅H₅], 249 (3.20) [CpW⁺], 73 (61.74) [SiMe₃⁺] und weitere Bruchstücke.

C₁₈H₁₉O₃PSiW (526.0) Ber. C 41.08 H 3.64
Gef. C 40.58 H 3.53

Tricarbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl){[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}wolfram (**4d**): Analog **4c** aus 0.65 g (1.58 mmol) **2d** und 0.43 g (1.58 mmol) **1b** in 30 ml Petrolether (30–70°C). **4d** wird säulenchromatographisch (Säule 1.0 × 20 cm, Al₂O₃ III, Methylcyclohexan/Ether 5:1) von gleichzeitig entstandenen C₅Me₅(CO)₃WBr abgetrennt. Die orangefarbene Fraktion wird aufgefängen und **4d** nach Abdampfen des Solvens i. Vak. als orangefarbenes Kristallpulver erhalten. Ausb. 0.48 g (51%), Schmp. 136–138°C (Zers.). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 441.0 (¹J_{PW} = 9.5 Hz). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 227.4 (d, ²J_{CWP} = 6.0 Hz, *trans*-CO), 219.4 (d, ²J_{CWP} = 9.3 Hz, *cis*-CO), 212.8 (d, ¹J_{CP} = 89.0 Hz, P=C), 150.8 (d, ²J_{CCP} = 15.2 Hz, C-1), 127.7 (s, C-3), 126.6 (d, ³J_{CCCP} = 9.0 Hz, C-2), 125.3 (s, C-4), 104.0 [s, C₅(CH₃)₅], 10.0 [d, ³J_{CCWP} = 7.1 Hz, C₅(CH₃)₅], 0.5 [d, ³J_{CSiCP} = 10.1 Hz, Si(CH₃)₃]. — ¹H-NMR (C₆D₆):

$\delta = 7.35\text{--}7.14$ (m, 5H, C_6H_5), 1.66 [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 0.35 [d, $^4J_{HCSiCP} = 1.2$ Hz, 9H, $Si(CH_3)_3$]. — ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -3.7$ (d, $^2J_{SiCP} = 43.2$ Hz). — IR (ν_{CO} , Petrolether 40–60°C): 1996 cm^{-1} sst, 1925 s, 1914 sst.

$C_{23}H_{29}O_3PSiW$ (596.1) Ber. C 46.32 H 4.90
Gef. C 46.05 H 5.14

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}eisen (**4e**): 3.2 mmol **2e**, gelöst in 40 ml THF werden bei $-78^\circ C$ mit 0.87 g (3.2 mmol) **1b** versetzt. Es wird 1 h bei dieser und weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt, zur Trockene eingengt und der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen. Die Kristallisation aus Pentan/Diethylether (1:1) bei $0^\circ C$ liefert **4e** in orangefarbenen Plättchen. Ausb. 0.81 g (68%), Schmp. $74^\circ C$. — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 476.3$. — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 217.2$ (d, $J = 98.3$ Hz, P=C), 214.9 (s, CO), 151.9 (d, $J = 12.9$ Hz, C-1), 130.1 (s, C-2), 128.9 (s, C-3), 125.9 (s, C-4), 86.8 (d, $J = 2.8$ Hz, C_5H_5), 1.5 [d, $J = 9.8$ Hz, $Si(CH_3)_3$]. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.25$ (br, 5H, C_6H_5), 4.05 (d, $J = 2.5$ Hz, 5H, C_5H_5), 0.40 [d, 3.2 Hz, 9H, $Si(CH_3)_3$]. — MS, m/z (%): 370 (1) [M^+], 342 (1) [$M^+ - CO$], 314 (9) [$M^+ - 2 CO$], 241 (15) [$M^+ - 2 CO - SiMe_3$], 121 (25) [$C_5H_5Fe^+$], 73 (100) [$SiMe_3^+$], 28 (5) [CO^+] und weitere Bruchstücke. — IR (ν_{CO} , Pentan): 2004 cm^{-1} s, 1960 vs.

