

Journal of Organometallic Chemistry, 410 (1991) 365–377
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21737

Dimethylchalkogenide als Liganden in kationischen Cyclopentadienyleisen-Bis(Phosphin)-Komplexen: Synthese, Reaktivität und Kristallstruktur von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$

Hans Schumann ^{*,1}

Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112 (USA)

und Joseph W. Ziller

Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA 92717 (USA)

(Eingegangen den 7. Januar 1991)

Abstract

Thermal displacement of coordinated nitriles RCN (R = CH₃, C₂H₅ or n-C₃H₇) in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)(\text{NCR})]\text{X}$ complexes ($\text{L}_2 = (\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2$, $(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2$ or $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (DPPE)) by $\text{E}(\text{CH}_3)_2$ affords high yields of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)(\text{E}(\text{CH}_3)_2)]\text{X}$ compounds (E = S, Se and Te; X = BF₄ or PF₆). Spectroscopic data and ligand displacement reactions are presented and discussed together with related observations on $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{E}(\text{CH}_3)_2)]\text{BF}_4$ compounds. The molecular structure of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$ was determined by a single-crystal X-ray diffraction study: monoclinic, space group $P2_1/n - C_{2h}^5$ (No. 14) with $a = 8.4064(12)$, $b = 11.183(2)$, $c = 50.726(8)$ Å, $\beta = 90.672(13)^\circ$ and $Z = 8$ molecules per unit cell. The coordination sphere of the iron atom is pseudo-tetrahedral with an Fe–S bond distance of 2.238 Å.

Zusammenfassung

Die thermische Verdrängung der koordinierten Nitrile RCN (R = CH₃, C₂H₅ oder n-C₃H₇) aus Komplexen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)(\text{NCR})]\text{X}$ ($\text{L}_2 = (\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2$, $(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (DPPE)) mit $\text{E}(\text{CH}_3)_2$ führt in hohen Ausbeuten zu Verbindungen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)(\text{E}(\text{CH}_3)_2)]\text{X}$ (E = S, Se and Te; X = BF₄ or PF₆). Spektroskopische Daten und Ligandverdrängungsreaktionen werden vorgestellt und mit entsprechenden Beobachtungen an Verbindungen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{E}(\text{CH}_3)_2)]\text{BF}_4$ diskutiert. Die Molekülstruktur von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]\text{PF}_6$ wurde mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n - C_{2h}^5$ (Nr. 14) mit $a = 8.4064(12)$, $b = 11.183(2)$, $c = 50.726(8)$ Å, $\beta = 90.672(13)^\circ$ und $Z = 8$ Moleküle pro Einheitszelle. Die Koordinationssphäre des Eisenatoms ist pseudotetraedrisch mit einer Fe–S Bindungsabstand von 2.238 Å.

¹ Neue Anschrift: Bensberger Straße 15A, W-5064 Rös Rath, Deutschland.

Einleitung

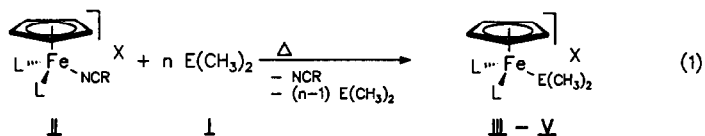
Dimethylchalkogenide, $E(CH_3)_2$ (I, E = S (a), Se (b) und Te (c)), sind aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit und ihres ausgeprägt unangenehmen Geruches trotz guter Ligandeneigenschaften bisher nur vereinzelt als Liganden in ein- und mehrkernigen Komplexen eingesetzt worden [1]. Insbesondere dynamische Prozess wie die Inversion an E wurden an geeigneten Komplexen intensiv untersucht [2], während nur in geringem Umfang Untersuchungen zum Verständnis der Bindung Metall- $E(CH_3)_2$ durchgeführt worden sind [3]. Es liegen allerdings detaillierte strukturelle wie auch theoretische Untersuchungen zu den nicht-komplexierten Liganden $E(CH_3)_2$ vor [4].

In Fortsetzung unserer Untersuchungen zum Verständnis der Struktur und Bindung von Dimethylchalkogenidliganden I gegenüber kationischen Cyclopentadienyleisen-Zentren [5] berichten wir nun über die Synthese und vollständige Charakterisierung von Komplexen des Typs $[C_5H_5Fe(L_2)(E(CH_3)_2)]X$ (III, $L_2 = (P(OCH_3)_3)_2$, IV $(P(OC_6H_5)_3)_2$ und V $(C_6H_5)_2PC_2H_4P(C_6H_5)_2$ (im folgenden mit DPPE abgekürzt)). Aufgrund der im Vergleich mit dem $[C_5H_5Fe(CO)_2]^+$ -Zentrum geänderten sterischen und elektronischen Verhältnissen an diesen neuen Eisenzentren erhofften wir uns spektroskopische und strukturelle Änderungen für die Liganden I. Über die Ergebnisse dieser Untersuchung soll nachfolgend berichtet werden.

Einige Kationen des Typs $[C_5H_5Fe(L_2)(E(CH_3)_2)]^+$ wurden bereits durch Verdrängung zweier koordinierter $E(CH_3)_2$ -Gruppen aus dem sehr labilen $[C_5H_5Fe(E(CH_3)_2)_3]^+$ Kation nach Zugabe von Donorliganden L oder L-L erhalten [6].

Ergebnisse

Die thermische Substitution labiler Nitrilliganden RCN (R = CH_3 , C_2H_5 oder $n-C_3H_7$) aus Komplexen des Typs $[C_5H_5Fe(L_2)(NCR)]X$ (II) [7] (zur Synthese von IIb vgl. Experimenteller Teil) in Gegenwart eines Überschusses an Dimethylchalkogenid I führt gemäß Gl. 1 zu den Komplexen III-V:



a L = $P(OCH_3)_3$, X = PF_6

b L = $P(OC_6H_5)_3$, X = BF_4

c L_2 = DPPE, X = PF_6

a E = S

b E = Se

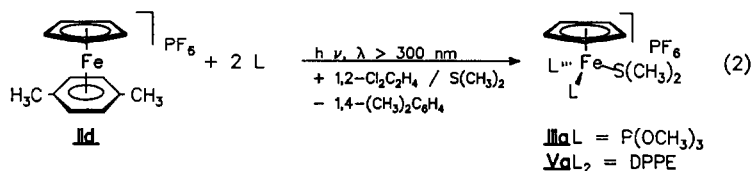
c E = Te

III a - c L = $P(OCH_3)_3$, X = PF_6

IV c L = $P(OC_6H_5)_3$, X = BF_4

V a - c L_2 = DPPE, X = PF_6

Alternativ können die Komplexe IIIa und Va ($S(CH_3)_2$ als Ligand) durch die leichte Zugänglichkeit und dem geringen Preis von Dimethylsulfid (Ia) auch entsprechend der Vorschrift für die Ausgangskomplexe II gemäß Gl. 2 dargestellt werden [7]:

