

BESTIMMUNG DER RAUMERFÜLLUNG VON TERTIÄREN PHOSPHANEN ÜBER ^{31}P -NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON *trans*- L_2PdCl_2 -KOMPLEXEN

T. BARTIK *** und T. HIMMLER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/R. (B.R.D.)

(Eingegangen den 29. März 1985)

Summary

The ^{31}P NMR spectra of *trans*- L_2PdCl_2 complexes (L = tertiary phosphine) were determined. Correlations between the chemical shifts $\delta(^{31}\text{P})$ and the sterical parameters of these phosphines were found. The $\delta(^{31}\text{P})$ chemical shift proved to be a useful value for characterizing the steric bulkiness of the phosphines. The chemical shifts for some new L_2PdCl_2 complexes are given.

Zusammenfassung

Wir haben *trans*- L_2PdCl_2 -Komplexe (L = tertiäres Phosphan) ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht und fanden Korrelationen zwischen der chemischen Verschiebung $\delta(^{31}\text{P})$ und den sterischen Parametern der Liganden. Die $\delta(^{31}\text{P})$ chemische Verschiebung erwies sich als nützliche Grösse zur Charakterisierung des sterischen Raumanspruches von Phosphanen. Es werden die chemischen Verschiebungen einer Reihe neuer L_2PdCl_2 -Komplexe angegeben.

Einleitung

Tertiäre Phosphorliganden ($\text{PR}_3, \text{P}(\text{OR})_3$) spielen eine bedeutende Rolle in der metallorganischen Chemie. Zur Charakterisierung dieser Liganden hat Tolman einen "elektronischen" Parameter χ und einen "sterischen" Parameter θ eingeführt [1]. Über diese beiden Grössen kann der Einfluss der Liganden in vielen chemischen Systemen interpretiert werden, so z.B. bei metallinduzierten [2] und -katalysierten [3] Reaktionen sowie Komplexstabilitäten [4]. Aber auch spektroskopische Daten der

* Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft; Heimatanschrift: Forschungsgruppe für Petrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, H-8200 Veszprém, Schönherz Z.u.8 (Ungarn).

** Korrespondenzautor (an Heimatanschrift).

freien Liganden [5] bzw. von Ligandkomplexen [6] korrelieren häufig mit den Tolmanschen Parametern. Diese Bedeutung der Parameter χ und θ macht eine möglichst genaue Bestimmung dieser Daten für viele Liganden wünschenswert.

Diskussion und Ergebnisse

Der elektronische Parameter χ ist definiert als die Differenz der Wellenzahlen der symmetrischen $\nu(\text{CO})(A_1)$ -Streckschwingung von $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Komplexen für den gewählten P-Liganden und den als willkürlichen Nullpunkt gewählten Standardliganden $\text{P}(\text{t-Butyl})_3$ ($\nu(\text{CO})(A_1)$ 2056.1 cm^{-1}) [1]. Eine Verbesserung dieses Parameters durch genauere Messungen ($^{\text{FT}}\chi$) und Bezug auf Triphenylphosphan als "Nullpunkt" ($\pm \Delta^{\text{FT}}\chi$ für Liganden bzw. $\pm \Delta^{\text{FT}}\chi_i$ für Substituenten am Phosphor) wurde von uns vorgeschlagen [7].

Der sterische Parameter θ wurde von Tolman analog der Definition für den entsprechenden Parameter E_S^{C} der organischen Chemie als Raumerfüllung der Phosphorliganden durch die Substituenten am Phosphor definiert, hier als Kegelöffnungswinkel eines Kegels, dessen Spitze im Kalottenmodell einer NiL-Spezies durch das Nickelatom und dessen Mantel durch die Tangenten an die Substituenten X am Phosphor gegeben ist. Für Phosphane mit drei unterschiedlichen Resten X ergibt sich θ zu $2/3$ der Summe von $\theta_i/2$, wobei $1/3\theta_i$ jeweils der Inkrementwert für den Substituenten X^i ist (s. Fig. 1) [1,4e].

Die Raumerfüllung des Liganden kann am Reaktionsort in der Koordinationssphäre des Metalls eine sterische Abschirmung bzw. eine andere Orientierung bereits vorhandener Liganden bewirken. Daneben wirkt die gegenseitige sterische Abstossung der Substituenten X am Phosphor über eine Änderung der Valenzwinkel und damit der Hybridisierung des Phosphoratoms auch auf den s-Charakter des freien Elektronenpaares am Phosphor [1,8]. Dies wird aber bereits durch die Bestimmung von χ erfasst.