$C_{17}H_{19}FeO_2PSi$ (370.0) Ber. C 55.13 H 5.18
Gef. C 55.26 H 5.23

Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl){[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}eisen (**4f**): Eine auf $-40^\circ C$ gekühlte Lösung von 4 mmol **2f** in einem Gemisch aus 25 ml Petrolether (Siedebereich 40–60°C) und 2 ml THF wird mit 1.10 g (4 mmol) **1b** versetzt. Nachdem auf Raumtemp. erwärmt wurde, wird weitere 12 h gerührt, zur Trockene eingengt und der Rückstand dreimal mit je 15 ml Petrolether extrahiert. Die Kristallisation bei $-35^\circ C$ liefert **4f** in orangefarbenen Plättchen. Ausb. 1.19 g (68%), Schmp. $85^\circ C$. — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 520.0$. — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 216.0$ (s, CO), 211.1 (d, $J = 87.4$ Hz, P=C), 151.6 (d, $J = 13.9$ Hz, C-1), 130.4 (s, C-2), 127.9 (s, C-3), 124.9 (s, C-4), 97.2 [d, $J = 6.4$ Hz, $C_5(CH_3)_5$], 9.0 [d, $J = 8.5$ Hz, $C_5(CH_3)_5$], 1.3 [d, $J = 9.7$ Hz, $Si(CH_3)_3$]. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.23\text{--}6.98$ (m, 5H, C_6H_5), 1.3 [s, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 0.34 [d, $J = 1.0$ Hz, 9H, $Si(CH_3)_3$]. — MS, m/z (%): 440 (1) [M^+], 384 (8) [$M^+ - 2 CO$], 311 (53) [$M^+ - 2 CO - SiMe_3$], 190 (13) [$C_5Me_5Fe^+$], 135 (19) [$C_5Me_5^+$], 134 (9) [$C_5Me_5 - H$], 119 (28) [$C_5Me_5^+ - CH_4$], 77 (15) [$C_6H_5^+$], 73 (100) [$SiMe_3^+$] und weitere Bruchstücke. — IR (ν_{CO} , Pentan): 1995 cm^{-1} st, 1948 st.

$C_{22}H_{29}FeO_2PSi$ (440.1) Ber. C 59.98 H 6.64
Gef. C 59.77 H 6.45

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl){[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}(triethylphosphan)nickel (**4g**): Eine Lösung von 0.605 g **7a** (1.5 mmol) in Toluol wird auf $0^\circ C$ gekühlt und unter Rühren zügig mit 0.493 g **5b** (1.5 mmol) versetzt, wobei fast augenblicklich ein Farbumschlag zu erkennen ist. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließendes Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus Benzol/Pentan liefert amorphes **4g**, Ausb. 0.55 g (73%), Schmp. $73\text{--}74^\circ C$. — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 619.3$ (d, $J = 14.1$ Hz, P=C), 25.7 (d, $J = 14.1$ Hz, PR_3). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 202.6$ (d, breit, $J = 94.7$ Hz, P=C), 151.7 (m, C-1), 125.3–124.7 (m, C-2 bis C-4), 99.6 [s, $C_5(CH_3)_5$], 16.4 (d, $J = 27.2$ Hz, PCC), 10.4 [s, $C_5(CH_3)_5$], 7.5 (s, PCC), 2.3 [d, 11 Hz, $Si(CH_3)_3$]. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.24$ (b, 5H, C_6H_5), 1.77 [d, $J = 0.9$ Hz, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 0.99 (s, 6H, PCH_2), 0.74 (s, 9H, $PCCH_3$), 0.47 [d, $J = 1.4$ Hz, 9H, $Si(CH_3)_3$]. — MS (FAB/ $mNBA$), m/z (%): 658.5 (38.2) [$M + mNBA$

+ H^+], 523.4 (20) [$M + H_2O + H^+$], 311.2 (100) [$M^+ - P = C(SiMe_3)(Ph)$] und weitere Bruchstücke.

$C_{26}H_{44}NiP_2Si$ (504.2) Ber. C 61.88 H 8.79
Gef. C 62.11 H 8.59

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl){[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}(tributylphosphan)nickel (**4h**): 0.493 g **5b** werden bei $-10^\circ C$ in eine Lösung von 0.857 g **7b** in 6 ml Benzol/Pentan (1:1) getropft. Nach 30 min wird auf Raumtemp. erwärmt und 1 h nachgerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das schwarze Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert. Man erhält **4h** in kleinen braunschwarzen Nadeln. Ausb. 0.66 g (75%), Schmp. $77^\circ C$. — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 620.1$ (d, $J = 14.8$ Hz, P=C), 16.5 (d, $J = 14.8$ Hz, PR_3). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 201.6$ (dd, $J = 93.7$ und 4 Hz, P=C), 151.5 (d, $J = 12.4$ Hz, C-1), 127.5 (s, C-3), 126.6 (s, C-2), 124.9 (s, C-4), 99.7 [d, $J = 1.4$ Hz, $C_5(CH_3)_5$], 28.8 (s, PC), 24.7 (dd, $J = 25.6$ und 8.8 Hz, PCC), 24.5 (d, $J = 11.9$ Hz, PCCC), 14.0 (s, PCCCC), 10.2 [d, $J = 5.1$ Hz, $C_5(CH_3)_5$], 2.35 [d, $J = 11$ Hz, $Si(CH_3)_3$]. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.24$ (br, 5H, C_5H_5), 1.8 [d, $J = 0.9$ Hz, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 1.38 (br, 6H, PCH_2), 1.1 (br, 12H, $PCCH_2CH_2C$), 0.9 (s, 9H, $PCCCCH_3$), 0.47 [d, $J = 1.2$ Hz, 9H, $Si(CH_3)_3$]. — MS (FAB/ $mNBA$), m/z (%): 742.6 (18.2) [$M + mNBA + H^+$], 607.7 (8.2) [$M + H_2O + H^+$], 395.4 (70.9) [$M^+ - P = C(SiMe_3)(Ph)$] und weitere Bruchstücke.

