

P_2 - und C_nPh_n -Komplexe ($n = 2,4$) des Rheniums¹

Otto J. Scherer^{*}, Markus Eshes, Gotthelf Wolmershäuser²

Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern, Germany

Eingegangen 24 Juli 1996

Abstract

The reaction of $[Cp^*(OC)_2Re]_2$ ($Re = Re$) (**1**) with P_2 in the temperature range -18 to $23^\circ C$ affords $\{[Cp^*(OC)_2Re]_2(\mu-\eta^{2,2}-P_2)\}$ (**2**), a dinuclear diphosphadihena bicyclobutane derivative with a Re_2P_2 butterfly skeleton. Furthermore, **1** and **2** combine with formation of $[Cp^*Re(CO)_3]$ (**8**) and $\{[Cp^*(OC)Re]_3(\mu-CO)_2(\mu-\eta^{2,2,1}-P_2)\}$ (**9**). The replacement of P_2 by $PhCCPh$ gives on its reaction with **1** the complexes **8**, $[Cp^*(OC)_2Re(\eta^2-PhCCPh)]$ (**10**) and $[Cp^*(OC)Re(\eta^1-C_4Ph_4)]$ (**11**), a compound with a tetraphenyl cyclobutadiene ligand. **2** and **11** have been further characterized by X-ray crystal structure determinations.

Zusammenfassung

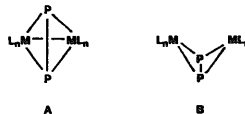
Die Umsetzung von $[Cp^*(OC)_2Re]_2$ ($Re = Re$) (**1**) mit P_2 im Temperaturbereich von -18 bis $23^\circ C$ ergibt $\{[Cp^*(OC)_2Re]_2(\mu-\eta^{2,2}-P_2)\}$ (**2**), ein zweikerniges Diphosphadirhena-Bicyclobutan-Derivat mit einem Re_2P_2 -Butterflygerüst. **1** und **2** reagieren miteinander unter Bildung von $[Cp^*Re(CO)_3]$ (**8**) und $\{[Cp^*(OC)Re]_3(\mu-CO)_2(\mu-\eta^{2,2,1}-P_2)\}$ (**9**). Ersetzt man P_2 durch $PhCCPh$, dann ergibt dessen Umsetzung mit **1** die Komplexe **8**, $[Cp^*(OC)_2Re(\eta^2-PhCCPh)]$ (**10**) und $[Cp^*(OC)Re(\eta^1-C_4Ph_4)]$ (**11**), eine Verbindung mit einem Tetraphenylcyclobutadien-Liganden. **2** und **11** wurden zusätzlich durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

Keywords: Rhenium; Phosphorus; P_2 ; $PhCCPh$ and C_4Ph_4 complexes; X-ray diffraction

1. Einleitung

In der Chemie der P_n -Komplexe zeichnen sich P_2 -Liganden durch eine große Koordinationsvielfalt aus [1]. Häufig sind sie Bestandteil eines Diphosphadimetalltetrahedrans **A** mit zwei 15 VE- L_nM -Metallfragmenten [1]. Relativ selten sind sie Teil von Molekülen mit einem Butterflygerüst-Typ **B**, dessen L_nM -Fragmente in den "Flügelspitzen" bislang ausnahmslos 14 VE-Frag-

mente, wie $Ni(Et_2PCH_2)_2$ [2], $Ni(PEt_3)_2$ [3], $Pd(PEt_3)_2$ [4] und $ZrCp_2^+$ [5] sind.



Quelle für den P_2 -Liganden sind vor allem weißer Phosphor, P_2 , aber auch PX_3 , $X = Cl, Br, I$ [1], $LiP(SiMe_3)_2$ und $P(SiMe_3)_3$ [2–4] sowie koordiniertes P_2H_2 [5]. Neuerdings ist es gelungen, den cyclo- P_2 -Liganden des $[Cp^*Fe(\eta^5-P_2)]$ in einen P_3 - und P_2 -Baustein zu spalten und beide als Bestandteile eines Clusters zu stabilisieren [6].

^{*} Corresponding author.

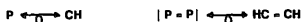
¹ Prof. W. Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

² Kristallstrukturanalysen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Auf dem Gebiet der Metallkomplexe mit substituentenfreien P_n -Liganden hat dessen stürmische Entwicklung – vor allem in den letzten Jahren – gezeigt, daß auch bei diesem Teilgebiet der Phosphorchemie das Konzept isolobaler [7] und iso(valenz)elektronischer Fragmente (Moleküle) anschaulich zum fächerübergreifenden Verständnis beiträgt [1].