Wie in der Tabelle 1 und exemplarisch in Fig. 2 gezeigt wird, lassen sich die θ -Werte mit bekannten sterischen Parametern der organischen Chemie recht gut korrelieren [9]. Dennoch lässt die grosse Bedeutung dieser Parameter die mechanische Bestimmung von θ an Kalottenmodellen im Vergleich zu der sehr genauen spektroskopischen Messung von χ nicht ganz zufriedenstellend erscheinen. Prob-

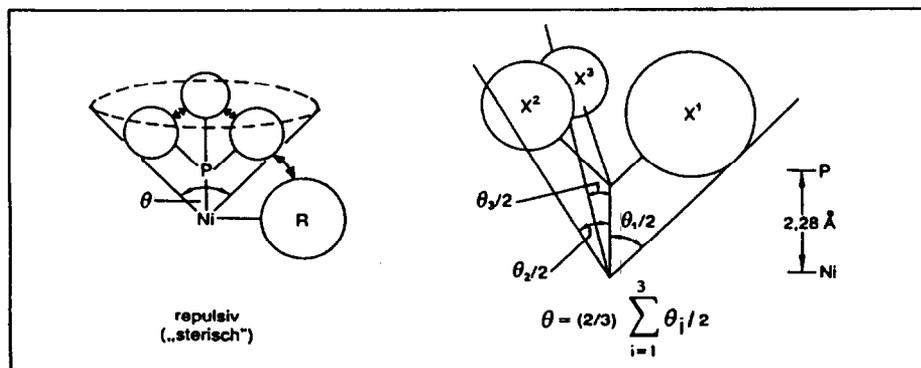


Fig. 1. Definition der sterischen Parameter θ und θ_i für Phosphorliganden nach Tolman [1].

TABELLE 1

KORRELATIONEN DES TOLMANSCHEN STERISCHEN PARAMETERS θ MIT VERSCHIEDENEN E_S -PARAMETERN DER ORGANISCHEN CHEMIE

Sterischer Parameter	Zentralatom	Untersuchte Reaktion ^a	n^b	r^c	Lit.
E_S^S	S	$\text{Pd}^{\text{II}}(\text{dien})\text{OH}_2^{2+} + \text{R}_2\text{S} \rightarrow$	7	0.981	10
E_S^N	N	$\text{PhCOCH}_2\text{Br} + \text{NR}_3 \rightarrow$	22	0.972	11
E_S^C	C	$\text{RCH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+}$	24	0.937	12

^a Bestimmungsgrösse ist jeweils $\log k/k_0$. ^b Zahl der für die Regression benutzten Reste R. ^c Korrelationskoeffizient (die Korrelationen wurden unter Berücksichtigung des Isosterieprinzips durchgeführt [9]).

lematisch ist vor allem die Festlegung bestimmter Konformationen der Substituenten am Phosphor [13]. So musste z.B. der θ -Wert für $\text{P}(\text{O}-o\text{-Tolyl})_3$ von ursprünglich 165 auf ca. 141° korrigiert werden, um Widersprüche in der Interpretation des Einflusses von θ auf Komplexbildungsgleichgewichte zu vermeiden [4e]. Ferguson et al. modifizierten das Tolmansche Konzept insofern, als sie sog. "Ligandprofile" aus Röntgenstrukturdaten von Phosphankomplexen ermittelten [15]. Die dabei erhaltenen Werte werden als maximale Kegelöffnungswinkel angegeben, es lassen sich aber auch minimale Winkel ermitteln, so z.B. für $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 130° (maximal 190°). Auf ähnliche Weise ermittelten Payne und Stepaniak "variable Kegelwinkel" für $\text{P}(\text{c-Hex})_3$ (113–169°), PEt_3 (103–160°) und PPh_3 (95–153°) [13].

Trogler und Marzilli untersuchten Kobaltkomplexe des Typs $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{CH}_3\text{OH}]^+$ (DH = Monoanion des Dimethylglyoxims) ¹H-NMR-spektroskopisch und fanden einen Zusammenhang zwischen der Verschiebung $\delta(^1\text{H}(\text{CH}_3))$ der Methylprotonen des Methanols und den Tolmanschen θ -Werten (die Kopplungskonstanten $J(\text{PH})$ korrelieren dagegen nur mit den χ -Werten) [14]. Dabei ergab die Regressionsanalyse der Daten jedoch z.T. von den Tolmanschen Werten abweichende Winkel,

