

Bis[(di-*tert*-butylphosphanyl)methyl]methylphosphan^[1]

Jochen Krill, Igor V. Shevchenko, Axel Fischer, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler*

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany

Eingegangen am 19. Mai 1993

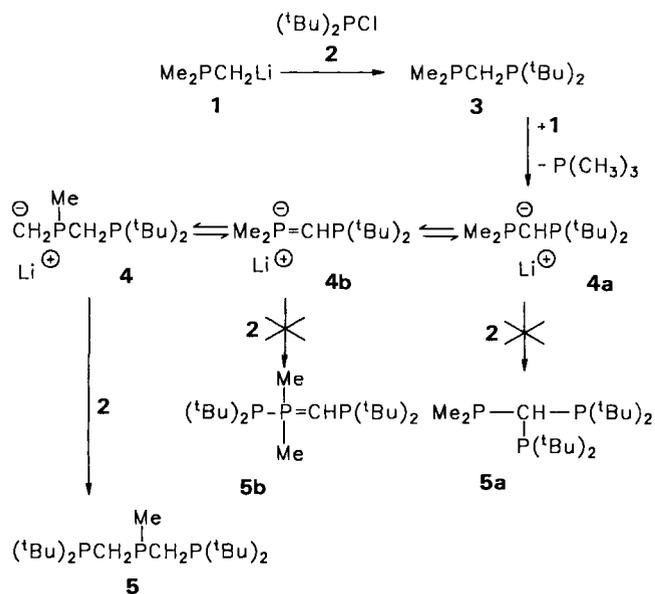
Key Words: Steric overcrowding / Trisphosphane, linear, bismethylene-bridged / Molybdenum, complexes with bis- and trisphosphanes

Bis[(di-*tert*-butylphosphanyl)methyl]methylphosphane^[1]

The synthesis of [(di-*tert*-butylphosphanyl)methyl]dimethylphosphane (**3**) and of the title compound **5** is described. **5** reacts with sulfur to form the trisulfide **6**. Both **3** and **5** behave as bidentate ligands in forming the molybdenum complexes **8**

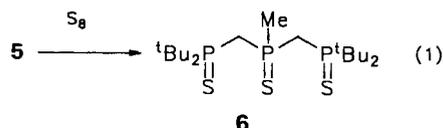
and **10**, which are characterized by single crystal X-ray structure determinations. **10** reacts with sulfur to yield the sulfide **11**, which decomposes in solution within 6 h.

Die Umsetzung des einfach lithiierten Trimethylphosphans **1** mit Di-*tert*-butylchlorphosphan (**2**) führt nicht nur zur Bildung des bereits beschriebenen ditertiären methylenverbrückten Bisphosphans **3**^[2], sondern auch zum unverzweigten tertiären Trisphosphan **5**. Aus **3** entsteht **4a** durch Lithiierung mit **1** an der C–H-aciden Methylenbrücke von **3**. Das Bisphosphan **4a** reagiert jedoch aus sterischen Gründen nicht mit **2** zu **5a**, obwohl diese Reaktion mit weniger anspruchsvoll substituierten Methylenbisphosphanen in guten Ausbeuten abläuft^[3]. Ebensovienig entsteht das zu *t*Bu₂P–P(Me)₂=CHP(C₆H₅)₂^[3] analoge Ylid **5b** aus **4b**. Vielmehr wird das thermodynamisch weniger begünstigte Carbanion **4**, das durch eine prototrope Umlagerung aus **4a** und **4b** entsteht, dem Gleichgewicht durch Reaktion mit **2** unter Bildung der linearen Verbindung **5** entzogen.



Das ¹³C-DEPT-NMR-Spektrum beweist das Vorliegen der PCH₂P-Einheiten in **5**. Trotz der sterisch anspruchs-

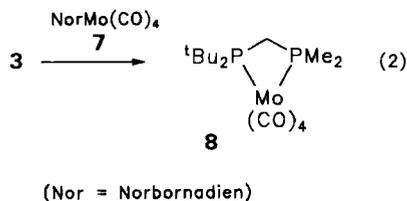
vollen *tert*-Butyl-Gruppen reagiert **5** mit Schwefel bei Raumtemperatur, selbst im Unterschub, ohne Bildung anderer Produkte zu **6**, wie es für alkylsubstituierte Phosphane allgemein bekannt ist^[4].



Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **6** zeigt für die quartären C-Atome der *tert*-Butyl-Gruppen zwei Dubletts und läßt so die Inäquivalenz der beiden *tert*-Butyl-Gruppen an einem P-Atom erkennen.

