

# Reaktionen kationischer $\eta^2$ -Phosphinocarben-Komplexe des Wolframs mit anionischen Nucleophilen<sup>1</sup>

Th. Lehotkay, J. Ostermeier, C. Ogric, F.R. Kreißl \*

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

Eingegangen den 2. Januar 1996

## Abstract

$\eta^2$ -Phosphinocarben complexes of tungsten show a different behaviour towards anionic nucleophiles. The cationic  $\eta^2$ -phosphinocarben complex  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{Tol})\text{PPh}_2][\text{BPh}_4^-]$  reacts with the thiophenolate anion  $\text{PhS}^-$  via carbonyl substitution, whereas the corresponding trimethylphosphine substituted carbene complex  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{Tol})\text{PPh}_2][\text{BF}_4^-]$  adds the cyclopentadienyl anion at the carbene carbon atom. A third reaction pathway is observed on treating  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{Me})\text{PPh}_2][\text{BPh}_4^-]$  with lithium diethylamide, providing a neutral  $\eta^2$ -phosphinovinyl complex.

## Zusammenfassung

Kationische  $\eta^2$ -Phosphinocarbenkomplexe des Wolframs zeigen ein differenziertes Verhalten gegenüber anionischen Nucleophilen. Während sich das Cyclopentadienyl-Anion am elektrophilen Carbenkohlenstoffatom in  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{Tol})\text{PPh}_2][\text{BF}_4^-]$  addiert, setzt sich das Thiophenolat-Ion mit dem Dicarboxyl-substituierten Homologen  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{Tol})\text{PPh}_2][\text{BPh}_4^-]$  unter Carbonyl-Substitution um. In Gegenwart von Lithiumdiethylamid wird eine vergleichbare Additions- oder Substitutionsreaktion nicht beobachtet. Vielmehr findet beim Komplex  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{Me})\text{PPh}_2][\text{BPh}_4^-]$  eine Deprotonierung der  $\text{C}_{\text{Carben}}$ -Methylgruppe unter Ausbildung eines neutralen Metalla-phospha-cyclopropan-Ringes mit exocyclischer Doppelbindung statt.

**Keywords:** Tungsten; Phosphinocarben complex; Phosphinovinyl complex; Thiocarben complex; Anionic nucleophile

## 1. Einleitung

Während sich acyclische Carbenkomplexe nach klassischer Betrachtungsweise entweder den Fischer- oder den Schrock-Typen zuordnen lassen [1–7], zeigen kationische  $\eta^2$ -Phosphino- [8,9] sowie  $\eta^2$ -Thiocarben-Komplexe meist ambivalente Eigenschaften [10,11]: So addiert sich das Methylthio-Kation  $\text{MeS}^+$  elektrophil an die Metall–Carben-Bindung unter Ausbildung eines dikationischen Bicyclobutan-Komplexes **A** [12]. Für Nucleophile hingegen eröffnen sich verschiedene Reaktionswege: Die Anlagerung am Carbenkohlenstoff führt zum ylidischen System **B** [8], während das Thiocyanat-Anion unter gleichzeitiger C–C-Kupplungsreaktion des Carbonyl- mit dem Carbenliganden am Zentralmetall koordiniert (**C**) [13].

Nachfolgend berichten wir über die Umsetzung der  $\eta^2$ -Phosphinocarben-Komplexe  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{Tol})\text{PPh}_2][\text{X}^-]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PMe}_3$ ;  $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{BPh}_4^-$ ) mit anionischen Nucleophilen, die zu neutralen Metalla-phospha-cyclopropan/-propen-Komplexen führen.