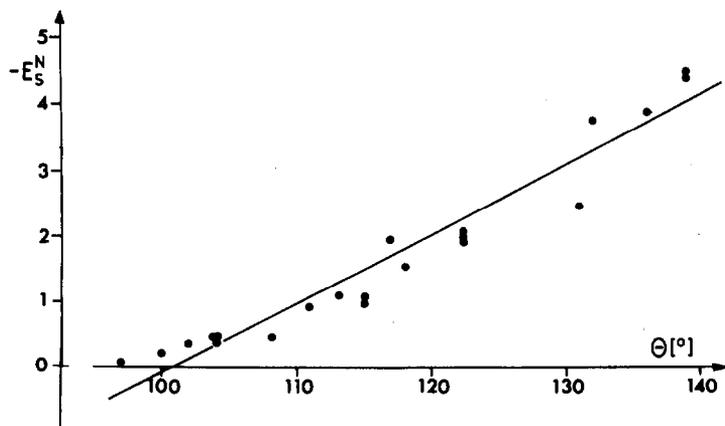


Fig. 2. Beispiel für eine Korrelation von θ -Werten mit sterischen Parametern der organischen Chemie, hier dem E_S^N -Parameter [11] ($n = 22$, Korrelationskoeffizient $r = 0.972$).

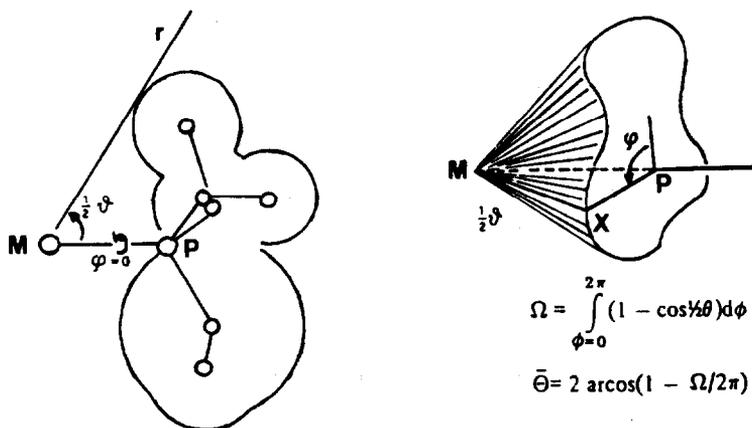


Fig. 3. Ligandprofil-Konzept und Definition von Ω und $\bar{\theta}$ nach Immirzi und Musco [16].

so z.B. für PPh_3 (159 statt 145°) und $\text{P}(\text{Benz})_3$ (130 statt 165°). Immirzi und Musco bestimmten in Anlehnung an das Ligandprofil-Konzept über eine Integralfunktion den Winkel Ω eines nicht kreisförmigen Kegels. Zusätzlich berechneten sie den Öffnungswinkel $\bar{\theta}$ eines kreisförmigen Kegels, der einen äquivalenten Winkel Ω aufweist [16] (s. Fig. 3). Dieser $\bar{\theta}$ -Parameter ist mit dem Tolmanschen Winkel θ vergleichbar. Auf diese Weise wurden die $\bar{\theta}$ -Werte für 8 P-Liganden aus den Röntgenstrukturdaten von 27 Komplexen ermittelt. Diese $\bar{\theta}$ -Werte sind systematisch kleiner als die Tolmanschen θ -Werte, speziell bei den grössten Liganden. Eine Bestimmung von $\bar{\theta}$ -Werten aus Röntgenstrukturdaten für möglichst viele Liganden wäre allerdings sicherlich sehr aufwendig. Für eine anderweitige Bestimmung von $\bar{\theta}$ müssen folgende Anforderungen erfüllt sein:

- (1) Elektronische Einflüsse dürfen nicht wirksam sein oder sollten zumindest vernachlässigbar klein sein.
- (2) Es soll eine "einfache", z.B. spektroskopische Methode zur Parameterbestimmung der einzelnen Liganden möglich sein.
- (3) Die Standards sollen durch eine sehr genaue Methode (hier die Röntgenstrukturanalyse) bestimmt sein.

Eine solche Methode glauben wir in der Bestimmung der $\delta(^{31}\text{P})$ -Verschiebungen von *trans*- L_2PdCl_2 -Komplexen [17] gefunden zu haben. Bisher war nur eine Korrelation des Komplexbildungsschiffs Δ ($\Delta = \delta(^{31}\text{P}(\text{t-L}_2\text{PdCl}_2)) - \delta(^{31}\text{P}(\text{L}))$) mit der Verschiebung $\delta(^{31}\text{P}(\text{L}))$ der freien Liganden bekannt [18].

