

Journal of Organometallic Chemistry, 185 (1980) 53–68
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

VIER- UND FÜNFGLIEDRIGE PHOSPHORHETEROCYCLEN

XLIII *. ÜBERGANGSMETALLCARBONYLKOMPLEXE VON DI- UND TRIAZA- σ^2 -PHOSPHOLEN

JOSEF HELMUT WEINMAIER, HELMUT TAUTZ, ALFRED SCHMIDPETER **,
Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)

und SIEGFRIED POHL

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld (B.R.D.)
 (Eingegangen den 5. Juli 1979)

Summary

The 1,5- and 2,5-disubstituted 1,2,3- σ^2 -di- and 1,2,4,3- σ^2 -tri-azaphospholes replace one CO in metal carbonyls. In the resulting complexes the metal binds to the (non basic) phosphorinic P rather than to the pyridinic N of the ligand, as shown by the NMR spectra of the complexes, particularly by the two and three bond phosphorus coupling $J(^{31}\text{P}^{183}\text{W})$ and $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$. This is confirmed by an X-ray structure determination for the 1,5-dimethyldiazaphosphole pentacarbonylchromium. The endocyclic angle at phosphorus in this complex is slightly opened, apart from that the ring is almost unchanged. The coordination octahedra are disordered in the lattice; CO and diazaphosphole statistically occupy two *cis* positions.

By inspection of structural and spectroscopic data of the complexes the σ^2 -phosphorus is compared to other ligands and characterized with respect to its donor quality.

Zusammenfassung

Die 1,5- und 2,5-disubstituierten 1,2,3- σ^2 -Di- und 1,2,4,3- σ^2 -Triazaphosphole ersetzen in Metallcarbonylen ein CO. Die NMR-Spektren der Komplexe, insbesondere $J(^{31}\text{P}^{183}\text{W})$ und $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ zeigen, dass der Ligand über den (sonst nicht basischen) Phosphor gebunden ist. Eine Röntgenstrukturbestimmung am 1,5-Dimethyldiazaphosphol-pentacarbonylchrom bestätigt das. Im Komplex ist

* XLII. Mitteilung: W. Zeiss und A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

** Korrespondenzautor.

der endocyclische P-Winkel leicht aufgeweitet, der Ring ansonsten fast unverändert. Die Koordinationsoktaeder sind im Gitter fehlgeordnet; zwei *cis*-Positionen sind statistisch von CO und Diazaphosphol besetzt.

Anhand der strukturellen und spektroskopischen Daten der Komplexe wird der σ^2 -Phosphor der Azaphosphole mit anderen Liganden verglichen und in seiner Donorqualität charakterisiert.

Einleitung

Im Vergleich zum Stickstoff bildet der dreiwertige Phosphor die weicheren Basen [1]: Während gegenüber dem Proton Amine stärker basisch sind als Phosphine, gilt gegenüber dem Methylquecksilberion das umgekehrte (pK_a bzw. pK_{Hg}). Weiterhin sind Phosphine nucleophiler als Amine; dabei unterscheiden sich bei der Methylierung die Nucleophiliekonstanten ($n(\text{CH}_3\text{I})$) wenig, bei der Substitution am niederwertigen Übergangsmetall (Beispiel Py_2PtCl_2 , $n(\text{Pt})$) aber stark [1]:

	pK_a	pK_{Hg}	$n(\text{CH}_3\text{I})$	$n(\text{Pt})$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (bzw. NH_3 *)	10.7	7.6 *	6.7	3.7 *
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$	8.7	15.0	8.7	9.0
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	5.2	4.8	5.2	3.2

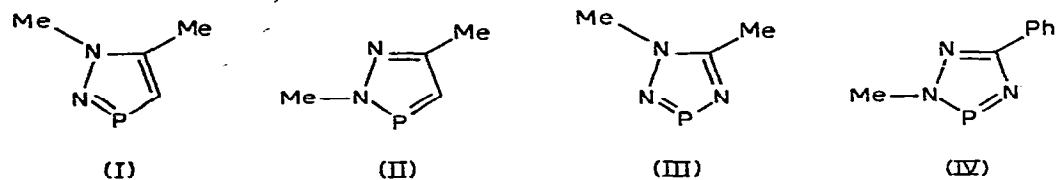
Mit dem Übergang vom dreifachkoordinierten, ψ -tetraedrischen zum zweifachkoordinierten, ψ -trigonalen Stickstoff bzw. Phosphor und ihrem Einbau in einen Aromaten sinkt deren Donorqualität erheblich ab. Für das Beispiel Pyridin zeigen das alle erwähnten Grössen. Für das elementhomologe Phosphabenzol fehlen zwar genaue Vergleichswerte, es scheint aber, dass der Abfall hier noch erheblich grösser ist, so dass die beim Vergleich der Phosphine und Amine gewohnten Abstufungen nicht einfach im Sinne einer Parallelverschiebung auch für den Vergleich von Phospha- und Azaaromaten Geltung behalten, sondern sich zuungunsten des Phosphors ändern. Dieser zeigt im Phosphabenzol nicht nur keine erkennbare Basizität mehr, sondern lässt sich auch nicht mehr methylieren [2]. *P*- und *N*-Nucleophilie gegenüber CH_3I sind beim Paar Phosphabenzol/Pyridin also umgekehrt abgestuft wie beim Paar Phosphin/Amin. Trifft das womöglich auch noch für die Nucleophilie gegenüber Übergangsmetallzentren und für die Stabilität der entsprechenden Komplexe zu?

Phosphabenzol bildet ebenso wie Pyridin $(\text{CO})_5\text{M}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [2,3] *. Aus spektroskopischen Daten schliesst Ashe, dass Phosphabenzol darin ein schwächerer Ligand ist als Pyridin [2]; Reaktivitätsvergleiche oder Gleichgewichtsuntersuchungen liegen dazu aber nicht vor.

Azaphosphole wie die 1,2,3- σ^2 -Di- und 1,2,4,3- σ^2 -Triazaphosphole I, II bzw. III, IV [7,8 bzw. 9,10] enthalten nebeneinander ψ -trigonalen Phosphor- und Stickstoff, 2 H-Diazaphosphole (wie II) sogar in nahezu äquivalenten Lagen, und ermöglichen damit eine intramolekulare Konkurrenz der beiden

* Weitere Komplexe vgl. [4,5,6].

Donorfunktionen. In Übereinstimmung mit dem vorstehend geführten intermolekularen Vergleich werden sie ausschliesslich am Stickstoff protoniert oder methyliert [7,11,12].



Im folgenden berichten wir nun über Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe der angeführten Azaphosphole *. Sie sollten uns zeigen, ob, wie schon oben gefragt, der Basizitätsabfall, den der Phosphor beim $\sigma^3 \rightarrow \sigma^2$ -Übergang erleidet, tatsächlich gross genug ist, um auch den grossen Vorsprung, den er als Ligand am nullwertigen Metall gegenüber dem Stickstoff hat, zu kompensieren.

