

Einkernige Derivate der Hexacarbonylmetalle, $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), mit dem mehrzähligen Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan, $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ ¹

Max Herberhold*, Kurt Bauer, Wolfgang Milius

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Germany

Eingegangen 25 Februar 1997

Abstract

The reactions of THF-stabilized pentacarbonylmetal fragments, $[\text{M}(\text{CO})_5]$, with $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) at room temperature lead to normal phosphane complexes, $\text{M}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ ($M = \text{Cr}$ (**3a**), Mo (**3b**), W (**3c**)). Upon irradiation in ethereal solution, **3a–c** are converted to tetracarbonylmetal derivatives, $\text{M}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ($M = \text{Cr}$ (**4a**), Mo (**4b**), W (**4c**)) in which one of the three cycloheptatrienyl substituents of the ligand **1** is symmetrically coordinated as a mono-olefinic side-chain. On the other hand, the reactions of donor-stabilized tricarbonylmetal fragments, $[\text{M}(\text{CO})_3]$, with **1** give complexes of the type $\text{M}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ($M = \text{Cr}$ (**5a**), Mo (**5b**), W (**5c**)) which contain one of the three ring substituents of **1** coordinated in the η^4 -norcaradiene form. In the case of **5a**, subsequent irradiation in ether solution led to compound $\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**6a**) where **1** is acting as an eight-electron ligand. Displacement of the acetonitrile ligands from the tropylium half-sandwich $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{BF}_4$ by $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) gave $\{(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$ (**7b**). The new complexes were characterized by their ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectra, and the molecular structure of **5a** has been confirmed by an X-ray crystal structure analysis.

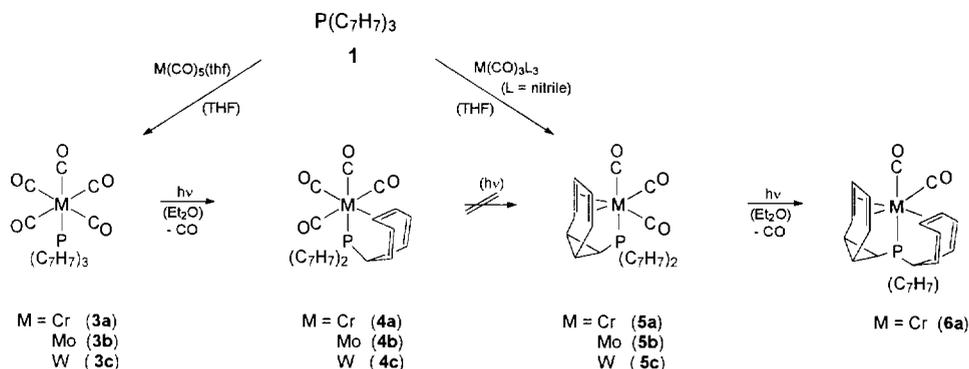
Zusammenfassung

Die Reaktionen der THF-stabilisierten Pentacarbonylmetall-Fragmente, $[\text{M}(\text{CO})_5]$, mit $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) bei Raumtemperatur führen zu normalen Phosphankomplexen, $\text{M}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ ($M = \text{Cr}$ (**3a**), Mo (**3b**), W (**3c**)). Bei Bestrahlung in Etherlösung werden **3a–c** in Tetracarbonylmetall-Derivate, $\text{M}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ($M = \text{Cr}$, (**4a**), Mo (**4b**), W (**4c**)), umgewandelt, in denen einer der drei Cycloheptatrienyl-Substituenten des Liganden **1** symmetrisch als monoolefinische Seitenkette koordiniert ist. Andererseits ergeben die Umsetzungen donor-stabilisierter Tricarbonylmetall-Fragmente, $[\text{M}(\text{CO})_3]$, mit **1** Komplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ($M = \text{Cr}$ (**5a**), Mo (**5b**), W (**5c**)), die einen der drei Ringsubstituenten von **1** in der Norcaradien-Form enthalten. Im Falle von **5a** führte nachfolgende Bestrahlung in Etherlösung zum Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**6a**), in dem **1** als Achtelektronen-Ligand wirkt. Verdrängung der Acetonitril-Liganden im Tropylium-Halbsandwich $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{BF}_4$ durch $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) ergab $\{(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$ (**7b**). Die neuen Komplexe wurden anhand ihrer ¹H, ¹³C und ³¹P NMR-Spektren charakterisiert, und die Molekülstruktur von **5a** wurde durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse bestätigt. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Chromium; Molybdenum; Tungsten; Phosphane complexes; Olefin complexes; NMR; X-ray crystallography

* Corresponding author.

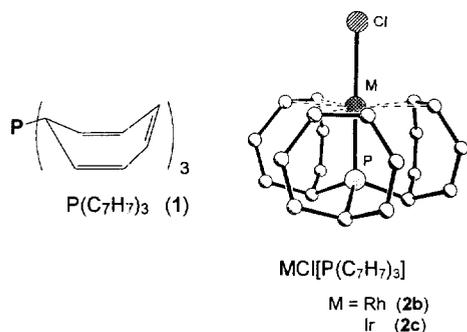
¹ Herrn Professor Wolfgang Beck zum 65. Geburtstag gewidmet.



Scheme 1.

1. Einführung

Der Ligand Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan, $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**), der sich aus $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ und Tropyliumbromid, $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{Br}^-$, darstellen läßt [1], kann zusätzlich zum Phosphorzentrum auch seine drei Cycloheptatrienyl-Substituenten schrittweise für die koordinative Bindung an ein Zentralmetall heranziehen. In Komplexen des Typs $\text{MCl}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ ($\text{M} = \text{Rh}$ (**2b**), Ir (**2c**)) wirkt **1** als Dreifußligand und bildet trigonal-bipyramidale Strukturen aus [2].

