

$P_n$ -Liganden mit maximaler Elektronendonorfähigkeit, 7<sup>[1]</sup>

## Dreikomponentenreaktion von $P_4$ -Phosphor mit $[Cp^xRh(CO)_2]$ in Gegenwart von $[Cr(CO)_5THF]$ oder $[CpMn(CO)_2THF]$ . – Eine Methode zum Studium des Transformationsweges vom $P_4$ -Tetraeder zum planaren *cyclo*- $P_4$ -Liganden<sup>☆</sup>

Manfred Scheer<sup>\*a</sup>, Christa Troitzsch<sup>a</sup>, Liane Hilfert<sup>b</sup>, Manfred Dargatz<sup>b</sup>, Erich Kleinpeter<sup>b</sup>, Peter G. Jones<sup>c</sup> und Joachim Sieler<sup>d</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe<sup>a</sup>,  
Engesserstraße, 76128 Karlsruhe, Germany

Institut für Analytische Chemie der Universität Potsdam<sup>b</sup>,  
Postfach 601553, 14415 Potsdam, Germany

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig<sup>c</sup>,  
Postfach 3329, 38023 Braunschweig, Germany

Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig<sup>d</sup>,  
Linnéstraße 3, 04103 Leipzig, Germany

Eingegangen am 8. September 1994

**Key Words:** Tetraphosphorus ligands / Bond cleavage in  $P_4$ , stepwise / Rhodium  $P_4$  complexes

**$P_n$  Ligands with Maximum Electron-Donor Capacity, 7<sup>[1]</sup>. – Three-Component Reaction of  $P_4$ -Phosphorus with  $[Cp^xRh(CO)_2]$  in the Presence of  $[Cr(CO)_5THF]$  or  $[CpMn(CO)_2THF]$ . – A Method of Studying the Pathway from Tetrahedral  $P_4$  to the Planar *cyclo*- $P_4$  Ligand<sup>☆</sup>**

The reaction of  $P_4$  with  $[Cp^xRh(CO)_2]$  ( $Cp^x = Cp'$ ,  $Cp''$ ;  $Cp' = \eta^5-C_5H_4tBu$ ,  $Cp'' = \eta^5-C_5H_3tBu_{2-1,3}$ ) in the presence of  $[Cr(CO)_5THF]$  leads to  $[Cp^xRh(CO)(\eta^{1-1}-P_4)\{Cr(CO)_5\}_4]$  (**1a**, **b**),  $[Cp''Rh(\eta^4-P_4)\{Cr(CO)_5\}_3]$  (**2b**), and  $[Cp'Rh(\eta^4-P_4)\{Cr(CO)_5\}_4]$  (**3a**). In the corresponding reaction with  $[CpMn(CO)_2THF]$  no  $P_4$  takes part, and  $[(Cp''RhCO)(CpMnCO)(\mu-CO)_2]$  (**4**) is formed. An X-ray structure determination of  $[Cp^xRh(CO)(\eta^{1-1}-P_4)\{Cr(CO)_5\}_4]$  (**1**) and  $[Cp'Rh(\eta^4-P_4)\{Cr(CO)_5\}_4]$  (**3a**) indicates a stepwise (PP) bond cleavage as the transformation pathway from the  $P_4$  tetrahedron to the *cyclo*- $P_4$  ligand by passing a bicyclopentaphosphane. In the *cyclo*- $P_4$  ligand complex **3a** all P atoms are able to coordinate to  $[Cr(CO)_5]$  groups. However, in  $[Cp''Rh(\eta^4-P_4)\{Cr(CO)_5\}_3]$  (**2b**) the additional *t*Bu group at the  $Cp^x$  ligand sterically in-

fluences the coordination behavior of the P atoms, and only three of them are able to coordinate to  $[Cr(CO)_5]$  units. In these syntheses the  $[Cr(CO)_5]$  moieties promote the reaction and stabilise intermediates along the reaction pathway. Variable-temperature  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR measurements indicate for **2b** the freezing of the  $Cp''$  rotation at low temperature and reveals a  $\Delta G^\ddagger$  (at the coalescence temperature) of 36 kJ mol<sup>-1</sup>. Surprisingly, in  $[(Cp''RhCO)(CpMnCO)(\mu-CO)_2](Rh-Mn)$  (**4**) the  $Cp^x$  ligands are *cis*-oriented whereas in  $[(Cp''RhCO)(CpMnCO)(\mu-CO)_2](Rh-Mn)$  a *trans* arrangement is observed. This indicates the unusual behavior of the  $Cp''$  ligand as a "rod" and not as an "enlarged disk" like  $Cp^*$  in the crystal lattice of these compounds.

In der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen wird  $P_4$ -Phosphor in verschiedene  $P_n$ -Liganden umgewandelt. Während die strukturelle Vielfalt der resultierenden  $P_n$ -Liganden inzwischen beachtlich ist, wurde dem Problem des Reaktionsweges ausgehend vom tetraedrischen  $P_4$ -Phosphor wenig Beachtung geschenkt<sup>[2]</sup>. Insbesondere die Umwandlung des  $P_4$ -Phosphors zum planar quadratischen *cyclo*- $P_4$ -Ring, den wir in den Produkten der Umsetzungen mit Metallpentacarbonyl-THF-Komplexen beobachteten<sup>[3]</sup>, beanspruchte unser besonderes Interesse. Zum Studium dieses Problems entwickelten wir das Konzept der Dreikomponentenreaktion zwischen  $P_4$ -Phosphor und der entsprechenden Koordinationsverbindung in Gegenwart von  $[Cr(CO)_5THF]$ . Über die Koordination der freien Elektronenpaare der P-Atome der gebildeten Intermediate an  $[Cr(CO)_5]$ -Gruppen wird eine Stabilisierung von Zwischen-

stufen erreicht. Im folgenden werden die Ergebnisse der Umsetzungen mit Rh-Komplexen diskutiert.

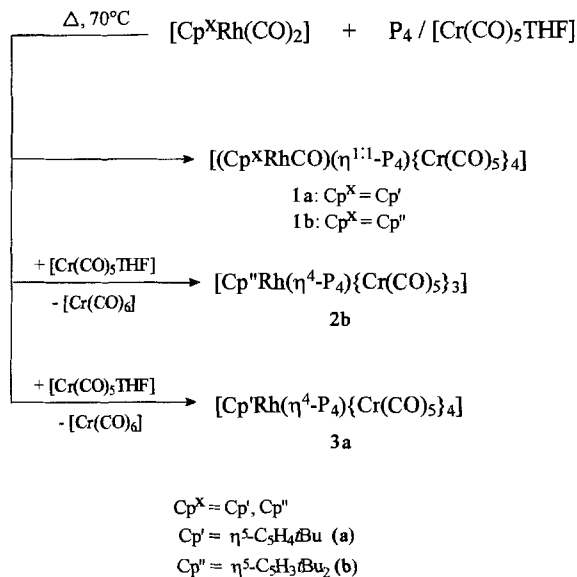
### Synthese, Eigenschaften und spektroskopische Daten der Rhodiumkomplexe 1–4

Setzt man  $[Cp^xRh(CO)_2]$  ( $Cp^x = Cp'$ ,  $Cp''$ ;  $Cp' = \eta^5-C_5H_4tBu$ ,  $Cp'' = \eta^5-C_5H_3tBu_{2-1,3}$ ) mit  $P_4$  in Gegenwart von mindestens 6 Äquivalenten  $[Cr(CO)_5THF]$  bei etwa 70°C um, entstehen die in Schema 1 aufgeführten Komplexe 1–3, die sich trennen und charakterisieren ließen.