Darstellung

Zur Darstellung der Komplexe wurden die genannten Di- und Tri-azaphosphole thermisch (A) oder unter Bestrahlung (C) mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ oder bei Raumtemperatur mit $\text{CH}_3\text{CNCr}(\text{CO})_5$ umgesetzt (B). Das Azaphosphol verdrängte dabei jeweils ein Kohlenmonoxid bzw. Acetonitril. Die gebildeten Komplexe (Tabelle 1) sind gelbe bis rote, bei Raumtemperatur flüssige oder niedrigschmelzende, meist destillier- oder sublimierbare, luftempfindliche Substanzen. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus der Umsetzungsbilanz, den Elementaranalysen, den Massenspektren (s.u.) und im Fall der Pentacarbonylverbindungen auch aus den IR-Spektren aufgrund des dafür charakteristischen Musters der CO-Banden.

Massenspektren

In Tabelle 2 sind die Massenspektren des 2,5-Dimethyldiazaphosphol-pentacarbonylchrom- und -tetracarbonyleisen-Komplexes einander gegenübergestellt. Die Fragmentierungsmuster stimmen weitgehend überein. Die auffallendsten Abweichungen rühren offenbar von der unterschiedlichen Stabilität der carbonylfreien Diazaphospholmetall-Kationen her: Während $\text{Cr} \cdot \text{II}^+$ mit grosser Intensität auftritt und sich eine Reihe weiterer Cr-haltiger Fragmentationen davon ableitet, tritt $\text{Fe} \cdot \text{II}^+$ stark zurück, und fehlen die entsprechenden Fe-haltigen Fragmentationen. Dafür stellt hier das Diazaphosphol-Kation den Basispeak und treten seine Fragmente mit durchwegs grösserer Intensität auf.

Das Fehlen von $\text{Cr} \cdot \text{II}$ -Fragmenten, die noch sowohl Cr wie auch P enthalten, scheint zunächst eher eine N- als eine P-Koordination des Diazaphosphols anzuzeigen.

* In der Literatur werden ein CuI-Komplex des 5-Methyl-2-phenyl-1,2,3- σ^2 -diazaphosphols [13] und Cu^I-, Cd^{II}- und Hg^{II}-Verbindungen von IV [9] erwähnt, aber nicht näher charakterisiert.

TABELLE 1

DIE DARGESTELLTEN DI- UND TRIAZAPHOSPHOLKOMPLEXE

Verbindung	Darstellungs- methode ^a Ausbeute (%)	Reinigung ^b Farbe Schmelzpunkt	Analysewerte (gef. (ber.) (%))			$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})
			C	H	N	
I · Cr(CO) ₅	A, 84	sublimiert 95°C/10 ⁻² mbar	84,71	2,79	8,80	2078m ^c
	B, 86	gelbe Kristalle	(85,30)	(2,30)	(9,15)	1964vs
II · Cr(CO) ₅	A, 57	destilliert 70°C/0,5 mbar	85,15	2,46	8,80	2078m ^c
	B, 89	gelbe Kristalle, Fp. 43–45°C	(85,30)	(2,30)	(9,15)	1968vs
	C, 48					
II · W(CO) ₅	A, 42	destilliert 90°C/10 ⁻² mbar	24,22	1,51	6,39	2083m ^d
		gelbe Kristalle, Fp. 35–40°C	(24,68)	(1,61)	(6,40)	1982w
II · Mn(CO) ₂ C ₅ H ₄ CH ₃	C, 53	destilliert 120–140°C/10 ⁻² mbar	48,83	4,77	9,32	1964vs ^d
		rote Flüssigkeit	(47,38)	(4,64)	(9,21)	19138
II · Fe(CO) ₄	A, 40	destilliert 60–70°C/0,5 mbar	33,08	2,68	9,99	2077m ^d
			(34,07)	(2,50)	(9,93)	1999s
III · Cr(CO) ₅	A, 65	sub. verlustreich 75°C/10 ⁻³ mbar	33,05	2,20	13,61	2072m ^e
	B, 91	gelbe Kristalle, Zers. >100°C	(31,28)	(1,97)	(13,68)	1392m
	C, 38					1942vs
III · Mo(CO) ₅	A, 55	oekterf. Kristalle, Zers. >100°C	27,95	2,26	12,07	2080m ^e
			(27,37)	(1,79)	(11,97)	1999m
IV · Cr(CO) ₅	A, 62	gelbe Kristalle, Zers. >100°C	39,98	1,98	11,32	1950vs
	B, 78		(42,28)	(2,18)	(11,38)	2074m ^e
	C, 45					1948vs
IV · Mo(CO) ₅	A, 57	oekterf. Kristalle, Zers. >100°C	37,99	2,15	10,18	2080m ^e
			(37,79)	(1,95)	(10,17)	1995(Sh) 1952vs

^a Vgl. experimentellen Teil. ^b Angegeben ist die für Destillation bzw. Sublimation nötige Badtemperatur. ^c IR-Spektren in Pentan. ^d In Cyclohexan. ^e In Chloroform.

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN ^a DER DIAZAPHOSPHOLKOMPLEXE II · Cr(CO)₅ UND II · Fe(CO)₄ UND VERSUCHSWEISE DEUTUNG DER FRAGMENTIONEN ^b

II · Cr(CO) ₅	<i>m/e</i>	Relative Intensität	II · Fe(CO) ₄	<i>m/e</i>	Relative Intensität
M ⁺	306	(8)	M ⁺	282	(0.3)
M - CO] ⁺	278	(1)	M - CO] ⁺	254	(0.2)
M - 2 CO] ⁺	250	(5)	M - 2 CO] ⁺	226	(0.4)
M - 3 CO] ⁺	222	(7)	M - 3 CO] ⁺	198	(1.3)
			Fe(CO) ₅ ⁺	196	(11)
M - 4 CO] ⁺	194	(16)	M - 4 CO] ⁺ ≡ Fe · II ⁺	170	(1)
M - 5 CO] ⁺ ≡ Cr · II ⁺	166	(90)			
Cr(CO) ₄ ⁺	164	(4)	Fe(CO) ₄ ⁺	168	(12)
CrMeN ₂ CMe] ⁺	122	(11)	Fe(CO) ₃ ⁺ 1	140	(6)
II ⁺	114	(34)	II ⁺	114	(100)
II - H] ⁺	113	(9)	II - H] ⁺	113	(34)
Cr(CO) ₂ ⁺	108	(7)	Fe(CO) ₂ ⁺	112	(12)
II - Me] ⁺	99	(3)	II - Me] ⁺	99	(14)
CrMeCN ⁺	93	(27)	II - N ₂] ⁺	86	(6)
			FeCO ⁺	84	(55)
N ₂ C ₂ P ⁺ , II - P] ⁺ , CrP ⁺	83	(4)	N ₂ C ₂ P ⁺ , II - P] ⁺	83	(3)
CrNMe ⁺	81	(11)			
CrCO ⁺	80	(21)			
CrNCH ⁺	79	(7)			
II - N ₂ Me] ⁺	71	(11)	II - N ₂ Me] ⁺	71	(40)
II - PCH] ⁺	70	(3)	II - PCH] ⁺	70	(9)
II - PN] ⁺	69	(6)	II - PN] ⁺	69	(17)
II - PMe] ⁺	68	(3)	II - PMe] ⁺	69	(8)
PNMe ⁺	60	(10)	PNMe ⁺	60	(27)
Cr ⁺	52	(100)	Fe ⁺	56	(40)
PNH ⁺ , PMe ⁺	46	(3)	PNH ⁺ , PMe ⁺	46	(6)
PN ⁺	45	(9)	PN ⁺	45	(21)
PCH ⁺	44	(4)	PCH ⁺	44	(10)
N ₂ Me ⁺	43	(6)	N ₂ Me ⁺	43	(14)
CH ₂ N ₂ ⁺	42	(7)	CH ₂ N ₂ ⁺	42	(12)
MeCN ⁺	41	(4)	MeCN ⁺	41	(5)

