

Synthese kationischer η^2 -Phosphinocarben-Komplexe des Molybdäns und Wolframs[☆]

Fritz R. Kreißl*, Josef Ostermeier und Cynthia Ogric

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

Eingegangen am 18. Juli 1994

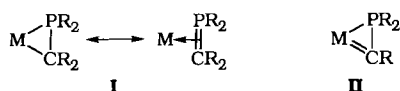
Key Words: η^2 -Phosphinocarbene complexes of molybdenum and tungsten / Carbyne complexes / Chlordimethylphosphane / Chlordiphenylphosphane / Electrophilic addition

Synthesis of Cationic η^2 -Phosphinocarbene Complexes of Molybdenum and Tungsten*

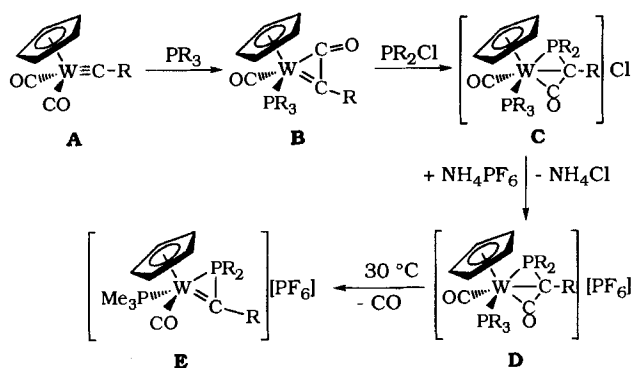
The reaction of chlordimethylphosphane or chlordiphenylphosphane and sodium tetraphenylborate with dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbyne complexes of molybdenum and tungsten enables the direct conversion of a $M\equiv CR$ group

into a $\overline{M=C(R)-PR_2}$ unit providing dicarbonyl substituted η^2 -phosphinocarbene complexes in high yields. In the absence of $Na[BPh_4]$ a base induced carbonyl carbene coupling reaction affords η^3 -phosphinoketene complexes.

Metallorganische Verbindungen mit einem isolierten Metall-Phosphor-Kohlenstoff-Dreiring wie Monophosphinmethanid-Komplexe (I) und η^2 -Phosphinocarben-Komplexe (II) gewinnen seit einigen Jahren an Bedeutung. Komplexe vom Typ I sind von zahlreichen Metallen M wie Titan^[1], Zirkonium^[2–4], Tantal^[5–8], Molybdän^[9–12], Wolfram^[5,13,14], Mangan^[15,16], Rhenium^[17,18], Eisen^[19–23], Ruthenium^[24–26], Osmium^[19,26,27], Cobalt^[20,21,27–29], Iridium^[30,31], Nickel^[32], Palladium^[33] und Platin^[34] bekannt. Neben vielfältigen Darstellungsmethoden sind die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften dieser Komplexe sowie ihre teilweise vorhandene katalytische Aktivität hinreichend untersucht und beschrieben. Für Phosphinocarben-Komplexe (II) hingegen werden in der Literatur nur vereinzelt Beispiele mit den Metallen Tantal^[6,8,35–38] und Wolfram^[39–42] beschrieben. So sind bisher kationische Phosphinocarben-Komplexe des Wolframs^[39] $[Cp(CO)(PMe_3)\overline{W=C(R)PR'_2}][PF_6]$ (E) nur über die Stufen Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(alkyl/arylcarbin)wolfram^[43,44] (A), η^2 -Ketenyl-Komplex^[45,46] (B), Metallaphosphabicyclo-[1.1.0]butanon-chlorid (C) und Metallaphosphabicyclo-[1.1.0]butanon-hexafluorophosphat^[48] (D) zugänglich, wobei Vertreter ohne terminale Phosphanliganden auf diesem Weg nicht darstellbar sind.