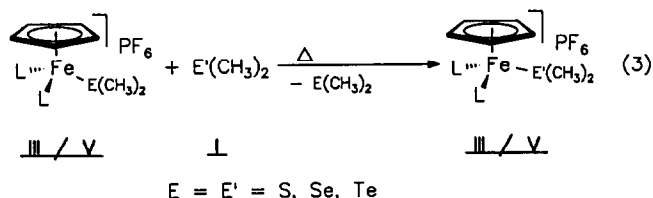


IIIa L = $P(OCH_3)_3$

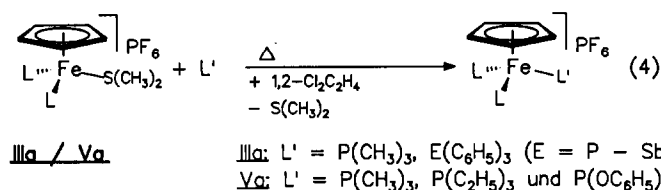
Va L_2 = DPPE

In allen Fällen werden die Komplexverbindungen III–V als leuchtend gelbe bis gelb-orange, sehr gut kristallisierende Pulver in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten. Nach Umkristallisation aus Aceton/ oder Methylenchlorid/Ether werden gelbe bis rote Kristallquadern oder -prismen erhalten. Alle Substanzen sind unbegrenzt stabil gegen Licht, Sauerstoff und Feuchtigkeit und zeichnen sich durch ihre ausgezeichnete Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln aus. In Ether, Petrolether sowie aromatischen Kohlenwasserstoffen sind die Verbindungen aufgrund ihrer ionischen Struktur unlöslich.

Versuche zur Ligandsubstitution durch Zugabe von 1 bis 2 Äquivalenten $E(\text{CH}_3)_2$ zu den Komplexen III und V in CD_2Cl_2 -Lösung führen bei Raumtemperatur abweichend von Ergebnissen am $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ -Zentrum [3] zu keiner Reaktion. Erst in siedendem $1,2\text{-Cl}_2\text{C}_2\text{H}_4$ findet Substitution statt (Gl. 3).



Hierbei verdrängt das höhersiedende Dimethylchalkogenid $\text{E}'(\text{CH}_3)_2$ immer das niedriger-siedende (Reihenfolge $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$). Die dabei beobachteten langen Reaktionszeiten (mehrere Stunden) sowie deren Unabhängigkeit von der Natur von E deuten auf sterische Faktoren als bestimmenden Faktor hin. Diese Ergebnisse veranlaßten uns, die Dimethylsulfid-Abspaltung aus den Komplexen IIIa bzw. Va für präparative Synthesen auszunützen: In Gegenwart eines Äquivalentes L' spalten die Komplexe IIIa wie auch Va bei thermischer Belastung in Lösung $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ unter Bildung von Komplexen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{L}_2)(\text{L}')]\text{PF}_6$ in hoher, praktisch quantitativer Ausbeute ab (Gl. 4) [7]. Die Komplexe IIIa und Va sind somit bezüglich ihrer Anwendbarkeit für die Synthese neuer Cyclopentadienyleisen-Komplexe den Solvat-Komplexen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Solvens})]^+$ (Solvens = THF [8], Aceton [9] oder CH_3CN [10]) zur Seite zu stellen.



Spektroskopische Daten für die Komplexe III–V sowie für den bisher nicht beschriebenen Nitrilkomplex IIB sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Ein Vergleich dieser Daten, insbesondere der ^{13}C -NMR-Verschiebungen der ECH_3 - und der C_5H_5 -Gruppen, mit entsprechenden Werten für Komplexe mit den metallischen Zentren $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ [3] und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)(\text{CO})]^+$ [2c] (Tabelle 2) belegt erwartungsgemäß eine Zunahme der Elektronendichte am Eisen in der Reihe $\text{E} = \text{Te} > \text{Se} > \text{S}$ (vergl. [5]) und für die metallischen Zentren $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{DPPE})]^+ > [\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2]^+ > [\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)(\text{CO})]^+ > [\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$. Letzteres steht im Einklang mit der zunehmenden Donorfähigkeit bei abnehmender Akzeptorstärke beim Übergang von CO über Phosphite zu Phosphanen als Liganden [11].