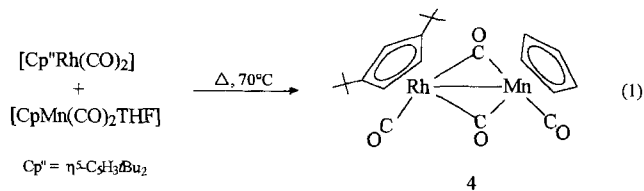
Die  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen dieser Umsetzungen zeigen Signale für geringste Mengen eines möglichen  $[Cp''Rh(\eta^4-P_4)\{Cr(CO)_5\}_4]$  (**3b**), das durch fraktionierte Kristallisation nicht isolierbar ist. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung ist **3b** nicht mehr nachweisbar. Gleiches gilt für  $[Cp''Rh(\eta^4-P_4)\{Cr(CO)_5\}_3]$  (**2a**)

und  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Rh}(\eta^4\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$  (**2c**), die in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Umsetzungen mit einem Unterschub an  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$  auf Grund der NMR-spektroskopischen Ähnlichkeit zu den isolierten Derivaten entdeckt wurden (Tab. 1).

Schema 1



Während in  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Rh}(\eta^4\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$  (**3a**) alle P-Atome des *cyclo*-P<sub>4</sub>-Ringes an  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppen koordinieren, ist für einen entsprechenden Cp<sup>R</sup>-Ligandkomplex durch die Einführung einer zusätzlichen *t*Bu-Gruppe am Cp<sup>X</sup>-Ring nur noch die Koordination von drei solchen Einheiten möglich (s.u. Strukturdiskussion).  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Rh}(\eta^4\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$  (**2b**) und nicht  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Rh}(\eta^4\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$  (**3b**) wird als isolierbares Produkt erhalten. Da  $[\text{Cp}^{\text{Mn}}(\text{CO})_2]$ -Einheiten einen geringeren Raumbedarf als  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppen zeigen, wurde eine Umsetzung von  $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Rh}(\text{CO})_2]$  mit P<sub>4</sub> in Gegenwart von  $[\text{Cp}^{\text{Mn}}(\text{CO})_2\text{THF}]$  bei 70°C durchgeführt. Es wird jedoch eine Reaktion entsprechend Gl. (1) ohne Beteiligung von P<sub>4</sub>-Phosphor beobachtet; der heteronucleare Zweikernkomplex  $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{RhCO})(\text{Cp}^{\text{Mn}}\text{CO})(\mu\text{-CO})_2]$  (**4**) entsteht quantitativ.



**1a** bildet schwarze, **1b**, **2b** und **3a** bilden rote und **4** gelbbraune Kristalle, die in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gut, in Toluol mäßig und in *n*-Pentan etwas löslich sind. Alle Verbindungen können kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden. Ihre Lösungen zersetzen sich erst nach längerer Zeit an der Luft.

Abb. 1 zeigt das experimentelle und simulierte  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1a**. Es ist vom AE<sub>2</sub>MX-Typ (X = Rh-Kern). Die Äquivalenz der P<sub>E</sub>-Atome ist im Cp<sup>R</sup>Rh-Derivat **1b** aufgehoben. Es wird ein AEFMX-Spinsystem beobachtet, da die 1,3-Stellung der beiden *t*Bu-Gruppen am Cyclo-

pentadienyl-Liganden eine Nichtäquivalenz der zum Rh-Atom benachbarten P-Atome verursacht.

Tab. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen 1–3 (simulierte Daten der exp. Spektren; X = Rh-Kern)

|    | Cp <sup>X</sup> | δ-Werte        |                |                |                |                      | J [Hz] |       |      |                     |      |
|----|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------|--------|-------|------|---------------------|------|
|    |                 | P <sub>A</sub> | P <sub>E</sub> | P <sub>F</sub> | P <sub>M</sub> | AE                   | AM     | EM    | XA   | XE                  | XM   |
| 1a | Cp'             | -74.1          | -95.0          |                | -114.8         | 138.7                | 117.7  | 139.0 | 3.8  | 63.5                | -1   |
| 1b | Cp''            | -64.2          | -92.5          | -96.3          | -120.4         | 137.2 <sup>[a]</sup> | 110.4  | 136.4 | -1   | 65.9 <sup>[b]</sup> | -1   |
| 2a | Cp'             | 197.0          | 168.9          |                | 82.5           | 340.0                | 8.5    | 371.2 | 30.2 | 36.4                | 24.2 |
| 2b | Cp''            | 202.8          | 147.1          |                | 83.9           | 337.8                | 9.3    | 363.9 | 29   | 36.4                | 22.2 |
| 2c | Cp''            | 285.7          | 84.2           |                | 50.3           | 232.5                | 31.4   | 320.1 | 35.4 | 25.7                | 47.6 |
| 3a | Cp'             | 151.5          |                |                |                |                      |        |       |      | 34.5                |      |
| 3b | Cp''            | 152.2          |                |                |                |                      |        |       |      | 34.1                |      |

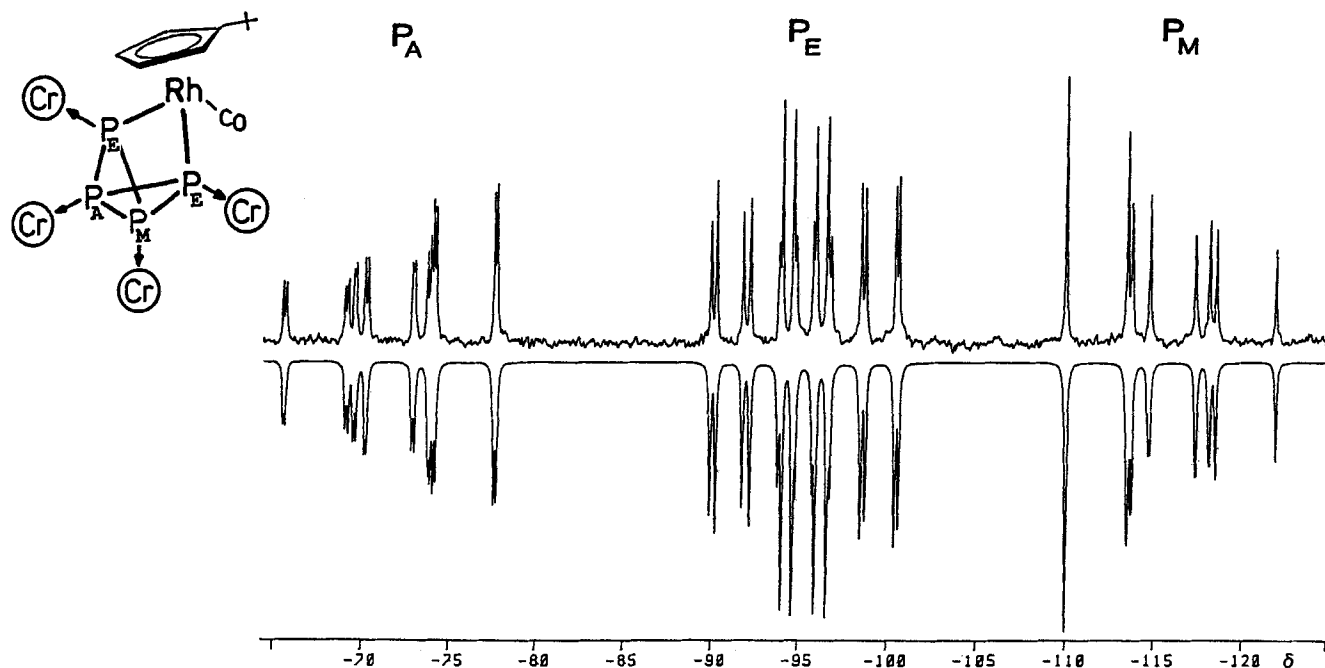
[<sup>a</sup>] AF = 137.6 Hz, FM = 137.0, EF = 1. – [<sup>b</sup>] XF = 59.4 Hz.