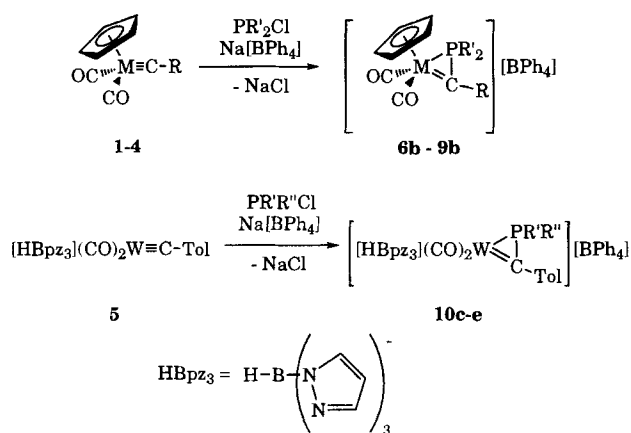
Wir berichten nachfolgend über die direkte Umwandlung geeigneter Carbin- in kationische η^2 -Phosphinocarben-Komplexe. Ausgehend von Cyclopentadienyl- bzw. Hydrotrispyrazolylborato-substituierten Dicarbonyl(alkyl/arylcarbin)-Komplexen des Molybdäns und Wolframs^[43,44,49] (1–5) führt deren Umsetzung mit Chlordimethyl- bzw. Chlordiphenylphosphan in Gegenwart von Natriumtetraphenylborat zu neuen, kationischen η^2 -Phosphinocarben-



Komplexen $[L(CO)_2\overline{M=C(R)PR'_2}][BPh_4]$ ($M = Mo, W$; $L = C_5H_5, HBpz_3$; $R = Me, Ph, Tol$; $R' = Me, Ph$) (6b–10e), welche in Form gelber bis ockerfarbener, bei Raumtemperatur stabiler, in Dichlormethan oder Acetonitril gut löslicher Feststoffe anfallen.

In den Infrarotspektren (Dichlormethan) der η^2 -Phosphinocarben-Komplexe äußert sich die Überbrückung der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen in einer signifikanten Verschiebung der ν_{CO} -Schwingungen um 70–100 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen. Sie weisen jeweils das Absorptionsmuster entsprechend zweier cis-ständiger Carbonylliganden auf.

Die NMR-Spektren der η^2 -Phosphinocarben-Komplexe werden stellvertretend am Beispiel 8a diskutiert. So finden sich im 1H -NMR-Spektrum für das Kation $[\eta^5-C_5H_5(CO)_2\overline{M=C(C_6H_5)P(CH_3)_2}]^+$ ein Multipllett und zwei Dubletts im Intensitätsverhältnis 5:5:6, welche den Phenyl-, Cyclopentadienyl- und P-Methylprotonen zugeordnet werden. Die restlichen Protonen des Tetraphenylborat-Anions überlagern mit ihrem charakteristischen Aufspaltungsmuster zum Teil das Phenylsignal des Kations. Die mit der PR'_2 -Addition verbundene Umwandlung des acyclischen, sp-hybridisierten Carbin- in ein cyclisches Carben-Kohlenstoff-



	1	2	3	4	6b	7b	8a	8b	9b	10c	10d	10e
M	Mo	W	W	W	Mo	W	W	W	W	W	W	W
R	Tol	Me	Ph	Tol	Tol	Me	Ph	Ph	Tol	Tol	Tol	Tol
R'	-	-	-	-	Ph	Ph	Me	Ph	Ph	Me	Ph	Me
R''	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Me	Ph	Cl

atom führt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Tab. 2.) von **8a** zu einer Verschiebung des betreffenden Kohlenstoffsignals um $\Delta\delta \approx 60$ ppm nach höheren Feldstärken. Die chemische Verschiebung von $\delta = 243.5$ und die auf einer P/C-Kopplung mit $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 40.5$ Hz beruhende Aufspaltung in ein Dublett lassen auf einen heteroatomsubstituierten η^2 -Carbenkomplex ($\text{P}^{[39,50]}$, $\text{S}^{[51-54]}$) schließen, während für acyclische Carbenkomplexe^[55] Werte um $\delta = 350$ zu erwarten wären. Die Resonanz der Carbonylliganden bei $\delta = 207.3$ erfährt eine ähnliche, wenn auch schwächer ausgeprägte Verschiebungsänderung und spaltet mit $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 6.4$ Hz ebenfalls in ein Dublett auf. Das weitere Dublett [$^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 41.4$ Hz] bei $\delta = 14.7$ wird schließlich der Dimethylphosphino-Brücke zugeordnet.