$C_{32}H_{56}NiP_2Si$ (588.3) Ber. C 65.27 H 9.59
Gef. C 65.38 H 9.39

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl){[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}(triphenylphosphan)nickel (**4i**): Zu einer Lösung von 1.037 g **7c** (1.5 mmol) in 7 ml Benzol/Pentan (1:1) werden bei $-10^\circ C$ 0.493 g **5b** gegeben. Man läßt 30 min in der Kälte nachrühren, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 1 h gerührt, anschließend i. Vak. bis zur Trockene eingengt. Der braunschwarze Rückstand wird mit wenig kaltem Toluol gewaschen, Ausb. 0.65 g (67%), Schmp. $80^\circ C$. — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 602.3$ (d, $J = 27.9$ Hz, P=C), 43.5 (d, $J = 27.9$ Hz, PR_3). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 198.5$ (dd, $J = 93.0$ und 5.9 Hz, P=C), 149.9 (d, $J = 13.1$ Hz, C-1), 137.9–121.2 (m, C-2 bis C-4), 100.7 [s, $C_5(CH_3)_5$], 10.0 [d, $J = 3.6$ Hz, $C_5(CH_3)_5$], 2.0 [d, $J = 11$ Hz, $Si(CH_3)_3$]. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.4$ und 7.3 (m, 20H, C_6H_5), 1.48 [d, $J = 1$ Hz, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 0.31 [d, $J = 1.7$ Hz, 9H, $Si(CH_3)_3$]. — MS (FAB/ $mNBA$), m/z (%): 802.6 (18.2) [$M + mNBA + H^+$], 667.5 (20) [$M + H_2O + H^+$], 649.5 (61.8) [$M + H^+$], 455.4 (100) [$M^+ - P = C(SiMe_3)(Ph)$] und weitere Bruchstücke.

$C_{38}H_{44}NiP_2Si$ (648.2) Ber. C 70.35 H 6.84
Gef. C 69.83 H 7.21

{[Bis(trimethylsilyl)methylen](pentamethylcyclopentadienyl)phosphan}tetracarbonyleisen (**6a**) und Tetracarbonyl{[pentamethylcyclopentadienyl]phenyl(trimethylsilyl)methylen}phosphaneisen (**6b**): 3.64 g (10 mmol) $Fe_2(CO)_9$ werden mit einer Lösung von 10 mmol **5a** bzw. **5b** in 35 ml Hexan versetzt und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die tiefrote Lösung wird filtriert, flüchtige Bestandteile werden i. Vak. entfernt, und das zurückbleibende rote Öl wird in 20 ml Toluol/Acetonitril (2:3) aufgenommen. Kristallisation bei $-35^\circ C$ liefert (41%) **6a**, säulenchromatographische Aufarbeitung (10 × 1 cm, Florisil, Toluol) und Kristallisation aus Pentan bei $-35^\circ C$ liefert 3.90 g (85%) **6b** als tiefrote Kristalle.

6a: Schmp. $79^\circ C$ (Zers.). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 371.5$. — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 216.1$ (d, $J = 15.0$ Hz, CO), 187.8 (d, $J = 24.5$ Hz, P=C), 142.8 (br) und 136.5 (br) [$C_5(CH_3)_5$], 11.8 [br, $C_5(CH_3)_5$], 5.1 (d, $J = 4.8$ Hz) und 4.8 (d, $J = 8.2$ Hz) [$Si(CH_3)_3$]. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.83$ [br, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 0.38 (s, 9H) und 0.33 (s, 9H) [$Si(CH_3)_3$]. — MS, m/z (%): 492 (0.4) [M^+], 477 (0.4) [$M^+ - Me$],

436 (3) $[M^+ - 2 CO]$, 408 (27) $[M^+ - 3 CO]$, 380 (76) $[M^+ - 4 CO]$, 273 (10) $[M^+ - 3 CO - Me_5C_5]$, 245 (16) $[M^+ - 4 CO - Me_5C_5]$, 73 (100) $[Me_5Si^+]$. – IR (ν_{CO} , Hexan): 2053 cm^{-1} m, 1976 sst, 1960 st.