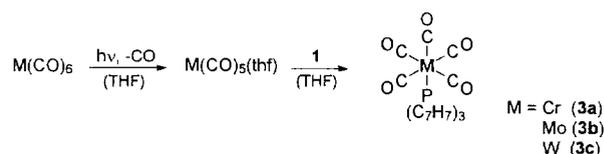


Im folgenden wird über die Synthese und NMR-spektroskopische Charakterisierung von Carbonylmetall(0)-Komplexen der Zusammensetzung $\text{M}(\text{CO})_n[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ ($n = 5, 4, 3, 2$) berichtet, die sich formal von den Hexacarbonylmetallen, $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), ableiten (Schema 1).

2. Synthese der Komplexe

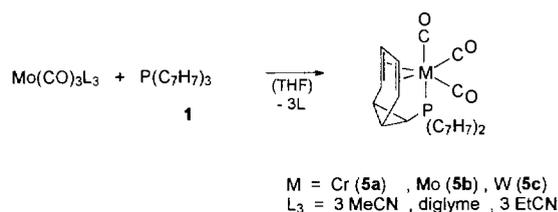
Um gezielt einen Phosphanliganden **1** an ein Pentacarbonylmetall-Fragment zu binden, wurden die Hexacarbonylmetalle, $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), zunächst durch Bestrahlung in Tetrahydrofuran-Lösung zu den labilen, solvens-stabilisierten Zwischenstufen $\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})$ decarbonyliert, die in einer nachfolgenden Dunkelreaktion glatt mit **1** zu den beständigen, farblosen Pentacarbonyl-

metall-Komplexen **3a–c** weiterreagieren. Dabei bleiben die drei Cycloheptatrienyl-Substituenten unkoordiniert.



Aus den gebildeten Monophosphan-Komplexen **3a–c** läßt sich photolytisch ein weiterer CO-Ligand eliminieren. Die entstehende freie Koordinationsstelle wird intramolekular durch einen Cycloheptatrienyl-Substituenten besetzt, der über die zentrale Doppelbindung $\text{C}^4\text{–C}^5$ unter Bildung der Tetracarbonylmetall-Komplexe **4a–c** an das Metall angelagert wird. Versuche, durch längere Bestrahlungszeiten einen weiteren CO-Liganden aus **4a–c** abzuspalten und einen zweiten Siebenring-Substituenten zu komplexieren, waren nicht erfolgreich. In ähnlicher Weise wirkt Di(but-3-enyl)phenylphosphan, $\text{PPh}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (dbp) im Komplex $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dbp})$ nur als zweizähliger Ligand [3].

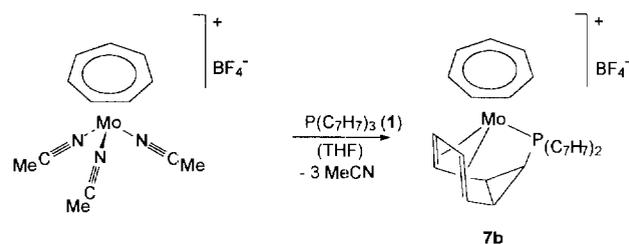
Wenn jedoch dem Phosphanliganden $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) stabilisierte Tricarbonylmetall-Fragmente, $[\text{M}(\text{CO})_3]$, angeboten werden, entstehen beständige Tricarbonylmetall-Komplexe $\text{M}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**5a–c**), in denen einer der drei C_7H_7 -Substituenten in der bicyclischen Norcaradienyl-Form gebunden ist; die beiden verbleibenden Cycloheptatrienyl-Ringe bleiben unkoordiniert. Das Phosphan **1** ist in **5a–c** ein Sechselektronen-Ligand.



Da die Aktivierungsenthalpie der symmetrie-erlaubten, electrocyclischen Cycloheptatrien \rightleftharpoons Norcaradien-Isomerisierung mit ca. 40 kJ mol^{-1} niedrig ist [4–6], kann angenommen werden, daß **1** direkt aus der Norcaradien-Form heraus reagiert. Offensichtlich ist ein η^4 -Norcaradienyl-Ligand für die dreibeinigen $[\text{M}(\text{CO})_3]$ -Fragmente attraktiver als zwei η^2 -Cycloheptatrienyl-Liganden.

Nur im Fall des Chrom-Komplexes **5a** gelang es, durch photo-induzierte CO-Eliminierung zum Dicarboxyl $\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**6a**) zu kommen. In **6a** sind alle drei C_7H_7 -Reste unterschiedlich gebunden; sowohl Phosphor als auch Chrom sind Chiralitätszentren. Das Phosphan **1** wirkt in **6a** als Achtelektronen-Ligand (Schema 1).

Die Verdrängung von drei facial angeordneten Nitril-Liganden läßt sich auch bei der Reaktion des Halbsandwich-Tropylumkations, $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{NCMe})_3]^+$, mit **1** beobachten.



Das Kation von **7b** enthält drei Arten von Siebenringen; zum einen den planaren η^7 - C_7H_7 -Ring, zum an-

deren den in der η^4 -Norcaradienyl-Form komplexierten Substituenten am Phosphanliganden **1**, der (wie in **5b**) zwei unkoordinierte Cyclohepta-2,4,6-trienyl-Ringe trägt.

3. Spektroskopische Untersuchungen

Die Molekülstruktur der neuen Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-Komplexe **3a–c**, **4a–c**, **5a–c**, **6a** und **7b** ergibt sich jeweils aus dem konsistenten Satz der ^1H , ^{13}C und ^{31}P NMR-Daten (Tabellen 1–4). Das Muster der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen im Carbonylbereich des IR-Spektrums und das Zerfalls-Schema in den EI-Massenspektren stehen mit den getroffenen Strukturzuordnungen in Einklang. Alle neuen Komplexe sind einkernige, diamagnetische 18-Elektronen-Verbindungen mit dem Metall in der formalen Oxidationsstufe ± 0 .