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Rheniumkomplexe mit den isolobalen Liganden P_2 und $RC\equiv CR$ vorgestellt werden.



2.1. $[(Cp^*(OC)_2Re)_2(\mu-\eta^{2,2}-P_2)]$ (**2**), ein Phenium-Zweikernkomplex mit einem Re_2P_2 -Butterflygerüst

Die schonende Umsetzung von $[Cp^*(OC)_2Re_2]$ (**1**) [8,9] mit P_2 ergibt als bislang einzige, rein abtrennbare Phosphorverbindung den Rhenium-Zweikernkomplex **2** (Schema !), der gelbe Plättchen bildet, die in Hexan nicht, in Toluol gut und in Dichlormethan sehr gut löslich sind.

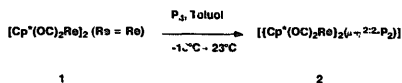
Neben **2** läßt sich in geringen Mengen noch der Phosphinidenkomplex $[(Cp^*(OC)_2Re)_2PH]$ (**3**) (^{31}P : $\delta = 512(d)$, $^1J(PH) = 187$ Hz) nachweisen, ein Molekültyp, dessen Mangan-Analogon bekannt ist [10]. Der entsprechende Arsinidenkomplex $[(Cp^*(OC)_2Mn)_2AsH]$ (**4**) ist sogar durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert [11]. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung lassen sich zusätzlich intensitätsschwache Signale bei $\delta = 690(s)$ und $595(s)$ ppm detektieren aber nicht zuordnen; eine säulenchromatographische Auf- und Abtrennung der beiden Substanzen ist noch nicht geglükt.

2 weist im ^{31}P -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) ein Singulett bei $\delta = -111$ ppm auf.

2.2. Molekülstruktur des Komplexes

$[(Cp^*(OC)_2Re)_2(\mu-\eta^{2,2}-P_2)]$ (**2**)

Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) sind in Tabelle 1 zusammengestellt (siehe auch Experimenteller Teil). Abb. 1 gibt die Molekülstruktur von **2** wieder.

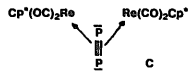


Schema 1.

Tabelle 1
Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) von Komplex **2**
 $[(Cp^*(OC)_2Re)_2(\mu-\eta^{2,2}-P_2)]$ (**2**)

$P1-P1'$	2.032(8)	$Re1(I')-C11(1I')$	1.887(13)
$Re1-P1 =$		$Re1(I')-C12(12')$	1.909(14)
$Re1'-P1' =$	2.531(3)	$C11(1I')-O1(I')$	1.15(2)
$Re1-P1' =$		$C12(12')-O2(2')$	1.15(2)
$Re1'-P1 =$	2.555(3)	$Re-Cp_{(Zentr.)}$	1.95
$Re \cdots Re$	4.05		
$P1-Re1(I')-P1'$	47.1(2)	$Re1-P1-Re1'$	105.55(12)
$Re1-P1-P1' =$		$Re1(I')-C11(1I')-O1(I')$	175.6(11)
$Re1'-P1'-P1 =$	67.1(2)		
$Re1-P1'-P1 =$		$Re1(I')-C12(12')-O2(2')$	173.0(13)
$Re1'-P1'-P1'$	65.8(2)		

Beim Vergleich der M_2P_2 -Butterflygerüste in den Übergangsmetall-Komplexen $[(Et_2PCH_2)_2Ni](\mu-\eta^{2,2}-P_2)$ (**5**) und **2** fällt auf, daß bei **5** mit 14 VE-Fragmenten $d(P-P) = 2.121(6)$ \AA beträgt [2], beim Rhenium-Zweikernkomplex **2** mit zwei 16 VE-Fragmenten nur 2.032(8) \AA gefunden werden. Dies kann als Hinweis dafür angesehen werden, daß bei **2** Grenzstruktur **C** ein größeres Gewicht zugeschrieben werden kann.