Tab. 1. ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **6b–10e** in CD_2Cl_2 (Relative Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)

	$\text{C}_6\text{H}_4/5$	$\text{B}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$	C_5H_5	P-CH ₃	C-CH ₃
6b	7.33 (34, m)	-	5.70 (5, s)	-	2.42 (3, s)
7b	7.25 (30, m)	-	5.42 (5, s)	-	3.01 (3, d, 10.7 ^[b])
8a	7.26 (25, m)	-	5.48 (5, d, 1.0 ^[b])	1.83 (6, d, 13.2 ^[a])	-
8b	7.34 (35, m)	-	5.56 (5, s)	-	-
9b	7.21 (34, m)	-	5.69 (5, s)	-	2.34 (3, s)
10c	7.12 (24, m)	8.04 - 6.33 (9, m)	-	2.07 (6, d, 13.7 ^[a])	2.35 (3, s)
10d	7.13 (34, m)	7.97 - 6.20 (9, m)	-	-	2.41 (3, s)
10e	7.15 (24, m)	8.06 - 6.37 (9, m)	-	2.84 (3, d, 12.7 ^[a])	2.42 (3, s)

^[a] $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$. – ^[b] $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$.

Einen weiteren Rückschluss auf die η^2 -Phosphinocarben-Einheit erlaubt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von **8a** das im Vergleich zu einzähnigen Phosphanliganden stark nach höheren Feldstärken verschobene Singulett bei

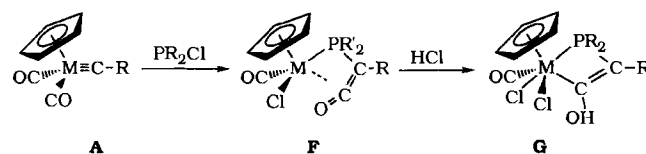
$\delta = -150.4$, welches zusammen mit der relativ kleinen $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von 125.5 Hz ebenfalls eindeutig für eine Phosphor-Kohlenstoff-Dreiringstruktur^[56] spricht.

Bei der Bildung der kationischen η^2 -Phosphinocarben-Komplexe **6b–10e** kann ein elektrophiler Angriff des PR'_2 -Restes an der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung des Ausgangscarbenkomplexes (**A**) diskutiert werden, wobei das in situ entstehende Chlorid-Anion sofort als Natriumsalz abgefangen wird. Einen völlig anderen Verlauf nimmt die Umsetzung der Carbin-Komplexe mit PR_2Cl in Abwesenheit von Natriumtetraphenylborat. Die Chlorid-Addition am Zentralmetall initiiert eine Carbonyl-Carben-Kupplungsreaktion unter Ausbildung neutraler η^3 -Phosphinoketen-Verbindungen^[39,48] **F**, welche in Gegenwart von Wasser Spuren oder bei Zusatz von Chlorwasserstoff unmittelbar zum Metalla-phospha-but-3-en-4-ol^[57] (**G**) reagieren. Ein nachträgliches Versetzen der η^2 -Phosphinocarben-Komplexe mit Ammoniumchlorid bewirkt ebenfalls die Ausbildung von η^3 -Phosphinoketen-Derivaten **F**^[58].

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **6b–10e** in CD_2Cl_2 (Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)

	M=C	CO	$\text{C}_6\text{H}_4/5$ + HBpz ₃	Cp	CCH ₃	PCH ₃
6b	263.9 (d, 30.3 ^[a])	218.0 (d, 16.5 ^[b])	165.3 - 122.0	96.1	22.2	-
7b	241.7 (d, 43.5 ^[a])	205.5 (d, 1.9 ^[b])	165.4 - 122.2	92.9	31.8 (d, 3.7 ^[b])	-
8a	243.5 (d, 40.5 ^[a])	207.3 (d, 6.4 ^[b])	165.4 - 122.2	92.6	-	14.7 (d, 41.4 ^[a])
8b	236.9 (d, 37.7 ^[a])	206.5 (d, 10.1 ^[b])	165.5 - 122.2	94.0	-	-
9b	- (d)	207.0 (d, 13.8 ^[b])	168.8 - 122.2	94.1	21.5	-
10c	248.0 (d, 33.1 ^[a])	214.9 (d, 23.0 ^[b] , 137.0 ^[c])	165.5 - 106.2	-	22.1	14.3 (d, 44.1 ^[a])
10d	224.6 (d)	217.7 (d, 17.5 ^[b])	165.5 - 106.2	-	22.7	-
10e	244.1 (d, 62.5 ^[a])	212.7 (d, 12.0 ^[b])	165.5 - 108.4	-	22.6*	21.9* (d, 40.4 ^[a])
		211.4 (d, 34.0 ^[b])				

^[a] $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$. – ^[b] $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$. – ^[c] $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$. – ^[d] Zuordnung nicht eindeutig.