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Komplexe 1–4 in CDCl<sub>3</sub>

| R                 | δ-Werte         |                   |      |      |      |      |
|-------------------|-----------------|-------------------|------|------|------|------|
|                   | CH <sub>3</sub> | 2                 | 3    | 4    | 5    | Cp   |
| 1a                | H               | 1.23              | 6.08 | 5.63 | 5.58 | 5.99 |
| 1b                | <i>t</i> -Bu    | 1.25              | 5.30 | 6.58 | 6.58 | 6.12 |
| 2b                | <i>t</i> -Bu    | 1.35              | 6.17 |      | 5.76 | 5.76 |
| 2b <sup>[a]</sup> | <i>t</i> -Bu    | 1.14 <sub>s</sub> | 6.03 |      | 5.50 | 5.50 |
| 3a                | H               | 1.43              | 6.21 | 6.58 | 6.58 | 6.21 |
| 4                 | <i>t</i> -Bu    | 1.28              | 5.79 |      | 4.74 | 4.74 |
|                   |                 |                   |      |      |      | 4.64 |

[<sup>a</sup>] In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: J(HH) = 1.66, J(RhH) = 0.3 Hz.

Während die  $^{31}\text{P}$ -chemischen Verschiebungen der Bicyclotetraphosphan-Derivate **1a**, **b** bei recht hohem Feld auftreten, sind die Signale der *cyclo*-P<sub>4</sub>-Ligandkomplexe **2** und **3** fast 200 ppm nach tiefem Feld verschoben (Tab. 1). Generell werden bei allen Komplexen recht kleine  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ -Werte im Bereich von 66–22 Hz beobachtet, was mit dem zu erwartenden geringen s-Charakter dieser Bindungen korreliert. Beim Übergang von der  $\eta^{1:1:1}$ - (**1a**, **b**) zur  $\eta^4$ -Koordination (**2**, **3**) des P<sub>4</sub>-Liganden wird die Größe der Kopplungskonstante signifikant auf etwa die Hälfte reduziert

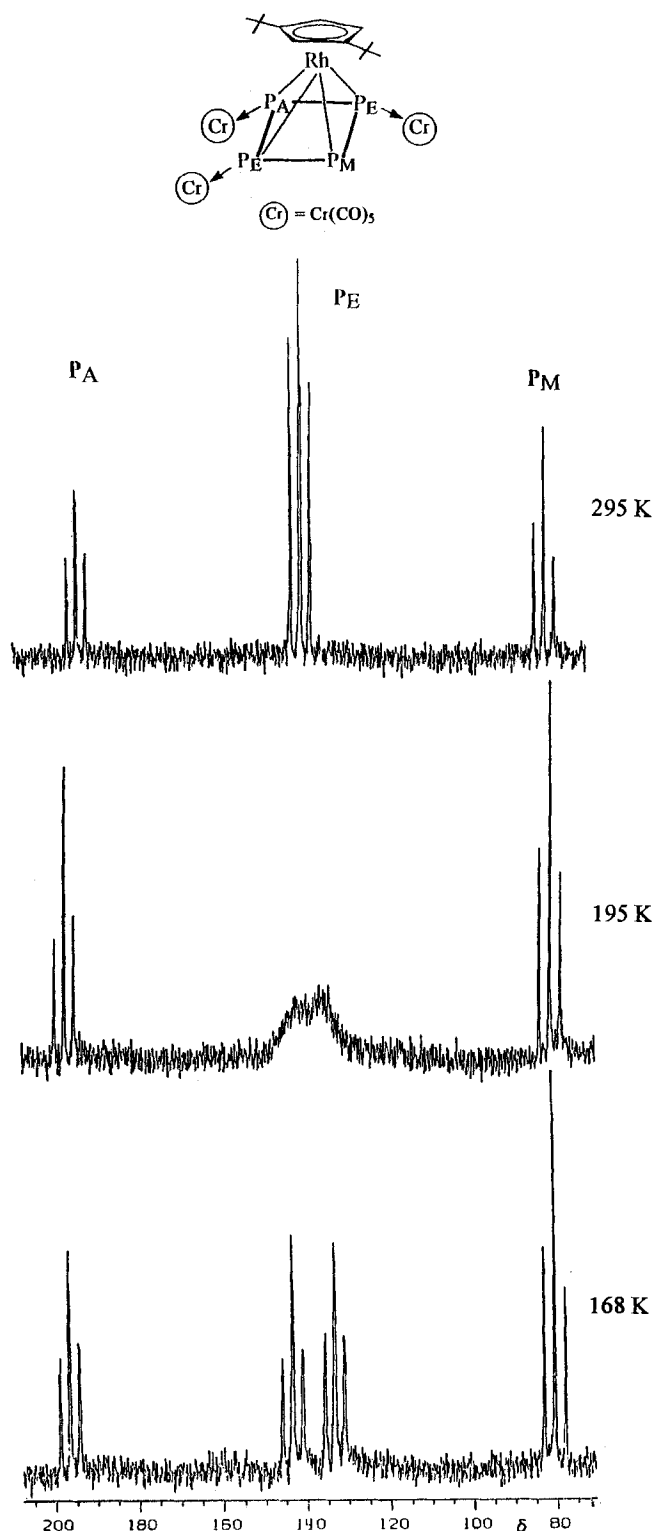
Abb. 1. Experimentelles und berechnetes <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **1a** (298 K; SF = 32.438 MHz in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>O-ext.)