Tabelle 1

NMR-Daten der Komplexe IIb und III-V ^a

Komplex	¹ H-NMR δ (ppm)	¹³ C{ ¹ H}-NMR δ (ppm)	³¹ P{ ¹ H}-NMR δ (ppm)
IIb	2.46 (s, CH ₃); 4.32 (br t, C ₅ H ₅); 7.39 (m, C ₆ H ₅)	4.65 (s, CH ₃); 80.90 (C ₅ H ₅); 121.88 (s, <i>m</i> -C); 126.10 (s, <i>p</i> -C); 130.68 (s, <i>o</i> -C); 137.33 (br, CN); 151.98 (t, C-1, <i>J</i> (PC) = 3)	162.2
IIIa	2.32 (s, SCH ₃); 3.82 (t, POCH ₃ , <i>J</i> (PH) = 4.8); 4.65 (t, C ₅ H ₅ , <i>J</i> (PH) = 1.2)	27.20 (t, SCH ₃ , <i>J</i> (PC) = 3.4); 53.93 (t, POCH ₃ , <i>J</i> (PC) = 4.2); 80.28 (C ₅ H ₅)	172.1
IIIb	2.23 (s, SeCH ₃); 3.82 (t, POCH ₃ , <i>J</i> (PH) = 5.2); 4.68 (br t, C ₅ H ₅)	15.54 (t, SeCH ₃ , <i>J</i> (PC) = 3.3); 53.85 (t, t, POCH ₃ , <i>J</i> (PC) = 4.4); 79.62 (C ₅ H ₅)	175.5
IIIc	2.10 (s, TeCH ₃); 3.81 (t, POCH ₃ , <i>J</i> (PH) = 5.3); 4.76 (t, C ₅ H ₅ , <i>J</i> (PH) = 14)	-9.83 (t, TeCH ₃ , <i>J</i> (PC) = 2.7); 53.83 (t, POCH ₃ , <i>J</i> (PC) = 4.5); 79.18 (C ₅ H ₅)	177.0
IVc	1.97 (s, TeCH ₃); 4.55 (C ₅ H ₅); 7.0- 7.25 (m, C ₆ H ₅)	-7.58 (br t, TeCH ₃ , <i>J</i> (PC) ca. 3); 80.00 (C ₅ H ₅); 121.21 (s, <i>m</i> -C); 125.97 (s, <i>p</i> -C); 130.51 (s, <i>o</i> -C); 151.91 (t, C-1, <i>J</i> (PC) = 13.7)	158.9
Va	2.25 (s, SCH ₃); 2.48/2.81 (m, PCH ₂); 4.80 (s, C ₅ H ₅); 7.44/8.05 (m, C ₆ H ₅)	25.30 (s, SCH ₃); 27.56 (t, PCH ₂ , <i>J</i> (PC) = 13.7); 79.60 (C ₅ H ₅); 129.54/129.87 (t/t, <i>m</i> -C, <i>J</i> (PC) = 4.6/4.5); 131.11/131.88 (s/s, <i>p</i> -C); 131.91/132.75 (t/t, <i>o</i> -C, <i>J</i> (PC) = 4.5/4.7); 135.47/137.36 (t/t, C-1, <i>J</i> (PC) = 20.0/19.7)	84.6
Vb	1.95 (s, SeCH ₃); 2.58/2.69 (m, PCH ₂); 4.84 (s, C ₅ H ₅); 7.49-7.69/ 8.01 (m, C ₆ H ₅)	15.54 (s, SeCH ₃); 28.21 (t, PCH ₂ , <i>J</i> (PC) = 21.0); 79.55 (C ₅ H ₅); 129.53 (<i>m</i> , <i>m</i> -C); 130.86/131.10 (s/s, <i>p</i> -C); 131.99/133.46 t/t, <i>o</i> -C, <i>J</i> (PC) = 4.2/4.6); 132.37/137.53 (t/t, C-1, <i>J</i> (PC) = 21.0/20.0)	85.0
Vc	1.26 (s, TeCH ₃); 2.30/2.60 (m, PCH ₂); 4.79 (s, C ₅ H ₅); 7.50-7.60/ 7.70 (m, C ₆ H ₅)	-10.75 (t, TeCH ₃ , <i>J</i> (PC) = 3.1); 25.88 (br t, PCH ₂); 78.45 (C ₅ H ₅); 129.47/129.82 (t/t, <i>m</i> -C, <i>J</i> (PC) = 4.8/4.3); 131.01 (br s, <i>p</i> -C); 131.33/132.47 (t/t, <i>o</i> -C, <i>J</i> (PC) = 4.4/4.5); C-1 nicht lokalisiert	88.1

^a *J* in Hz.

Tabelle 2

Gegenüberstellung ausgewählter ¹³C-NMR-Verschiebungen koordinierter E(CH₃)₂-Liganden an verschiedenen [C₅H₅FeL₂]⁺-Zentren

[C ₅ H ₅ Fe(L ₂)(E(CH ₃) ₂) ⁺	E = S	E = Se	E = Te
[C ₅ H ₅ Fe(CO) ₂ (E(CH ₃) ₂) ⁺			
δECH ₃	27.46	16.98	-6.85
δC ₅ H ₅	88.50	87.83	87.12
[C ₅ H ₅ Fe(CO)(P(CH ₃) ₃)(E(CH ₃) ₂) ⁺			
δECH ₃	29.27	15.69	-8.80
δC ₅ H ₅	84.76	84.30	83.30
[C ₅ H ₅ Fe(P(OCH ₃) ₃) ₂ (E(CH ₃) ₂) ⁺			
δECH ₃	27.20	15.54	-9.83
δC ₅ H ₅	80.28	79.62	79.18
[C ₅ H ₅ Fe(DPPE)(E(CH ₃) ₂) ⁺			
δECH ₃	25.30	15.54	-10.75
δC ₅ H ₅	79.60	79.55	78.45

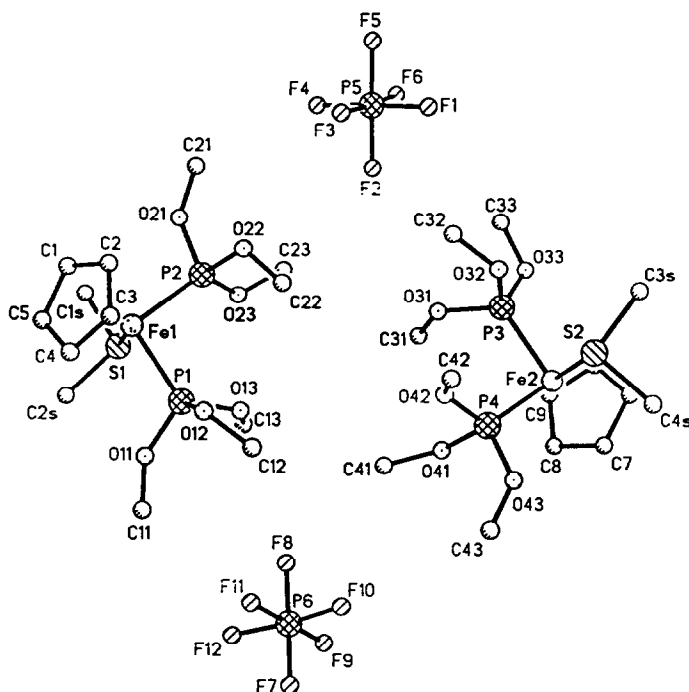


Fig. 1. Darstellung der beiden beobachteten unabhängigen Moleküle (1 und 2) in der Einheitszelle von IIIa.

Zur Untersuchung der möglichen strukturellen Auswirkungen der sich bei Variation von L_2 verändernden elektronischen und sterischen Einflüsse an den metallischen Zentren $[C_5H_5Fe(L_2)]^+$ auf die koordinierten Dimethylchalkogenidliganden I wurden Einkristallstrukturuntersuchungen an den Komplexen $[C_5H_5Fe(P(O-CH_3)_3)_2(S(CH_3)_2)]PF_6$ (IIIa) und $[C_5H_5Fe(P(OC_6H_5)_3)_2(Te(CH_3)_2)BF_4]$ (IVc, vergl. [12]) durchgeführt und mit entsprechenden Untersuchungen an den Komplexkationen $[C_5H_5Fe(CO)_2(E(CH_3)_2)]^+$ verglichen [5].