^a 25°C, 70 eV; vollständig angegeben sind all Signale bis zu einer relativen Intensität von 3 bzw. 5%. Sie beziehen sich auf ⁵²Cr bzw. ⁵⁶Fe. ^b Die Zuordnungen sind wo möglich durch das Cr- bzw. Fe-Isotopenmuster abgesichert.

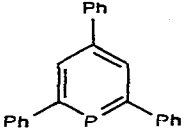
NMR-Spektren

Das ³¹P-NMR-Signal des 2,4,6-Triphenylphosphorins verschiebt sich bei der Bildung des σ -Komplexes (Ph₃H₂C₅P)M(CO)₅ mit M = Cr deutlich, mit M = Mo dagegen nur wenig zu tieferem Feld, mit M = W schliesslich deutlich zu höherem Feld [3] * (Tabelle 3). Gleichsinnige und ähnlich grosse Koordinationsverschiebungen beobachten wir nun auch für die Komplexe der Di- und Triazaphosphole. Sie geben einen ersten Hinweis darauf, dass auch darin der Phosphor und nicht der Stickstoff als Ligandatome fungiert. Im Vergleich dazu ändert sich bei der N-Protonierung und N-Methylierung der Azaphosphole, die die Umgebung des

* Diese Abstufung folgt der allgemeinen Regel, nach der die ³¹P-Koordinationsverschiebung phosphorkoordinierter Liganden L für die Komplexe LM(CO)₅ und *cis*-L₂M(CO)₄ in der Reihe Cr > Mo > W abnimmt, d.h. weniger zu tiefem Feld, und mehr zu hohem Feld geht, vgl. [3].

TABELLE 3

^{31}P -NMR-VERSCHIEBUNGEN ^a DER DI- UND TRIAZAPHOSPHOLE (SOWIE ZUM VERGLEICH DES TRIPHENYLPHOSPHORINS) UND IHRER KOMPLEXE

L		I	II	III	IV	
L		178.2 [3]	223.0 [7]	228.9 [6]	257.0 [9]	253.3
LCr(CO) ₅		197.8 [3]	237.8	242.3	315.4	281.3
LMo(CO) ₅		180.3 [3]			266.7	258.1
LW(CO) ₅		156.3 [3]		193.6 ^b		
LMn(CO) ₂ C ₅ H ₄ CH ₃				274.5		
LFe(CO) ₄				227.6		

^a Gegenüber H₃PO₄ zu tiefem Feld, gemessen in CDCl₃. ^b $J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 276$ Hz.

Phosphorus unverändert lässt, seine Verschiebung nur wenig [12].

Eindeutig wird die P-Koordination durch die grosse $^{183}\text{W}-^{31}\text{P}$ -Kopplung für II · W(CO)₅ belegt.

Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Azaphosphole und ihrer Komplexe (Tabelle 4) lässt zwar gewisse Tendenzen erkennen, eine Aussage über die Koordinationsstelle kann daraus aber nicht hergeleitet werden.

Die allgemein beobachtete Entschirmung der Kohlenstoffringglieder in Heteroaromaten lässt sich auf verschiedene Einflüsse der Heteroringglieder zurückführen (vgl. [14]) und sollte sich mit deren Bindung an einen Akzeptor entsprechend ändern. Die ^{13}C -NMR-Signale der beiden Kohlenstoffglieder des Diazaphospholrings erfahren durch die Komplexbildung entgegengesetzte

TABELLE 4

^1H -NMR-VERSCHIEBUNGEN ^a UND $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz) DER DI- UND TRIAZAPHOSPHOLE UND IHRER KOMPLEXE

L	Verbindung	4-CH	J(PCH)	NCH ₃	J(PN(N)CH)	CCH ₃	J(PCCCH), (PNCCH)
I	L	7.22	32.0 [7]	3.86	1.1 [7]	2.38	1.2 [7]
	LCr(CO) ₅	7.32	28.8	3.97	2.7	2.48	2.8
II	L	7.25	43.7 [6]	3.66	7.6 [6]	2.33	1.3 [6]
	LCr(CO) ₅	7.41	45.8	4.02	9.1	2.43	1.8
	LW(CO) ₅	7.23	45.5	4.00	9.5	2.45	1.6
	LMn(CO) ₂ C ₅ H ₄ CH ₃	7.05	44.2	3.05	9.5	2.35	<1
	LFe(CO) ₄	7.23	47.1	3.90	10.2	2.42	1.4
III	L			4.07	1.4 [9]	2.65	0.7 [9]
	LCr(CO) ₅			3.97	1.8	2.63	1.8
	LMo(CO) ₅			4.00	1.9	2.63	1.9
IV	L			3.97	6.2		
	LCr(CO) ₅			4.08	8.6		
	LMo(CO) ₅			4.05	8.8		

^a Gegenüber TMS zu tiefem Feld, gemessen in CDCl₃. ^b Methylcyclopentadienylring: $\delta(\text{CH})$ 4.50 ppm, Dublett, $J(\text{PMnCH})$ 2.8 Hz; $\delta(\text{CH}_3)$ 1.95.