(Tab. 1). So tritt z. B. für  $[\text{Cp}'\text{Rh}(\eta^4\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$  (**3a**) ein Dublett mit  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$  von 34.5 Hz auf. Ähnlich kleine  $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{31}\text{P})$ -Werte wurden für  $[\text{RhCl}(\eta^2\text{-P}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  (33.9 Hz)<sup>[4]</sup> und  $[(\text{triphos})\text{Rh}(\eta^3\text{-P}_3)]$  [13 Hz; triphos =  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ]<sup>[5]</sup> beobachtet. In  $[\text{Cp}''\text{Rh}(\eta^4\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$  (**2b**) ist aus sterischen Gründen die Koordination von nur drei  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppen möglich. Demzufolge resultiert bei Raumtemperatur im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein AE<sub>2</sub>MX-Spinsystem (Abb. 2). Temperaturerniedrigung führt bei 195 K zur Koaleszenz, und bei 168 K ist die Rotation des Cp''-Liganden behindert, wobei ein AEFMX-Spektrum zu beobachten ist. Für diesen Prozeß kann eine freie Aktivierungsenthalpie von 36 kJ mol<sup>-1</sup> abgeschätzt werden. Das strukturell charakterisierte Co-Analogon  $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$ <sup>[1]</sup> zeigt ein ganz analoges spektroskopisches Verhalten mit erwartungsgemäß einem etwas höheren Wert von 39 kJ mol<sup>-1</sup>. Für  $[\text{Cp}'\text{Rh}(\eta^4\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$  (**3a**) ist selbst bei 183 K die Rotation des Cp'-Liganden nicht einzufrieren. In der Bicyclotetraphosphan-Vorstufe **1a** ist dieser Prozeß bei Raumtemperatur hingegen behindert, was aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten beider Komplexe zu folgern ist (Tab. 2).

Interessanterweise ist die Nichtäquivalenz der  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppen in **2b** auch in den IR-Spektren sowohl im Festzustand (KBr) als auch in Lösung (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) festzustellen (Tab. 3). Hier treten innerhalb der CO-Valenzschwingungen zwei unterschiedliche A<sub>1</sub>-Schwingungen im Verhältnis 1:2 auf. Generell werden bei allen Verbindungen typische Schwingungen für lokale, etwas verzerrte C<sub>4v</sub>-Symmetrien der  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppen beobachtet. Besonders im Festzustand ist die Unterschiedlichkeit dieser Gruppen zu erkennen.

#### Molekülstrukturen der Rhodiumkomplexe $[\text{Cp}^x\text{RhCO}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$ (Cp<sup>x</sup> = Cp', Cp'') (**1a**, **b**), $[\text{Cp}'\text{Rh}(\eta^4\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$ (**3a**) und $[\text{Cp}''\text{RhCO}(\text{Cp}''\text{MnCO})(\mu\text{-CO})_2]$ (**4**)

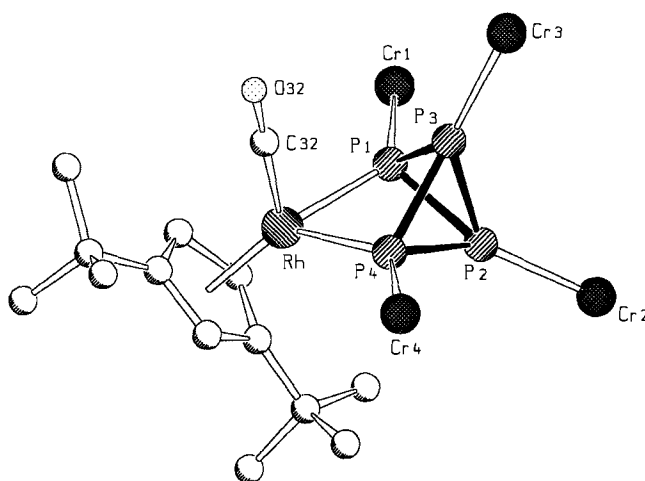
Die Kristallstrukturanalysen von **1a** (zwei unabhängige Moleküle mit sehr ähnlichen Bindungsverhältnissen; im folgenden werden nur die Parameter des Moleküls **1** diskutiert)<sup>[6]</sup> und **1b** (Abb. 3) zeigen Bicyclotetraphosphan-Liganden, die an  $[\text{Cp}^x\text{Rh}(\text{CO})]$ -Gruppen gebunden sind. Die freien Elektronenpaare aller P-Atome koordinieren an  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Komplexfragmente. Der (PP)-Abstand der geöffneten Kante ist mit 2.815(4) bzw. 2.796(1) Å größer als in  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$  (**5**)<sup>[7]</sup> [2.606(1) Å], das vom P<sub>4</sub>M-Grundkörper her zu **1a**, **b** isostrukturell ist. Vergleicht man die P-P-Bindungslängen in den Bicyclotetraphosphan-Derivaten (Tab. 4), findet man generell einen kürzeren Abstand zwischen den Brücken P-Atomen, die die beiden P<sub>3</sub>-Cyclen verbinden. In **1a**, **b** sind diese Bindungen zwischen den Atomen P(2) und P(3) im Mittel mit 2.201(3) bzw. 2.1942(11) Å im Vergleich zu **5** [2.158(2) Å] und den Bicyclotetraphosphanen vom Typ P<sub>2</sub>(PR)<sub>2</sub> [R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**)<sup>[8]</sup>; 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (**7**)<sup>[9]</sup>] [**5**: 2.158(2), **6**: 2.129, **7**: 2.166(2) Å], die mit sterisch anspruchsvollen organischen Gruppen substituiert sind, verlängert. Gleichfalls sind alle übrigen P-P-Bindungen in **1a**, **b** aufgeweitet. Die Koordination der freien Elektronenpaare aller P-Atome an  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Komplexfragmente des Bicyclotetraphosphan-Gerüsts von **1a**, **b** führt somit zur Dehnung des P<sub>4</sub>-Gerüsts. Der Faltungswinkel des Bicyclotetraphosphan-Gerüsts ist in **1a** mit 94° und vor allem in **1b** mit 88° kleiner als in **5** (95°), **6** (95.2°) oder **7** (95.5°).

Abb. 2.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2b** bei verschiedenen Temperaturen (SF = 146.186 MHz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

Der im Vergleich mit dem  $\text{Cp}'$ -Liganden in **1a** größere Raumbedarf des  $\text{Cp}''$ -Liganden in **1b** spiegelt sich einerseits in der größeren Distanz der  $\text{Cp}''\text{Rh}$ -Gruppierung vom  $\text{P}_4$ -Gerüst in **1b** [**1a**:  $d(\text{Rh}-\text{P}) = 2.351(2)$ – $2.358(2)$ , **1b**:  $d(\text{Rh}-\text{P}) = 2.3680(8)$ – $2.3710(8)$  Å] und andererseits in der

Tab. 3. CO-Valenzschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Verbindungen **1–4**

| 1a          |            | 1b                       |             | 2b                       |            | 3a                       |                          | 4                        |                          |
|-------------|------------|--------------------------|-------------|--------------------------|------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| KBr         | KBr        | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | KBr         | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | Nujol      | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |
| 2086 m      | 2078 s     | 2078 m                   | 2081 m      | 2079 vw                  | 2076 m     | 2085 w                   |                          |                          |                          |
| 2062 s      | 2062 vs    | 2063 s                   | 2060 s      | 2064 m                   | 2055 s     | 2067 s                   |                          |                          |                          |
| 2014 m      | 2001 w     |                          |             |                          | 2043 m     |                          |                          |                          |                          |
|             |            |                          |             |                          | 2001 w     |                          |                          | 2008 s                   |                          |
|             |            |                          |             | 1978 s, sh               | 1987 m     | 1979 s                   | 1938 s                   |                          |                          |
| 1934 br, vs | 1958 s, br | 1967 s, br               | 1940 vs, br | 1972 sh                  | 1950 s, br | 1961 vs                  |                          |                          |                          |
|             |            |                          |             | 1957 vs, br              | 1922 s, br | 1938 s, br               |                          |                          |                          |
|             |            |                          |             |                          |            |                          |                          |                          | 1800 s                   |

Abb. 3. Molekülstruktur von  $[\text{Cp}''\text{Rh}(\text{CO})(\eta^{1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$  (**1b**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Carbonylgruppen an den Cr-Atomen weggelassen

stärkeren Beeinflussung des Atoms P(2) im Komplex **1b** wider. Letzteres äußert sich in einer Verlängerung der Bindung P2–P4 [**1a**: 2.216(3), **1b**: 2.2266(11) Å] und P2–P1 [**1a**: 2.229(3), **1b**: 2.2407(11) Å] und in einer gleichzeitigen Verkürzung des Abstandes P3–P1 [**1a**: 2.221(3), **1b**: 2.2137(10) Å]. Gleichzeitig werden in **1b** die Abstände Cr4–P4 [**1a**: 2.348(2), **1b**: 2.3578(10) Å] und besonders Cr1–P1 [**1a**: 2.335(2), **1b**: 2.3749(10) Å] gegenüber den übrigen verlängert.