Frühere Umsetzungen von sterisch weniger überfrachtetem Me₂PCH₂P(Me)CH₂PMe₂ mit Fe₂(CO)₉ führten zu dreikernigen Komplexen oder zu zweikernigen sechsgliedrigen Chelatringssystemen oder zu Clustern mit Fe–Fe-Bindungen^[5]. Verbindung **5** reagiert jedoch unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit Fe₂(CO)₉.

3 reagiert mit Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän(0) (**7**) zu **8**. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (s.u.) zeigt die erwartete *cis*-ständige Koordination des Liganden, die sich auch in den NMR-spektroskopischen Daten widerspiegelt.



Setzt man **5** mit Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän(0) (**7**) oder Tricarbonyl(cycloheptatrien)molybdän(0) (**9**) um, so erhält man in beiden Fällen in guter Ausbeute **10**. Bei der Umsetzung von **9** mit **5** ist die Besetzung der freien Koordinationsstelle mit CO, das durch Zersetzung von **9** entsteht,

punkte: unkorrigiert; Schmelzpunktbestimmungsapparatür Büchi 530 in abgeschmolzenen 0.1-cm-Kapillaren. – NMR: Bruker AC 200 [^1H : 200.1 MHz, ^{13}C : 50.3 MHz mit CDCl_3 und ^{31}P : 81.0 MHz mit H_3PO_4 (85%) als Referenz]. – MS: Finnigan MAT 8430. – IR: Nicolet 320 FT-IR. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: $\text{Me}_2\text{P}^{\text{VI}}$, $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{Li}^{\text{II}}$, $t\text{Bu}_2\text{PCl}^{\text{III}}$, $\text{NorMo}(\text{CO})_4^{\text{IV}}$, $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3^{\text{IV}}$.

Bis[(di-tert-butylphosphanyl)methyl]methylphosphan (5): Eine Lösung von $\text{LiCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (1.0 g, 12 mmol) in 40 ml Diethylether wurde unter Kühlung im Eis-/Wasserbad tropfenweise mit 2.16 g (12 mmol) Di-*tert*-butylchlorphosphan (2), gelöst in 10 ml des gleichen Lösungsmittels, versetzt. Es wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann wurden das Lösungsmittel und $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ im Hochvak. entfernt. Der Rückstand wurde bei $2 \cdot 10^{-5}$ Torr in einem Kugelrohrdestillationsgerät fraktioniert. Neben **3** (0.52 g; 20%) destillierte verunreinigtes **5** bei 250 °C, das anschließend säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid (Säule 6×2 cm) gereinigt wurde. Mit 50 ml CH_2Cl_2 wurde reines **5** eluiert, das beim Entfernen des Lösungsmittels als farbloser Feststoff (1.30 g; 30%) anfiel; Schmp. 112 °C. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.73$ –1.61 (m, $\text{PCH}_2\text{PCH}_2\text{P}$), 1.17 (d, $^2J_{\text{PH}} = 3.65$ Hz, PCH_3), 1.11 [d, $^3J_{\text{PH}} = 11.2$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 1.08 [d, $^3J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 18.08$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 113.2$ Hz, $t\text{Bu}_2\text{P}$), –34.95 (t, $^2J_{\text{PP}} = 113.4$ Hz, MeP). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 31.94$ –31.10 [m, 2 $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 29.96–29.50 [m, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 24.78–23.50 (m, PCH_2P), 14.97 (dt, $^1J_{\text{PC}} = 17.3$, $^3J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz, PCH_3). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -selektiv-NMR (CDCl_3) [^{31}P bei $\delta = -34.95$]: $\delta = 31.80$ [d, $^1J_{\text{PC}} = 14.1$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 31.40 [d, $^1J_{\text{PC}} = 14.4$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 29.86 [d, $^2J_{\text{PC}} = 7.8$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 29.61 [d, $^2J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$]; [^{31}P bei $\delta = 18.08$]: $\delta = 31.60$ [d, $^3J_{\text{PC}} = 14.3$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 29.81, 29.65 [je s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. – MS (70 eV), m/z (%): 364 [M^{+}] (0.04), 307 [$\text{M}^{+} - t\text{Bu}$] (100), 251 [307 – C_4H_8] (70), 195 [251 – C_4H_8] (22), 139 [195 – C_4H_8] (10), 57 [C_4H_9] (22). – Trotz mehrfacher Versuche wurde für die NMR-spektroskopisch vollständig charakterisierte Verbindung **5** keine befriedigende Elementaranalyse erhalten.