Erwartungsgemäß bleibt das Muster des Phosphanliganden $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) in den ^1H und ^{13}C NMR-Spektren der Pentacarbonylmetall-Komplexe **3a–c** nahezu unverändert (Tabelle 1); die Protonenspektren zeigen vier Multipletts im Intensitätsverhältnis 1:2:2:2. Die ^1H und ^{13}C NMR-Spektren werden komplizierter, wenn einer der drei Cycloheptatrienyl-Ringe entweder η^2 (über die C^4 - C^5 -Doppelbindung) oder η^4 (über das C^3 - C^6 -Diensystem der Norcaradien-Einheit) an das Metall koordiniert wird, wie es in den Tetracarbonylmetall- (**4a–c**, Tabelle 2) bzw. Tricarbonylmetall-Komplexen (**5a–c**, Tabelle 3) der Fall ist. In den ^{13}C NMR-Spektren werden dann für den koordinierten Siebenring jeweils vier und für die beiden unkoordinierten

Tabelle 1

Spektroskopische Daten des Liganden $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1a**) und seiner Pentacarbonylmetall-Komplexe **3a–c**

	$\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$	$\text{M}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$	
	(1) [1]	M = Cr (3a)	M = Mo (3b) M = W (3c)
^1H NMR ^a			
$\delta(\text{H}^1)$ (q, 3H)	2.28 ^b	2.34	2.26 2.33
$\delta(\text{H}^2, \text{H}^7)$ (m, 6H)	5.12	5.18	5.18 5.14
$\delta(\text{H}^3, \text{H}^6)$ (m, 6H)	6.09	6.00	6.01 6.01
$\delta(\text{H}^4, \text{H}^5)$ (m, 6H)	6.40	6.31	6.32 6.32
^{13}C NMR ^{a,c}			
$\delta(\text{C}^1)$	36.5 [16.4]	38.5 [23.5]	37.1 [24.0] 38.7 [28.3]
$\delta(\text{C}^2, \text{C}^7)$	119.3 [12.0]	113.6 [2.4]	114.5 [3.8] 114.6 [3.3]
$\delta(\text{C}^3, \text{C}^6)$	127.0 [7.6]	127.4 [10.2]	127.3 [10.4] 127.3 [10.9]
$\delta(\text{C}^4, \text{C}^5)$	131.2	130.7	130.8 130.9
$\delta(\text{CO})$		217.5 [13.0]	206.3 [8.7] 197.0 [6.7]
^{31}P NMR ^a	-13.7	52.2	37.7 20.2 [244.9] ^d
IR (Hexan) $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})		2062, 1940	2071, 1949 2070, 1940

^a Alle NMR-Messungen in C_6D_6 bei 25°C .

^b Kopplungskonstanten $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$ und $^2J(\text{P},\text{H}) = 2.2 \text{ Hz}$.

^c Kopplungskonstanten [$^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$] in Hz.

^d Kopplungskonstanten [$^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P})$] in Hz.

dinierten C_7H_7 -Substituenten jeweils sieben Signale beobachtet. Die Protonensignale der koordinierten Doppelbindungen ($H^{4'}$, $H^{5'}$ in **4a–c**, $H^{3''}$, $H^{6''}$ in **5a–c**) sind in den 1H NMR-Spektren deutlich zu höherem Feld verschoben; dasselbe gilt für die entsprechenden ^{13}C -Signale in den ^{13}C NMR-Spektren.

Die Komplexverbindungen **5a–c** (Tabelle 3), **6a** und **7b** (Tabelle 4), die eine η^4 -koordinierte Norcaradien-Einheit enthalten, zeigen die typischen Hochfeld-Signale der Cyclopropan-Teilstruktur ($H^{1''}$, $H^{2''}$ und $H^{7''}$ bzw. $C^{1''}$, $C^{2''}$ und $C^{7''}$). Wegen der geringeren Löslichkeit dieser Komplexe wurde Aceton- d_6 anstelle von Benzol- d_6 als NMR-Solvens verwendet. Zur Absicherung der Zuordnungen wurde der Norcaradien-Komplex $Fe(CO)_3[\eta^4-C_7H_8]$ [7] zum Vergleich herangezogen.

In $Cr(CO)_2[P(C_7H_7)(\eta^2-C_7H_7)(\eta^4-C_7H_7)]$ (**6a**) sind sämtliche 21 Wasserstoff- und 21 Kohlenstoff-Atome der drei unterschiedlichen Siebenring-Substituenten ver-

schieden. Im ^{13}C NMR-Spektrum lassen sich alle 21 C-Signale identifizieren. Das Phosphoratom ist ein Chiralitätszentrum.

Die chemische Verschiebung der Phosphorzentren im ^{31}P NMR-Spektrum gibt Hinweise auf die Zahl der koordinierten Siebenringe: wenn nur Phosphor am Metall gebunden ist wie in den Pentacarbonylmetall-Verbindungen **3a–c** und alle drei C_7H_7 -Substituenten frei vorliegen, wird $\delta(^{31}P)$ im Bereich von 20–55 ppm beobachtet; wenn noch zwei C_7H_7 -Substituenten unkoordiniert geblieben sind wie in **4a–c**, **5a–c** und **7b**, liegt $\delta(^{31}P)$ im Bereich von 70–120 ppm, in **6a** (mit nur noch einem freien C_7H_7 -Ring) tritt das ^{31}P NMR-Signal bei 184.3 ppm auf. Noch stärkere Tieffeld-Verschiebung wird beobachtet, wenn wie in $MCl[P(C_7H_7)_3]$ ($M = Rh$ (**2b**) 322.7 ppm, und Ir (**2a**), 265.2 ppm in $CDCl_3$) alle drei Cycloheptatrienyl-Substituenten koordiniert vorliegen [2].