Allgemein lassen sich nach der oben beschriebenen Methode kationische η^2 -Phosphinocarben-Komplexe $[\text{L}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{PR}'_2][\text{BPh}_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{Cp}, \text{HBpz}_3$, $\text{R}, \text{R}' = \text{alkyl, aryl}$) mit Alkyl-/Arylsubstituenten am Phosphor bzw. Carbinkohlenstoffatom darstellen, wobei die Überbrückung der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung in **1–5** durch die PR_2 -Einheit an den Angriff eines SME^+ -Kations an die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung in $\text{Cp}(\text{CO})\text{LM}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}$ erinnert, welcher zu vergleichbaren η^2 -Thiocarbenkomplexen^[53,54] $[\text{Cp}(\text{CO})\text{LM}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$; $\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$) führt. Diese

„Eintopfreaktion“ eröffnet somit einen Weg zu η^2 -Carbenkomplexen mit einem Heteroatom der 16. Gruppe im Periodensystem.

Wir danken Frau R. Dumitrescu für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter (CuO-Katalysator der Fa. BASF, Molekularsieb) Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden sorgfältig getrocknet und anschließend unter Stickstoff über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. – IR (Lösungsfilm unter Verwendung von CaF₂-Küvetten): Perkin-Elmer FT 1600. – NMR: Jeol-JNM-GX 270 mit Kühleinrichtung (Meßfrequenzen: ¹H-NMR: 270.27 MHz; ¹³C-NMR: 67.94 MHz; ³¹P-NMR: 109.37 MHz); ¹H-NMR in CD₂Cl₂: δ -Werte relativ zum Restsignal des Lösungsmittels (CDHCl₂: δ = 5.32); ¹³C-NMR in CD₂Cl₂: Lösungsmittel als interner Standard (CD₂Cl₂: δ = 53.8); ³¹P-NMR in CD₂Cl₂: 85proz. Phosphorsäure als externer Standard. – MS: Finnigan MAT90, Molmassen bezogen auf ⁹⁸Mo und ¹⁸⁴W; K = Kation. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München. – Ausgangsverbindungen: **1**^[44], **2**^[46], **3**, **4**^[43], **5**^[49], PMe₂Cl^[59], PPh₂Cl^[60], PMeCl₂ (Hoechst AG).

1. [*Cp(CO)₂Mo=C(Tol)-PPh₂][BPh₄]* (**6b**): Bei –45°C werden unter Rühren 0.55 g (0.67 mmol) **1** in 20 ml Diethylether nacheinander mit 0.23 g (0.67 mmol) Natriumtetraphenylborat und 0.12 ml (0.66 mmol) Chlordiphenylphosphan versetzt, wobei langsam ein gelber Feststoff ausfällt. Nach 15 min wird dekantiert, der Rückstand mehrmals mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das zurückbleibende Rohprodukt wird anschließend in 10 ml Dichlormethan aufgenommen, zur Abtrennung von Natriumchlorid und unverbrauchtem Natriumtetraphenylborat über eine feinporöse Fritte filtriert und mehrmals aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Trocknen im Hochvakuum ergibt ein gelbes Pulver; Ausb. 0.52 g (95%). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2060 sh, 2042 vs, 2014 m, 1990 s. – ³¹P{¹H}-NMR: δ = –94.49 (PPh₂). – MS (FAB): *m/z* = 507 [K]⁺, 479 [K – CO]⁺, 451 [K – 2 CO]⁺. – C₅₁H₄₂BMoO₂P (824.6); ber. mit 0.3 CH₂Cl₂: C 72.48, H 5.05, Mo 11.29; gef. C 72.89, H 4.82, Mo 11.33.