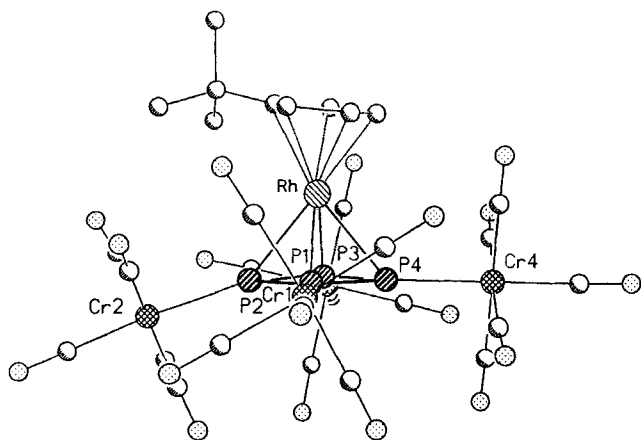
Die Kristallstruktur von **3a** (Abb. 4, Tab. 4) zeigt einen planaren *cyclo*- $\text{P}_4$ -Liganden, welcher im Abstand von 1.883 Å von einer ( $\text{Cp}'\text{Rh}$ )-Kappe überdacht wird. Die freien Elektronenpaare aller P-Atome koordinieren an  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Komplexfragmente. Die P–P-Bindungen sind sehr ähnlich [2.143(2)–2.160(2) Å, Mittelwert 2.149 Å] und kürzer als Einfachbindungsabstände. Die  $\text{Cp}'$ -Ebene und der *cyclo*- $\text{P}_4$ -Ligand sind um  $7^\circ$  gegeneinander geneigt, was auf die Abstoßung des *t*Bu-Restes des  $\text{Cp}'$ -Liganden mit der  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppe am Atom P2 zurückzuführen ist. Dadurch ist das Cr2-Atom um 0.38 Å aus der Ebene der übrigen drei Cr-Atome herausgelenkt. In  $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$  beträgt der Neigungswinkel lediglich  $4^\circ$ , da eine Entspannung des Systems durch das Abspalten einer  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppe erreicht wird<sup>[1]</sup>.  $[\text{Cp}''\text{Rh}(\eta^4\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$  (**2b**) ist mit dieser Verbindung isostrukturell.

Die Kristallstruktur von  $[(\text{Cp}''\text{RhCO})(\text{Cp}'\text{MnCO})(\mu\text{-CO})_2](\text{Rh}-\text{Mn})$  (**4**) (Abb. 5) zeigt einen heteronuclearen

Tab. 4. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] zwischen den Verbindungen **1a** und **1b** sowie **3a**. Die Elementarzelle von **1a** enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich in den Bindungslängen und -winkeln kaum unterscheiden; wiedergegeben sind die Daten für das Molekül 1

|   | <b>1a</b> [6] | <b>1b</b>  | <b>3a</b> [6] |
|---|---------------|------------|---------------|
| P1····P4                                    | 2.815(4)      | 2.796(1)   |               |
| P1-P3                                       | 2.221(3)      | 2.2137(10) |               |
| P1-P2                                       | 2.229(3)      | 2.2407(11) | 2.14(3)       |
| P2-P4                                       | 2.216(3)      | 2.2266(11) | 2.145(2)      |
| P2-P3                                       | 2.201(3)      | 2.1942(11) | 2.149(2)      |
| P3-P4                                       | 2.223(3)      | 2.2317(10) | 2.160(2)      |
| Rh-P1                                       | 2.358(2)      | 2.3680(8)  | 2.410(2)      |
| Rh-P2                                       |               |            | 2.428(2)      |
| Rh-P3                                       |               |            | 2.429(2)      |
| Rh-P4                                       | 2.351(2)      | 2.3710(8)  | 2.411(2)      |
| Cr1-P1                                      | 2.335(2)      | 2.3749(10) | 2.324(2)      |
| Cr2-P2                                      | 2.308(2)      | 2.3293(9)  | 2.327(2)      |
| Cr3-P3                                      | 2.323(2)      | 2.3370(9)  | 2.321(2)      |
| Cr4-P4                                      | 2.348(2)      | 2.3578(10) | 2.313(2)      |
| Rh-Cp <sub>cent</sub>                       | 1.912         |            | 1.883         |
| P(1)-P(2)-P(3)                              | 60.2          | 59.88(3)   | 90.0(1)       |
| P(1)-P(4)-P(3)                              |               |            | 89.7(1)       |
| P(2)-P(1)-P(4)                              |               |            | 90.4(1)       |
| P(2)-P(3)-P(4)                              | 60.1          | 60.40(3)   | 89.8(1)       |
| Rh-P4-Cr4                                   | 131.0(1)      | 132.05(4)  |               |
| Rh-P1-Cr1                                   | 130.2(1)      | 127.99(3)  |               |
| Cr3-P3-P4                                   | 141.0(1)      | 143.48(4)  |               |
| Cr2-P2-P3                                   | 134.6(1)      | 140.20(4)  |               |
| P1P2P3/P2P3P4                               | 94            | 88         |               |
| Cp <sub>cent</sub> -Rh-(P4) <sub>cent</sub> |               |            | 174.9         |

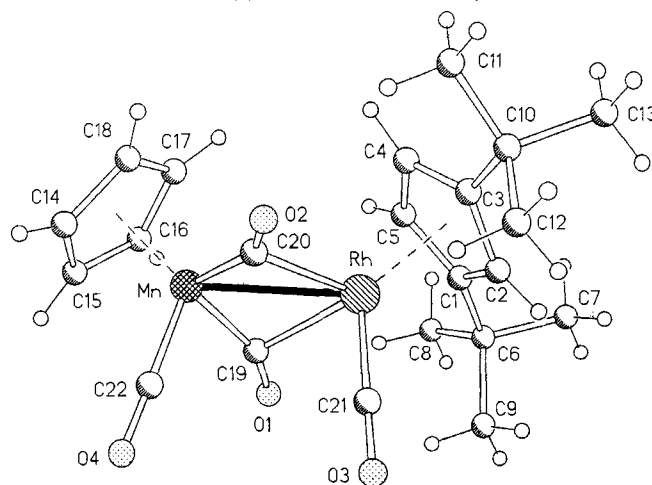
Abb. 4. Molekülstruktur von [Cp'Rh(η<sup>4</sup>-P<sub>4</sub>){Cr(CO)<sub>5</sub>}]<sub>4</sub> (**3a**)