$C_{21}H_{33}FePO_4Si_2$ (492.1) Ber. C 51.22 H 6.75
Gef. C 51.06 H 6.97

6b: Schmp. 99°C. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 276.9$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 218.6$ (d, $J = 16.0$ Hz, CO), 198.2 (d, $J = 11.7$ Hz, P=C), 145.3 (d, $J = 19.0$ Hz, C-1), 138.5 [d, $J = 10.5$ Hz, $C_5(CH_3)_5$], 128.4 (d, $J = 3.7$ Hz, C-2), 127.6 (s, C-3), 126.1 (s, C-4), 12.7 [br, $C_5(CH_3)_5$], 1.3 [s, $Si(CH_3)_3$]. – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.0$ – 6.85 (m, 5H, C_6H_5), 1.6 [br, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 0.21 [d, $J = 2.0$ Hz, 9H, $Si(CH_3)_3$]. – MS, m/z (%): 440 (1) $[M^+ - 2 CO]$, 328 (5) $[M^+ - C_5Me_5]$, 193 (26) $[M^+ - C_5Me_5 - Fe(CO)_4]$, 135 (12) $[C_5Me_5^+]$, 134 (15) $[C_5Me_5^+ - H]$, 119 (19) $[C_5Me_5^+ - CH_4]$, 77 (2) $[C_6H_5^+]$, 73 (100) $[SiMe_3^+]$ und weitere Bruchstücke. – IR (ν_{CO} , Pentan): 2040 cm^{-1} st, 2015 w, 1970 sst, 1950 st.

$C_{24}H_{29}FeO_4PSi$ (496.1) Ber. C 58.05 H 5.89
Gef. C 56.97 H 6.07

$\{\eta^2$ -[*Bis*(trimethylsilyl)methylen](pentamethylcyclopentadienyl)phosphan}bis(triethylphosphan)nickel (**8**) und $\{\eta^2$ -(Pentamethylcyclopentadienyl)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan}bis(triethylphosphan)nickel (**9a**): 0.605 g (1.5 mmol) (Cyclooctadien)bis(triethylphosphan)nickel in Toluol werden bei 0°C unter Rühren mit 0.483 g (1.5 mmol) **5a** bzw. 0.493 g (1.5 mmol) **5b** versetzt. Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemp. erwärmt und sofort ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen.

8: ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 82.8$ (d, breit, $J = 22$ Hz, P=C), 17.3 (s, breit, P_aEt_3), 10.5 (d, breit, $J = 22$ Hz, P_bEt_3).

9a: ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 45.3$ (t, $J = 20.8$ Hz, P=C), 6.7 (dd, $J = 26.9$ und 20.8 Hz, P_aEt_3), 3.6 (dd, $J = 26.9$ und 20.8 Hz, P_bEt_3).

$\{\eta^2$ -(Pentamethylcyclopentadienyl)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan}bis(tributylphosphan)nickel (**9b**): Eine Lösung von 0.857 g (81.5 mmol) **7b** in 6 ml Benzol/Pentan (1:1) wird auf $-10^\circ C$ gekühlt. Nach Zugabe einer äquimolaren Menge **5b** wird auf Raumtemp. erwärmt und sofort ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 43.7$ (t, $J = 20.9$ Hz, P=C), 0.8 (dd, $J = 29.1$ und 20.9 Hz, P_aBu_3), -2.2 (dd, $J = 29.1$ und 20.9 Hz, P_bBu_3).

$\{[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan\}tricarbonyl(\eta^5$ -cyclopentadienyl)wolfram-trifluormethansulfonat (**10a**): Zu einer Lösung von 0.522 g (1 mmol) **3c** in 3.5 ml CH_2Cl_2 werden bei $-70^\circ C$ 0.150 g (1 mmol) Triflatsäure gegeben. Die Lösung wird auf $-20^\circ C$ erwärmt, auf 2 ml eingeeengt und mit 4 ml Hexan versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 0.30 g (45%) **10a** als braungelbes Pulver vom Schmp. 94–95°C (Zers.). – ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 187.2$ ($J_{WP} = 202$ Hz). – 1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 8.91$ (d, $J = 397$, $J_{WH} = 15$ Hz, 1H, PH), 6.16 (d, $J = 1.3$ Hz, 5H, C_5H_5), 0.34 [s, 18H, $Si(CH_3)_3$]. – IR (ν_{CO} , CD_2Cl_2): 2058 cm^{-1} st, 1988 st, 1960 st, br.

$C_{16}H_{24}F_3O_6PSSi_2W$ (672.0) Ber. C 28.58 H 3.60
Gef. C 27.26 H 3.77

$\{[Bis(trimethylsilyl)methylen]methylphosphan\}tricarbonyl(\eta^5$ -cyclopentadienyl)wolfram-trifluormethansulfonat (**10b**): Eine Lösung von 1.04 g (2 mmol) **3c** in 10 ml Toluol wird mit 0.35 g (2.1 mmol) Triflatsäure-methylester versetzt, kurz auf 30°C erwärmt und 48 h bei Raumtemp. stehengelassen. Der ausgefallene hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Toluol und Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 1.10 g **10b** (80%), Schmp. 89–90°C (Zers.). – ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 230.8$ ($J_{WP} = 198$ Hz). – 1H -

NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 6.17$ (d, $J = 0.3$ Hz, 5H, C_5H_5), 2.77 (d, $J = 14.7$ Hz, 3H, PCH_3), 0.41 (s, 9H) und 0.36 (d, $J = 0.5$ Hz, 9H) $[Si(CH_3)_3]$. – IR (ν_{CO} , CH_2Cl_2): 2042 cm^{-1} st, 1950 sst, br.