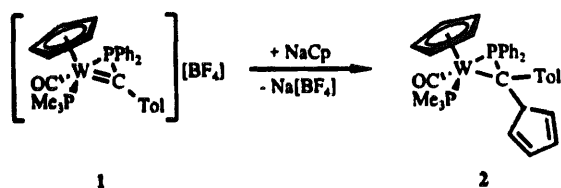
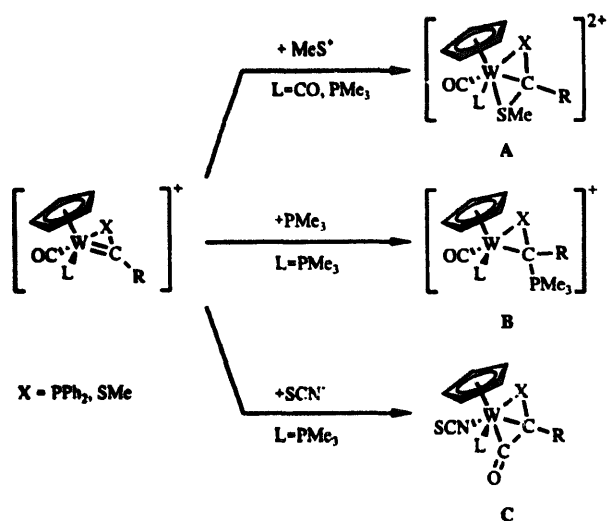
Als Beispiel für eine nucleophile Addition am Carbenkohlenstoffatom steht die Umsetzung von  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{Tol})\text{PPh}_2][\text{BF}_4^-]$  mit Natriumcyclopentadienyl, die in glatter Reaktion zum Metalla-phospha-cyclopropan-Komplex mit einem Cyclopentadienyl-Substituenten führt.

Die neue Verbindung **2** fällt in Form eines diamagnetischen, roten, in Pentan oder Ether gut löslichen Pulvers an.

Die mit dem formalen Austausch eines Trimethylphosphin- gegen einen Carbonylliganden einhergehende Abnahme des elektrophilen Charakters des Carbenkohlenstoffatoms zeigt sich deutlich in der Umsetzung von  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{W}}=\text{C}(\text{Tol})\text{PPh}_2][\text{BPh}_4^-]$  mit Lithi-

\* Corresponding author.

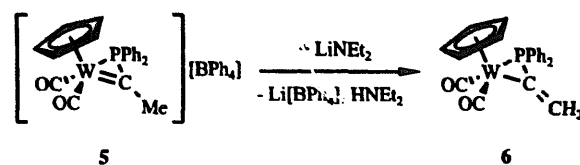
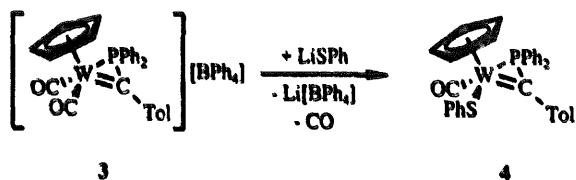
<sup>1</sup> Dem Andenken an Herrn Professor Dr. H. Takaya gewidmet.



umthiophenolat, bei der statt einer nukleophilen Addition des PhS<sup>-</sup> am Carbenkohlenstoff die Substitution eines Carbonylliganden erfolgt. Dieses Reaktionsverhalten gleicht der bereits beschriebenen Umsetzung von Trimethylphosphin mit  $\eta^2$ -Thiocarben-Komplexen [Cp(CO)<sub>2</sub>W=C(R)SMe][BF<sub>4</sub>] (R = Ph, Tol) [10]. Das Substitutionsprodukt 4 fällt als diamagnetisches, oranges Kristallpulver an und zeigt gute Löslichkeit in Diethylether und Aceton.

Mit dem weniger nukleophilen jedoch stärker basischen ausgeprägten Diethylamid-Anion beobachtet man weder eine Substitution am Wolframatom noch eine Additionsreaktion. Vielmehr erfolgt unter Bildung von Diethylamin die Deprotonierung der C-Methylgruppe.

Ein acider Charakter der C-Methyleinheit ist bereits in früheren Untersuchungen am  $\eta^2$ -Thiocarben-Komplex [Cp(CO)<sub>2</sub>W=C(Me)SMe][BF<sub>4</sub>] [14], sowie an acyclischen Methylalkoxycarben-Komplexen des Chroms wie z. B. (CO)<sub>5</sub>Cr=C(OMe)(CH<sub>3</sub>) beobachtet worden [15,16].