2. [*Cp(CO)₂W=C(Me)-PPh₂][BPh₄]* (**7b**): Analog zu **6b** werden 1.3 g (3.92 mmol) **2** bei –50°C mit 0.87 g (3.92 mmol) Natriumtetraphenylborat und 0.72 ml (3.92 mmol) Chlordiphenylphosphan umgesetzt und nach 40 min aufgearbeitet. Ockerfarbenes Pulver; Ausb. 2.98 g (91%). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2065 vs, 2008 vs. – ³¹P{¹H}-NMR: δ = –124.12 [PPh₂, ¹J(³¹P-¹⁸³W) = 169.7 Hz]. – MS (FAB): *m/z* = 517 [K]⁺, 489 [K – CO]⁺. – C₄₅H₃₈BO₂PW (834.4); ber. mit 0.1 CH₂Cl₂: C 64.11, H 4.56; gef. C 64.19, H 4.84.

3. [*Cp(CO)₂W=C(Ph)-PMe₂][BPh₄]* (**8a**): Bei –60°C bringt man entsprechend **6b** 0.87 g (2.21 mmol) **3** in 25 ml Diethylether mit 0.76 g (2.21 mmol) Natriumtetraphenylborat sowie 0.21 ml (2.21 mmol) Chlordimethylphosphan zur Reaktion. Nach 10 min wird der Ansatz bei –50°C aufgearbeitet und im Hochvakuum getrocknet. Ockerfarbenes Pulver; Ausb. 1.51 g (88%). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2056 vs, 2036 m, 1999 vs, 1977 sh. – ³¹P{¹H}-NMR: δ = –150.37 [P(CH₃)₂, ¹J(³¹P-¹⁸³W) = 125.5 Hz]. – MS

(FD): *m/z* = 455 [K]⁺. – C₄₀H₃₆BO₂PW (774.4); ber. mit 0.3 CH₂Cl₂: C 60.52, H 4.61, W 22.99; gef. C 60.47, H 4.66, W 23.35.

4. [*Cp(CO)₂W=C(Ph)-PPh₂][BPh₄]* (**8b**): Entsprechend **6b** setzt man bei –40°C 0.73 g (2.38 mmol) **3** in 20 ml Diethylether mit 0.82 g (2.38 mmol) Natriumtetraphenylborat sowie 0.62 ml (2.36 mmol) Chlordiphenylphosphan um. Nach 20 min wird aufgearbeitet. Braunes Pulver; Ausb. 2.01 g (94%). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2062 vs, 2039 vs, 2006 vs, 1982 vs. – ³¹P{¹H}-NMR: δ = –114.43 [PPh₂, ¹J(³¹P-¹⁸³W) = 112.7 Hz]. – MS (FAB): *m/z* = 579 [K]⁺, 551 [K – CO]⁺. – C₅₀H₄₀BO₂PW (898.5); ber. mit 0.3 CH₂Cl₂: C 65.15, H 4.42, W 19.81; gef. C 65.14, H 4.59, W 20.66.

5. [*Cp(CO)₂W=C(Tol)-PPh₂][BPh₄]* (**9b**): Wie für **6b** beschrieben werden bei –25°C 0.65 g (1.59 mmol) **4** in 20 ml Diethylether mit 0.55 g (1.61 mmol) Natriumtetraphenylborat sowie 0.42 ml (1.59 mmol) Chlordiphenylphosphan umgesetzt und nach 25 min aufgearbeitet. Braunes Pulver; Ausb. 1.36 g (94%). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2060 m, 2036 vs, 2000 m, 1979 s. – ³¹P{¹H}-NMR: δ = –114.21 [PPh₂, ¹J(³¹P-¹⁸³W) = 97.0 Hz]. – MS (FAB): *m/z* = 593 [K]⁺, 565 [K – CO]⁺. – C₅₁H₄₂BO₂PW (912.5); ber. mit 1.3 CH₂Cl₂: C 61.41, H 4.39; gef. C 61.34, H 4.66.

6. [*HBpz₃(CO)₂W=C(Tol)-PMe₂][BPh₄]* (**10c**): Bei Raumtemperatur werden 0.70 g (1.26 mmol) **5** in 40 ml Ether vorgelegt. Diese Lösung versetzt man nacheinander mit 0.44 g (1.28 mmol) Natriumtetraphenylborat sowie einem leichten Überschuß an Chlordimethylphosphan (0.15 ml, 1.58 mmol) und rührt 12 h. Anschließend wird die schwach rot gefärbte überstehende Lösung dekantiert und verworfen. Der grüne Niederschlag wird durch mehrmaliges Waschen mit Ether von Edukten befreit. Das getrocknete Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und zur Abtrennung von Natriumchlorid und unverbrauchtem Natriumtetraphenylborat über eine feinporöse Fritte filtriert und mehrmals aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man ein grünes Kristallpulver; Ausb. 1.05 g (89%). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2043 sh, 2024 vs, 1964 sh, 1948 vs. – ³¹P{¹H}-NMR: δ = –114.26 [P(CH₃)₂, ¹J(³¹P-¹⁸³W) = 35.6 Hz]. – MS (FAB): *m/z* = 617 [K]⁺, 589 [K – CO]⁺, 561 [K – 2 CO]⁺. – C₄₅H₄₃B₂N₆O₂PW (936.3); ber. C 57.73, H 4.63, N 8.98, W 19.64; gef. C 57.61, H 4.97, N 8.49, W 19.12.