Die weitgehende Unabhängigkeit der $\delta(^{31}\text{P}(\text{t-L}_2\text{PdCl}_2))$ -Werte von dem elektronischen χ -Parameter zeigt Fig. 4. Hier sind nur Liganden mit sehr ähnlichen θ -Werten ($135^\circ < \theta < 145^\circ$), aber unterschiedlichen χ -Werten ($\chi = 0$ bis 14 cm^{-1}) ausgesucht worden (die einzelnen Werte finden sich in der Tabelle 2). Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Daten der genannten *trans*- L_2PdCl_2 -Komplexe korrelieren mit den Tolmanschen θ -Werten nicht sehr gut (s. Fig. 5). Ein deutlich besserer funktionaler Zusammenhang besteht zwischen den $\delta(^{31}\text{P})$ -Daten und den aus Röntgenstrukturdaten bestimmten $\bar{\theta}$ -Werten nach Immirzi und Musco [16]. Für diese in Fig. 6 gezeigte Korrelation wurden 21 Werte für 7 verschiedene Liganden verwendet. Dabei beschränkten wir uns auf Komplexe mit maximal zwei P-Liganden (s. Tab. 2). Obwohl die Komplexe ganz unterschiedliche Zentralatome (Pd, Ir, Au, Co, Cu, Rh, Pt)

(Fortsetzung s.S. 350)

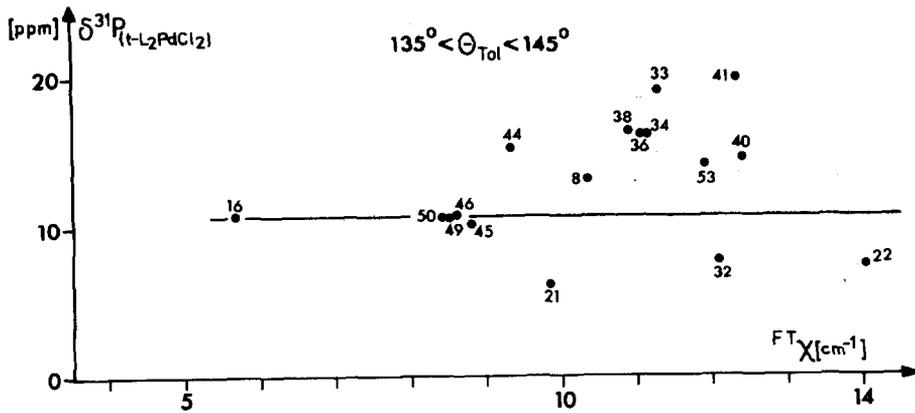


Fig. 4. Auftragung von $\delta^{31\text{P}}_{(t\text{-L}_2\text{PdCl}_2)}$ -Werten gegen die $\text{FT}\chi$ -Werte der Liganden bei praktisch konstanten θ -Werten. Die chemische Verschiebung ist von χ weitgehend unabhängig.

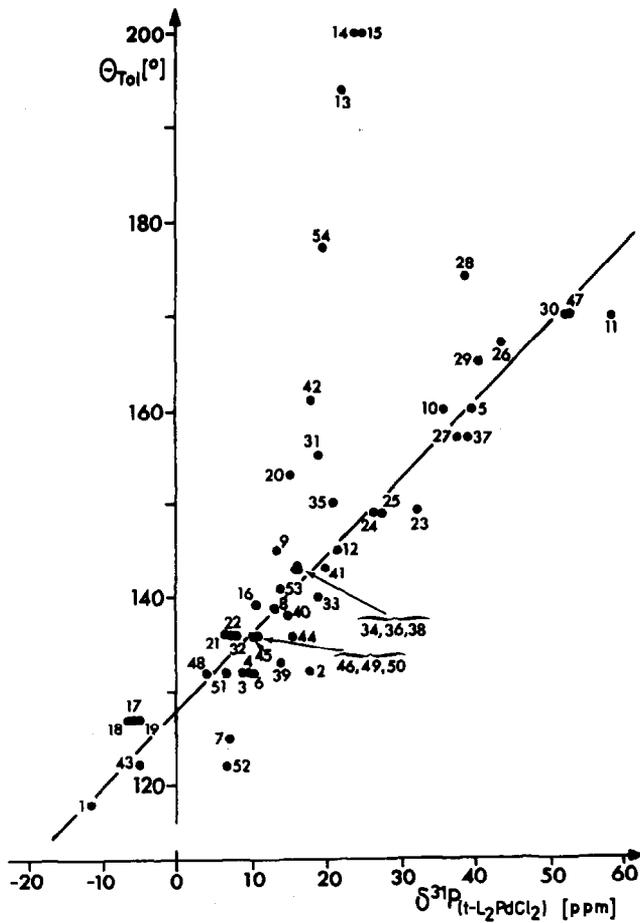


Fig. 5. Auftragung der $\delta^{31\text{P}}_{(t\text{-L}_2\text{PdCl}_2)}$ -Werte gegen die Tolmanschen θ -Werte ($n = 54$, $r = 0.711$). Eine Regression ohne die Daten der Komplexe 13, 14, 15, 42 und 54 (s. Tab. 2) ergibt einen deutlich besseren Zusammenhang ($r = 0.936$).