$C_{17}H_{26}F_3O_6PSSi_2W$ (686.0) Ber. C 29.75 H 3.82
Gef. C 30.28 H 4.19

$\{[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan\}[\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl](triphenylphosphan)nickel-trifluormethansulfonat (**10c**): Zu einer Lösung von 0.644 g (1 mmol) **3i** in 3.5 ml CH_2Cl_2 werden bei $-78^\circ C$ 0.150 g (1 mmol) Triflatsäure gegeben. Die Lösung wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Versuche zur Aufarbeitung (analog **10a**) gelingen in diesem Fall nicht; man erhält stets Produktgemische mit hohen Anteilen (30–50%) unidentifizierter Zersetzungsprodukte. – ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 271.7$ (d, $J = 59.2$ Hz, P=C), 39.6 (d, $J = 59.2$ Hz, PPH_3). – 1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.63$ (dd, $J = 307$, 4 Hz, 1H, $HP=C$), 7.65 (m, 6H) und 7.52 (m, 9H) (PC_6H_5), 1.45 [dd, $J = 2.4/4.2$ Hz, 15H, $C_5(CH_3)_5$], 0.06 (s, 9H) und 0.03 (s, 9H) $[Si(CH_3)_3]$.

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -{[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}-[tetracarbonyleisen(0)]wolfram (**11a**): Eine Lösung von 0.49 g (0.94 mmol) **4c** in 20 ml Toluol wird bei $-78^\circ C$ mit 0.341 g (0.94 mmol) $Fe_2(CO)_9$ versetzt und 3 h gerührt. Dann wird i. Vak. bis auf 10 ml eingedampft, mit 20 ml Pentan versetzt und Unlösliches abgetrennt. Das Filtrat wird i. Vak. bis zur Trockene eingedampft und **11a** chromatographisch gereinigt (Säule 1×15 cm, Al_2O_3 II, Toluol). Die rotbraune Fraktion wird aufgefangan und **11a** nach Eindampfen i. Vak. isoliert. Ausb. 0.23 g (36%), rotbraunes Pulver, Schmp. 59°C (Zers.) (DTA). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 316.7$ ($J_{WP} = 78.4$ Hz), 305.2 ($J_{WP} = 86.5$, $J_{PCSi} = 13.4$ Hz). – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.25$ – 6.80 (m, 5H, C_6H_5), 4.75 (d, $J_{HCWP} = 1.0$ Hz, 5H, C_5H_5), 4.58 (d, $J_{HCWP} = 0.7$ Hz, 5H, C_5H_5), 0.34 [s, 9H, $Si(CH_3)_3$], 0.26 [s, 9H, $Si(CH_3)_3$]. – ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -1.2$ (d, $J_{SiCP} = 13.2$ Hz), -2.0 (d, $J_{SiCP} = 2.9$ Hz). – IR (ν_{CO} , Toluol): 2041 cm^{-1} m, 2010 sst, 1961 sst, 1904 m.

$C_{22}H_{19}FeO_7PSiW$ (694.0) Ber. C 38.07 H 2.76
Gef. C 37.93 H 2.82

μ -{[*Bis*(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}-tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[tricarbonylnickel(0)]wolfram (**11b**): Zu einer Lösung von 1.04 g (2 mmol) **3c** in 7.5 ml Hexan werden 0.52 g (3 mmol) Tetracarbonylnickel kondensiert. Es wird auf 0°C erwärmt und 1 h gerührt. Anschließend wird die Lösung auf 3 ml eingeeengt und das Produkt durch Abkühlen auf $-35^\circ C$ ausgefällt. Man erhält ein rotbraunes Pulver vom Schmp. 53–59°C (Zers.), Ausb. 0.52 g (39%), das extrem unbeständig ist und unter Bildung von $Ni(CO)_4$ und **12c** zerfällt. – ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 423.0$ ($J_{WP} = 417$ Hz).

$C_{18}H_{23}NiO_6PSi_2W$ (664.0) Ber. C 32.51 H 3.49
Gef. C 35.11 H 4.45

Tricarbonyl[chlorogold(I)](η^5 -cyclopentadienyl)- μ -{[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}wolfram (**11c**): Eine Lösung von 0.263 g (0.5 mmol) **4c** in 20 ml Toluol wird bei $-78^\circ C$ mit 0.153 g (0.5 mmol) $(Ph_3P)AuCl$ versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 2 h gerührt, dann unter Lichtausschluss das Solvens bis auf 5 ml eingeeengt, **11c** durch Zugabe von 30 ml Pentan ausgefällt, abgetrennt, mit 5 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.25 g (68%), ockerfarbenes Pulver, Schmp. 80°C (Zers.). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 257.9$ ($J_{WP} = 117.2$ Hz). – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.20$ – 6.80 (m, 5H, C_6H_5), 4.64 (d, $J_{HCWP} = 1.0$ Hz, 5H, C_5H_5), 0.42 [s, 9H, $Si(CH_3)_3$]. – ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.8$ ($J_{SiCP} = 11.7$ Hz). – IR (ν_{CO} , Toluol): 2029 cm^{-1} sst, 1953 sst.