Noch deutlicher unterscheidet sich bei diesen Dimetalladiphosphabicyclobutan-Derivaten **5** und **2** der Faltungswinkel zwischen den beiden Dreiecksflächen (NiP_2 bei **5**, ReP_2 bei **2**). Bei **5** findet man 95.4° , bei **2** 120.6° ; ein Wert, der nur unwesentlich von 121.8° im $[(Cp^*(OC)_2Mn)_2(\mu-\eta^{2,2}-As_2)]$ (**6**) abweicht [10]. Mit 126° geringfügig größer ist der $Re-Alkin_{(Zentr.)}$ -Re-Winkel beim $[(Cp^*(OC)_2Re)_2(\mu-\eta^{2,2}-C_2R_2)]$ (**7**), $R = COOMe$ [12].

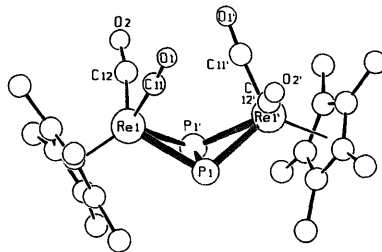


Abb. 1. Kristallstruktur von $[(Cp^*(OC)_2Re)_2(\mu-\eta^{2,2}-P_2)]$ (**2**).

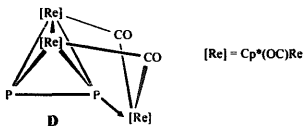
3. Umsetzung von $[(\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Re})_2(\mu-\eta^{2-2}\text{P}_2)]$ (**2**) mit $[\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Re}]$ ($\text{Re} = \text{Re}$) (**1**)

Setzt man **2** mit **1** bei Raumtemperatur um, dann kann neben **8** nur noch der Rhenium–Dreikernkomplex **9** säulenchromatographisch abgetrennt werden (Schema 2).

9 bildet, umkristallisiert aus CH_2Cl_2 (überschichtet mit Hexan), ein oranges, mikrokristallines Pulver, das in Hexan unlöslich, in Toluol gut und in Dichlormethan sehr gut löslich ist.

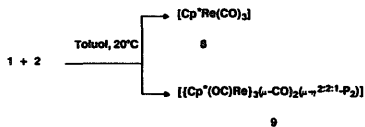
Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **9** findet man zwei Dubletts bei $\delta = -96.2$ und -184.6 ppm ($^1J(\text{PP}) = 519$ Hz), im ^1H -NMR beobachtet man Signale bei $\delta = 2.05$ (d, 15H; $^3J(\text{PH}) = 1.3$ Hz) und 1.89 ppm (s, 30H).

Anhand der NMR-, IR- und MS-Daten (siehe auch Experimenteller Teil) läßt sich für 9 Strukturtyp **D** vorschlagen; ein Molekül, bei dem das Re_2P_2 -Butterflygerüst des Eduktes **2** in ein Re_2P_2 -Tetraedergerüst (Knüpfung einer Re–Re-Bindung) übergeführt wurde. Die sukzessive photochemische Umwandlung des Dirhenacyclobutens $[(\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Re})_2(\mu-\eta^{1-1}\text{C}_2\text{R}_2)]$ (Re–Re), R = COOMe, in ein Derivat mit Re_2C_2 -Butterfly- sowie Re_2C_2 -Tetraeder-Gerüst ist soeben gelungen [12,13].

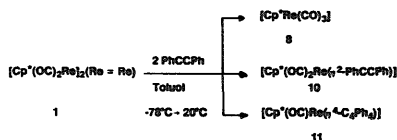


4. Vergleichende Umsetzung von $[\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Re}]$ (**1**) mit Diphenylacetylen, $\text{PhC}=\text{CPh}$

Bringt man **1** mit 2 Mol $\text{PhC}=\text{CPh}$ unter schonenden Bedingungen zur Reaktion ($-78^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$, vgl. dazu Schema 1), dann lassen sich säulenchromatographisch die Komplexe **8**, **10** und **11** abtrennen (Schema 3). **11** bildet, umkristallisiert aus Dichlormethan, das mit Hexan überschichtet wurde, rote, quaderförmige Kristalle, die in Hexan unlöslich, in Toluol gut und in Dichlormethan sehr gut löslich sind.



Schema 2.



Schema 3.

Vergleicht man dieses Produktbild mit dem von Schema 1 (Umsetzung mit P_4), dann bilden sich in der Chemie des Diphenylacetylens "andere" Moleküle. Neben **10**, einem weiteren Beispiel der Substanzklasse $[\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Re}(\eta^2\text{-C}_2\text{RR}')] [14,15]$ mit klassischer side-on-Koordination der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, entsteht **11**, der unseres Wissens erste $\text{Cp}^*\text{-Rhenium-Carbonyl-Komplex}$ mit einem Cyclobutadien-Derivat als 4π -Elektronen donor-Ligand.