Der gebildete  $\eta^2$ -Phosphinovinyl-Komplex 6 fällt in Form eines dunkelgelben, diamagnetischen Pulvers an. In der Umsetzung mit Triethylamin ist dieser Komplex ebenfalls zugänglich [8].

## 2. Spektroskopische Untersuchungen

Die mit der Addition der nukleophilen Anionen einhergehende Verminderung der positiven Ladung am Wolframatom äußert sich in den Infrarotlösungsmittelefilm-Spektren (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) in einer Verschiebung der Carbonylschwingungen um etwa 100 cm<sup>-1</sup> nach niederen Wellenzahlen. Die Verbindung 2 enthält im  $\nu_{CO}$ -Bereich eine sehr intensive Schwingung bei 1806 cm<sup>-1</sup>. Beim Substitutionsprodukt 4 beobachtet man für den verbliebenen Carbonylliganden hingegen zwei  $\nu_{CO}$ -Absorptionen (1950 s, 1894 vs cm<sup>-1</sup>). Diese Verdopplung der IR-Banden tritt ebenfalls bei kationischen  $\eta^2$ -Phosphinocarben-Komplexen [Cp(CO)(PMe<sub>3</sub>)W=C(R)PPh<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (R = Ph, Tol) mit Trimethylphosphin als starken Donorliganden auf, während im Fall der entsprechenden Dicarboxylverbindung [Cp(CO)<sub>2</sub>W=C(Tol)PPh<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>] nur ein Bandensatz erhalten wird.

Die Addition des Cyclopentadienyl-Anions an das Carbenkohlenstoffatom in 2 äußert sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vornehmlich im Auftreten von zwei Signalen im olefinischen ( $\delta$  = 5.95 bzw. 5.54 ppm) und einem im alkyischen Bereich bei  $\delta$  = 2.01 ppm. Die Lage der ursprünglichen Protonensignale ändert sich hingegen nur geringfügig. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des  $\eta^2$ -Phosphinovinyl-Komplexes 6 enthält neben den zu erwartenden aromatischen Signalen zusätzlich zwei Doppeldoublets für die magnetisch nichtäquivalenten Methylenprotonen bei  $\delta$  = 7.12 ppm [<sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 1.2 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H) = 13.7 Hz] und 6.05 ppm [<sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 1.2 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H) = 37.6 Hz].

In den protonenrausch-entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der neuen Komplexe führt der Einbau des anionischen Nucleophils bei den Carbonyl- und den aromatischen Kohlenstoffsignalen zu keiner charakteristischen Änderung. Die Addition des Cyclopentadienyl-substituenten äußert sich bei 2 in einer drastischen Verschiebung des ehemaligen Wolframaphosphacyclopropen-Kohlenstoffsignals ( $\delta$  = 230.3 ppm) um ca.  $\Delta\delta$  = 192 ppm nach höheren Feldstärken. Das C<sub>1</sub>-Kohlenstoffatom des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Substituenten erscheint bei  $\delta$  = 46.8 ppm und wird infolge einer <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C)-

Wechselwirkung mit 4.6 Hz in ein Dublett aufgespalten. Die Umwandlung des Carben- in ein Vinylkohlenstoffatom in **6** äußert sich in seiner signifikanten zusätzlichen magnetischen Abschirmung. Es wird nun als Dublett bei  $\delta = 136.1$  ppm gefunden [ $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 29.4$  Hz], während das zweite Vinyl-Kohlenstoffatom als Dublett mit einer  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Wechselwirkung von 19.1 Hz bei  $\delta = 126.9$  ppm auftritt.

Im protonenrausch-entkoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der neuen Verbindung **2** finden sich jeweils zwei von Wolframsatelliten begleitete Dubletts bei  $-5.8$  ppm [ $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 65.5$ ,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 189.7$  Hz] bzw.  $-19.7$  ppm [ $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 65.5$ ,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 282.2$  Hz], wobei das erste Signal aufgrund seiner kleineren  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ -Kopplung sowie seiner stärker ausgeprägten magnetischen Entschirmung dem Ringphosphoratom zuzuordnen ist [17].