TABELLE 2

$\bar{\theta}$ -WERTE FÜR 7 P-LIGANDEN UND DIE KOMPLEXE, AN DENEN SIE BESTIMMT WURDEN [16]; ZUSÄTZLICH SIND DIE $\delta(^{31}\text{P}_{(t-L_2\text{PdCl}_2)})$ -VERSCHIEBUNGEN DER LIGANDEN ANGEGBEN (s. Fig. 6)

Nr.	Ligand L	Komplex	$\bar{\theta}$ ($^\circ$)	$\delta(^{31}\text{P}_{(t-L_2\text{PdCl}_2)})$ (ppm)
1	PPhMe ₂	<i>cis</i> -PdCl ₂ L ₂	114.8	-5.0
2	PPhMe ₂	[Ir(CO) ₃ L ₂] ⁺ ClO ₄ ⁻	117.7	
3	PPhMe ₂	[Ir(CO) ₃ L ₂] ⁺ ClO ₄ ⁻	118.3	
4	PPh ₂ Me	[AuL ₂] ⁺ PF ₆ ⁻	126.2	7.8
5	PPh ₃	Rh(C ₂ H ₄)(pmcp)L ^a	128.2	13.3
6	PPh ₃	[CuCIL ₂]	128.8	
7	PPh ₃	Co(CO) ₂ (NO)L	129.0	
8	PPh ₃	<i>cis</i> -PtCl(dtt)L ₂ ^b	131.8	
9	PPh ₃	AuCl ₃ L	132.4	
10	PPh ₃	<i>cis</i> -PtCl(dtt)L ₂	133.8	
11	PEt ₃	<i>trans</i> -HPdCIL ₂	129.5	17.8
12	PEt ₃	<i>trans</i> -HPdCIL ₂	131.8	
13	P(<i>i</i> -Pr) ₃	IrHL ₂ (C ₄ H ₆)	135.2	35.7
14	P(<i>i</i> -Pr) ₃	IrHL ₂ (C ₄ H ₆)	136.7	
15	P(<i>i</i> -Pr) ₃	IrL ₂ (C ₃ H ₅)	137.8	
16	PPh(t-Bu) ₂	<i>cis</i> -PtCl ₂ L ₂	147.0	52.9
17	PPh(t-Bu) ₂	<i>cis</i> -PtCl ₂ L ₂	149.1	
18	PPh(t-Bu) ₂	PdL ₂	155.3	
19	P(<i>c</i> -Hex) ₃	PtH ₂ L ₂ (tricl.) ^c	145.0	58.4
20	P(<i>c</i> -Hex) ₃	PdL ₂	146.7	
21	P(<i>c</i> -Hex) ₃	PtH ₂ L ₂ (monocl.) ^d	149.1	

^a pmcp = pentamethylcyclopentadienyl. ^b dtt = di-*p*-tolyltriazenido. ^c tricl. = triklin. ^d monocl. = monoklin.