Zweikernkomplex mit zwei halbverbrückenden CO-Liganden, wie sie auch im Cp\*-Derivat [(Cp\*RhCO)(CpMnCO)(μ-CO)<sub>2</sub>](Rh-Mn) (**8**)<sup>[10]</sup> gefunden werden. **4** ist jedoch nicht isostrukturell mit **8**. Während das letztere eine *trans*-Anordnung der Cp<sup>\*</sup>-Liganden aufweist, tritt in der Kristallstruktur des Cp<sup>'</sup>-Derivates **4** überraschenderweise die *cis*-Stellung dieser Liganden auf. Damit stellt die Verbindung

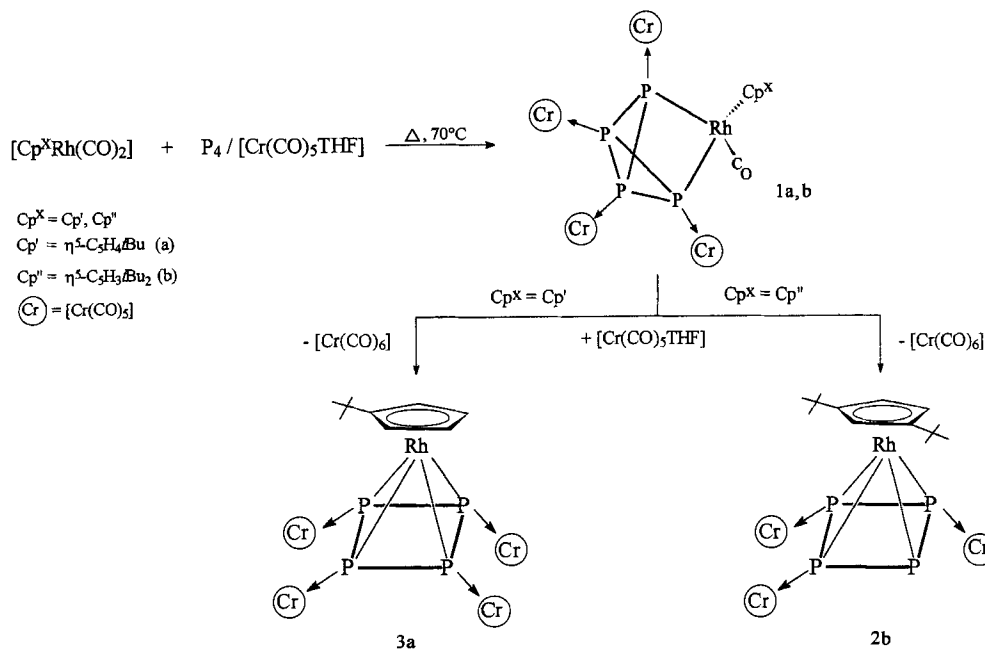
**4** ein weiteres Beispiel für die Stabilisierung einer ungewöhnlichen Struktur durch den Cp<sup>'</sup>-Liganden dar. So fanden wir bereits in [Cp<sup>'</sup>Fe(μ-CO)(CO)]<sub>2</sub><sup>[11]</sup> eine *cis*-Stellung der Cp<sup>'</sup>-Gruppen im Unterschied zum Cp<sup>\*</sup>-Derivat [Cp<sup>\*</sup>Fe(μ-CO)(CO)]<sub>2</sub><sup>[12]</sup> mit einer *trans*-Anordnung. Bei vergleichbarer Basizität beider Liganden – die Rh-Mn-Bindungslänge ist in **4** mit 2.6997(5) Å nur unwesentlich kürzer als in **8** [2.703(2) Å] – dominiert offensichtlich bei dem Cp<sup>\*</sup>-Liganden der größere Kegelwinkel, während die längliche Form der Cp<sup>'</sup>-Gruppe ihre Orientierung im Kristallgitter bestimmt. Weiterhin bilden in **8** die Metallatome und die terminalen CO-Liganden eine Spiegelebene, die die Planarität des zentralen RhMnC<sub>2</sub>(<sub>verbr.</sub>)-Ringes bedingt. Demgegenüber tritt in **4** ein Faltungswinkel von 98.2° auf.

Abb. 5. Molekülstruktur von [(Cp'RhCO)(CpMnCO)(μ-CO)<sub>2</sub>] (**4**); Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh-Mn 2.700(1), Rh-Cp<sub>cent</sub> 1.929(1), Mn-Cp<sub>cent</sub> 1.776(1), Mn-C20 1.860(2), Mn-C19 1.847(2), Rh-C20 2.187(2), Rh-C19 2.247(2), Rh-C21 1.840(2), Mn-C22 1.781(2); Mn-C20-Rh 83.25(8), Rh-C19-Mn 81.88(8), Mn-C20-O2 152.4(2), Rh-C20-O2 124.3(2), Mn-C19-O1 155.2(2), Rh-C19-O1 122.8(2), Mn-C22-O4 177.2(2), Rh-C21-O3 178.8(2)



### Mechanistische Aspekte

Die Struktur der isolierten Produkte deutet auf einen Reaktionsverlauf, der in Schema 2 illustriert ist. Zunächst sollte ein ungesättigtes [Cp<sup>\*</sup>RhCO]-Komplexfragment gebildet werden, das eine P-P-Kante des P<sub>4</sub>-Tetraeders öffnet. Auf der Stufe des nunmehr gebildeten Bicyclotetraphosphans werden die freien Elektronenpaare aller Phosphoratome koordinationschemisch aktiv<sup>[13]</sup> und koordinieren an Pentacarbonylchrom(0)-Gruppen. Es werden die Komplexe **1a**, **b** gebildet. Bei Reaktionen ohne [Cr(CO)<sub>5</sub>THF] wird als folgender Schritt der Angriff eines weiteren Komplexfragmentes an der zur geöffneten Kante gegenüberliegenden P-P-Bindung beobachtet<sup>[7,14]</sup>. Der sterische Einfluß der koordinierten [Cr(CO)<sub>5</sub>]-Gruppierungen verhindert jedoch für **1a**, **b** diesen Reaktionsweg. Deshalb erfolgt nach einer CO-Abstraktion vom Rh-Komplex eine intramolekulare P-P-Bindungsspaltung. Die Komplexe **2** und **3** mit planaren *cyclo*-P<sub>4</sub>-Ring entstehen. Im Falle des Cp<sup>'</sup>-Derivates **3a** koordinieren alle freien Elektronenpaare

Schema 2. Reaktionsverlauf der Umsetzung von  $[\text{Cp}^x\text{Rh}(\text{CO})_2]$  mit  $\text{P}_4$  in Gegenwart von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$ 

der P-Atome an  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Einheiten. Eine zusätzliche *tert*-Butylgruppe im Falle des  $\text{Cp}''$ -Liganden im Komplex **2b** führt dazu, daß im *cyclo*- $\text{P}_4$ -Ring aus sterischen Gründen nur noch drei Phosphoratome koordiniert werden können.