$C_{18}H_{19}AuClO_3PSiW$ (758.0) Ber. C 28.50 H 2.52 Cl 4.67
Gef. C 27.96 H 2.45 Cl 4.91

{[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)molybdän(II) (**12b**) und {[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)wolfram(II) (**12d**)

Methode A: Lösungen von 3 mmol **3b**, **d** in 20 ml Toluol werden 5–7 h (IR-Kontrolle) auf 70 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und **12b**, **d** werden aus Pentan bei –80 °C kristallisiert. Ausb. **12b**: 0.43 g (30%); **12d**: 0.39 g (23%).

Methode B: 5 mmol (MeCN)₃(CO)₃M (M = Mo, W) werden mit einer Lösung von 5 mmol **5a** in 20 ml Toluol versetzt. Man erwärmt auf 65 °C und rührt bis zum Ende der Reaktion [³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle 24 h (**3b**), 72 h (**3d**)]. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und Unlösliches abfiltriert. Nach mehrfacher Umkristallisation aus Hexan bei –80 °C erhält man **12b**, **d** als rote Kristalle. Ausb. 0.43 g **12b** (18%), 0.20 g **12d** (7%).

12b: Schmp. 67 °C (Zers.). – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 493 (s). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 334.0 (d, *J* = 15.4 Hz, CO), 132.8 (d, *J* = 59.8 Hz, P=C), 105.2 [s, C₅(CH₃)₅], 11.5 [s, C₅(CH₃)₅], 2.9 [s, Si(CH₃)₃]. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.95 (d, *J* = 1.6 Hz, 15H, CCH₃), 0.40 [s, 18H, Si(CH₃)₃]. – MS, *m/z* (%): 478 (8) [M⁺], 422 (23) [M⁺ – 2 CO], 420 (26) [M⁺ – 2 CO – H₂], 73 (100) [Me₃Si⁺]. – IR (ν_{CO} , Heptan): 1961 cm⁻¹ st, 1901 st.

C₁₉H₃₃MoO₂PSi₂ (478.1) Ber. C 47.69 H 6.96
Gef. C 45.83 H 6.88

12d: Schmp. 69 °C (Zers.). – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 448.0 (*J*_{WP} = 622 Hz). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 223.6 (s, CO), 103.7 [d, *J* = 1.7 Hz, C₅(CH₃)₅], 11.4 [s, C₅(CH₃)₅], 2.9 [d, *J* = 5.0 Hz, Si(CH₃)₃]. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.00 (d, *J* = 1.5 Hz, 15H, CH₃), 0.40 [s, 18H, Si(CH₃)₃]. – MS, *m/z* (%): 564 (7) [M⁺], 536 (1) [M⁺ – CO], 508 (7) [M⁺ – 2 CO], 506 (9) [M⁺ – 2 CO – H₂], 491 (11) [M⁺ – Me₃Si], 73 (100) [Me₃Si⁺]. – IR (ν_{CO} , Hexan): 1957 cm⁻¹ st, 1894 st.

C₁₉H₃₃O₂PSi₂W (564.1) Ber. C 40.43 H 5.92
Gef. C 40.54 H 5.92

{[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram (**12c**): Eine Lösung aus 1.04 g (2 mmol) **3c** in 5 ml Benzol wird 22 h auf 70–75 °C erwärmt. Nach Abkühlen entfernt man das Solvens i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Pentan um. Man erhält 0.51 g (52%) eines roten Kristallpulvers, Schmp. 84–88 °C (Zers.). – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 445.9 (*J*_{WP} = 618.2 Hz). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 218.9 (d, *J*_{PWC} = 9.1 Hz, CO), 123.9 (d, *J*_{PC} = 47.7 Hz, P=C), 88.6 (s, C₅H₅), 3.0 [d, *J*_{P_{CSiC}} = 4.7 Hz, Si(CH₃)₃]. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.79 (s, 5H, C₅H₅), 0.32 [s, 18H, Si(CH₃)₃]. – IR (ν_{CO} , Hexan): 1952 cm⁻¹ st, 1880 st.

C₁₄H₂₃O₂PSi₂W (494.0) Ber. C 34.03 H 4.69
Gef. C 33.49 H 4.42

{[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanylthio}tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram (**14a**): Eine auf 5 °C gekühlte Lösung von 1.04 g (2.0 mmol) **3c** in 10 ml Benzol wird mit 0.064 g (2.0 mmol) Schwefel versetzt und bis zur Auflösung des Bodenkörpers gerührt (2 h). Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Nach mehrfacher Waschen mit Hexan und Trocknen i. Vak. erhält man 0.99 g (90%) eines roten Kristallpulvers, Schmp. 51 °C (Zers.). – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 417 (*J*_{WP} = 14 Hz). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 226.6 (s, *trans*-CO), 214.0 (s, *cis*-CO), 197.3 (d, *J*_{PC} = 110.5 Hz, P=C), 93.1 (s, C₅H₅), 2.9 (s, SiCH₃), 2.5 (d, *J*_{P_{CSiC}} = 13.9 Hz, SiCH₃). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.96 (s, 5H, C₅H₅), 0.51 (s, 9H, SiCH₃), 0.33 (d,

*J*_{P_{CSiC}} = 2.2 Hz, 9H, SiCH₃). – IR (ν_{CO} , Toluol): 2034 cm⁻¹ st, 1960 st, 1952 st.