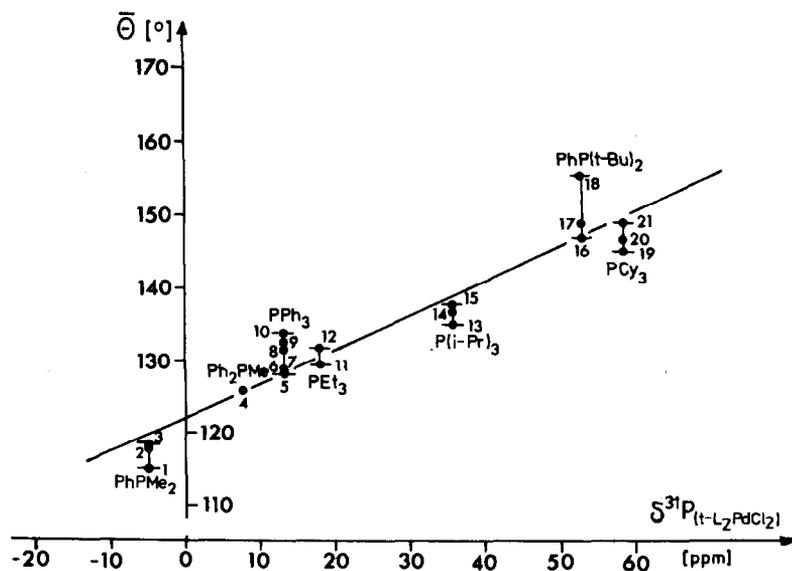


Fig. 6. Korrelation zwischen den $\delta(^{31}\text{P}_{(t-L_2\text{PdCl}_2)})$ -Werten und den $\bar{\theta}$ -Werten nach Immirzi und Musco (7 P-Liganden, $n = 21$, $r = 0.955$). Die Zahlen an den Punkten entsprechen denen in der Tabelle 2.

TABELLE 3

$\delta(^{31}\text{P})$ -VERSCHIEBUNGEN FÜR *trans*- L_2PdCl_2 -KOMPLEXE, DARAUSS ERMITTELTE $\bar{\theta}$ -WERTE UND DIE ENTSPRECHENDEN θ -WERTE NACH TOLMAN (θ_{Tol})

Nr.	Ligand	$\delta(^{31}\text{P}_{(\text{t-L}_2\text{PdCl}_2)})$ (ppm)	Lit.	θ_{Tol} ($^\circ$)	Lit.	$\bar{\theta}$ ($^\circ$)
<i>PR</i> ₃						
1	PMe ₃	-11.5	<i>a</i>	118	1	117
2	PEt ₃	17.8	18a	132	1	131
3	P(n-Pr) ₃	9.2	18a	132	1	126
4	P(n-Bu) ₃	10.0	18a	132	1	127
5	P(s-Bu) ₃	39.7	<i>a</i>	160	1	141
6	P(n-Okt) ₃	10.3	<i>a</i>	132	<i>d</i>	127
7	P(Allyl) ₃	6.9	<i>a</i>	125	<i>c</i>	125
8	P(Benz) ₃	13.3	18b	139	19	128
9	PPh ₃	13.3	<i>a</i>	145	1	128
10	P(i-Pr) ₃	35.7	<i>a</i>	160	1	139
11	P(c-Hex) ₃	58.4	<i>a</i>	170	1	150
12	P(<i>p</i> -Tolyl) ₃	21.4	18c	145	1	132
13	P(<i>o</i> -Tolyl) ₃	22.2	<i>a</i>	194	1	133
14	P(<i>o</i> -Ph-Ph) ₃	23.9	<i>a</i>	200	<i>d</i>	133
15	P(1-Naphth) ₃	25.0	<i>a</i>	200	<i>d</i>	134
<i>PR</i> ₂ <i>R</i> ²						
16	PMe ₂ (<i>t</i> -Bu)	10.7	18a	139	<i>b</i>	127
17	PMe ₂ (<i>p</i> -Tolyl)	-5.7	18b	127	<i>b</i>	119
18	PMe ₂ (<i>p</i> -OMe-Ph)	-6.2	18b	127	<i>b</i>	119
19	PMe ₂ (<i>p</i> -Cl-Ph)	-4.9	18b	127	<i>b</i>	120
20	PMe(<i>c</i> -Hex) ₂	15.3	<i>a</i>	153	<i>b</i>	129
21	PMe(<i>p</i> -Tolyl) ₂	6.3	18b	136	<i>b</i>	125
22	PMe(<i>p</i> -Cl-Ph) ₂	7.4	18b	136	<i>b</i>	126
23	P(<i>t</i> -Bu)Et ₂	32.1	18a	149	<i>b</i>	138
24	P(<i>t</i> -Bu)(<i>n</i> -Pr) ₂	26.8	18a	149	<i>b</i>	135
25	P(<i>t</i> -Bu)(<i>n</i> -Bu) ₂	27.4	18a	149	<i>b</i>	135
26	P(<i>t</i> -Bu)(<i>i</i> -Pr) ₂	43.9	<i>a</i>	167	<i>b</i>	143
27	P(<i>t</i> -Bu)(<i>p</i> -Tolyl) ₂	38.0	18a	157	<i>b</i>	140
28	P(<i>t</i> -Bu)(<i>c</i> -Hex) ₂	38.8	<i>a</i>	174	<i>b</i>	141
29	P(<i>t</i> -Bu) ₂ (<i>n</i> -Pr)	40.7	18a	165	<i>b</i>	141
30	P(<i>t</i> -Bu) ₂ (<i>p</i> -Tolyl)	52.3	18a	170	<i>b</i>	147
31	P(<i>c</i> -Hex) ₂ (Allyl)	19.0	<i>a</i>	155	<i>b</i>	131
<i>PPh</i> ₂ <i>R</i>						
32	PPh ₂ Me	7.8	18a	136	1	126
33	PPh ₂ Et	19.1	18a	140	1	131
34	PPh ₂ (<i>n</i> -Pr)	16.3	18a	141	<i>b</i>	130
35	PPh ₂ (<i>i</i> -Pr)	21.0	<i>a</i>	150	<i>b</i>	132
36	PPh ₂ (<i>n</i> -Bu)	16.3	18a	141	<i>b</i>	130
37	PPh ₂ (<i>t</i> -Bu)	39.2	18a	157	1	141
38	PPh ₂ (<i>n</i> -Hex)	16.6	<i>a</i>	141	<i>b</i>	130
39	PPh ₂ (Vinyl)	13.9	<i>a</i>	133	<i>b</i>	129
40	PPh ₂ (Allyl)	14.8	<i>a</i>	138	<i>b</i>	129
41	PPh ₂ (Benz)	20.1	18b	143	<i>b</i>	132
42	PPh ₂ (<i>o</i> -Tolyl)	18.1	<i>a</i>	161	<i>b</i>	131
<i>PPhR</i> ₂						
43	PPhMe ₂	-5.2	18a	122	1	120
44	PPhEt ₂	15.7	18a	136	1	130
45	PPh(<i>n</i> -Pr) ₂	10.2	18a	136	<i>b</i>	127
46	PPh(<i>n</i> -Bu) ₂	10.8	18a	136	<i>b</i>	127
47	PPh(<i>t</i> -Bu) ₂	52.9	18a	170	1	147