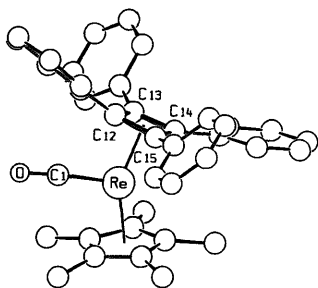
4.1. Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*(\text{OC})\text{Re}(\eta^1\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$ (**11**)

Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) sind in Tabelle 2 zusammengestellt (siehe auch Experimenteller Teil). Abb. 2 gibt die Molekülstruktur von **11** wieder.

Möglicherweise sind sterische und/oder elektronische Gründe für die beim ReC_4 -Gerüst von **11** gefundenen Verzerrungen verantwortlich (Tabelle 2). $\text{Re}-\text{C}14$ ist mit 2.256 \AA deutlich länger als die drei anderen $\text{Re}-\text{C}$ (Vierring)-Abstände (Mittelwert = 2.20 \AA). Beim rautenförmig verzerrten Tetraphenylcyclobutadien-Ring findet man $\text{C}-\text{C}$ -Bindungslängen zwischen 1.459(5) und 1.492(5) \AA , deren Mittelwert von 1.47 \AA mit denen beim $[\text{CpNbCl}_2(\eta^1\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$ (**12**) [16] und $[\text{CpMoCl}_2(\eta^1\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$ (**13**) [16] (jeweils 1.46 \AA) gut übereinstimmt. Deutlich kürzere $\text{C}-\text{C}$ -Abstände im Alkin-Liganden beobachtet man beim $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Re}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (1.261(14) \AA) [15] sowie beim $[(\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Re})_2(\mu-\eta^{2-2}\text{-C}_2\text{R}_2)]$ (R = COOMe, $d(\text{CC}) = 1.36(1)$ \AA) [12]. Während bei **12** und **13** die Vierring-Winkelsumme 360° beträgt, findet man für **11** einen Wert von 359.7°

Tabelle 2
Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) von Komplex **11**

$[\text{Cp}^*(\text{OC})\text{Re}(\eta^1\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$ (11)			
Re–C12	2.204(3)	C12–C13	1.492(5)
Re–C13	2.193(4)	C13–C14	1.459(5)
Re–C14	2.256(4)	C14–C15	1.470(5)
Re–C15	2.191(3)	C12–C15	1.467(5)
Re–C1	1.892(4)	C1–O	1.159(5)
Re–C _{1(Zentr.)}	1.93	Re–C _{4(Zentr.)}	1.95
Re–C1–O	174.4(4)		
C13–C12–C15	91.2(3)	C13–C14–C15	92.4(3)
C12–C13–C14	87.8(3)	C12–C15–C14	88.3(3)

Abb. 2. Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*(\text{OC})\text{Re}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$ (11).

(Einzelwinkel zwischen $87.8(3)$ – $92.4(3)^\circ$). Parallel dazu ist der C_4Ph_4 -Ring entlang der $\text{C}13$ – $\text{C}15$ -Achse (Abb. 2) um 7° nach "oben" abgelenkt. Am Re-Atom ergibt sich für $\text{Re}-\text{C}1, \text{Cp}^*_{(\text{Zentr.})}, \text{C}_4\text{Ph}_{4(\text{Zentr.})}$ eine Winkelsumme von 359.9° .

5. Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden unter Argon-Schutzgas in wasserfreien Solventien durchgeführt. NMR: Bruker AC 200 oder AMX 400; ^1H (200.13 MHz bzw. 400.14 MHz): $\text{C}_6\text{D}_6, \delta = 7.20$, $\text{CHCl}_3 = 7.25$ ppm als interner Standard; ^{31}P (81.01 MHz bzw. 161.98 MHz, 85% H_3PO_4 als ext. Standard). IR: Perkin Elmer 16 PC, FT-IR. MS: Finnigan MAT 90.

Leicht abgeänderte Vorschrift zur Synthese von $[\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Re}]_2$ (1) [8,9]: 924 mg (2.05 mmol) $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{thf})]$ [9] werden 1 h am Ölpumpenvakuum getrocknet, bevor unter Rühren 20 ml Hexan hinzugegeben werden. Die entstandene grüne Suspension wird nach einer halben Stunde Rühren bei 23°C über eine Fritte abgetrennt und das zurückbleibende grüne Pulver zweimal mit 10 ml Diethylether gewaschen. Ausbeute: 619 mg (80%).