Die Struktur der beiden unabhängigen, sich nur geringfügig in der Orientierung der Phosphitgruppen unterscheidenden Moleküle in der Elementarzelle von IIIa ist in Fig. 1 und ein Blick aus anderer Perspektive auf Molekül 1 in Fig. 2 wiedergegeben. Tabelle 3 enthält die Atomkoordinaten, Tabelle 4 und 5 geben ausgewählte Bindungslängen und -winkel für beide Moleküle wieder. Zum besseren Vergleich zeigt Fig. 3 die Struktur von IVc [12] und Fig. 4 eine Darstellung der Molekülstruktur der isomorphen Kationen $[C_5H_5Fe(CO)_2(E(CH_3)_2)]^+$ am Beispiel des $S(CH_3)_2$ -Komplexes [5]. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für strukturell charakterisierte Cyclopentadienyleisen-Komplexe mit den Liganden I sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Die Struktur des $[C_5H_5Fe(P(OR)_3)_2]^+$ -Fragmentes in den Komplexen IIIa ($R = CH_3$) und IVc ($R = C_6H_5$) ist, bezogen auf das Eisen pseudo-tetraedrisch ("three-legged piano stool" Geometrie), und die gefundenen Bindungslängen und -winkel liegen im Erwartungsbereich [13], wobei die Orientierung der Phosphitgruppen bereits vergleichend in der Literatur diskutiert worden ist [14]. Ein Vergleich der Struktur der $E(CH_3)_2$ -Liganden I in den $[C_5H_5FeL_2]^+$ -Komplexen zeigt im Rah-

Tabelle 3

Atomkoordinaten für IIIa

	x	y	z	U_{eq}^a
Fe(1)	2684(2)	1818(2)	2017(1)	43(1)
S(1)	4562(5)	469(3)	1925(1)	52(1)
P(1)	4325(5)	3262(3)	1958(1)	54(1)
P(2)	1792(5)	1771(4)	1622(1)	60(1)
O(11)	5784(16)	3180(10)	2149(3)	137(7)
O(12)	3535(12)	4527(8)	2016(2)	89(5)
O(13)	5040(14)	3578(9)	1681(2)	94(5)
O(21)	702(18)	578(13)	1575(3)	135(7)
O(22)	529(16)	2648(14)	1522(2)	125(7)
O(23)	3031(13)	1617(11)	1398(2)	91(5)
C(11)	6719(22)	3938(16)	2274(3)	109(9)
C(12)	3995(22)	5681(12)	1935(3)	110(9)
C(13)	6303(21)	2936(15)	1564(4)	114(9)
C(21)	-616(23)	350(17)	1443(4)	145(12)
C(22)	860(26)	3923(16)	1503(5)	155(13)
C(23)	2725(25)	1568(18)	1120(3)	135(11)
C(1)	963(29)	844(18)	2217(5)	109(10)
C(2)	332(20)	1899(22)	2135(3)	87(8)
C(3)	1183(24)	2821(14)	2256(3)	76(7)
C(4)	2380(22)	2308(22)	2405(3)	93(9)
C(5)	2237(29)	1088(22)	2394(4)	108(10)
C(1S)	3733(20)	-1007(12)	1910(3)	93(8)
C(2S)	5914(18)	213(14)	2194(3)	88(7)
Fe(2)	3921(2)	7341(2)	467(1)	45(1)
S(2)	1912(4)	8636(3)	512(1)	58(1)
P(3)	2398(5)	5815(3)	516(1)	63(2)
P(4)	4424(5)	7437(4)	881(1)	66(2)
O(31)	2831(14)	4796(9)	716(3)	100(5)
O(32)	691(12)	6111(8)	623(2)	73(4)
O(33)	2112(15)	5141(10)	237(2)	114(6)
O(41)	5760(14)	6542(11)	974(2)	108(5)
O(42)	3131(17)	7115(13)	1097(2)	124(7)
O(43)	4995(16)	8757(12)	969(2)	122(6)
C(31)	4214(25)	4100(17)	695(4)	162(13)
C(32)	-302(22)	5407(15)	779(4)	113(9)
C(33)	1175(28)	4073(18)	208(4)	210(16)
C(42)	1932(27)	7735(21)	1188(4)	170(14)
C(41)	6008(29)	6081(23)	1241(3)	206(16)
C(43)	5887(27)	9104(24)	1160(4)	200(16)
C(6)	4619(18)	8146(16)	109(3)	72(7)
C(7)	5707(19)	8416(14)	307(3)	68(6)
C(8)	6367(19)	7347(19)	402(3)	79(7)
C(9)	5606(23)	6403(16)	260(4)	90(8)
C(10)	4562(22)	6909(18)	79(3)	85(8)
C(3S)	497(17)	8567(13)	251(3)	80(7)
C(4S)	2599(19)	10145(12)	454(3)	84(7)
P(5)	-2091(5)	1811(4)	653(1)	66(2)
F(1)	-2486(13)	3020(9)	520(2)	134(6)
F(2)	-370(14)	2190(11)	696(3)	183(8)
F(3)	-2531(22)	2300(16)	918(2)	222(9)
F(4)	-1631(15)	590(10)	776(2)	153(6)
F(5)	-3821(14)	1473(11)	604(3)	171(8)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	x	y	z	U_{eq}^a
F(6)	-1699(21)	1210(14)	389(2)	207(9)
P(6)	8897(6)	7060(4)	1937(1)	70(2)
F(7)	9657(18)	8093(11)	2092(3)	184(8)
F(8)	8116(16)	5997(10)	1786(2)	149(6)
F(9)	10208(21)	7102(14)	1736(3)	214(9)
F(10)	7864(23)	7938(14)	1787(3)	228(10)
F(11)	7564(17)	7013(11)	2141(3)	180(8)
F(12)	9756(17)	6109(12)	2105(3)	167(7)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

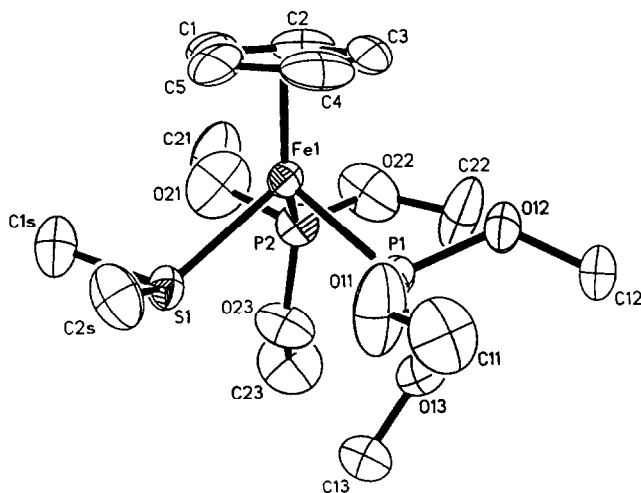


Fig. 2. Blick aus anderer Perspektive auf Molekül 1.