fortgesetzt

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Nr.	Ligand	$\delta(^{31}\text{P}_{(t\text{-L}_2\text{PdCl}_2)})$ (ppm)	Lit.	θ_{Tol} (°)	Lit.	$\bar{\theta}$ (°)
48	PPh(1-Butenyl) ₂	4.1	18a	132	^b	124
49	PPh(n-Pent) ₂	10.8	^a	136	^b	127
50	PPh(n-Hex) ₂	10.8	^a	136	^b	127
51	PPh(Allyl) ₂	6.7	^a	132	^b	125
52	PPh(Vinyl) ₂	6.7	^a	122	^b	125
53	PPh(Benz) ₂	14.2	18b	141	^b	129
54	PPh(<i>o</i> -Tolyl) ₂	19.6	^a	177	^b	131

^a Eigene Messungen. ^b Berechnet nach Lit. 1. ^c An Kalottenmodell gemessen (für P(Vinyl)₃ wurde $\theta = 110^\circ$ bestimmt und dieser Wert zur Berechnung der θ -Werte von PPh₂(Vinyl) und PPh(Vinyl)₂ herangezogen). ^d Geschätzt.

und Koordinationszahlen (2–5) aufweisen, wird durch diese Daten recht genau eine Gerade bestimmt, die es erlaubt, durch einfache Messung der $\delta(^{31}\text{P})$ -Verschiebung des *trans*-L₂PdCl₂-Komplexes den $\bar{\theta}$ -Wert des entsprechenden Liganden L mit befriedigender Genauigkeit zu erhalten:

$$\bar{\theta} = 0.474\delta(^{31}\text{P}_{(t\text{-L}_2\text{PdCl}_2)}) + 122.1.$$

In der Tabelle 3 sind die chemischen Verschiebungen von 54 P-Liganden (Literaturdaten und eigene Messungen), die daraus berechneten $\bar{\theta}$ -Werte und, zum Vergleich, die Tolmanschen θ -Werte angegeben.

Es ist offensichtlich, dass den θ -Werten nach Tolman, so ausserordentlich wertvoll dieses Modell auch ist, eine gewisse Unsicherheit anhaftet. Von den spektroskopisch bestimmten $\bar{\theta}$ -Werten erhoffen wir uns für die Zukunft verbesserte Korrelationen mit experimentellen Daten, z.B. bei der Steuerung übergangsmetall-katalysierter Reaktionen mit Phosphanen.