Darstellung von 6: Eine Mischung von 1.00 g (2.7 mmol) **5** und 0.26 g (8.0 mmol) Schwefel wurde in einem Zug mit 15 ml Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch erhitzte sich bis zum Sieden des Lösungsmittels. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde an Kieselgel G 60 (Säule 6×2 cm) chromatographiert und mit Dichlormethan eine gelbe Fraktion eluiert. Aus heißem Diethylether kristallisierten 1.09 g (2.3 mmol, 88%) mit Schwefel verunreinigtes **6**. Eine Elementaranalyse wurde deshalb nicht durchgeführt. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.41$ (m, 2 PCH_2P), 2.49 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.3$ Hz) und 2.09 (d, $^2J_{\text{PH}} = 13.8$ Hz, 2 PCH_3 , 4:1), 1.33 [d, $^3J_{\text{PH}} = 15.6$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 72.00$ [d, $^2J_{\text{PP}} = 19.6$ Hz, $\text{P}(\text{=S})(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$], 45.50 [t, $^2J_{\text{PP}} = 19.2$ Hz, $\text{P}(\text{=S})\text{CH}_3$]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 39.36$ [d, $^1J_{\text{PC}} = 41.2$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 38.73 [d, $^1J_{\text{PC}} = 41.1$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 28.08 (d, $^1J_{\text{PC}} = 24.9$ Hz, PCH_2P), 27.05 [d, $^2J_{\text{PC}} = 22.2$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 20.71 (d, $^1J_{\text{PC}} = 57.4$ Hz, PCH_3). – MS (70 eV), m/z (%): 460 [M^{+}] (100), 403 [$\text{M}^{+} - t\text{Bu}$] (30), 347 [$t\text{Bu}_2\text{P}(\text{=S})\text{CH}_2\text{P}(\text{=S})(\text{Me})\text{CH}_2\text{P}(\text{=S})\text{H}$] (78), 291 [$(t\text{Bu})\text{HP}(\text{=S})\text{CH}_2\text{P}(\text{=S})(\text{Me})\text{CH}_2\text{P}(\text{=S})\text{H}$] (58), 235 [$\text{H}_2\text{P}(\text{=S})\text{CH}_2\text{P}(\text{=S})(\text{Me})\text{CH}_2\text{P}(\text{=S})\text{H}$] (24), 57 [$t\text{Bu}^{+}$] (74).

Darstellung von 8: Zu einer Lösung von 1.05 g (3.5 mmol) **7** in 20 ml Dichlormethan wurden 0.77 g (3.5 mmol) **3** getropft. Es wurde 16 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt, dann im Hochvak. auf 10 ml Lösungsvolumen eingengt und an Kieselgel G 60 (2×6 cm) chromatographiert. Mit 50 ml Dichlormethan wurde eine gelbe Fraktion eluiert. Umkristallisation aus heißem Toluol ergab 0.53 g (35%) **8**, Schmp. 144 °C (Zers.). – ^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta = 2.97$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 9.1$, $^3J_{\text{PH}} = 9.1$ Hz, PCH_2P), 1.55 (d, $^2J_{\text{PH}} = 6.6$ Hz, PCH_3), 1.33 [d, $^3J_{\text{PH}} = 13.4$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 41.85$ [d, $^2J_{\text{PP}} = 8.6$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], –26.19 (d, $^2J_{\text{PP}} = 8.6$ Hz, PMe_2). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 38.47$ [dd, $^3J_{\text{PC}} = 9.8$, $^1J_{\text{PC}} = 19.5$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 34.27 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 2.3$, $^3J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, PCH_2P), 29.65 [d, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 19.60 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 8.3$, $^1J_{\text{PC}} = 14.9$ Hz, PCH_3). – MS (70 eV), m/z (%): 430 [M^{+}] (20), 402 [$\text{M}^{+} - \text{CO}$] (26), 374 [$\text{M}^{+} - 2 \text{CO}$] (30), 346 [$\text{M}^{+} - 3 \text{CO}$] (40), 289 [346 – $t\text{Bu}$] (100). – $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{MoO}_4\text{P}_2$ (428.25): ber. C 42.07, H 6.12, P 14.40; gef. C 41.98, H 6.11, P 14.53.