men der Qualität der Kristallstrukturen [15*] praktisch keine Änderung der Fe–E- und der E–C-Bindungslängen beim Übergang von $L = CO$ [5] über $L = P(OCH_3)_3$ (diese Arbeit) zu $L = P(OC_6H_5)_3$ [12]. Die Werte liegen im Bereich der Summe der kovalenten Radien der beteiligten Elemente. Relativ geringe Winkeländerungen werden für den C–E–C Bindungswinkel bei zunehmender Raumerfüllung des Liganden L in der Reihenfolge $L = P(OC_6H_5)_3$ (“cone angle” 128° [17]) $>$ $P(OCH_3)_3$ (107°) $>$ CO (ca 95°) gefunden. Innerhalb der nicht-kordinierten Liganden $E(CH_3)_2$ wird beim Übergang von $E = O$ zu $E = Te$ ebenfalls eine deutliche Abnahme des Winkels C–E–C gefunden [4a] und theoretisch untersucht [4b] (vergl. Tab. 6). Allerdings scheint diese Beobachtung im Falle der koordinierten Liganden I metallabhängig zu sein: Die C–S–C Winkel in den Kationen $[C_5H_5Re(NO)(CO)(S(CH_3)_2)]^+$ ($98.2(8)^\circ$) und $[C_5H_5Re(NO)(P(C_6H_5)_3)(S(CH_3)_2)]^+$ ($99.4(7)^\circ$) zeigen einen zu den isoelektronischen Eisenkomplexen inversen Trend, dessen Ursache bisher nicht bekannt ist [1f].

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 4

Bindungslängen (Å) für die beiden unabhängigen Moleküle in IIIa

Fe(1)–S(1)	2.237(4)	Fe(1)–P(1)	2.147(4)
Fe(1)–P(2)	2.132(4)	Fe(1)–C(1)	2.083(24)
Fe(1)–C(2)	2.074(17)	Fe(1)–C(3)	2.085(18)
Fe(1)–C(4)	2.059(17)	Fe(1)–C(5)	2.115(21)
Fe(1)–Cent(1) ^a	1.720	S(1)–C(1S)	1.794(15)
S(1)–C(2S)	1.787(15)	P(1)–O(11)	1.559(15)
P(1)–O(12)	1.591(10)	P(1)–O(13)	1.575(12)
P(2)–O(21)	1.635(15)	P(2)–O(22)	1.528(15)
P(2)–O(23)	1.563(10)	O(11)–C(11)	1.314(22)
O(12)–C(12)	1.411(17)	O(13)–C(13)	1.417(21)
O(21)–C(21)	1.313(25)	O(22)–C(22)	1.456(24)
O(23)–C(23)	1.428(16)	C(1)–C(2)	1.357(31)
C(1)–C(5)	1.415(33)	C(2)–C(3)	1.393(27)
C(3)–C(4)	1.378(27)	C(4)–C(5)	1.370(35)
Fe(2)–S(2)	2.238(4)	Fe(2)–P(3)	2.150(4)
Fe(2)–P(4)	2.141(4)	Fe(2)–C(6)	2.115(15)
Fe(2)–C(7)	2.095(16)	Fe(2)–C(8)	2.086(16)
Fe(2)–C(9)	2.060(19)	Fe(2)–C(10)	2.102(16)
Fe(2)–Cent(2) ^a	1.721	S(2)–C(3S)	1.773(15)
S(2)–C(4S)	1.808(14)	P(3)–O(31)	1.567(12)
P(3)–O(32)	1.575(11)	P(3)–O(33)	1.620(12)
P(4)–O(41)	1.572(13)	P(4)–O(42)	1.592(14)
P(4)–O(43)	1.614(13)	O(31)–C(31)	1.404(24)
O(32)–C(32)	1.399(20)	O(33)–C(33)	1.437(24)
O(41)–C(41)	1.461(21)	O(42)–C(42)	1.313(26)
O(43)–C(43)	1.281(24)	C(6)–C(7)	1.382(21)
C(6)–C(10)	1.393(26)	C(7)–C(8)	1.402(25)
C(8)–C(9)	1.425(26)	C(9)–C(10)	1.383(26)
P(5)–F(1)	1.543(11)	P(5)–F(2)	1.522(13)
P(5)–F(3)	1.503(13)	P(5)–F(4)	1.548(12)
P(5)–F(5)	1.520(13)	P(5)–F(6)	1.536(13)
P(6)–F(7)	1.533(14)	P(6)–F(8)	1.555(13)
P(6)–F(9)	1.512(17)	P(6)–F(10)	1.511(18)
P(6)–F(11)	1.535(16)	P(6)–F(12)	1.536(14)

^a Cent(1) ist der Centroid des C(1)–C(5) Cyclopentadienylliganden. Cent(2) ist der Centroid des C(6)–C(10) Cyclopentadienylliganden.

Strukturuntersuchungen an anderen metallorganischen E(CH₃)₂-Komplexen [1a–f] belegen eine nur sehr geringe Abhängigkeit der Metall–E- und E–C-Bindungslängen wie auch der Bindungswinkel von einer terminalen [1d–f,5,12] oder verbrückenden Anbindungsweise der Liganden I [1b–e].

Daher erlauben die hier dargestellten Strukturuntersuchungen aufgrund der geringen Variation der Strukturparameter der Liganden I keine gesicherten Rückschlüsse von elektronischen und/oder sterischen Einflüssen auf die Anbindung der Liganden I.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Stickstoff durchgeführt. Die Liganden E(CH₃)₂ (I, E = Se und Te) [18], [C₅H₅Fe(L₂)(NCR)]PF₆