Experimentelles

Die L₂PdCl₂-Komplexe wurden entsprechend Lit. 17 hergestellt. Die eingesetzten Phosphorliganden waren käuflich erhältlich oder wurden nach gängigen Methoden dargestellt. Alle Operationen wurden in absolutierten Lösungsmitteln unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Messung der $\delta(^{31}\text{P})$ -Verschiebungen erfolgte an einem Bruker WP 80-FT (32.4 MHz) in CDCl₃ als Lösungsmittel; als externer Standard diente 85%ige Phosphorsäure. Die Zuordnung der Signale im ³¹P-NMR-Spektrum zum *cis*-bzw. *trans*-L₂PdCl₂-Komplex erfolgte entsprechend Lit. 17, d.h. für den *trans*-Komplex wurde eine Hochfeldverschiebung angenommen. Bei sehr grossen Liganden (z.B. P(c-Hex)₃), bei denen im Spektrum nur ein Signal auftrat, gingen wir davon aus, dass es sich hierbei um den *trans*-Komplex handelte [17].

Dank

Die Autoren danken dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Herrn Prof. Dr. G. Wilke, und der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften für die Unterstützung dieser Arbeit ganz herzlich.

Herrn Dr. Mynott danken wir für die Aufnahme der zahlreichen ^{31}P -NMR-Spektren, und Herrn Prof. Dr. P. Heimbach für viele anregende Diskussionen.

Literatur

- 1 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 2 (a) R. Berger, H. Schenkluhn und B. Weimann, *Trans. Met. Chem.*, 6 (1981) 272; (b) H. Schenkluhn, R. Berger, B. Pittel und M. Zähres, *Trans. Met. Chem.*, 6 (1981) 277; (c) J.D. Cotton und R.D. Markwell, *Inorg. Chim. Acta*, 63 (1982) 13.
- 3 (a) P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn und B. Weimann, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 567; (b) T. Bartik, P. Heimbach und T. Himmler, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 399; (c) W. Hartmann, K.D. Preuss und H. Singer, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 235; (d) W. Keim, A. Behr, H.-O. Lühr und J. Weisser, *J. Catal.*, 78 (1982) 209.
- 4 (a) J.D. Druliner, A.D. English, J.P. Jesson, P. Meakin und C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2156; (b) F. Ozawa, T. Ito und A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6457; (c) H. Schenkluhn, W. Scheidt, B. Weimann und M. Zähres, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 429; (d) B.L. Shaw, *J. Organomet. Chem.*, 200 (1980) 307; (e) S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.*, 200 (1980) 191; (f) C.A. Tolman, W.C. Seidel und L.W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 53.
- 5 (a) S.O. Grim und A.W. Yankowsky, *Phosphorus and Sulfur*, 3 (1977) 191; (b) S.O. Grim, W. McFarlane und E.F. Davidoff, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 781.
- 6 (a) G.M. Gray und R.J. Gray, *Organometallics*, 2 (1983) 1026; (b) G.M. Bodner, M.P. May und L.E. McKinney, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1951; (c) J. Behan, R.A.W. Johnstone und R.J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 444.
- 7 T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte und K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 29.
- 8 R.J. Puddephatt, G.M. Bancroft und T. Chan, *Inorg. Chim. Acta*, 73 (1983) 83.
- 9 T. Bartik, P. Heimbach und H. Schenkluhn, *Kontakte (Merck)*, 1983 (1) 16.
- 10 T.E. Jones, J.R. Cole und B.J. Nusser, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3680.
- 11 L.M. Litvinenkov, A.F. Popov und Zh.P. Gelbina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 203 (1972) 229.
- 12 J.A. MacPhee, A. Panaye und J.-E. Dubois, *Tetrahedron*, 34 (1978) 3553.
- 13 H.C. Clark, *Isr. J. Chem.*, 15 (1976/77) 210.
- 14 W.C. Trogler und L.G. Marzilli, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2942.
- 15 G. Ferguson, P.J. Roberts, E.C. Alyea und M. Khan, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2965.
- 16 A. Immirzi und A. Musco, *Inorg. Chim. Acta*, 25 (1977) L41.
- 17 S.O. Grim und R.L. Keiter, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 56.
- 18 (a) B.E. Mann, C. Masters, B.L. Shaw, R.M. Slade und R.E. Stainbank, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 7 (1971) 881; (b) A.W. Verstuyft, J.H. Nelson und L.W. Cary, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 12 (1976) 53; (c) G. Balimann und P.S. Pregosin, *J. Magn. Res.*, 22 (1976) 235.
- 19 Als θ -Wert von $\text{P}(\text{Benz})_3$ nahmen wir nicht den Tolmanschen Wert von 165° , da dieser sehr wahrscheinlich zu gross ist, sondern 139° [2b,14]. Diese Annahme wird auch dadurch unterstützt, dass die Regressionen von mit E_S^N [11] bzw. E_S^C [12] für $\text{P}(\text{Benz})_3$ 137 bzw. 140° ergeben.