### 3. 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 getrocknet und anschließend unter Stickstoff über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Infrarotspektren: Perkin-Elmer FT-IR 1600 mit  $\text{CaF}_2$ -Küvetten. NMR-Spektren: FT-NMR-Spektrometer JEOL JNM-GX 270 [ $^1\text{H}$ -NMR (279 MHz, Chemische Verschiebungen relativ  $\text{CDCl}_2 = 5.32$  ppm,  $\text{CHCl}_3 = 7.24$  ppm),  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.94 MHz, Chemische Verschiebungen relativ  $\text{CD}_3\text{NO}_2 = 62.8$  ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.8$  ppm,  $\text{CDCl}_3 = 77.0$  ppm) und  $^{31}\text{P}$ -NMR (109.37 MHz, relativ zu 85%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (extern) = 0 ppm)]. Massenspektren: Finnigan MAT90. Die elementaranalytischen Bestimmungen erfolgten im mikroanalytischen Labor des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München.

#### 3.1. 1-Carbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-3-(cyclopenta-(2,4)-dien)-1-trimethylphosphin-2,2-diphenyl-3-(4-methylphenyl)-1-wolframa-2-phospha-cyclopropan **2**

Zu einer Suspension von 0.42 g (0.53 mmol) des  $\eta^2$ -Phosphinocarben-Komplexes **1** in 25 mL Diethylether werden bei Raumtemperatur 0.2 g (2.27 mmol) Natriumcyclopentadienyl gegeben. Nach etwa 15 h wird die entstandene hellbraune Lösung durch Filtration vom entstandenen Natriumtetrafluoroborat befreit und das Produkt durch mehrfache Kristallisation aus Diethylether gereinigt. Nach dem Trocknen am Hochvakuum erhält man **2** als hellrote Kristalle. Ausbeute: 0.24 g (66%). IR (Diethylether):  $\nu(\text{CO})$  1806 vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.34 ( $\text{C}_6\text{H}_4/5$ , 14, m), 4.88 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ , 5, s), 2.35 ( $\text{CH}_3$ , 3, s), 5.95 und 5.54 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ , 2, d,

$^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 3.5$ ), 2.01 ( $\text{H}_1\text{-C}_5\text{H}_5$ , 1, br), 1.23 (9, d,  $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 8.3$  Hz);  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 230.3 ( $\text{W-CO}$ , d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 11.0$ ), 167.9–119.8 ( $\text{C}_6\text{H}_4/5$ ), 88.6 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 46.8 ( $\text{C}_1\text{-C}_5\text{H}_5$ , d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 4.6$ ), 21.1 ( $\text{CH}_3$ ), 17.0 ( $\text{W-C}$ , dd,  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 30.3$ ,  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 4.6$ ), 23.0 ( $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ , dd,  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 31.3$ ,  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 5.5$ );  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $-5.6$  (d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 65.5$ ,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 189.7$ ),  $-19.4$  ppm (d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 65.5$ ,  $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 276.7$  Hz). MS (FAB, Nitrobenzylalkohol):  $m/z = 706$  [ $\text{M}$ ] $^+$ , 677 [ $\text{M-CO-H}$ ] $^+$ , 630 [ $\text{M-PMe}_3$ ] $^+$ , 602 [ $\text{M-CO-PMe}_3$ ] $^+$ . Anal. Gef.: C, 57.39; H, 5.41.  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{OP}_2\text{W}$  (706.5) ber.: C, 57.81; H, 5.14%.

#### 3.2. 1-Carbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1-phenylmercapto-[ $\eta^2$ -(diphenylphosphino)-tolylcarben]wolfram **4**