Verschiebung: 4-C um durchschnittlich 5 Einheiten zu höherem, 5-C um durchschnittlich 2 Einheiten zu tieferem Feld (Tabelle 5). Das gilt einheitlich für die Komplexe des 2 H-Diazaphosphols II mit den verschiedenen Übergangsmetallcarbonylen, aber auch für den Pentacarbonylchrom-Komplex des 1 H-Diazaphosphols I. Eine N-Koordination der Diazaphosphole müsste bei I über 2-N, bei II über 1-N erfolgen und liesse deshalb für I und II sicher einen unterschiedlichen Gang der ^{13}C -Verschiebungen bei der Komplexbildung erwarten. Dagegen haben im Falle einer P-Koordination die Kohlenstoffglieder in I und II die gleichen Abstände zur Koordinationsstelle und sollten in beiden Ringsystemen auch im gleichen Sinn beeinflusst werden. Der α -Stellung von 4-C entspricht dabei die grössere, der β -Stellung von 5-C die kleinere Verschiebungsänderung und zwar zu tiefem bzw. hohem Feld. Die gleichen Verschiebungsrichtungen für die zum Phosphor α - und β -ständigen Kohlenstoffglieder (-3.1 bzw. $+3.6$) findet man überdies auch bei der Bildung des Pentacarbonylmolybdän-Komplexes des Phosphabenzols [15]. Dem für diesen Komplex beobachteten starken Abfall der Kopplungskonstante $^1J(\text{PC})$ ($53 \rightarrow 12.7$ Hz [15]) entspricht ein ähnlicher bei $\text{I} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$. Die II-Komplexe schliessen sich dem allerdings nicht an, zumindest was die Absolutwerte angeht.

Auch die C- und N-Methylgruppen in I und II reagieren mit ihrer ^{13}C -Verschiebung und insbesondere mit der ^{31}P - ^{13}C -Kopplung auf die Komplexbildung. Für die C-Methylgruppe, die in I und II die gleiche Stellung zum Ringphosphor einnimmt, sind die induzierten Änderungen für beide Diazaphosphole gleich, für die N-Methylgruppe, die in I und II ihre Stellung zum Phosphor wechselt, sind sie dagegen unterschiedlich.

Klar geht die P-Koordination der Diazaphosphole schliesslich aus den ^{13}C -Signalen der CO-Liganden (Tabelle 5) hervor. Schon mit ihrer Verschiebung

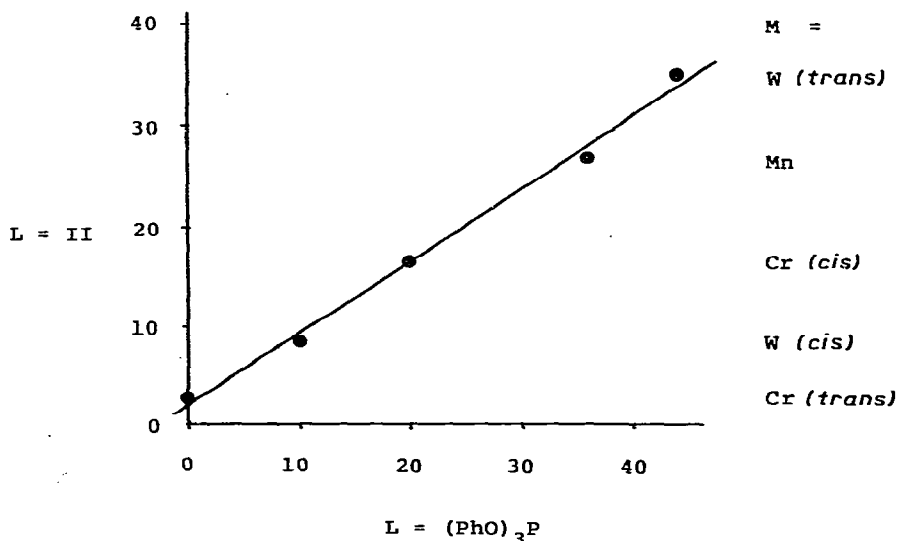
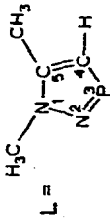
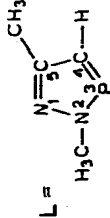


Fig. 1. $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ (Hz) von $\text{LCr}(\text{CO})_5$ und $\text{LW}(\text{CO})_5$, jeweils *cis* und *trans*, und von $\text{LMn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ mit $L = (\text{PhO})_3\text{P}$ [16] und II gegeneinander aufgetragen.

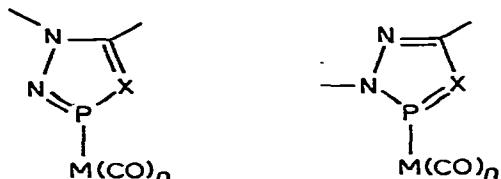
TABELLE 5
 ^{13}C -NMR-VERSHIEBUNGEN a UND $^3\text{J}_{\text{p-}^{13}\text{C}}$ -KOPPLUNGSKONSTANTEN [Hz] DER DIAZAPHOSPHOLE UND IHRER KOMPLEXE

Verbindung	4-C	J(PC)	5-C	J(PCC)	5-CH ₃	J(PCCC)	NCH ₃	J(PN(N)C)	CO J(PMC)	<i>cis</i>	<i>trans</i>	
L = 	136.39	59.3	149.38	3.9	14.54	2.9	41.68	<2				
	131.20	5.4	152.74	<2	14.72	9.5	41.66	0.5	214.35	18.2	220.52	3.6
L = 	185.28	35.4	155.72	8.8	15.70	1.9	41.20	19.5				
LCr(CO) ₅	141.45	36.5	157.71	5.8	16.34	5.5	39.09	13.7	213.46	16.7	219.57	3.0
LW(CO) ₅	129.35	43.8	147.96	5.0	16.32	5.7	39.01	14.4	192.91	8.8	197.30	35.0
LMn(CO) ₅ C ₅ H ₄ CH ₃ ^b	128.59	44.6	156.68	<2	16.55	4.9	37.90	13.6	227.80		26.8	
LFc(CO) ₄	128.44	44.0	157.55	<2	16.62	5.8	38.32	15.2	212.74		12.9	

^a Gegenüber TMS zu tiefem Feld, gemessen in CDCl₃. Die gefundenen Intensitäten stimmen mit den getroffenen Zuordnungen überein. ^b Methylcyclopentadienylring; $\delta(\text{CH}_3)$ 13.82 ppm; $\delta(1\text{-C})$ 100.16 ppm; $\delta(2,3\text{-C})$ 78.84 und 81.51 ppm.

ordnen sie die Diazaphosphol-Komplexe besser unter die $LM(CO)_n$ -Komplexe mit P-gebundenen Liganden L ein, als unter die mit N-gebundenen Liganden, deren ^{13}C -Signale im allgemeinen bei etwas tieferem Feld liegen [16]. Vor allem aber stimmen die ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen über das Zentralmetall M in ihrer Größenordnung und auch in ihren Abstufungen bei unterschiedlichem M und bei *cis*- oder *trans*-Stellung zu L mit bekannten Carbonylkomplexen P-gebundener Liganden ausgezeichnet überein [16]. Die besonders gute Übereinstimmung mit den Triphenylphosphit-Komplexen zeigt Fig. 1.