Darstellung von 10: Eine Lösung von 0.82 g (2.7 mmol) Tetracarbonylnorbornadienmolybdän(0) (**7**) in 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemp. unter Rühren mit einer Lösung von 1.0 g (2.7 mmol) **5** in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt und 12 h unter Lichtausschluß gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. (0.5 Torr) eingengt, an Kieselgel G 60 chromatographiert (Säule 6×1 cm) und eine gelbe Fraktion mit CH_2Cl_2 eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (0.5 Torr) wurde in wenig heißem Toluol aufgenommen. Bei Raumtemp. kristallisierten 1.14 g (74%) **10** als gelbe Kristalle, Schmp. 152 °C. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.06$ (t, $^2J_{\text{PH}} = 7.6$ Hz, MoPCH_2PMe), 2.0–1.75 (m, MoPCH_2P), 1.71 (d, $^2J_{\text{PH}} = 5.7$ Hz, PCH_3), 1.35 (d, $^3J_{\text{PH}} = 4.8$ Hz) und 1.29 [d, $^3J_{\text{PH}} = 4.9$ Hz, $\text{MoPC}(\text{CH}_3)_3$], 1.19 (d, $^3J_{\text{PH}} = 7.4$ Hz) und 1.13 [d, $^3J_{\text{PH}} = 7.1$ Hz, je $\lambda^3\text{PC}(\text{CH}_3)_3$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 42.39$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 21.4$ Hz, $\text{CH}_3\text{PCH}_2\text{P}(t\text{Bu})_2\text{Mo}$), 18.82 (d, $^2J_{\text{PP}} = 74.7$ Hz, $\text{PCH}_2\text{P}(t\text{Bu})_2$), –18.99 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 74.7$, $^2J_{\text{PP}} = 21.4$ Hz, MoPCH_3). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 219.4$ [m, 2 $\text{Mo}(\text{CO})$], 214.75 [dd, $^2J_{\text{PC}} = 9.1$, $^2J_{\text{PC}} = 7.8$ Hz, $\text{Mo}(\text{CO})$], 214.01 [dd, $^2J_{\text{PC}} = 8.7$, $^2J_{\text{PC}} = 8.7$ Hz, $\text{Mo}(\text{CO})$], 39.07 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 18.1$, $^3J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz) und 39.16 [dd, $^1J_{\text{PC}} = 18.0$, $^3J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz, je $\text{MoPC}(\text{CH}_3)_3$], 34.15 [ddd, $^1J_{\text{PC}} = 19.0$, $^1J_{\text{PC}} = 7.5$, $^3J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, $\text{MoPCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Mo}$], 31.53 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 23.3$, $^3J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz) und 31.29 [dd, $^1J_{\text{PC}} = 22.4$, $^3J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 29.92–29.36 [m, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 24.91 (ddd, $^1J_{\text{PC}} = 44.6$, $^1J_{\text{PC}} = 10.8$, $^3J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz, MoPCH_2P), 18.93 (ddd, $^1J_{\text{PC}} = 15.8$, $^3J_{\text{PC}} = 12.5$, $^3J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, PCH_3). – MS (70 eV), m/z (%): 574 [M^{+}] (3), 546 [$\text{M}^{+} - \text{CO}$] (2.8), 518 [$\text{M}^{+} - 2 \text{CO}$] (7.4), 490 [$\text{M}^{+} - 3 \text{CO}$] (6.2), 307 [$\text{M}^{+} - 4 \text{CO} - \text{Mo} - t\text{Bu}$] (100), 251 [307 – $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$] (56), 195 [251 – $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$] (12), 57 [C_4H_9] (92). – IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2013$ (m) cm^{-1} , 1920 (m), 1897 (s) (CO). – $\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{MoO}_4\text{P}_3$ (575.4): ber. C 48.26, H 7.57, P 16.23; gef. C 48.15, H 7.53, P 16.02.