Zu einer Lösung von 380 mg (0.42 mmol) der kationischen  $\eta^2$ -Phosphinocarbenverbindung **3** in 20 mL THF gibt man bei  $-78$  °C langsam die äquimolare Menge von 4.8 mg Lithiumthiophenolat in 10 mL THF zu und rührt anschließend 12 h bei Raumtemperatur. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum wird das Produkt durch Kristallisation aus Diethylether gereinigt. Trocknen am Hochvakuum führt zu orangenen Kristallen. Ausbeute: 0.25 g (89%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  1950 s, 1894 vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.17 ( $\text{C}_6\text{H}_4/5$ , 19, m), 5.37 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ , 5, s), 2.19 ( $\text{CH}_3$ , 3, s);  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 225.2 ( $\text{W=C}$ , d,  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 37.7$  Hz), 217.8 ( $\text{W-CO}$ ), 152.5–123.6 ( $\text{C}_6\text{H}_4/5$ ), 94.4 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3$ );  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $-180.2$  ppm. MS (CI, Isobutan):  $m/z = 674$  [ $\text{M}$ ] $^+$ , 646 [ $\text{M-CO}$ ] $^+$ , 568 [ $\text{M-CO-C}_6\text{H}_5$ ] $^+$ , 565 [ $\text{M-SC}_6\text{H}_5$ ] $^+$ . Anal. Gef.: C, 56.82; H, 3.97.  $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{OPSW}$  (674.4) ber.: C, 56.99; H, 4.03%.

#### 3.3. 1,1-Dicarbonyl-1-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-[ $\eta^2$ -(diphenylphosphino)-vinyl]wolfram **6**

Zu einer Suspension von 180 mg (0.22 mmol) **5** in 25 mL Toluol gibt man bei  $-40$  °C 17.1 mg Lithiumdiethylamid als Ethersuspension. Nach 2-tägigem Rühren wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt und das Produkt mit Pentan extrahiert. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Diethylether liefert ein gelbes Kristallpulver. Ausbeute: 52 mg (47%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  1941 vs, 1859 vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.43 ( $\text{C}_6\text{H}_4/5$ , 10, m), 5.27 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ , 5, s), 7.12 ( $=\text{CH}_2$ , 1, dd,  $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 13.7$  (cis),  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1.2$ ), 6.05 ( $=\text{CH}_2$ , 1, dd,  $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 37.6$  (trans),  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1.2$ );  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 228.0 ( $\text{W-CO}$ , d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 6.4$ ), 133.5–128.5 ( $\text{C}_6\text{H}_4/5$ ), 90.2 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ), 136.1 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ , d,  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 29.4$ ), 126.9 ( $=\text{CH}_2$ , d,  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 19.1$ );  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -

NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): -124.1 ppm (d, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W-<sup>31</sup>P) = 135.5 Hz). MS (FD): m/z = 516 [M]<sup>+</sup>. Anal. Gef.: C, 50.46; H, 3.94. C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>PW (516.2) ber.: C, 50.49; H, 4.19%.

### Dank

Wir danken Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner 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.

### Literatur

- [1] E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreier, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 618; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12** (1973) 564.
- [2] L.J. Guggenberger und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 2935.
- [3] P.R. Sharp, S.J. Holmes, R.R. Schrock, M.R. Churchill und H.J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 965.
- [4] R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, **19** (1986) 342.
- [5] H.P. Kim und R.J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.*, **27** (1987) 51.
- [6] H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, 1988.
- [7] F.R. Kreißl, *Transition Metal Carbyne Complexes*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1993.
- [8] J. Ostermeier, W. Hiller und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, **491** (1995) 283.
- [9] F.R. Kreißl und M. Wolfgruber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1307.
- [10] W. Schütt, N. Ullrich und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, **408** (1991) C5.
- [11] J. Ostermeier, W. Schütt, C.M. Stegmair, N. Ullrich und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, **464** (1993) 77.
- [12] J. Ostermeier, W. Schütt und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, **436** (1992) C17.
- [13] C. Ogric, J. Ostermeier, M. Heckel, W. Hiller und F.R. Kreißl, *Inorg. Chim. Acta*, **222** (1994) 77.
- [14] F.R. Kreißl, N. Ullrich, J. Ostermeier und W. Schütt, *J. Organomet. Chem.*, **459** (1993) C6.
- [15] C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, **80** (1968) 402; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7** (1968) 390.
- [16] C.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 1230.
- [17] P.S. Pregosin und R.W. Kunz, *<sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C-NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer, Berlin, 1979.