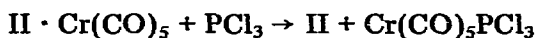
Insgesamt belegen die NMR-spektroskopischen Daten, dass in den dargestellten Komplexen der Azaphospholring mit dem Phosphor an das Metall gebunden ist:



Gegenüber dem Metall(0)-Akzeptor erweist sich der σ^2 -Phosphor nun also doch als das bessere Ligandatome.

Verdrängung

Orientierende Versuche mit $II \cdot Cr(CO)_5$ zeigen, dass sich das Diazaphosphol daraus leicht, z.B. durch Erwärmen der Acetonitrillösung mit Tetrabutylammoniumiodid oder -bromid auf $80^\circ C$, wieder freisetzen lässt. Auch Phosphor-trichlorid vermag das Diazaphosphol glatt zu verdrängen *:



$$\delta(^{31}P) 187 \text{ ppm [17]}$$

Die Reaktion lässt sich anhand der ^{31}P -Signale der vier Komponenten gut verfolgen; bei stöchiometrischem Ansatz ist sie nach 60 h bei $60^\circ C$ in $CHCl_3$ zu etwa 60% abgelaufen.

Molekülstruktur von 1,5-Dimethyl-1,2,3- σ^2 -diazaphospholpentacarbonylchrom(0)

An einem Einkristall von $I \cdot Cr(CO)_5$ wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Ihr Ergebnis bestätigt die angenommene Molekülstruktur, insbesondere die P-Koordination des Diazaphosphol-Liganden (s. Fig. 2 und Tab. 6; Kristalldaten sowie Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren sind im experimentellen Teil in den Tab. 8 und 9 zusammengestellt).

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbcm*.

* Mit II selbst reagiert PCl_3 unter Substitution in 4-Position [12,18].

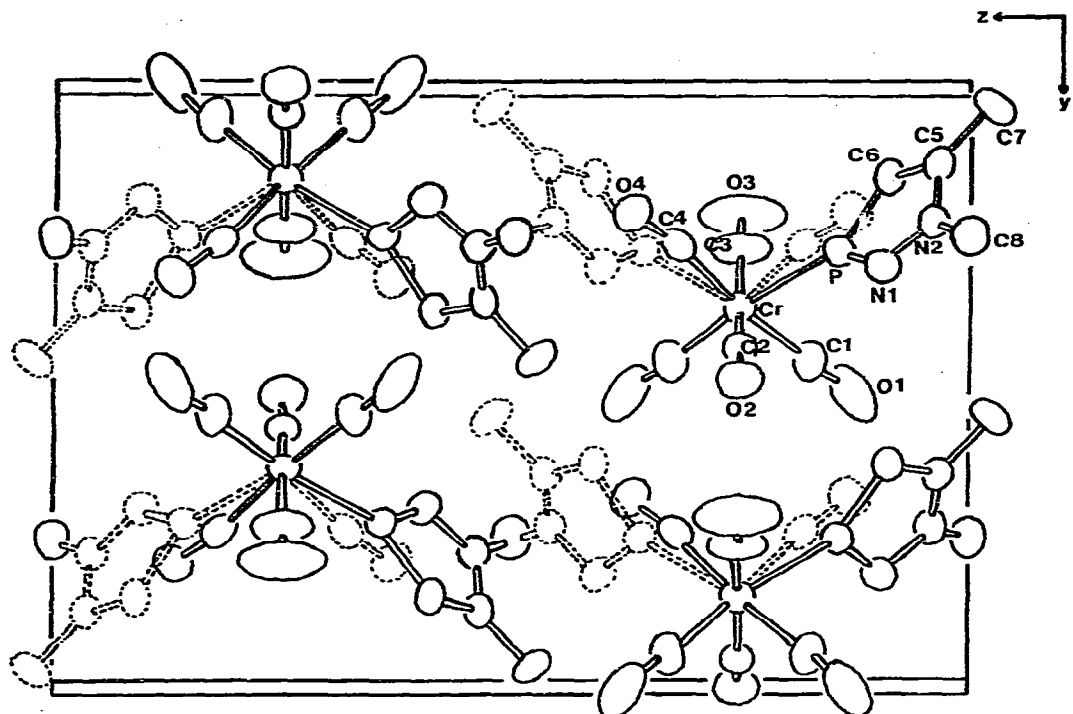


Fig. 2. Elementarzone von $I \cdot Cr(CO)_5$ mit Numerierung der Atome (ohne Wasserstoffatome; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

Das einzelne Molekül liegt auf einer kristallographischen Spiegelebene, die jedoch nicht durch die Ringebene des Diazaphosphol-Liganden führt. Daraus resultiert eine Fehlordnung in der Besetzung zweier *cis*-Positionen, die den Diazaphosphol- und einen Carbonyl-Liganden betrifft (Fig. 2). Auch die scheinbar verstärkten Schwingungen von C(3) und O(3) senkrecht zur Spiegelebene sowie O(1) in Bindungsrichtung (Überlagerung von *cis*- und *trans*-Position relativ zum Diazaphosphol) sind wahrscheinlich eine Folge dieser Fehlordnung. Sowohl entlang der *y*- als auch der *z*-Richtung müssen die Diazaphosphol-Liganden allerdings gleichgerichtet sein, da sich sonst die Methylsubstituenten (C(7) und C(8)) zu nahe kommen bzw. durchdringen würden (eine eingehende Diskussion der Fehlordnung soll an anderer Stelle erfolgen). Die Bindungsverhältnisse im freien [8] und koordinierten Diazaphosphol unterscheiden sich offenbar nicht wesentlich. Im Komplex wird die P–N-Bindung (P–N(1)) um 2 pm kürzer, die N–N-Bindung (N(1)–N(2)) um den gleichen Betrag länger. Mit der Inanspruchnahme des freien Elektronenpaares am ψ -trigonalen Phosphor weitet sich dessen endocyclischer Winkel von 92.9° [8] geringfügig aber signifikant um 2.3° im Komplex auf (N(1)–P–C(6)) *.

* Vgl. dagegen den grösseren und bei der Bildung des Pentacarbonylchrom-Komplexes unverändert bleibenden CPC-Winkel (103°) des Triphenylphosphorins [19] und den grösseren NPN-Winkel acyclischer σ^2 -P-Verbindungen (105 bis 108°), der sich im Pentacarbonylchrom-Komplex um mehr als 10° aufweitet [20].