5.1. Synthese von $[\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Re}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-P}_2)$ (2)

Zu 636 mg (0.84 mmol) 1, gelöst in 50 ml Toluol, werden bei -18°C unter Rühren 98 mg (0.80 mmol) P_2 gegeben und auftauen gelassen (Farbumschlag von dunkelgrün nach rot). Nach ca. 5 h (Reaktionsende) wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen, und der in ca. 5 ml Toluol gelöste Rückstand auf eine mit Al_2O_3 (Aktivität II, 4% Wasser) und Petrolether gefüllte Chromatographiesäule (1×40 cm) aufgetragen, wobei sofort ein feinverteilter, orangeroter Niederschlag ausfällt. Mit Petrolether/Toluol (2:1 bis 1:1) werden 242 mg (35%) gelbes 2 abgetrennt, das

durch Spuren von rotem $[\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Re}]_2(\mu\text{-PH})$ (3) verunreinigt ist ($^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), $\delta = 14.80$ (d, 1H, $J(\text{HP}) = 187$ Hz), 2.09 (s, 30H)). Mit einer 1:2-Mischung eluiert man 60 mg (^{31}P : $\delta = 690$ ppm(s)) einer intensiv roten Substanz, die bislang noch nicht zweifelsfrei charakterisiert werden konnte. Durch Überschichten einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung von 2 mit einem 3–5 fachen Volumen an Hexan erhält man gelb-orangene, hexagonale Plättchen. Gef.: C, 35.122; H, 3.70. (816.82) ber.: C, 35.28; H, 3.71%. IR (Toluol), 2, $\nu(\text{CO}) = 1978(\text{vs})$, 1933(s), 1909(s) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), $\delta = 1.92$ (s, 30H) ppm.

5.2. Synthese von $[\text{Cp}^*(\text{OC})\text{Re}]_2(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-P}_2)$ (9)

240 mg (0.34 mmol) 1 werden in 10 ml Toluol gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 299 mg (0.37 mmol) 2, in 5 ml Toluol, gegeben. Nach 65 stg. Weiterführen wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch an Al_2O_3 (vgl. dazu Synthese von 2) getrennt. Ein Petrolether/Diethylether-Gemisch (25:1) eluiert als Vorlauf farbloses $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3]$ (95 mg, 34% bez. auf 1). Petrolether/Diethylether (3:1) eluieren 62 mg (14% bez. auf 2) orange-rotes 9. Im Rohprodukt findet man vor der Säulenchromatographie im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum u. a. noch schwache Signale bei 690(s) und 595(s) ppm. ^{31}P - und $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 9 siehe Kapitel 3.

IR (CH_2Cl_2), 9, $\nu(\text{CO}) = 1950(\text{vs})$, 1898(s), 1846(s), 1686(s), 1675(sh), MS (Cl, Isobutan, 120 eV, 275°C): m/z 1166 (M^+ , 100%), 1138 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 10%), 792 (67%), 406 ($[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3]^+$, 93%) sowie weitere Bruchstücke. Gef.: C, 36.07; H, 4.03. (1166.31) ber.: C, 36.04; H, 3.89%.

5.3. Synthese von $[\text{Cp}^*(\text{OC})\text{Re}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (10) und $[\text{Cp}^*(\text{OC})\text{Re}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)]$ (11)

798 mg (1.06 mmol) 1, gelöst in 100 ml Toluol, werden in einem Schlenkrohr auf -78°C gekühlt. Dazu gibt man unter Rühren eine Lösung von 392 mg (2.20 mmol) Tolan, C_2Ph_2 , und läßt langsam auf Raumtemperatur auftauen. Nach 4 d wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand in Anlehnung an die Herstellung von 2 säulenchromatographisch an Al_2O_3 aufgearbeitet.