7. [*HBpz₃(CO)₂W=C(Tol)-PPh₂][BPh₄]* (**10d**): Entsprechend **10c** werden bei Raumtemperatur 0.86 g (1.55 mmol) **5** in 45 ml Ether mit 0.44 g (1.28 mmol) Natriumtetraphenylborat und 0.42 ml (1.59 mmol) Chlordiphenylphosphan umgesetzt. Entsprechende Aufarbeitung und mehrmalige Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan ergibt ein dunkelgrünes Pulver; Ausb. 1.46 g (89%). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2044 vs, 2034 sh, 1980 vs, 1957 sh. – ³¹P{¹H}-NMR: δ = –97.81 [P(CH₃)₂, ¹J(³¹P-¹⁸³W) = 58.5 Hz]. – MS (FAB): *m/z* = 741 [K]⁺, 713 [K – CO]⁺, 685 [K – 2 CO]⁺. – C₅₅H₄₇B₂N₆O₂PW (1060.5); ber. C 62.29, H 4.47, N 7.92; gef. C 62.71, H 4.97, N 7.51.

8. [*HBpz₃(CO)₂W=C(Tol)-PMeCl][BPh₄]* (**10e**): Wie für **10c** beschrieben bringt man 0.64 g (1.15 mmol) **5** in 40 ml Ether mit 0.40 g (1.16 mmol) Natriumtetraphenylborat und einem leichten Überschuß an Dichlormethylphosphan (1.40 mmol) zur Reaktion. Die Aufarbeitung analog zu **10c** ergibt ein grünes Pulver; Ausb. 0.94 g (85%). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2041 vs, 1976 vs. – ³¹P{¹H}-NMR: δ = –31.46 [P(CH₃)Cl, ¹J(³¹P-¹⁸³W) = 58.50 Hz]. – MS (FAB): *m/z* = 638 [K + 1]⁺, 610 [K – CO]⁺, 606 [K – Cl + 1]⁺, 582 [K – 2 CO]⁺. – C₄₄H₄₀B₂ClN₆O₂PW (956.7); ber. mit 0.7 Diethylether: C 55.77, H 4.70, N 8.34, W 18.24; gef. C 55.63, H 4.71, N 8.18, W 17.87.