TABELLE 6

BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (Grad) IN I · Cr(CO)₅^a

Cr—C(1)	186.0(5)	C(1)—O(1)	113.7(6)	P—C(6)	172.9(10)
Cr—C(2)	189.5(6)	C(2)—O(2)	114.3(7)	P—N(1)	163.7(7)
Cr—C(3)	190.3(7)	C(3)—O(3)	112.6(8)	N(1)—N(2)	135.4(9)
Cr—C(4)	182.3(11)	C(4)—O(4)	114.5(13)	N(2)—C(5)	136.2(10)
Cr—P	236.6(4)			C(5)—C(6)	138.2(11)
				N(2)—C(8)	142.2(8)
				C(5)—C(7)	154.5(11)
P—Cr—C(1) ^b	171.7(2)	Cr—C(1)—O(1)	178.8(4)		
P—Cr—C(1)	85.0(2)	Cr—C(2)—O(2)	178.3(4)		
P—Cr—C(2)	83.8(2)	Cr—C(3)—O(3)	179.6(5)		
P—Cr—C(3)	95.0(2)	Cr—C(4)—O(4)	171.2(10)		
P—Cr—C(4) ^b	91.2(2)	Cr—P—C(6)	139.5(3)		
C(1)—Cr—C(1) ^b	88.3(2)	Cr—P—N(1)	125.3(3)		
C(1)—Cr—C(2)	91.4(2)	N(1)—P—C(6)	95.2(4)		
C(1)—Cr—C(3)	89.9(2)	P—N(1)—N(2)	109.7(5)		
C(1)—Cr—C(4)	95.8(4)	N(1)—N(2)—C(5)	115.0(6)		
C(1)—Cr—C(4) ^b	173.8(4)	N(1)—N(2)—C(8)	115.9(5)		
C(2)—Cr—C(3)	178.2(2)	C(5)—N(2)—C(8)	128.9(6)		
C(2)—Cr—C(4)	93.2(4)	N(2)—C(5)—C(6)	113.5(6)		
C(3)—Cr—C(4)	85.5(4)	N(2)—C(5)—C(7)	121.2(7)		
		C(6)—C(5)—C(7)	125.2(7)		
		C(5)—C(6)—P	106.6(6)		

^a Zur Fehlordnung s. Text sowie Fig. 2. ^b Bezieht sich auf die Transformation $x, y, \frac{1}{2} - z$.

In Einklang mit dem angenommenen aromatischen Einbau des Phosphors in den Fünfring liegt das daran gebundene Chromatom nahezu in der Ringebene. Die P—Cr-Bindung ist um ca. 2° gegen die Ringebene geneigt, eine Abweichung von Idealwert 0° bei sp^2 -Hybridisierung, die auch durch Packungseffekte bedingt sein kann. Der P—Cr-Abstand beträgt 236.6 pm (zur Diskussion s.u.). Aussagen über die Ursachen von Verzerrungen im Koordinationsoktaeder um das Chromatom werden erheblich beeinträchtigt durch die im Kristall auftretende Fehlordnung. Ebenfalls dadurch beeinflusst werden die Cr—C- und C—O-Abstände, so dass ein möglicher *trans*-Effekt das Diazaphosphol auf der Basis der beobachteten Bindungslängen nicht diskutiert werden kann.

Donor/Akzeptor-Charakter des σ^2 -Phosphors

Wie einleitend beschrieben, büsst der dreiwertige Phosphor als σ^2 -Ringglied eines Azaphosphols seine Basizität weitgehend ein, so dass er z.B. in der Konkurrenz um die Methylierung dem Ringstickstoff unterliegt. Die hier vorgestellten Komplexe sind die ersten gesicherten Beispiele einer Azaphosphol-P-Koordination. Die daraus gewonnenen Daten sollten es eigentlich ermöglichen, der σ^2 -Phosphor der Di- und Triazaphosphole als Ligand zu charakterisieren.

Die Substituenten am Phosphor bzw. seine Einbindung in ein Ringsystem verändern und bestimmen seinen Donor/Akzeptor-Charakter und wirken sich damit in seinen Komplexen auf eine Reihe von Messgrößen aus, die dementsprechend auch wieder untereinander in Beziehung stehen können.

Am engsten auf den Liganden selbst dürfte sich die Kopplung $^1J(^{31}\text{P}-^{193}\text{W})$ beziehen. In Komplexen $\text{X}_3\text{PW}(\text{CO})_5$ wächst sie mit der X-Elektronegativität an

[21,22], was einleuchtend mit dem steigenden *s*-Charakter des Donor-Elektronen-paars gedeutet wird. Die Bereiche sind gut voneinander abgesetzt (R = Alkyl- oder Arylrest):

X	$J_{(PW)}$
RO	395 ± 20 Hz
R ₂ N	305 ± 15 Hz
R	240 ± 15 Hz

II · W(CO)₅ ordnet sich mit seinem Wert (276 Hz) genau zwischen die beiden unteren Bereiche ein, wie es der Bindung des Phosphors an die Ringnachbarn C und N entspricht. In soweit lässt der σ^2 -Phosphor keine Besonderheit erkennen.

Die Ligand-Metall-Wechselwirkung drückt sich unmittelbar im Phosphor-Metall-Abstand aus. Für den diesbezüglichen Vergleich von I · Cr(CO)₅ * stehen die Pentacarbonylchrom-Komplexe von Triphenylphosphin und Triphenylphosphit (mit tetraedrischem Phosphor) und von 2,4,6-Triphenylphosphorin und zweier Amino-iminophosphine (mit trigonalem Phosphor) zur Verfügung:

L	Phosphor-nachbarn	$d(\text{PCr})$ in LCr(CO) ₅
(PhO) ₃ P	O, O, O	230.9 pm [23]
tBuNH(Me ₃ SiN)P	N, N	230.4 pm [24]
(Me ₃ Si) ₂ N(tBuN)P	N, N	232.7 pm [24]
I	N, C	236.6 pm
Ph ₃ C ₅ H ₂ P	C, C	237.2 pm [19]
Ph ₃ P	C, C, C	242.2 pm [23]

$d(\text{PCr})$ wird in beiden Fällen mit steigender Elektronegativität der Phosphor-nachbarn kürzer [23,24] und der I-Komplex ordnet sich diesbezüglich zwanglos ein. Im Vergleich zu den PCr-Bindungen des tetraedrischen Phosphors tendieren die des trigonalen jedoch allgemein zu kürzeren Abständen. Das ist einerseits aufgrund der $sp^3 \rightarrow sp^2$ -Änderung der Phosphorhybridisierung zu erwarten und weist andererseits auf ein erniedrigtes Verhältnis von Donor/Akzeptor-Charakter des Phosphors hin.

Dieses niedrige Donor/Akzeptor-Verhältnis des Azaphosphorliganden muss sich andererseits auch auf die CO-Liganden auswirken und sollte besonders gut in relativ hohen CO-Valenzfrequenzen erkennbar werden. Für einen Vergleich sind die IR-Frequenzen aus Tabelle 1 denen der Triphenylphosphin-, Triphenylphosphit- und Triphenylphosphorin-Komplexe gegenübergestellt. Bei den Pentacarbonylverbindungen bezieht er sich auf die sicher auszumachenden $A_1^{(2)}$ - und E-Banden.