Petrolether/Toluol 5:1 \rightarrow 414 mg $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3]$ (8) (33%) und C_2Ph_2 als farbloses ca. 1:1-Gemisch. 2:1 ergibt gelbes $[\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Re}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (10) (ca. 15%). IR (Hexan), $\nu(\text{CO}) = 1964(\text{s})$, 1886(s) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), $\delta = 7.55$ (m, 10H), 1.96 (s, 15H). Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan bei -20°C ergibt 10 als gelb-orangene Nadeln. Gef.: C, 56.01; H, 4.43. (555.69) ber.: C, 56.20; H, 4.53%. Diese Misch-Fraktion (310 mg)

enthält noch ca. 13% eines weiteren Produktes, bei dem es sich wahrscheinlich um $[\text{Cp}^*(\text{OC})\text{Re}(\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$, IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO}) = 1839(\text{s})\text{cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), $\delta = 1.80$ (s, 15H) handelt. Mit reinem Toluol eluiert man als rote Zone 120 mg (10%) $[\text{Cp}^*(\text{OC})\text{Re}(\eta^1\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ (11). IR (CH_2Cl_2), 1893(~~) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), $\delta = 7.05$ (m, 20H), 1.66 (s, 15H). Kristalle von 11 kann man durch Übersichtung einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung mit Hexan erhalten. Gef.: C, 63.57; H, 5.06. (705.87) ber.: C, 66.36; H, 5.00%.~~

5.4. Kristallstrukturanalysen der Komplexe 2 und 11

Daten von 2 und [Komplex 11]: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{P}_2\text{Re}_2$ [$\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{ORe}$]; Molmasse = 816.82 [705.87]; orthorhombisch [monoklin]; Raumgruppe $Fdd2 [P2_1/n]$; $a = 15.9773(12)$ [10.6640(10)], $b = 41.659(4)$ [15.2420(10)], $c = 7.9883(7)$ [18.8772(2) Å]; $\beta = [98.350(10)^\circ]$; $V = 5317.0(8)$ [3035.8(5) Å³]; $Z = 8$ [4]; $D_c = 2.041$ [1.544 g cm⁻³]; Kristallgröße $0.55 \times 0.55 \times 0.05$ [0.65 × 0.50 × 0.30 mm³]; gemessene Reflexe 2313 [9005], unabhängige Reflexe 2105 ($R_{\text{int}} = 0.0278$) [7275 ($R_{\text{int}} = 0.0244$)]; verfeinerte Parameter 151 [376]; Diffraktometer Siemens P4; $T = 293$ K; θ -Bereich 2.73–30.00 [2.07–28.00°]; R_1 ($I > 2\sigma(I)$) 0.0375 [0.02891 (bez. auf F)], $wR_2 = 0.1012$ [0.0725] (alle Daten, Verfeinerung nach F^2); Strukturlösung: Direkte Methoden; Strukturlösungsprogramm: SHELXS-86 [SIR 92]; Strukturverfeinerungsprogramm: SHELXS-93 [Siemens XL].

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405601, -405602 der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg: "Phosphorchemie als

Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen" für die finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 905; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 924; *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1137; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1104; M. Scheer und E. Herrmann, *Z. Chem.*, 30 (1990) 41.
- [2] H. Schäfer, D. Binder und D. Fenske, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 523; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 522.
- [3] H. Schäfer und D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 546 (1987) 55.
- [4] H. Schäfer und D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 560 (1988) 65.
- [5] M.C. Fermin, J. Ho und D.W. Stephan, *Organometallics*, 14 (1995) 4247.
- [6] O.J. Scherer, T. Mohr und G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [7] R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- [8] C.P. Casey, H. Sakaba, P.N. Hazin und D.R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 8165.
- [9] C.P. Casey, R.S. Carino, H. Sakaba und R.K. Hayashi, *Organometallics*, 15 (1996) 2640.
- [10] W.A. Herrmann, B. Koumbouris, E. Herdtweck, M.L. Ziegler und P. Weber, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 931; A. Strube, J. Heuser, G. Hutmner und H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) C9.
- [11] W.A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 802; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 812; W.A. Herrmann, B. Koumbouris, A. Schäfer, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2472.
- [12] C.P. Casey, R.S. Carino, R.K. Hayashi und K.D. Schladetzky, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 1617.
- [13] C.P. Casey, W.T. Boese, R.S. Carino und P.C. Ford, *Organometallics*, 15 (1996) 2189.
- [14] A.N. Nesmeyanov, N.E. Kolobova, Y.V. Makarov, B.V. Lokshin und E.B. Rusach, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 25 (1976) 612; H.G. Alt und H.E. Engelhardt, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) 235.
- [15] F.W.B. Einstein, K.G. Tyers und D. Sutton, *Organometallics*, 4 (1985) 489.
- [16] O.J. Curnow, W. Hirpo, W.M. Butler und M.D. Curtis, *Organometallics*, 12 (1993) 4479.