In den IR-Spektren der Carbonylmetall-Komplexe

Tabelle 2
Spektroskopische Daten der Tetracarbonylmetall-Komplexe **4a–c**

	$M(CO)_4[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]$			
	M = Cr (4a)	M = Mo (4b)	M = W (4c)	
1H NMR ^{a,b}				
$\delta(H^1)$	(q, 2H)	1.83	1.78	1.79
$\delta(H^2, H^7)$	(m, 2H)	5.14	5.06	5.07
	(m, 2H)	5.43	5.35	5.35
$\delta(H^3, H^6)$	(m, 2H)	5.96	5.97	5.95
	(m, 2H)	6.15	6.15	6.14
$\delta(H^4, H^5)$	(m, 4H)	6.36	6.37	6.36
$\delta(H^{1'})$	(m, 1H)	3.46	3.43	3.55
$\delta(H^{2'}, H^{7'})$	(m, 2H)	5.14	5.06	4.99
$\delta(H^{3'}, H^{6'})$	(m, 2H)	5.88	5.85	5.95
$\delta(H^{4'}, H^{5'})$	(m, 2H)	4.68	4.96	4.77
^{13}C NMR ^{a,b,c}				
$\delta(C^1)$		38.5 [20.6]	38.0 [20.1]	38.4 [25.0]
$\delta(C^2, C^7)$		115.1	115.0	115.3
$\delta(C^3, C^6)$		127.0 [8.5]	126.7 [3.6]	127.0 [5.7]
		127.2 [10.5]	127.0 [7.0]	127.2 [7.6]
$\delta(C^4, C^5)$		130.5	130.5	130.6
		13.1	131.0	131.1
$\delta(C^{1'})$		37.8 [8.5]	38.1 [10.8]	37.5 [14.0]
$\delta(C^{2'}, C^{7'})$		115.0	115.0	115.0 [3.9]
$\delta(C^{3'}, C^{6'})$		129.6 [9.9]	129.6 [9.3]	130.0 [9.9]
$\delta(C^{4'}, C^{5'})$		83.9	85.1	76.9
$\delta(CO)$		222.7 [14.0]	210.6 [9.1]	202.2 [6.9]
		222.3 [48.8]	211.2 [39.2]	202.2 [38.6]
^{31}P NMR ^a		108.3	99.5	97.6 [288.1] ^d
IR (Hexan)				
$\nu(CO)$ (cm^{-1})		2017	2031	2029
		1935, 1924	1936 br	1937, 1932
		1895	1900	1898

^a Alle NMR-Messungen in C_6D_6 bei 25 °C.

^b Positionen in dem (über 4'–5') η^2 -koordinierten Cycloheptatrienyl-Substituenten sind mit Strich gekennzeichnet.

^c Kopplungskonstanten [$^nJ(^{31}P, ^{13}C)$] in Hz.

^d Kopplungskonstante [$^1J(^{183}W, ^{31}P)$] in Hz.

Tabelle 3
Spektroskopische Daten der Tricarbonylmetall-Komplexe **5a–c**

		M(CO) ₃ [P(C ₇ H ₇) ₂ (η ⁴ -C ₇ H ₇)]		
		M = Cr (5a)	M = Mo (5b)	M = W (5c)
¹ H NMR ^{a,b}				
δ(H ¹)	(m, 2H)	3.11	2.93	2.79
δ(H ² , H ⁷)	(m, 2H)	5.47	5.46	5.43
	(m, 2H)	5.77	5.51	5.50
δ(H ³ , H ⁶)	(m, 4H)	6.35	6.34	6.36
δ(H ⁴ , H ⁵)	(m, 4H)	6.62	6.64	6.64
δ(H ^{1''})	(m, 1H)	1.31	1.31	1.53
δ(H ^{2''} , H ^{7''})	(m, 2H)	1.12	1.16	1.09
δ(H ^{3''} , H ^{6''})	(m, 2H)	3.74	4.04	3.81
δ(H ^{4''} , H ^{5''})	(m, 2H)	5.17	5.43	5.39
¹³ C NMR ^{a,b,c}				
δ(C ¹)		38.2 [25.0]	37.5 [26.9]	37.5 [30.6]
δ(C ² , C ⁷)		120.1 [3.1]	120.9	120.6
		120.1 [5.5]	121.3 [4.8]	121.1 [5.5]
δ(C ³ , C ⁶)		128.0	128.0 [9.2]	128.0 [6.8]
		128.1	128.1 [7.5]	128.1 [5.1]
δ(C ⁴ , C ⁵)		131.5	131.7	131.7
		131.7	131.9	132.0
δ(C ^{1''})		36.0 [35.4]	37.2 [32.8]	39.3 [38.6]
δ(C ^{2''} , C ^{7''})		13.2 [9.2]	14.1 [8.1]	13.6 [8.0]
δ(C ^{3''} , C ^{6''})		78.5	78.4 [2.0]	71.4
δ(C ^{4''} , C ^{5''})		84.4	83.1	79.4
³¹ P NMR		119.3	95.2	74.8 {229.5} ^d
IR (Hexan)		1983	1994	1992
ν(CO) (cm ⁻¹)		1917/1905	1925/1908	1918/1903
		1891	1897	1890

^a Alle NMR-Messungen in Aceton-*d*₆ bei 25 °C.

^b Positionen in dem (über 3''–6'') η⁴-koordinierten Norcaradienyl-Substituenten sind mit Doppelstrich gekennzeichnet.

^c Kopplungskonstanten [ⁿJ(³¹P, ¹³C)] in Hz.

^d Kopplungskonstante {¹J(¹⁸³W, ³¹P)} in Hz.