- * Herrn Professor *Hubert Schmidbaur* zum 60. Geburtstag gewidmet.
- [1] M. Etienne, R. Choukroun, M. Basso-Bert, F. Dahan, D. Gervais, *Nouv. J. Chem.* **1984**, *8*, 531–535.
- [2] N. E. Schore, H. J. Hope, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4251–4253.
- [3] R. Choukroun, F. Dahan, D. Gervais, C. Rifai, *Organometallics* **1990**, *9*, 1982–1987.
- [4] H. H. Karsch, G. Grauvogl, M. Kawecki, P. Bissinger, O. Kumberger, A. Schier, G. Müller, *Organometallics* **1994**, *13*, 610–618.
- [5] V. C. Gibson, C. E. Graimann, P. M. Hare, M. L. H. Green, J. A. Bandy, P. D. Grebenik, K. Prout, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2025–2035.
- [6] M. L. H. Green, P. M. Hare, J. A. Bandy, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 61–74.
- [7] H. W. Turner, R. R. Schrock, J. D. Fellmann, S. J. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4942–4950.
- [8] F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. C. Najjar, *Organometallics* **1982**, *1*, 1640–1644.
- [9] M. Brookhart, K. Cox, F. G. N. Cloke, J. C. Green, M. L. H. Green, P. M. Hare, J. Bashkin, A. E. Derome, P. D. Grebenik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 423–433.
- [10] E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 823–827.
- [11] L. Dahlenburg, B. Pietsch, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 199–210.
- [12] L. Weber, T. Matzke, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 739–745.
- [13] H. H. Karsch, H. U. Reisacher, B. Huber, G. Müller, K. Jörg, W. Malisch, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 319–327.
- [14] R. T. Baker, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, I. D. Williams, *Organometallics* **1993**, *12*, 830–841.
- [15] E. Lindner, E. Ossig, M. Darmuth, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 107–118.
- [16] G. D. Vaughn, K. A. Krein, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 230–231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 245–246.
- [17] R. G. Bergman, P. F. Seidler, T. T. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4358–4359.
- [18] K. W. Chiu, C. G. Howard, H. S. Rzepa, R. N. Sheppard, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, *Polyhedron*, **1982**, *1*, 441–451.
- [19] J. Gotzig, A. L. Rheingold, H. Werner, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 813–814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 814–815.
- [20] H. H. Karsch, H. F. Klein, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 630–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 637–638.
- [21] J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3272–3273.
- [22] H. H. Karsch, H. F. Klein, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2200–2212.
- [23] T. V. Harris, J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6966–6977.
- [24] H. Schmidbaur, G. Blaschke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1980**, *35*, 584–587.
- [25] J. F. Hartwig, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6492–6498.
- [26] J. Gotzig, R. Werner, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 99–114.
- [27] T. Behling, G. S. Girolami, G. Wilkinson, R. G. Somerville, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 877–881.
- [28] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 783–796.
- [29] E. Lindner, P. Neese, W. Hiller, R. Fawzi, *Organometallics* **1986**, *5*, 2030–2036.
- [30] W. D. McGhee, T. Foo, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8543–8545.
- [31] M. D. Fryzuk, K. Joshi, R. K. Chadha, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8724–8736.
- [32] H. H. Karsch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, *32*, 762–767.
- [33] A. Sacco, G. Vasapollo, C. F. Nobile, A. Piergiovanni, M. A. Pellinghelli, M. Lanfranchi, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, 397–409.
- [34] S. Bresadola, N. Bresciani-Pahor, B. Longato, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *179*, 73–79.
- [35] V. C. Gibson, T. P. Kee, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 313–314.
- [36] N. Hovnanian, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, C29–C31.
- [37] V. C. Gibson, T. P. Kee, S. T. Carter, R. D. Sanner, W. Clegg, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 197–217.
- [38] H. M. Anstice, H. H. Fielding, V. C. Gibson, C. E. Housecroft, T. P. Kee, *Organometallics* **1991**, *10*, 2183–2191.
- [39] M. Wolfgruber, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, C4–C6.
- [40] E. O. Fischer, R. Reitmeier, K. Ackermann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 419–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 411–412; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 488–500.
- [41] N. H. T. Huy, J. Fischer, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, *7*, 240–242.
- [42] S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1710–1711.
- [43] E. O. Fischer, T. L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F. R. Kreißl, J. O. Besenhard, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3397–3404.
- [44] W. Uedelhoven, Dissertation TU München, **1979**.
- [45] F. R. Kreißl, P. Friedrich, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 110–111; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 102–103.
- [46] W. Uedelhoven, K. Eberl, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3376–3389.
- [47] F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. J. Sieber, K. Ackermann, *Organometallics* **1984**, *3*, 777–782.
- [48] F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 1307–1310.
- [49] M. Green, J. A. K. Howard, A. P. James, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 187.
- [50] F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. J. Sieber, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, C4.
- [51] H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobsen, R. J. Angelici, *Organometallics* **1986**, *5*, 2481.
- [52] H. P. Kim, R. J. Angelici, *Organometallics* **1986**, *5*, 2489.
- [53] F. R. Kreißl, H. Keller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 924–925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 904.
- [54] N. Ullrich, C. M. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck, F. R. Kreißl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 921–925.
- [55] C. G. Kreiter, V. Formacek, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 141.
- [56] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229–266.
- [57] J. Ostermeier, M. Heckel, W. Hiller, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* im Druck.
- [58] J. Ostermeier, C. Ogric, F. R. Kreißl, unveröffentl. Ergebnisse.
- [59] A. B. Burg, P. J. Slota Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1107–1109.
- [60] C. Stuebe, M. W. LeSuer, G. R. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3526–3529.

[292/94]