Tabelle 5

Bindungswinkel (°) für die beiden unabhängigen Moleküle in IIIa

S(1)–Fe(1)–P(1)	91.2(1)	S(1)–Fe(1)–P(2)	91.6(2)
P(1)–Fe(1)–P(2)	96.0(2)	S(1)–Fe(1)–Cent(1)	126.5
P(1)–Fe(1)–Cent(1)	121.8	P(2)–Fe(1)–Cent(1)	121.2
Fe(1)–S(1)–C(1S)	110.8(6)	Fe(1)–S(1)–C(2S)	113.1(5)
C(1S)–S(1)–C(2S)	97.4(7)	Fe(1)–P(1)–O(11)	111.7(5)
Fe(1)–P(1)–O(12)	111.8(4)	O(11)–P(1)–O(12)	105.3(6)
Fe(1)–P(1)–O(13)	123.2(4)	O(11)–P(1)–O(13)	105.3(7)
O(12)–P(1)–O(13)	97.6(6)	Fe(1)–P(2)–O(21)	110.4(5)
Fe(1)–P(2)–O(22)	122.1(5)	O(21)–P(2)–O(22)	95.1(8)
Fe(1)–P(2)–O(23)	117.3(4)	O(21)–P(2)–O(23)	100.3(7)
O(22)–P(2)–O(23)	107.1(6)	P(1)–O(11)–C(11)	136.4(11)
P(1)–O(12)–C(12)	129.9(10)	P(1)–O(13)–C(13)	123.7(11)
P(2)–O(21)–C(21)	134.5(13)	P(2)–O(22)–C(22)	121.2(13)
P(2)–O(23)–C(23)	127.6(11)	C(2)–C(1)–C(5)	108.5(19)
C(1)–C(2)–C(3)	108.1(16)	C(2)–C(3)–C(4)	107.5(17)
C(3)–C(4)–C(5)	109.3(18)	C(1)–C(5)–C(4)	106.4(19)
S(2)–Fe(2)–P(3)	92.9(2)	S(2)–Fe(2)–P(4)	90.4(2)
P(3)–Fe(2)–P(4)	92.1(2)	S(2)–Fe(2)–Cent(2)	124.7
P(3)–Fe(2)–Cent(2)	124.1	P(4)–Fe(2)–Cent(2)	123.0
Fe(2)–S(2)–C(3S)	113.3(5)	Fe(2)–S(2)–C(4S)	110.1(5)
C(3S)–S(2)–C(4S)	97.6(7)	Fe(2)–P(3)–O(31)	121.2(5)
Fe(2)–P(3)–O(32)	114.8(4)	O(31)–P(3)–O(32)	97.7(6)
Fe(2)–P(3)–O(33)	110.6(5)	O(31)–P(3)–O(33)	105.0(6)
O(32)–P(3)–O(33)	105.8(6)	Fe(2)–P(4)–O(41)	113.2(4)
Fe(2)–P(4)–O(42)	122.3(5)	O(41)–P(4)–O(42)	98.2(7)
Fe(2)–P(4)–O(43)	111.7(5)	O(41)–P(4)–O(43)	106.9(7)
O(42)–P(4)–O(43)	102.8(7)	P(3)–O(31)–C(31)	122.8(12)
P(3)–O(32)–C(32)	129.0(10)	P(3)–O(33)–C(33)	123.5(12)
P(4)–O(41)–C(41)	126.5(12)	P(4)–O(42)–C(42)	131.1(14)
P(4)–O(43)–C(43)	130.9(15)	C(7)–C(6)–C(10)	108.5(14)
C(6)–C(7)–C(8)	108.7(15)	C(7)–C(8)–C(9)	106.4(14)
C(8)–C(9)–C(10)	108.1(16)	C(6)–C(10)–C(9)	108.2(15)
F(1)–P(5)–F(2)	91.1(7)	F(1)–P(5)–F(3)	91.0(8)
F(2)–P(5)–F(3)	90.7(10)	F(1)–P(5)–F(4)	177.2(7)
F(2)–P(5)–F(4)	87.4(7)	F(3)–P(5)–F(4)	91.3(8)
F(1)–P(5)–F(5)	86.9(7)	F(2)–P(5)–F(5)	178.0(8)
F(3)–P(5)–F(5)	89.6(9)	F(4)–P(5)–F(5)	94.6(7)
F(1)–P(5)–F(6)	92.9(7)	F(2)–P(5)–F(6)	92.0(9)
F(3)–P(5)–F(6)	175.2(10)	F(4)–P(5)–F(6)	84.8(7)
F(5)–P(5)–F(6)	87.9(9)	F(7)–P(6)–F(8)	178.6(8)
F(7)–P(6)–F(9)	91.1(9)	F(8)–P(6)–F(9)	89.9(8)
F(7)–P(6)–F(10)	90.1(8)	F(8)–P(6)–F(10)	90.7(8)
F(9)–P(6)–F(10)	93.4(9)	F(7)–P(6)–F(11)	89.1(8)
F(8)–P(6)–F(11)	89.9(7)	F(9)–P(6)–F(11)	179.8(10)
F(10)–P(6)–F(11)	86.6(9)	F(7)–P(6)–F(12)	92.7(8)
F(8)–P(6)–F(12)	86.4(7)	F(9)–P(6)–F(12)	93.1(8)
F(10)–P(6)–F(12)	172.9(9)	F(11)–P(6)–F(12)	86.8(8)

(IIa $L_2 = (P(OCH_3)_3)_2$, IIc $L_2 = DPPE$) [7], $[C_5H_5Fe(P(OC_6H_5)_3)_3]BF_4$ [19] sowie $[C_5H_5Fe(1,4-(CH_3)_2C_6H_4)]PF_6$ (IIId) [20] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. Alle weiteren Ausgangsverbindungen wurden käuflich erworben und ohne

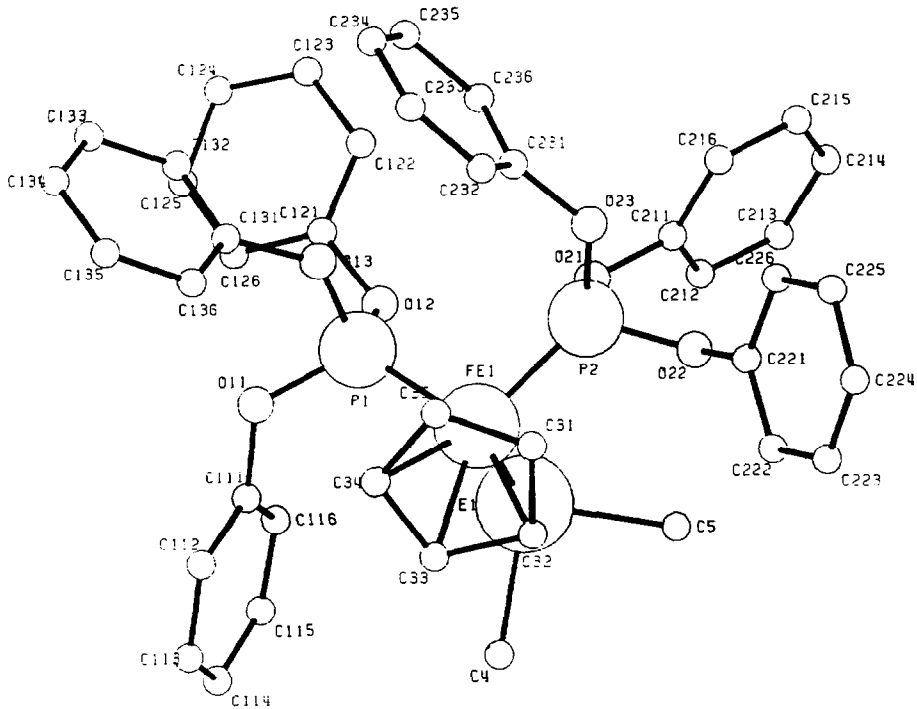


Fig. 3. Struktur von IVc im Kristall (E1 = Te) [12].

weitere Reinigung verwendet. NMR-Spektren wurden auf Varian XL-300 NMR-Spektrometern in Aceton- d_6 -Lösung gegen internes TMS (^1H - und ^{13}C -NMR) bzw. externe 85% H_3PO_4 (^{31}P -NMR) vermessen. Für Verdrängungsversuche wurde als