5a–c und **6a**, die einen Siebenring-Substituenten des Phosphanliganden **1** in der Norcaradien-Form koordiniert enthalten, ist als typisches Merkmal die Aufspaltung einer ν(CO)-Valenzabsorption zu beobachten. So ist der Carbonylbereich von Cr(CO)₃[P(C₇H₇)₂(η⁴-C₇H₇)] (**5a**) (1983, 1917/1905, 1891 cm⁻¹) nahezu deckungsgleich mit dem des von Kreiter und Mitarbeitern beschriebenen Komplexes Cr(CO)₃(PMe₃)(η⁴-C₄H₆) (1983, 1910, 1890 cm⁻¹ [8]), wo jedoch die Schwingungsbande der Rasse A' nicht aufgespalten ist. In ähnlicher Weise zeigt der Dicarbonylchrom-Komplex Cr(CO)₂(PMe₃)₂(η⁴-C₄H₆) [9,10] erwartungsgemäß zwei Banden etwa gleicher Intensität (ν(CO) 1900 und 1815 cm⁻¹), während in **6a** (1941 und 1898/1884 cm⁻¹) die Absorption bei niedriger Frequenz unter Halbierung der Intensität aufgespalten wird. Es ist denkbar, daß in Lösung zwei Isomere vorliegen, die sich rasch ineinander umwandeln; die NMR-Spektren lassen bei Raumtemperatur jedenfalls nur eine Art von P(C₇H₇)₃-Liganden erkennen.

Die EI-Massenspektren der neuen Komplexe zeigen in aller Regel das Molekülion (M⁺) und die Bildung

charakteristischer Fragment-Ionen, wenn das feste Produkt direkt ionisiert wird (Direkteinlaß). Der Basispeak, der immer bei *m/z* = 91 gefunden wird, kann dem besonders stabilen C₇H₇⁺ Kation zugeordnet werden. Tabelle 5 enthält exemplarisch die Bruchstücke von **5a**. Nach schrittweisem Verlust der drei CO-Liganden können aus dem Fragment Cr[P(C₇H₇)₃]⁺ entweder C₇H₇ oder C₆H₆ eliminiert werden. Das Fragment *m/z* = 187, das mit hoher Intensität auftritt, läßt sich versuchsweise als Phosphaalkin-Komplex Cr(PCH)(C₇H₇)⁺ deuten. Bei allen Chromkomplexen von **1** wird *m/z* = 143 gefunden; das Fragmention [M(C₇H₇)]⁺ ist auch bei anderen Zentralmetallen (M = Cr, Mo, W) charakteristisch.

4. Molekülstruktur von Cr(CO)₃[P(C₇H₇)₂(η⁴-C₇H₇)] (**5a**)

Die Röntgenstrukturanalyse wurde bei -100 °C durchgeführt; **5a** kristallisierte aus Aceton in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit vier Molekülen in

Tabelle 4
Spektroskopische Daten von Komplexen mit η^4 -Norcaradienyl-phosphan-Struktur^{a,b}

Position ^c	Mo(CO) ₃ [P(C ₇ H ₇) ₃] (5b)		{(η^7 -C ₇ H ₇)Mo[P(C ₇ H ₇) ₃]}BF ₄ (7b)		Cr(CO) ₂ [P(C ₇ H ₇) ₃] (6a)	
	¹ H NMR	¹³ C NMR	¹ H NMR	¹³ C NMR	¹ H NMR	¹³ C NMR
1	2.93 (m, 2H)	37.5 [26.9]	3.12 (q, 2H)	39.9 [24.7]	2.71 (m, 1H)	37.8 [26.1]
2, 7	5.46 (m, 2H)	120.9	5.60 (m, 4H)	118.4 [2.5]	5.53 (m, 2H)	121.9
	5.51 (m, 2H)	121.3 [4.8]		120.1 [3.9]		122.1 [6.4]
3, 6	6.34 (m, 4H)	128.0 [9.2]	6.40 (m, 4H)	128.5 [3.1]	6.28 (m, 2H)	127.9 [6.5]
		128.1 [7.5]		128.6		128.3 [8.2]
4, 5	6.64 (m, 4H)	131.7	6.62 (m, 4H)	131.7	6.47 (m, 2H)	131.0
		131.9		131.8 [0.8]		132.1
1'					4.22 (m, 1H)	35.3 [6.0]
2', 7'					5.75 (m, 1H)	124.2 [3.8]
					5.88 (m, 1H)	128.5 [3.2]
3', 6'					6.41 (m, 1H)	136.3 [13.4]
					6.56 (m, 1H)	134.3 [14.8]
4', 5'					3.46 (m, 1H)	62.6 [2.5]
					3.77 (m, 1H)	69.4
1''	1.31 (m, 1H)	37.2 [32.8]	1.28 (m, 1H)	27.3 [44.5]	1.14 (m, 1H)	30.1 [29.0]
2'', 7''	1.16 (m, 2H)	14.1 [8.1]	1.25 (m, 2H)	16.6 [4.1]	1.12 (m, 2H)	13.5 [9.1]
						14.4 [9.3]
3'', 6''	4.04 (m, 2H)	78.4 [2.0]	4.01 (m, 2H)	80.3 [1.4]	3.05 (m, 1H)	66.4 [2.7]
					3.71 (m, 1H)	87.5
4'', 5''	5.43 (m, 2H)	83.1	5.96 (m, 2H)	93.6	4.33 (m, 1H)	72.1
					5.44 (m, 1H)	90.0
η^7 -C ₇ H ₇			5.59 (d, 7H) {4.0} ^d	91.9		
P	³¹ P NMR: 95.2		³¹ P NMR: 87.2		³¹ P NMR: 184.3	
IR (Hexan)						
ν (CO) (cm ⁻¹)	1994, 1925/1908, 1897				1941 (A ₁), 1898/1884 (B ₁)	

^a Alle NMR-Messungen in Aceton-*d*₆ bei 25 °C.

^b Positionen in dem (über 4'-5') η^2 -koordinierten Cycloheptatrienyl-Substituenten sind mit Strich, Positionen in dem (über 3''-6'') η^4 -koordinierten Norcaradienyl-Substituenten mit Doppelstrich gekennzeichnet.

^c Kopplungskonstanten [ⁿJ(³¹P, ¹³C)] in Hz.