C₁₅H₂₃O₃PSSi₂W (554.0) Ber. C 32.48 H 4.18
Gef. C 31.12 H 3.52

{[Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}seleno}tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram (**14b**): Eine Lösung aus 1.07 g (2.1 mmol) **3c** in 10 ml Benzol wird mit 0.17 g (2.1 mmol) grauem Selen versetzt und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird Unlösliches abfiltriert und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Man erhält 1.04 g (82%) eines orangefarbenen Kristallpulvers. Schmp. 62 °C (Zers.). – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 431.8 (*J*_{P_{SeW}} = 11.9, *J*_{P_{Se}} = 336.9 Hz). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 224.8 (s, *trans*-CO), 213.3 (d, *J*_{P_{SeW}} = 6.7 Hz, *cis*-CO), 198.3 (d, *J*_{PC} = 111.6 Hz, P=C), 92.3 (s, C₅H₅), 1.36 (s, SiCH₃). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.76 (s, 5H, C₅H₅), 0.60 (s, 9H, SiCH₃), 0.33 (d, *J*_{P_{CSiC}} = 2.7 Hz, 9H, SiCH₃). – IR (ν_{CO} , Pentan): 2025 cm⁻¹ vs, 1954 vs, 1946 vs.

C₁₅H₂₃O₃PSeSi₂W (601.3) Ber. C 29.96 H 3.86
Gef. C 29.85 H 3.81

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl){[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphanyl}seleno}wolfram (**14c**): Eine Lösung von 0.30 g (0.58 mmol) **4c** in 20 ml Toluol wird mit 0.045 g (0.58 mmol) grauem Selen versetzt und 2 h gerührt. Anschließend wird Unlösliches abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit einem Gemisch aus 3 ml Toluol und 20 ml Pentan 12 h behandelt, danach abfiltriert, zurückbleibendes **14c** mit 5 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.16 g (47%) orangefarbenes Pulver, Schmp. 55 °C (Zers.). – ³¹P-NMR (C₇D₆O): δ = 342.9 (*J*_{P_{CSi}} = 44.0, *J*_{P_{SeW}} = 12.5, *J*_{P_{Se}} = 326.1 Hz). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ =

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] von **6a**. Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des *U_{ij}*-Tensors

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	659(1)	3383(1)	722(1)	59(1)
C(1)	-615(5)	4430(4)	857(2)	77(2)
O(1)	-1463(4)	5111(3)	929(2)	110(2)
C(2)	-508(4)	2323(4)	956(2)	72(2)
O(2)	-1244(4)	1639(3)	1112(2)	104(1)
C(3)	1923(5)	4428(4)	534(2)	77(2)
O(3)	2709(4)	5111(3)	417(2)	122(2)
C(4)	498(5)	2809(4)	28(2)	87(2)
O(4)	336(5)	2480(3)	-414(1)	134(2)
P(1)	2330(1)	2733(1)	1363(1)	53(1)
C(5)	2348(4)	2947(3)	2052(1)	51(1)
Si(1)	1032(1)	3922(1)	2382(1)	66(1)
C(6)	1496(6)	3899(5)	3155(2)	135(3)
C(7)	-907(4)	3473(3)	2257(2)	77(2)
C(8)	1270(5)	5366(3)	2132(2)	111(2)
C(9)	3411(4)	2420(3)	2482(1)	50(1)
C(10)	3057(5)	1427(3)	2735(2)	71(2)
C(11)	3965(6)	964(5)	3150(2)	95(2)
C(12)	5236(6)	1462(5)	3319(2)	98(2)
C(13)	5629(5)	2453(5)	3082(2)	90(2)
C(14)	4701(4)	2942(3)	2662(2)	67(1)
C(15)	3762(4)	1767(3)	1121(1)	56(1)
C(16)	2932(4)	851(3)	809(2)	64(1)
C(17)	3135(5)	947(4)	269(2)	76(2)
C(18)	4046(5)	1886(4)	173(2)	78(2)
C(19)	4433(4)	2391(3)	656(2)	67(1)
C(20)	4939(5)	1297(4)	1550(2)	98(2)
C(21)	2084(6)	-11(4)	1100(2)	113(2)
C(22)	2528(6)	160(5)	-195(2)	137(3)
C(23)	4487(7)	2222(6)	-401(2)	149(3)
C(24)	5452(5)	3355(4)	773(2)	120(3)

7.31–6.98 (m, 5H, C₆H₅), 4.53 (s, 5H, C₅H₅), 0.21 [d, ⁴J_{HCSiCP} = 1.2 Hz, 9H, Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (C₃D₆O): δ = –3.8 (d, ²J_{SiCP} = 44.0 Hz). – IR (ν_{CO}, Methylcyclohexan): 2024 cm⁻¹ vs, 1952 vs, 1944 vs.