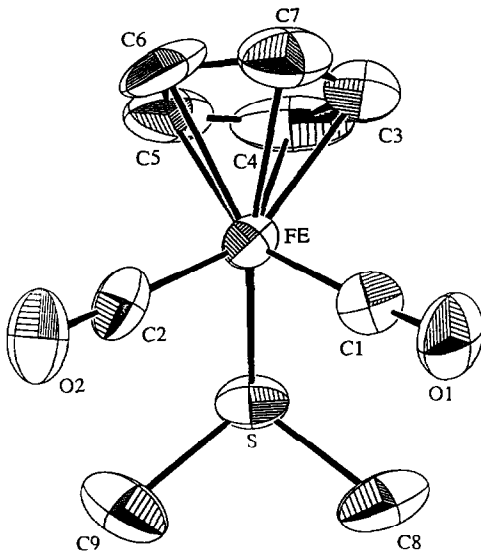


Fig. 4. Struktur von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]\text{BF}_4$ im Kristall [5].

Tabelle 6

Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von kationischen Cyclopentadienyleisen-Komplexen mit Dimethylchalkogeniden

	$[C_5H_5Fe(CO)_2(E(CH_3)_2)BF_4]$ [5]			$[C_5H_5Fe(P(OR)_3)_2(E(CH_3)_2)PF_6]$	
	E = S	E = Se	E = Te	IIIa (E = S)	IVc (E = Te) [12]
Fe–C ₅ H ₅	2.072	2.068	2.057	2.087	2.099
Fe–E	2.264(2)	2.381(1)	2.533(1)	2.238	2.5394(11)
av. E–C	1.792	1.934	2.107	1.791	2.133
calc. E–C ^a	1.81	1.94	2.14	1.81	2.14
theor. E–C ^b	1.796	1.928	–	1.796	–
C–E–C	99.0(5)	95.1(5)	93.1(4)	97.5	91.4(3)
gef. C–E–C ^c	98.9(2)	96.3(1)	94(2)	98.9(2)	94(2)
av. Fe–E–C	110.0	107.4	105.0	111.8	108.5

^a Berechnet aus den Kovalenzradien von S (0.77 Å), Se (1.04 Å) und Te (1.37 Å). ^b Daten aus [4a].
^c Daten der nicht-kordinierten Liganden E(CH₃)₂ aus Mikrowellen-bzw. Elektronenbeugungsexperimenten [4b].

Tabelle 7

Ausbeuten und analytische Daten für die Komplexe IIb und III–V

Komplex	Farbe	Ausbeute (%)	Analytische Daten (Gef. (ber.) (%))	
			C	H
IIb	gelb	82	59.53 (59.41)	4.40 (4.37)
IIIa	gelb-orange	96/90 ^a	27.05 (27.09)	5.04 (5.04)
IIIb	gelb-orange	94	25.07 (25.08)	4.71 (4.66)
IIIc	orange	95	23.32 (23.24)	4.45 (4.32)
IVc	orange-rot	87	52.47 (52.38)	4.24 (4.16)
Va	orange	92/87 ^a	54.72 (54.56)	4.97 (4.82)
Vb	orange-rot	90	51.20 (51.24)	4.67 (4.53)
Vc	orange-rot	92	48.29 (48.11)	4.34 (4.26)

^a Ausbeuten gemäß Darstellung nach Gl. 1 bzw. Gl. 2 (vergl. Text).

Lösungsmittel CD₂Cl₂ verwendet. Analytische Daten, Farben und Ausbeuten aller neuen Komplexe sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

$[C_5H_5Fe(P(OC_6H_5)_3)_2(NCCH_3)]BF_4$ (IIb)

Zu einer Lösung von 3.0 g (2.63 mmol) $[C_5H_5Fe(P(OC_6H_5)_3)_3]BF_4$ in 50 ml Acetonitril werden katalytische Menge Anthracen (ca. 0.05 mmol) zugesetzt. Die resultierende gelbe Lösung wird anschließend 8 h lang bestrahlt (Quecksilberhochdruckbrenner der Firma Hanovia), wobei die Farbe nach orange-gelb umschlägt. Nach Filtration durch 5 cm Celite werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in wenig kaltem Methanol aufgenommen und bei –20 °C kristallisiert. Die analysenreine Verbindung wird nach Umkristallisation aus Methanol/Aceton bei –78 °C erhalten.

$[C_5H_5Fe(L_2)(E(CH_3)_2)]X$ (III $L_2 = (P(OCH_3)_3)_2$, $X = PF_6$; IV $L_2 = (P(OC_6H_5)_3)_2$, $X = BF_4$ und V $L_2 = DPPE$, $X = PF_6$)

Da alle Versuche nach einem identischen Verfahren durchgeführt worden sind, wird exemplarisch nur die Umsetzung von IIa ($R = CH_3$) mit $Se(CH_3)_2$ (Ib) zu $[C_5H_5Fe(P(OCH_3)_3)_2(Se(CH_3)_2)]PF_6$ (IIIb) beschrieben: Zu 1.11 g (2.0 mmol) IIa ($R = CH_3$) werden 4 ml $Se(CH_3)_2$ hinzukondensiert, die resultierende Suspension wird 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkondensation des überschüssigen Liganden sowie des freigesetzten Nitrils wird der Rückstand in 20 ml Methylenchlorid/Ether 1/2 aufgenommen, filtriert und 1–4 d bei $-78^\circ C$ kristallisiert. Die Verbindungen werden hierbei analysenrein erhalten. Ohne Ausbeuteverluste können auch andere Derivate von IIa bzw. IIc ($R = C_2H_5$ oder $n-C_3H_7$) verwendet werden.

Alternativ können die Komplexe IIIa und Va auch wie folgt erhalten werden: Zu einer Lösung von 3.71 g (10.0 mmol) $[C_5H_5Fe(1,4-(CH_3)_2C_6H_4)]PF_6$ (IIc) in 50 ml 1,2- $Cl_2C_2H_4$ werden zwei Äquivalente L (2.48 g, 20.0 mmol $P(OCH_3)_3$ oder 3.98 g, 10.0 mmol DPPE) sowie 10 ml $S(CH_3)_2$ zugesetzt und anschließend 8–15 h bestrahlt. Die anfänglich gelbe Reaktionslösung (IIc) färbt sich schnell orangerot (IIIa) bzw. rot (Va). Nach Abkondensation aller flüchtiger Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in Methanol aufgenommen und bei $-10^\circ C$ kristallisiert.