Tabelle 7 zeigt, dass die CO-Banden der Diazaphosphorkomplexe meist sogar bei höheren Frequenzen liegen als die der Phosphitkomplexe und dass also der

* Die Bindungslängen im Cr(CO)₅-Teil sind wegen der Fehlordnung für einen Vergleich nicht sicher und genau genug.

TABELLE 7

VERGLEICH DER CO-VALENZSCHWINGUNGSFREQENZEN

LM(CO) ₅ L	A ₁ (²)			L	E		
	M = Cr	M = Mo	M = W		M = Cr	M = Mo	M = W
(PhO) ₃ P	2080 [25]	2085 [27]		II	1968		1964
II	2078		2083	I	1964		
I	2076			(PhO) ₃ P	1960	1967	
IV	2074	2080		Ph ₃ C ₅ H ₂ P	1959	1960	1953
III	2072	2080		IV	1948	1952	
Ph ₃ C ₅ H ₂ P	2072 [3]	2076 [3]	2079 [3]	Ph ₃ P	1944	1950	1943
Ph ₃ P	2070 [26]	2075 [27]	2074 [26]	III	1942	1950	

L	LMn(CO) ₂ Cp		LFe(CO) ₄		E
	ν _s	ν _a	A ₁ (¹)	A ₁ (²)	
II	1963	1913	2077	1999	1979
(PhO) ₃ P	1969	1900 [28]	2066	1996	1964 [29]
Ph ₃ P	1934	1874 [28]	2051	1979	1945 [29]

Effekt auf die CO-Liganden noch erheblich grösser ist, als man es aufgrund der Phosphor—Metall-Bindungslängen erwartet hätte [23]. Ein (wenn auch weniger stark) überproportionaler Frequenzanstieg wurde auch schon beim Triphenylphosphorin registriert [19]. Die CO-Frequenzen der Triazaphospholkomplexe liegen deutlich niedriger und schliessen sich z.T. denen der Triphenylphosphinkomplexe an. In allen Fällen liegt für die Komplexe der 2 H-Azaphosphole (II und IV) die CO-Frequenz etwas höher als für die der 1 H-Azaphosphole (I und III).

Soweit verfügbar (Tabelle 5), passen die ¹³C-Verschiebungen der CO-Liganden zu den gefundenen CO-Frequenzen [16]: Für II · Cr(CO)₅ und II · W(CO)₅ liegen die *trans*-CO-Signale etwa halbwegs zwischen denen der Ph₃P- und (PhO)₃P-Komplexe, die *cis*-CO-Signale aber bei sogar höherem Feld als diese. Ebenso liegt das CO-Signal von II · Mn(CO)₂Cp bei höherem Feld als das des (PhO)₃P-Komplexes. Beide CO-Signale von I · Cr(CO)₅ liegen um etwa eine Einheit tiefer als die von II · Cr(CO)₅.

Zusammengenommen passen unsere Befunde auf folgendes Bild: Bezüglich seines Hybridanteils unterscheidet sich das *n*-Elektronenpaar des Phosphors in den Azaphospholen nicht wesentlich von dem etwa im Triphenylphosphin, seine Übertragung auf einen Akzeptor erfordert aber einen ungleich grösseren Reorganisationsaufwand (gegen den Widerstand von Ringsystem und Ringgeometrie) * als dort. Nur gegenüber Partnern wie den Übergangsmetallcarbonylen, die sich mit einer geringen Übertragung des Elektronenpaares begnügen, zeigt sich der Phosphor überhaupt als Donor. In den Diazaphospholen ist der σ²-Phosphor dabei ein noch deutlich schwächerer Donor als in den Phosphorinen, in

* Die Komplexbildung von I ist deshalb nur von einer bescheidenen Winkelaufweitung (93–95°) begleitet, während sie bei acyclischem σ²-Phosphor fast zum trigonalen Idealwert (112–120°) führt [24].

den Triazaphospholen entspricht er ihm etwa. Dieser Unterschied und auch noch das kleinere Donorgefälle von den 1 H- zu den 2 H-Formen haben ihre sicher relevante Parallele im unterschiedlichen endocyclischen Bindungswinkel am Phosphor: er liegt für die Diazaphosphole zwischen 89° (2 H) und 93° (1 H) [8,11,30], für die Triazaphosphole bei 97° (1 H) [20,31].

Dass der trigonale Phosphor als π -Akzeptor (ebenso wie als σ -Akzeptor) den tetraedrischen übertrifft, entspricht natürlich der Erwartung.

Experimenteller Teil

Darstellungsmethode A: Je 10 mmol Di- bzw. Triazaphosphol und Metallcarbonyl $M(\text{CO})_n$ werden in 100 ml n-Butylether auf 140°C erhitzt bis etwa 220 ml CO entwickelt sind. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch filtriert, im Vakuum das Lösungsmittel abdestilliert und nicht umgesetztes Metallcarbonyl absublimiert.

Darstellungsmethode B: Je 10 mmol Di- bzw. Triazaphosphol und $\text{CH}_3\text{CNCr}(\text{CO})_5$ werden in 50 ml CHCl_3 gelöst. Nach einstündigem Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen.

Darstellungsmethode C: Je 20 mmol Di- bzw. Triazaphosphol und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ oder $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ werden in 300 ml Tetrahydrofuran gelöst und in einen Photoreaktor (Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler Hanau TQ 150, Quarztauchrohr) solange bestrahlt, bis etwa 450 ml CO entwickelt sind. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Metallcarbonyl im Vakuum abgezogen.

Strukturbestimmung: Ein Einkristall von $\text{I} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ mit den Dimensionen $0.3 \times 0.2 \times 0.15$ mm wurde für die Strukturuntersuchungen in ein Markröhrchen eingeschlossen. Verfeinerung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem computergesteuerten Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer bei $+20 \pm 2^\circ\text{C}$ ($\omega - 2\theta$ -scan-Methode, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm, Szintillationszähler). Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbcm$. Die Kristalldaten sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Die Daten wurden durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen zu Strukturparametern reduziert. Die Struktur wurde nach direkten Methoden gelöst (Syntex XTL-Programmsystem). Die Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate erfolgte zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren der Form $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}a^*h^2 + \dots + 2B_{12}a^*b^*hk + \dots)]$.

Das Gewichtsschema basierte auf der statistischen Varianz der Messwerte. Im letzten Zyklus der Verfeinerung waren alle Parameterverschiebungen kleiner als 0.1σ .