C₁₈H₁₉O₃PS₂SiW (606.0) Ber. C 35.72 H 3.16
Gef. C 35.14 H 3.00

Tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[3-phenyl-3-(trimethylsilyl)-2-thioxo-1,2λ²-thiaphosphiran-2-yl]wolfram (15): Eine Lösung von 0.15 g (0.29 mmol) **4c** in 10 ml Benzol wird bei Raumtemp. mit 0.05 g (1.56 mmol) elementarem Schwefel versetzt. Nach 4 h wird das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen und **15** bei –78 °C ausgefroren. Ausb. 0.10 g (65%), braunes Pulver, Schmp. 130 °C (Zers.). – ³¹P-NMR (C₃D₆O): δ = –17.7 (¹J_{WP} = 219.8 Hz). – ¹H-NMR (C₃D₆O): δ = 7.60–7.10 (m, 5H, C₆H₅), 5.82 (d, ³J_{HCP} = 0.5 Hz, 5H, C₅H₅), 0.17 [s, 9H, Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = 9.3. – IR (ν_{CO}, Methylcyclohexan): 2037 cm⁻¹ s, 1968 sst, 1955 sst.

C₁₈H₁₉O₃PS₂SiW (590.0) Ber. C 36.62 H 3.24 S 10.86
Gef. C 36.40 H 3.38 S 9.26

Röntgenstrukturanalyse von **6b**^[9]: Kristalldimensionen 0.5 × 0.6 × 0.8 mm; orangefarbene Kristalle; C₂₄H₂₉FeO₄PSi, M_r = 496.4 g mol⁻¹; monoklin; Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14); a = 9.208(2), b = 11.999(2), c = 23.911(6) Å, β = 94.50(2)°; V = 2.634(1) nm³; Z = 4, d_{ber.} = 1.25 g cm⁻³; μ(Mo-K_α) = 0.70 mm⁻¹, F(000) = 1040. Mit einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71073 Å) wurden 4553 symmetrieunabhängige Reflexe (2Θ_{max.} = 50°, h: –10 → 10, k: 0 → 14, l: 0 → 28; ω-Scans, Scanbreite 1.20°) bei Raumtemp. gemessen. 3497 Reflexe mit |F| > 4σ(F) wurden zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (280 Parameter) verwendet. Die Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome mit einem Reiter-Modell verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte mit R = 0.051 [R_w = 0.051, w⁻¹ = σ²(F) + 0.0001 F²], Restelektronendichte (0.29 e/Å³). Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem Programm SHELXTL-Plus durchgeführt (Atomkoordinaten s. Tab. 3).

* Herrn Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] [1a] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Ed.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag,

Stuttgart, 1990, S. 191–195. – [1b] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362.

[2] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Organomet.* **1985**, *4*, 2097–2101.

[3] A. H. Cowley, N. C. Norman, S. Quashie, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5007–5008.

[4] H. J. Metternich, E. Niecke, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 232–233.

[5] [5a] W. Malisch, E. Groß, K. Jörg, M. Schmeußer, A. Meyer, R. Baumann, *Phosphorus Sulfur* **1986**, *26*, 25–26. – [5b] H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, K. Jörg, W. Malisch, B. Huber, G. Müller, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 319–327. – [5c] U.-A. Hirth, H. Käb, Th. A. Bright, U. Weis, W. Malisch in *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules* (Eds.: H. Werner, A. G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann, W. Kiefer), Vieweg-Verlag, Braunschweig, **1992**, S. 187–190.

[6] D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, U. Hofmockel, S. Quashie, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1687–1689.

[7] [7a] D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Chimia* **1985**, *39*, 277–279. – [7b] D. Gudat, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 10–11. – [7c] D. Gudat, M. F. Meidine, J. F. Nixon, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1206–1208.

[8] D. Gudat, E. Niecke, A. M. Arif, S. Quashie, A. H. Cowley, *Organomet.* **1986**, *5*, 593–594.

[9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56844, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] R. R. Ford, L. Bei-Li, R. H. Neilson, R. J. Thoma, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1993.

[11] K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Ed.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, S. 463–471.

[12] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, M. Polk, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 604.

[13] R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 15.

[14] Vgl. R. B. King, N. D. Sadavani, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3136–3139.

[15] W. Malisch, R. Maisch, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *220*, C1; W. Angerer, W. S. Sheldrick, W. Malisch, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1261.

[16] Th. A. v. d. Knaap, M. Vos, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem. Chem. Lett.* **1984**, 603.

[17] S. O. Grimm, D. A. Wheatland, W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 5573.

[18] W. W. Schoeller, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 569.

[391/92]