Versuche zur Ligandenverdrängung

(a) Eine Lösung von IIIa-c bzw. Va-c in CD_2Cl_2 (ca. 10 mg ml^{-1} im 5 mm NMR-Röhrchen) wird mit 1–2 Äquivalenten $E(CH_3)_2$ versetzt und bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gelagert. 1H -NMR-Messungen nach 1, 3, 6 h sowie nach 1, 3 und 7 d zeigen keine Substitution des koordinierten Liganden. Kontrollexperimente in 1,2- $Cl_2C_2H_4$ ergeben bei Raumtemperatur das gleiche Ergebnis. Nach Erhitzen der Reaktionslösung zum Sieden (mehrere Stunden) wird vollständige Substitution beobachtet.

(b) Zu einer Lösung von 0.5 mmol IIIa bzw. Va in 5 ml 1,2- $Cl_2C_2H_4$ werden 0.5 mmol L' (für IIIa: $P(CH_3)_3$, $E(C_6H_5)_3$ ($E = N-Bi$) sowie $P(OC_6H_5)_3$; für Va: $P(CH_3)_3$, $P(C_2H_5)_3$ sowie $P(OC_6H_5)_3$) hinzugegeben. Nach Erhitzen der Reaktionslösung zum Sieden für 5–30 min wird jeweils vollständige Substitution des koordinierten Ia gefunden. Die erhaltenen Komplexe $[C_5H_5Fe(L_2)(L')]PF_6$ entsprechen in ihren spektroskopischen Daten den publizierten Werten [7].

Röntgenstrukturanalyse von IIIa

Formel (Molmasse): $C_{13}H_{29}F_6FeO_6P_3S$ (576.2). Kristallform und -dimension: leuchtend gelbe Prismen, $0.33 \times 0.33 \times 0.34$ mm. Kristallgeometrie: monoklin, $a = 8.4064(12)$, $b = 11.183(2)$, $c = 50.726(8)$ Å, $\beta = 90.672(13)^\circ$, $V = 4768.5(14)$ Å³, $d_x = 1.605$ g cm^{-3} , Raumgruppe $P2_1/n - C_{2h}^5$ (Nr. 14) mit $Z = 8$ Molekülen pro Einheitszelle und $\mu(Mo-K\alpha) = 0.984$ mm⁻¹. Nicolet P3 Vierkreisdiffraktometer. Datensammlung nach der θ -scan Methode, 5398 unabhängige Reflexe ($2\theta_{max} = 45.0^\circ$), davon 4198 beobachtet ($I > 4.0\sigma F_o$). Lösung nach direkter Methode, Strukturverfeinerung volle Matrix (542 Parameter) und Darstellung mit SHELXTL PLUS auf einer MicroVAX II-Anlage. R-Werte: $R = 8.6\%$, $R_{wF} = 12.4\%$. GOF = 4.52. Maximale Restelextronendichten: 0.86 e Å⁻³ bzw. -0.60 e Å⁻³.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Studienstiftung Des Deutschen Volkes (Bonn) durch ein Stipendium (H.S.) sowie durch Sachmittel der University of Utah unterstützt.

Den Herren Professoren Dr. R.W. Parry und Dr. T.G. Richmond (University of Utah) danken wir für ihr Interesse und die gewährte großzügige Unterstützung. Professor Dr. J.A. Gladysz danken wir für unveröffentlichte Ergebnisse ([1f]).

Literatur und Bemerkungen

- 1 (a) Übersichtsartikel: H.J. Gysling, Ligand properties of organic selenium and tellurium compounds, in S. Patái and Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1, Wiley and Sons, Chichester, 1976; (b) A. Belforte, F. Calderazzo, D. Vitali und P.F. Zanazzi, *Gazz. Chim. It.*, 115 (1985) 125; (c) G. Brenner, R. Boese, M. Keddo und T. Kruck, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 981; (d) S. Rossi, J. Pursiainen, M. Ahlgren und T.A. Pakkanen, *Organometallics*, 9 (1990) 475 (L = S(CH₃)₂) und *J. Organomet. Chem.*, 393 (1990) 403 (L = Se(CH₃)₂); (e) S. Rossi, J. Pursiainen und T.A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 81; (f) N. Quiros Mendez, A.M. Arif und J.A. Gladysz, *Organometallics*, eingereicht zur Publikation.
- 2 (a) Übersichtsartikel: E.W. Abel, S.K. Bhargava und K. Orell, *Prog. Inorg. Chem.*, 32 (1984) 1, (b) N. Kuhn und H. Schumann, *Inorg. Chim. Acta*, 116 (1986) L11. (c) N. Kuhn, H. Schumann und E. Zauder, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 17.
- 3 N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 55.
- 4 (a) Übersichtsartikel: R.A. Poirier und I.G. Csizmadia, General and theoretical aspects of organic compounds containing selenium or tellurium, in S. Patái und Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1, Wiley and Sons, Chichester, 1986; (b) Übersichtsartikel: I. Hargittai und B. Rozsondai, Structural chemistry of organic compounds containing selenium or tellurium, in S. Patái und Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1, Wiley and Sons, Chichester, 1986.
- 5 H. Schumann, A.M. Arif, A.L. Rheingold, C. Janiak, R. Hoffmann und N. Kuhn, *Inorg. Chem.*, im Druck (April/Mai 1991).
- 6 N. Kuhn, H. Schumann, M. Winter und E. Zauder, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 111.
- 7 H. Schumann, L. Eguren und J.W. Ziller, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) 361.
- 8 D.L. Reger und C. Coleman, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 153.
- 9 W.E. Williams und F.J. Lalor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1329.
- 10 S. Fadel, K. Weidenhammer und M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 453 (1979) 98.
- 11 F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, Salle Verlag, Frankfurt am Main, 1979, und zitierte Literatur.
- 12 E.J.W. Lam, J.M.M. Smits, P.T. Beurskens und H. Schumann, *J. Crystallogr. Spectrosc. Reson.*, eingereicht zur Publikation.
- 13 Private Mitteilung, Professor Dr. H. Lehmkuhl (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung) 1989 und Dissertation T. Wildt, Essen, 1987.
- 14 J.C.J. Bart, G. Favini und R. Todeschini, *Phosphorus Sulfur*, 17 (1983) 205.
- 15 Der erhaltene relativ hohe R-Wert für die Struktur von IIIa scheint typisch für Raumtemperatur-Strukturuntersuchungen an P(OCH₃)₃-haltigen Komplexen zu sein: Entsprechende Beobachtungen wurden auch an anderen Komplexen gemacht [7,16]. Sie sind auf die hohe thermische Beweglichkeit der Phosphitatomme zurückzuführen.
- 16 H. Schumann und L. Eguren, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 17 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 18 N. Kuhn, P. Faupel und E. Zauder, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) C4.
- 19 H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 75.
- 20 T.P. Gill und R.K. Mann, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3007.