Für die 925 beobachteten Reflexe mit $I > 1.96 \sigma(I)$ konvergierte die Verfei-

TABELLE 8

KRISTALLDATEN VON $\text{I} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$

a 632.5(1), b 1169.2(2), c 1704.3(3) pm
 V 1260×10^6 pm³, Z = 4, $d_{\text{rönt}}$ 1.62 g cm⁻³; μ 10.9 cm⁻¹

TABELLE 9

ATOMPARAMETER VON $\text{I} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ (Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren; mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle; ohne H-Atome)

Atom	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cr	0,23439(15)	0,35760(6)	0,25	2,56(4)	2,77(4)	3,33(4)	-0,13(4)	0,0	0,0
P	0,0758(5)	0,2623(3)	0,1428(2)	2,9(1)	2,9(1)	2,9(1)	0,0(1)	-0,3(1)	-0,3(1)
O(1)	0,4263(5)	0,6080(4)	0,1265(2)	4,6(2)	10,3(3)	6,3(2)	0,4(2)	1,2(2)	4,1(2)
O(2)	-0,1729(7)	0,4944(4)	0,25	3,6(2)	4,6(2)	6,3(3)	1,0(2)	0,0	0,0
O(3)	0,6319(8)	0,2123(5)	0,25	3,8(3)	5,3(3)	22,4(8)	1,8(3)	0,0	0,0
O(4)	0,0730(13)	0,1952(8)	0,1311(5)	6,1(5)	4,7(5)	4,4(5)	0,0(5)	-1,0(4)	-0,9(4)
N(1)	-0,1349(10)	0,3061(6)	0,0959(4)	3,1(3)	3,5(3)	3,0(4)	0,0(3)	-0,6(3)	-0,2(3)
N(2)	-0,1887(11)	0,2287(11)	0,0402(3)	4,3(4)	3,3(3)	2,4(3)	-0,6(3)	-0,6(3)	-0,1(3)
C(1)	0,3544(7)	0,4512(4)	0,1740(3)	2,9(2)	5,4(3)	3,4(2)	0,0(2)	0,0(2)	0,5(2)
C(2)	-0,0175(10)	0,4445(5)	0,25	3,4(3)	2,9(3)	3,4(3)	-0,3(3)	0,0	0,0
C(3)	0,4840(12)	0,2660(6)	0,25	3,7(3)	3,2(3)	10,9(6)	-0,4(3)	0,0	0,0
C(4)	0,1303(18)	0,2522(10)	0,1815(6)	3,9(5)	3,7(6)	3,4(5)	0,0(4)	-0,7(4)	1,0(5)
C(5)	-0,0582(13)	0,1364(7)	0,0350(4)	3,3(4)	4,1(4)	2,2(3)	-1,0(4)	0,4(3)	0,1(4)
C(6)	0,1054(14)	0,1382(9)	0,0887(5)	3,5(4)	4,3(5)	2,4(4)	-0,5(4)	0,1(4)	-0,2(4)
C(7)	-0,0984(16)	0,0402(7)	-0,0254(6)	6,0(6)	4,0(5)	4,6(5)	-1,0(4)	0,0(5)	-2,0(4)
C(8)	-0,3618(11)	0,25	0,0	4,1(3)	6,3(4)	4,2(4)	0,0	0,0	0,1(3)

nerung zu $R_1 = 0.048$ und $R_2 = 0.047$. (für alle 1160 Reflexe: $R_1 = 0.061$; $R_1, R_2 =$ ungewichteter bzw. gewichteter R -Wert; Definitionen von R_1, R_2 und σ siehe Ref. 32. Die H-Atome wurden nicht lokalisiert. Die Atomformfaktoren für Cr, P, O, N und C wurden den International Tables entnommen [33]. Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren kann bei den Autoren angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 R.G. Pearson, H. Sobel und J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 319.
- 2 A.J. Ashe, III, *Accounts Chem. Res.*, **11** (1978) 153.
- 3 J. Deberitz und H. Nöth, *J. Organometal. Chem.*, **49** (1973) 453.
- 4 M. Fraser, D.G. Holah, A.N. Hughes and B.C. Hui, *J. Heterocycl. Chem.*, **9** (1972) 1457.
- 5 K.C. Dash, J. Eberlein und H. Schmidpeter, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **3** (1973) 375.
- 6 H. Kanter und K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 541.
- 7 J. Luber und A. Schmidpeter, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 111.
- 8 J.H. Weinmaier, J. Luber, A. Schmidpeter und S. Pohl, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **91** (1979) 412.
- 9 Y. Charbonnel und J. Barrans, *Tetrahedron*, **32** (1976) 2039.
- 10 A. Schmidpeter, J. Luber und H. Tautz, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16** (1977) 546.
- 11 P. Friedrich, G. Huttner, J. Luber und A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 1558.
- 12 J.H. Weinmaier, G. Brunnhuber und A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 13 N.P. Ignatova, N.N. Melnikov und N.I. Shvetsov-Shilovskii, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, **3** (1967) 753.
- 14 A.J. Ashe, III, R.R. Sharp und J.W. Tolan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 5451.
- 15 A.J. Ashe, III und J.C. Colburn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 8099.
- 16 G.M. Bodner, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 2563; **14** (1975) 2694.
- 17 E. Moser, E.O. Fischer, W. Bathelt, W. Gretner, L. Knauss und E. Louis, *J. Organometal. Chem.*, **19** (1969) 377.
- 18 J. Luber und A. Schmidpeter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 887.
- 19 H. Vahrenkamp und H. Nöth, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 2227.
- 20 S. Pohl, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 3159.
- 21 E.O. Fischer, L. Knauss, R.L. Keiter und J.G. Verkade, *J. Organometal. Chem.*, **37** (1972) C7.
- 22 H. Schumann und H.-J. Kroth, *Z. Naturforsch. B.* **32** (1977) 768.
- 23 H.J. Plastas, J.M. Stewart und S.O. Grim, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 265.
- 24 S. Pohl, *J. Organometal. Chem.*, **142** (1977) 185, 195.
- 25 T.A. Magee, C.N. Matthews, T.S. Wang und J.H. Wotiz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 3200.
- 26 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84** (1962) 4432.
- 27 D.J. Darensbourg und Th.L. Brown, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 959.
- 28 W.P. Anderson, T.B. Brill, A.R. Schoenberg und C.W. Stanger, Jr., *J. Organometal. Chem.*, **44** (1972) 161.
- 29 H.L. Conder und M.Y. Darensbourg, *J. Organometal. Chem.*, **67** (1974) 93.
- 30 V.G. Andrianov, Yu.T. Struchkov, N.I. Shvetsov-Shilovskii, N.P. Ignatova, R.G. Bobkova und N.N. Melkinov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **211** (1973) 1101.
- 31 J.-P. Legros, Y. Charbonnel, J. Barrans und J. Galy, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **286** (1978) 319.
- 32 S. Pohl und B. Krebs, *Chem. Ber.*, **108** (1975) 2934.
- 33 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974.