Die Frage der Umwandlung des Bicyclotetraphosphanzum *cyclo*- $\text{P}_4$ -Ligandkomplex wurde punktuell am Beispiel von  $[(\text{Cp}'\text{RhCO})(\eta^{1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$  (**1a**) studiert. Während Erhitzen von **1a** in Toluol bei  $110^\circ\text{C}$  zu keiner Umwandlung führt, erfolgt bei kurzzeitiger Thermolyse in Gegenwart von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$  die quantitative Bildung des *cyclo*- $\text{P}_4$ -Ligand-Komplexes  $[\text{Cp}'\text{Rh}(\eta^4\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$  (**3a**).  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$  erfüllt in diesen Umsetzungen zwei Funktionen. Einerseits wirkt es als Lewis-Säure gegenüber den freien Elektronenpaaren der Phosphoratome und macht somit Zwischenstufen auf der Reaktionskoordinate zugänglich. Andererseits aktiviert es die erste Reaktionskomponente, indem es die CO-Abspaltung unter Bildung von  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  fördert. So erfolgt im Zweikomponentensystem von  $[\text{Cp}^x\text{Rh}(\text{CO})_2]$  und  $\text{P}_4$ -Phosphor bis  $110^\circ\text{C}$  keine Reaktion. Hingegen ist in Gegenwart von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$  bereits ab ca.  $70^\circ\text{C}$  eine Umsetzung zu beobachten. Scherer und Mitarbeiter berichteten, daß  $\text{P}_4$ -Phosphor mit  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R}$ ; R = Me, Et) erst in siedenden Xylol zum Tetraphosphabutadien-Derivat  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{P}_4)\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})\}]$ <sup>[15]</sup> und zum  $(\text{P}_2)_2$ -Ligandkomplex  $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)_2]$ <sup>[15, 16]</sup> reagiert.

Eine erfolgreiche Durchführung der Dreikomponentenreaktion setzt voraus, daß der Metallcarbonyl-Komplex sowohl mit dem  $\text{P}_4$ -Molekül als auch mit der anderen Reaktionskomponente im untergeordneten Maße reagiert. Entsprechend unseren Untersuchungen erfüllt diese Voraussetzung  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$  völlig. Mit  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}]$  werden verschiedene Nebenreaktionen beobachtet. Das sterisch weniger überfrachtete  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}]$  ist für die Dreikomponentenreaktionen nicht geeignet, wie die Umsetzung (1) belegt.

### Schlußfolgerungen und Perspektiven

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die Dreikomponentenreaktionen eine optimale Methode zur Untersuchung des Umwandlungsweges des  $\text{P}_4$ -Phosphors zu entsprechenden  $\text{P}_n$ -Liganden ist. Es konnte am Beispiel von  $[\text{Cp}^x\text{Rh}(\text{CO})_2]$ , das Fragmente mit gerader Valenzelektronenzahl bildet, der Transformationsweg des  $\text{P}_4$ -Tetraeders erforscht werden.  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$  hat sich dabei als multifunktionelle Carbonylkomponente erwiesen. Man darf jedoch nicht außer acht lassen, daß in Gegenwart von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$  der Reaktionsweg bei der Umwandlung des  $\text{P}_4$ -Tetraeders verändert wird (vgl. hierzu mit Lit.<sup>[14–16]</sup>). Jedoch werden erste Zwischenstufen stabilisiert und somit identifizierbar. Laufende Arbeiten konzentrieren sich sowohl auf die Erweiterbarkeit dieses Konzeptes unter photochemischen Reaktionsbedingungen als auch auf das Studium der  $\text{P}_4$ -Transformation durch Komplexe, die Fragmente mit ungerader Anzahl von Valenzelektronen bilden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Der *Degussa AG* sei für die Überlassung von  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gedankt.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon-Schutz in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – NMR:  $^1\text{H}$  Bruker WP 200 (200.17 MHz),  $^{31}\text{P}$  Bruker AC 80 (32.438 MHz) und Nicolet NC 360 (146.186 MHz). Standard  $\text{Me}_4\text{Si}$  ( $^1\text{H}$ ), 85proz. wäßrige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ). – MS: Varian MAT 311 A DF, 70 eV. – IR: Carl-Zeiss-Jena M 80. – Elementaranalysen: Elementaranalytisches Laboratorium des Fachbereiches Chemie der Universität Halle-Wittenberg. – Die Ausgangsverbindungen  $[\text{Cp}^x\text{Rh}(\text{CO})_2]$  wurden nach entsprechenden Vorschriften<sup>[11]</sup> synthetisiert.

*Kristallstrukturanalyse von 1b und 4:* Angaben zu den kristallographischen Parametern, der Datensammlung und der Verfeine-

Tab. 5. Experimentelle Daten zu den Kristallstrukturanalysen von **1b** und **4**

|  | <b>1b</b>   | <b>4</b>  |
|--|---|---|
| Summenformel                               | C <sub>34</sub> H <sub>21</sub> O <sub>21</sub> P <sub>4</sub> Cr <sub>4</sub> Rh   | C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> MnRh |
| Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]            | 1200.30   | 512.28  |
| Kristallgröße [mm]                         | 0.2 × 0.3 × 0.2   | 0.55 × 0.3 × 0.15                                   |
| Kristallsystem                             | triklin   | monoklin  |
| Raumgruppe                                 | P $\bar{1}$   | P2 <sub>1</sub> /c                                  |
| Zellparameter                              |   |   |
| a [Å]                                      | 11.1860(10)   | 7.344(2)  |
| b [Å]                                      | 11.803(2)   | 14.308(3)   |
| c [Å]                                      | 18.373(2)   | 20.396(4)   |
| $\alpha$ [°]                               | 78.72(2)  |   |
| $\beta$ [°]                                | 83.81(2)  | 99.41(2)  |
| $\gamma$ [°]                               | 74.30(2)  |   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                        | 2286.3(5)   | 2114.3(8)   |
| F(000)                                     | 1188  | 1040  |
| Z  | 2   | 4   |
| $d_{\text{ber}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]      | 1.74  | 1.609   |
| $\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [cm <sup>-1</sup> ] | 0.71069   | 0.71073   |
| Diffraktometer                             | Stoe STADI-4  | Stoe STADI-4  |
| Meßtemperatur [K]                          | 180   | 178   |
| Meßbereich [°]                             | 3 ≤ 2 $\theta$ ≤ 50   | 6 ≤ 2 $\theta$ ≤ 55                                 |
| Scan-Methode                               | $\omega$ / $\theta$ -Scan   | $\omega$ / $\theta$ -Scan                           |
| gemessene Reflexe                          | 8054  | 9741  |
| unabhängige Reflexe / R(int)               | 6054 / 0.4136   | 4880 / 0.025  |
| Strukturverfeinerung                       | Patterson-Methode; SHELXS-86 <sup>[17]</sup> ;<br>Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix);<br>SHELXL-93 <sup>[17]</sup> , anisotrope Verfeinerung der Nicht-H-Atome,<br>H-Atome mit Reitermodell bzw. starren Methylgruppen |   |
| Reflexanzahl/Parameter                     | 12.8  | 17.2  |
| wR(F <sup>2</sup> ), R(F)                  | 0.0624, 0.0274  | 0.0620, 0.0243                                      |
| min./max. $\Delta\rho$ [e/Å <sup>3</sup> ] | -0.517/0.581  | -0.669/0.602  |