Bildung von 11: Eine Lösung von 0.20 g (0.36 mmol) **9** in 3 ml CDCl_3 wurde bei Raumtemp. mit 0.012 g (0.38 mol) Schwefel versetzt. Innerhalb von 10 min entstand **11**. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.48$ –3.38 (m, MoPCH_2PMe), 2.55–2.17 [m, $\text{PCH}_2\text{P}(\text{=S})$], 2.02 (d, $^2J_{\text{PH}} = 5.7$ Hz, PCH_3), 1.42–1.26 [m, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 77.01$ [d, $^2J_{\text{PP}} = 26.3$ Hz, $\text{P}(\text{=S})t\text{Bu}_2$], 44.12 (d, $^2J_{\text{PP}} = 32.2$ Hz, MoPtBu_2), –8.61 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 26.8$, $^2J_{\text{PP}} = 31.4$ Hz, PCH_3). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 39.65$ –38.43 [m, $\text{MoP}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$], 39.43 (d, $^1J_{\text{PC}} = 24.7$ Hz) und 38.66 [d, $^1J_{\text{PC}} = 21.6$ Hz, $\text{P}(\text{=S})\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.09–34.13 (m, MoPCH_2PMe), 29.99 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz) und 29.72 [d, $^2J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, je $\text{MoPC}(\text{CH}_3)_3$], 27.90 [d, $^1J_{\text{PC}} = 24.2$ Hz, $\text{P}(\text{=S})\text{CH}_2\text{P}$], 27.57 [d, $^2J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz, $\text{P}(\text{=S})\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 24.25 [dd, $^1J_{\text{PC}} = 23.7$, $^1J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, $\text{MoP}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}(\text{=S})$], 18.18 (m, PCH_3).

Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **8** und **10**

8: $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{MoO}_4\text{P}_2 \cdot 1/2 \text{C}_7\text{H}_8$, $M = 474.30$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 897.6(4)$, $b = 1275.5(3)$, $c = 1983.9(6)$ pm, $\beta = 92.02(3)^\circ$, $V = 2.2623(13) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.393 \text{ Mg/m}^3$, $\mu = 0.74 \text{ mm}^{-1}$, $T = 143 \text{ K}$, $F(000) = 980$, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$, Zahl der Reflexe: 6796, davon unabhängig 5226, $R_{\text{int}} = 0.015$, $R[F, > 4\sigma(F)] = 0.027$, $wR(F^2)$, alle Reflexe) = 0.063, 224 Parameter, $S = 1.1$, Max. $\Delta/\sigma < 0.001$, Max.

$\Delta\rho = 0.69 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$, farbloser Kristall, $0.58 \times 0.58 \times 0.31 \text{ mm}$.

10: $\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{MoO}_4\text{P}_3$, $M = 572.42$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 1235.6(3)$, $b = 1546.0(4)$, $c = 1539.7(3) \text{ pm}$, $\beta = 105.92(2)^\circ$, $V = 2.8284(11) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.344 \text{ Mg/m}^3$, $\mu = 0.66 \text{ mm}^{-1}$, $T = 143 \text{ K}$, $F(000) = 1200$, $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$, Zahl der Reflexe: 7927, davon unabhängig 4994, $R_{\text{int}} = 0.022$, $R[F, > 4\sigma(F)] = 0.027$, $wR(F^2, \text{ alle Reflexe}) = 0.061$, 293 Parameter, $S = 1.1$, Max. $\Delta/\sigma = 0.002$, Max. $\Delta\rho = 0.37 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$, gelber Kristall $0.80 \times 0.64 \times 0.25 \text{ mm}$.

Datensammlung und -reduktion: Die Kristalle der Verbindungen **8** und **10** wurden mit Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel-de Haën) auf den Glasfaden des Goniometerkopfes montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Stoe-STADI-4 mit Siemens-LT-2-Tiefemperaturzusatz). Es wurde mit monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung gemessen. Die Gitterkonstanten wurden aus $\pm\omega$ -Werten von 60 (**10**) bzw. 54 (**8**) Reflexen im 2Θ -Bereich $20\text{--}23^\circ$ verfeinert. Für Verbindung **10** wurde eine Absorptionskorrektur mit Hilfe von Ψ -Scans durchgeführt (min./max. Transmission 0.78/0.92).

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Programmsystem SHELXL-92^[11] wurde verwendet. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. — Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen wurden beim

J. Krill, I. V. Shevchenko, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler

Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, deponiert. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummern CSD-400 218 (**8**) und 400 219 (**10**) angefordert werden.

^[1] Herrn Professor *Heinrich Nöth* zum 65. Geburtstag gewidmet.
^[2] H. H. Karsch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, *32*, 762–767.

^[3] H. H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1979**, *34*, 1171–1177.

^[4] L. Maier, *Top. Phosphorus Chem.* **1965**, *2*, 43–131.

^[5] D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, G. Müller, M. J. Romao, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 411–433.

^[6] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig, **1988**.

^[7] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, *4*, 149–156.

^[8] M. Fild, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 4–9.

^[9] M. A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2037–2044.

^[10] F. A. Cotton, J. A. McCleverty, J. E. White, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 121–122.

^[11] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, a Program for Crystal Structure Refinement* (pre-release version **1992**), Universität Göttingen.

[152/93]