^d Kopplungskonstante {²J(³¹P, ¹H)}.

der Elementarzelle. Das Molekül **5a** ist in Abb. 1 dargestellt; ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Im Komplex **5a** liegt das Metall in einer verzerrt oktaedrischen Geometrie vor, wie sie auch in den analogen Tricarbonylchrom-Verbindungen des Typs Cr(CO)₃[PR₃](dien) [8] und Cr(CO)₃[P(OR)₃](dien) [8,11] beobachtet wird. Der zum Phosphoratom trans-

ständige (axiale) CO-Ligand ist nicht exakt mit der P–Cr Hauptachse kollinear (P–Cr–C(1) 163.1(1)°, sondern zu den beiden equatorialen CO-Gruppen hin abgeknickt; dadurch wird der Winkel C(2)–Cr–C(3) (99.1(1)°) aufgeweitet.

Tabelle 5
Elektronenstoß-Massenspektren von Cr(CO)₃[P(C₇H₇)₂(η^4 -C₇H₇)] (**5a**)

Masse <i>m/z</i>	Rel. Intensität [%]	Fragment-Ion
440	3	M ⁺
412	1	M ⁺ – CO
384	1	M ⁺ – 2CO
356	12	M ⁺ – 3CO
278	4	M ⁺ – 3CO – C ₆ H ₆
265	4	M ⁺ – 3CO – C ₇ H ₇
187	52	Cr(PCH)(C ₇ H ₇) ⁺
143	49	Cr(C ₇ H ₇) ⁺
91	100	C ₇ H ₇ ⁺

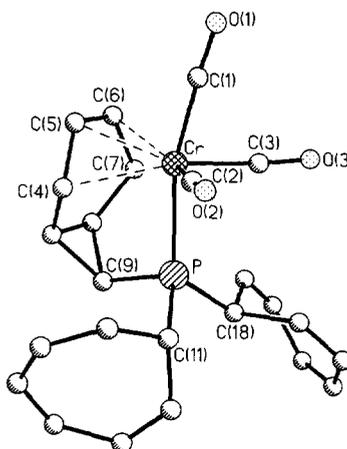


Fig. 1. Molekülgeometrie von Cr(CO)₃[P(C₇H₇)₂(η^4 -C₇H₇)] (**5a**).

Tabelle 6

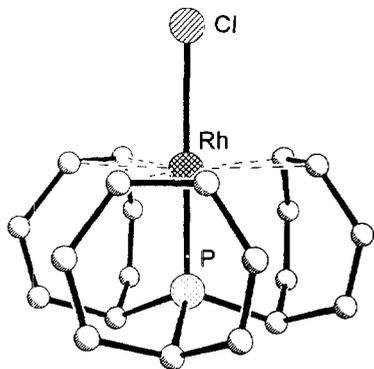
Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in $\text{Cr}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**5a**)

Bindungsabstände (pm)			
Cr–C(1)	184.8(2)	C(1)–O(1)	115.9(3)
Cr–C(2)	185.7(2)	C(2)–O(2)	114.8(2)
Cr–C(3)	186.0(2)	C(3)–O(3)	114.8(2)
Cr–C(4)	229.4(2)	C(4)–C(5)	140.6(3)
Cr–C(5)	216.9(2)	C(5)–C(6)	142.0(3)
Cr–C(6)	216.0(2)	C(6)–C(7)	140.2(3)
Cr–C(7)	226.2(2)	C(7)–C(8)	149.6(3)
Cr–P	235.6(1)	C(8)–C(9)	152.1(3)
P–C(9)	178.6(2)	C(9)–C(10)	151.9(3)
P–C(11)	187.4(2)	C(8)–C(10)	149.1(3)
P–C(18)	184.4(2)	C(4)–C(10)	149.8(3)
Bindungswinkel (deg)			
Cr–C(1)–O(1)	176.5(2)	C(1)–Cr–C(2)	82.1(1)
Cr–C(2)–O(2)	177.0(2)	C(1)–Cr–C(3)	81.2(1)
Cr–C(3)–O(3)	175.5(2)	C(2)–Cr–C(3)	99.1(1)
Cr–P–C(9)	101.0(1)	C(9)–P–C(11)	108.1(1)
Cr–P–C(11)	120.2(1)	C(9)–P–C(18)	104.0(1)
Cr–P–C(18)	122.2(1)	C(11)–P–C(18)	99.9(1)
P–Cr–C(1)	163.1(1)	C(4)–C(5)–C(6)	116.7(2)
P–Cr–C(2)	86.5(1)	C(5)–C(6)–C(7)	116.9(2)
P–Cr–C(3)	88.3(1)	C(6)–C(7)–C(8)	118.8(2)
P–C(9)–C(8)	110.9(1)	C(7)–C(8)–C(9)	121.4(2)
P–C(9)–C(10)	110.3(1)	C(7)–C(8)–C(10)	113.7(2)
C(4)–C(10)–C(8)	113.4(2)	C(8)–C(9)–C(10)	58.8(1)
C(4)–C(10)–C(9)	120.1(2)	C(8)–C(10)–C(9)	60.7(1)
C(5)–C(4)–C(10)	118.7(2)	C(9)–C(8)–C(10)	60.5(1)

Diederwinkel:

Diensystem: C(4)–C(5)–C(6)/C(5)–C(6)–C(7) 1.0°

Siebenringe:



Der Cr–P Abstand (235.6(1) pm) ist relativ kurz, wenn Komplexe wie $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{PMe}_3]$ (236.64(5) pm [12]) und $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{PPh}_3]$ (242.2(1) pm [13]) als Vergleichsverbindungen herangezogen werden. Für den Tricyclohexylphosphan-Liganden, dessen Kegelwinkel (cone angle) von 170° [12] etwa dem von Tri(cycloheptatrienyl)phosphan (**1**) entsprechen sollte, läßt sich mit dem BIOGRAF-Programm [12] ein Cr–P Abstand von 241–243 pm berechnen. Offensichtlich führt die Ausbildung der $\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7$ Chelatbrücke zu einer Verkürzung der Cr–P Bindungslänge.