Die Kristallstrukturen sind in Tab. 5 zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401356 (**1b**) und CSD-401314 (**4**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**Komplexe 1–4:** Zu einer Lösung aus 140 mg (1.13 mmol) P<sub>4</sub> und 6.78 mmol [Cr(CO)<sub>5</sub>THF] oder [CpMn(CO)<sub>2</sub>THF] in 25 ml THF, hergestellt durch UV-Bestrahlung einer THF-Lösung aus 1.6 g [Cr(CO)<sub>6</sub>] bzw. 1.4 g [CpMn(CO)<sub>3</sub>], werden 1.13 mmol [Cp<sup>\*</sup>Rh(CO)<sub>2</sub>] gegeben. Die Lösung wird 10 min bei Raumtemp. gerührt und 15 min bei einer Badtemp. von 70–80°C i. Vak. zur Trockne eingedunstet. [Cr(CO)<sub>6</sub>] bzw. [CpMn(CO)<sub>3</sub>] werden zusammen mit geringen Mengen P<sub>4</sub> im Hochvakuum bei 50°C sublimativ entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 40 ml *n*-Pentan suspendiert und abfiltriert. Er wird mit dem Filtrat heiß extrahiert. Bei der Umsetzung entsprechend Gl. (1) kristallisieren 0.47 g (81%) eines orangefarbenen Niederschlages von [(Cp<sup>\*</sup>RhCO)<sub>2</sub>(CpMnCO)( $\mu$ -CO)<sub>2</sub>] (**4**) aus. Für die anderen Reaktionen kristallisieren aus dem auf ein Fünftel i. Vak. reduzierten Pentanextrakt bei 5°C 0.45 g eines Gemisches aus **1**, **2** oder **3** und [Cr(CO)<sub>6</sub>]. Das [Cr(CO)<sub>6</sub>] wird im Hochvakuum bei 60°C absublimiert. Die fraktionierte Kristallisation des Rückstandes aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0°C ergibt 110 mg (8.5%) **1a** und 120 mg (11%) **2b** bzw. 130 mg (9.6%) **1b** und 150 mg (12%) **3a**. Der Rückstand nach der Pentaextraktion wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, wobei sich nochmals 0.3 g des Feststoffes lösen. Daraus können bei 0°C weitere 160 mg (14%) **2b** bzw. 200 mg (16%) **3a** gewonnen werden. Alternativ zu dieser Aufarbeitungsweise können die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extrakte der sublimativ gereinigten

Rohprodukte der Umsetzungen auf 10 g Kieselgel (Merck 60) aufgezogen werden. Bei der chromatografischen Trennung an einer Säule gefüllt mit Kieselgel (2.5 × 40 cm) eluiert man mit *n*-Hexan geringe Mengen [Cp<sup>\*</sup>Rh(CO)<sub>2</sub>] als orangegelben Vorlauf. Anschließend erhält man mit *n*-Hexan/Toluol (3:1) **1** als dunkelbraune und mit *n*-Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1) **2** bzw. **3** als tiefrote Fraktionen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. werden die Verbindungen bei –28°C umkristallisiert: **1a**: *n*-Hexan, 80 mg (6.2%); **1b**: *n*-Hexan, 160 mg (12%); **2b**: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 180 mg (16%); **3a**: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 240 mg (19%). – **1a**: EI-MS, *m/z* (%): 1144 [M<sup>+</sup>] (14), 924 [M<sup>+</sup> – [Cr(CO)<sub>5</sub>]] (25). – C<sub>30</sub>H<sub>13</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>21</sub>P<sub>4</sub>Rh (1144.2): ber. C 31.49, H 1.15, Cr 18.18, P 10.83, Rh 8.99; gef. C 30.87, H 1.00, Cr 17.67, P 10.38, Rh 8.29. – **1b**: EI-MS, *m/z* (%): 1200 [M<sup>+</sup>] (11), 980 [M<sup>+</sup> – [Cr(CO)<sub>5</sub>]] (18). – C<sub>34</sub>H<sub>21</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>21</sub>P<sub>4</sub>Rh (1200.3): ber. C 34.02, H 1.76, P 10.33; gef. C 33.44, H 1.53, P 9.86. – **2b**: EI-MS, *m/z* (%): 980 [M<sup>+</sup>] (21), 788 [M<sup>+</sup> – [Cr(CO)<sub>5</sub>]] (34). – C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>15</sub>P<sub>4</sub>Rh (979.7): ber. C 34.30, H 2.16, P 12.65; gef. C 33.67, H 1.86, P 12.14. – **3a**: Ausb. 350 mg (28%), Zers.-P 176°C. – EI-MS, *m/z* (%): 1116 [M<sup>+</sup>] (2), 924 [M<sup>+</sup> – [Cr(CO)<sub>5</sub>]] (5), 732 [M<sup>+</sup> – 2 [Cr(CO)<sub>5</sub>]] (4), 220 [Cr(CO)<sub>6</sub>] (12), 124 [P<sub>4</sub>] (3), 28 [CO] (100). – C<sub>29</sub>H<sub>13</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>20</sub>P<sub>4</sub>Rh (1116.2): ber. C 31.21, H 1.17, Cr 18.63, P 11.10, Rh 9.22; gef. C 30.75, H 1.90, Cr 18.07, P 11.00, Rh 8.87. – **4**: 0.47 g (81%). – EI-MS, *m/z* (%): 512 [M<sup>+</sup>] (31), 484 [M<sup>+</sup> – CO] (45). – C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>MnRh (512.3): ber. C 51.58, H 5.12; gef. C 51.08, H 4.89.

- \* Herrn Professor Gerhard Fritz zum 75. Geburtstag gewidmet.
- [1] Teil 6: M. Scheer, U. Becker, J. C. Huffman, M. H. Chisholm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, C1–C3.
- [2] Übersichten: M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41–55; O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *29*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122.
- [3] M. Scheer, E. Herrmann, J. Sieler, M. Oehme, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1023–1025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 969.
- [4] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 403–416.
- [5] M. Di Vaira, L. Sacconi, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 183–195.
- [6] M. Scheer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1395–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1377–1379.
- [7] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1989**, *8*, 841–842.
- [8] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 544.
- [9] R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1056; E. Fluck, R. Riedel, H.-D. Hausen, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *551*, 85–94. Vgl. dazu auch P<sub>2</sub>(PCp<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>: P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, C5–C7; P. Jutzi, U. Meyer, *ibid.* **1987**, *333*, C18–C20.
- [10] M. L. Aldrige, M. Green, J. A. K. Howard, G. N. Pain, S. J. Porter, F. G. J. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1333–1340.
- [11] M. Scheer, K. Schuster, U. Becker, A. Krug, H. Hartung, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, 105–110.
- [12] R. G. Teller, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2770–2773.
- [13] <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen an P<sub>4</sub>-Phosphor und [M(CO)<sub>5</sub>THF] (M = Cr oder W) weisen auf keine merkliche Wechselwirkung zwischen beiden Reaktionspartnern bei Raumtemperatur hin (vgl. auch Lit.<sup>[3]</sup>).
- [14] Zur As<sub>4</sub>-Umwandlung vgl. O. J. Scherer, K. Pfeifer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1993**, *125*, 2367–2372.
- [15] O. J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 738–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 694–695.
- [16] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 423–424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 405–406.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Universität Göttingen, **1986**; *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**.

[358/94]