Das Phosphoratom in **5a** besitzt eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Während der Winkel Cr–P–C(9)

(101.0(1)°) kleiner als der Tetraederwinkel (109.5°) ist, werden die beiden freien Cycloheptatrienyl-Substituenten von der Cr–P Hauptachse weggedrückt (Cr–P–C(11) 120.2(1)°, Cr–P–C(18) 122.2(1)°). Auffällig ist der kurze Bindungsabstand P–C(9), der mit 178.6(2) pm in dem Bereich liegt, der für Phosphoniumsalze erwartet wird (vgl. $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_4]^+$ (181.5–183.6 pm [1]) und $[\text{PPh}_4]^+$ (178–180 pm [1,14])).

Der η^4 -koordinierte Norcaradien-Bicyclus liegt in der Sesselkonformation vor (Tabelle 6). Die Cr–C Abstände zu den äußeren C-Atomen des Diensystems (Cr–C(4) 229.4(2), Cr–C(7) 226.2(2) pm) sind deutlich länger als die zu den inneren (Cr–C(5) 216.9(2), Cr–C(6) 216.0(2) pm), wie es bei vielen anderen Dien-Komplexen beobachtet und diskutiert wurde [9,11,15]. Die Abstände und Winkel im Cyclopropan-Strukturelement (C(8), C(9), C(10)) entsprechen der Erwartung.

Im Kristall sind die beiden freien Cycloheptatrienyl-Ringe einmal axial und einmal equatorial an das Phosphoratom gebunden. Wie bereits bei $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) und $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_4]\text{BF}_4$ beobachtet [1], bewirkt die axiale Anbindung eines (unkoordinierten) C_7H_7 -Rings auch bei **5a** eine signifikante Abflachung der Wanne. Die beiden Cycloheptatrienyl-Substituenten stehen nahezu ekliptisch zu den beiden equatorialen CO-Liganden, die Diederwinkel C(11)–P–Cr–C(2) (14.0°) und C(18)–P–Cr–C(3) (13.8°) sind offenbar klein genug, daß eine intramolekulare Photosubstitution einer equatorialen Carbonylgruppe durch die mittlere olefinische Doppelbindung eines Siebenringes unter Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**6a**) sterisch möglich ist.

5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter Argon durchgeführt; die Lösungsmittel (Pentan, Hexan, THF, Et_2O) wurden über Na–K-Legierung getrocknet und im Argonstrom destilliert.

Der Ligand $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) [1] wurde aus $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ [16] und Tropyliumbromid, $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{Br}^-$ [17], erhalten. Die Tricarbonylmetall-Vorstufen $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ [18], $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{diglyme})$ [19] und $\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3$ [20] sowie das Tropyliumsalz $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{MeCN})_3]\text{BF}_4$ [21] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

Spektroskopische Messungen: IR: Perkin–Elmer 983G. ^1H , ^{13}C und ^{31}P NMR: Bruker ARX 250 und AC 300. EI-MS: Finnigan MAT 8500. FD-MS: Varian MAT 311A.

5.1. Darstellung der Pentacarbonyle, $\text{M}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**3a–c**)

Eine Lösung von 1 mmol $\text{M}(\text{CO})_6$ in 100 ml THF wurde mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner

(Hanovia, 200 W) so lange bestrahlt, bis die IR-Absorptionsbande des Edukts im $\nu(\text{CO})$ -Bereich fast vollständig verschwunden war (3–5 h). Zu der gelben Lösung der Zwischenstufe $\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})$ wurde 1 mmol (304 mg) $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) gegeben, und die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Solvens THF im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand in möglichst wenig Pentan aufgenommen und das Produkt bei -78°C kristallisiert. Der entstehende Feststoff (**3a–c**) enthielt immer kleine Mengen von **4a–c**, die sich durch fraktionierte Kristallisation abtrennen lassen:

- $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**3a**): weißes Pulver, Schmp. 101°C (Zers.), Ausbeute 357 mg (72%).
 $\text{Mo}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**3b**): weißes Pulver, Schmp. 109°C (Zers.), Ausbeute 356 mg (66%).
 $\text{W}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**3c**): weißes Pulver, Schmp. 117°C (Zers.), Ausbeute 471 mg (75%).

5.2. Darstellung der Tetracarbonyl, $\text{M}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**4a–c**)

Es wurden jeweils 1 mmol **3a–c** in 100 ml Diethylether gelöst, und die Lösung wurde dann so lange bestrahlt, bis die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen des Edukts nahezu verschwunden waren (2–3 h). Die gelbe Reaktionslösung wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand in möglichst wenig Hexan gelöst und bei -78°C zur Kristallisation gebracht.

- $\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**4a**): gelbes Pulver, Zers. oberhalb 140°C , Ausbeute 379 mg (81%).
 $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**4b**): dunkelgelbes Pulver, Zers. oberhalb 130°C , Ausbeute 425 mg (83%).
 $\text{W}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**4c**): oranges Pulver, Zers. oberhalb 140°C , Ausbeute 468 mg (78%).

5.3. Darstellung der Tricarbonyl, $\text{M}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**5a–c**)

Zu einer Lösung von 1 mmol (304 mg) $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) in 20 ml THF wurde jeweils 1 mmol der Tricarbonylmetall-Vorstufe $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{diglyme})$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN}_3)$ zugegeben. Die Suspension wurde über Nacht gerührt, dann über Filterflocken filtriert, und die Lösung wurde im Hochvakuum zur Trockne ge-

bracht. Das Produkt wurde mit kleinen Portionen Et_2O gewaschen und aus Aceton umkristallisiert.

- $\text{Cr}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**5a**): gelbe Kristalle, Zers. oberhalb 150°C , Ausbeute 286 mg (65%). FD-MS: $m/e = 440$ (M^+).
 $\text{Mo}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**5b**): gelbe Kristalle, Zers. oberhalb 105°C , Ausbeute 300 mg (62%).
 $\text{W}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**5c**): gelbe Kristalle, Zers. oberhalb 150°C , Ausbeute 332 mg (58%).

5.4. Darstellung des Dicarbonyls, $\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**6a**)

Eine Lösung von 0.5 mmol (220 mg) **5a** in 50 ml Diethylether wurde 3 h mit UV-Licht bestrahlt. Nachdem die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **5a** fast verschwunden waren, wurde das Solvens Et_2O abgezogen und der rote Rückstand (**6a**) in gerade so viel Et_2O aufgenommen, daß alles gelöst war. Die konzentrierte Lösung wurde über Filterflocken filtriert und zur Kristallisation auf Trockeneis (-78°C) gestellt.

- $\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**6a**): rotes Pulver, Zers. oberhalb 150°C , Ausbeute 165 mg (80%). FD-MS: $m/e = 412$ (M^+).

5.5. Darstellung des Salzes $\{(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]\text{BF}_4$ (**7b**)

Eine THF-Lösung (30 ml) von 1 mmol (397 mg) $\{(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{MeCN})_3\}\text{BF}_4$ und 1 mmol (304 mg) $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ (**1**) wurde über Nacht gerührt. Nachdem das Solvens abgezogen worden war, blieb das Produkt **7b** als braun-schwarzes Pulver zurück, das sich oberhalb 170°C zersetzte. Ausbeute 520 mg (90%).

5.6. Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cr}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ (**5a**)

Kristall: $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{PCr}$, gelb, isometrisch mit den Dimensionen $0.25 \times 0.23 \times 0.23 \text{ nm}^3$. Raumgruppe ist $P2_1/c$ (monoklin) mit den Gitterparametern $a = 1213.6(2)$, $b = 858.6(2)$, $c = 1967.1(4) \text{ pm}$, $\beta = 96.74(3)^\circ$ und $Z = 4$. Der Absorptionskoeffizient beträgt 0.664 mm^{-1} .

Datensammlung: Siemens P4 Diffraktometer mit $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$, Graphitmonochromator). Bei $T = 173 \text{ K}$ wurden 6379 Reflexe mittels

ω -scan im 2θ -Bereich von 2° bis 55° gemessen; 4667 Reflexe davon sind symmetrieunabhängig und beobachtet ($F_o \geq 0\sigma(F_o)$). Im Abstand von 100 Reflexen wurde durch das Messen dreier Standardreflexe die Stabilität des Primärstrahls kontrolliert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Nach Durchführung der Lorentz- und Polarisationskorrektur konnte die Struktur mittels Direkter Methoden (Siemens SHELXTL-PLUS) gelöst werden. In den abschließenden Verfeinerungszyklen wurden alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop gerechnet, die H-Atome wurden auf berechneten Positionen mit einem festen, isotropen Temperaturfaktor (0.08 \AA^2) gemäß dem "riding model" behandelt. Die Verfeinerung für 263 Parameter konvergierte bei den Werten $R = 0.046$ und $wR = 0.027$ ($w^{-1} = \sigma^2(F_o)$). Die max./min. Restelektronendichte betrug $0.37 / -0.40 \times 10^{-6} \text{ e}^- \text{ pm}^{-3}$.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir vielmals für finanzielle Unterstützung. Herrn Professor Dr. Bernd Wrackmeyer, Bayreuth, sind wir für zahlreiche Diskussionen über NMR-Probleme sehr dankbar.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, Z. Anorg. Allg. Chem. 620 (1994) 2108.
- [2] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, J. Organomet. Chem. 502 (1995) C1.
- [3] P.E. Garrou, G.E. Hartwell, J. Organomet. Chem. 55 (1973) 331.
- [4] J.A. Berson, M.R. Willcott, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 2494.
- [5] M. Görlitz, H. Günther, Tetrahedron 25 (1969) 4467.
- [6] H.J. Reich, E. Ciganek, J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 5166.
- [7] W. Grimme, H.G. Köser, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 5919.
- [8] M. Kotzian, C.G. Kreiter, G. Michael, S. Özkar, Chem. Ber. 116 (1983) 3637.
- [9] C.G. Kreiter, M. Kotzian, Z. Naturforsch. Teil B: 39 (1984) 1553.
- [10] C.G. Kreiter, Adv. Organomet. Chem. 26 (1986) 297.
- [11] N.-F. Wang, D.J. Wink, J.C. Dewan, Organometallics 9 (1990) 335.
- [12] K.J. Lee, T.L. Brown, Inorg. Chem. 31 (1992) 289.
- [13] H.J. Plastas, J.M. Stewart, S.O. Grim, Inorg. Chem. 12 (1973) 265.
- [14] E.E. Schweizer, C.J. Baldacchini, A.L. Rheingold, Acta Crystallogr. Sect. C: 45 (1989) 1236. N.W. Allcock, M. Pennington, G.R. Willey, Acta Crystallogr. Sect. C: 41 (1985) 1549. U. Müller, Z. Naturforsch. Teil B: 34 (1979) 1064.
- [15] C. Krüger, Y.-H. Tsai, Angew. Chem. 83 (1971) 250; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10 (1971) 261.
- [16] G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, Inorg. Synth. 27 (1990) 243.
- [17] W. von E. Doering, L.H. Knox, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 352.
- [18] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band 3, Enke, Stuttgart, 1981, S. 2020.
- [19] P. Eilbracht, P. Dahler, U. Mayser, E. Henkes, Chem. Ber. 113 (1980) 1033.
- [20] G.J. Kubas, Inorg. Synth. 27 (1990) 1.
- [21] M.L.H. Green, J. Knight, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1976) 213. E.F. Ashworth, J.C. Green, M.L.H. Green, J. Knight, R.B.A. Parry, N.J. Wainwright, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1977) 1693.

