

## Synthese und Reaktivität von Dienylmetall-Verbindungen

### XXXIV \*. Zur Existenz von $C_5H_5Co(SMe_2)_2$

Norbert Kuhn \* und Edgar Zauder

*Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstr. 1, D-4100 Duisburg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 29. Juni 1988)

#### Abstract

$C_5H_5Co(SMe_2)_2$  (II) is thought to be an intermediate in the deprotonation of  $[C_5H_5Co(SMe_2)_2H]BF_4$  (III). This compound is obtained from the reaction of  $C_5H_5Co(C_5H_5CCl_3)$  (I) with  $HBF_4$  and an excess of  $SMe_2$ . Compound II becomes stable upon dimerisation to give  $SMe_2$  and  $(C_5H_5CoSMe_2)_2$  (IX). The addition of  $PR_3$  to complex IX gave the mononuclear complexes  $C_5H_5Co(SMe_2)PR_3$  (X). The low stability of  $C_5H_5Co(SMe_2)_2$  as a consequence from lone pair repulsion of the  $SMe_2$  ligands is discussed.

#### Zusammenfassung

$C_5H_5Co(SMe_2)_2$  (II) wird als Zwischenstufe bei der Deprotonierung von  $[C_5H_5Co(SMe_2)_2H]BF_4$  (III) vermutet. Diese Verbindung wird durch Umsetzung von  $C_5H_5Co(C_5H_5CCl_3)$  (I) mit  $HBF_4$  und überschüssigem  $SMe_2$  erhalten. Verbindung II stabilisiert sich durch Dimerisierung zu  $SMe_2$  und  $(C_5H_5CoSMe_2)_2$  (IX) woraus die stabilen monomeren Komplexe  $C_5H_5Co(SMe_2)PR_3$  durch Addition von  $PR_3$  erhalten werden. Die geringe Stabilität von  $C_5H_5Co(SMe_2)_2$  wird als Folge der Abstoßung der freien Elektronenpaare der  $SMe_2$ -Liganden diskutiert.

#### Einleitung

Sulfan-Komplexe [1] des Typs  $[C_5H_5M(SMe_2)_m]^{n+}$  ( $M = Ni, m = 2, n = 1$  [2,3];  $M = Co, m = 3, n = 2$  [4–6];  $M = Fe, m = 3, n = 1$  [5–8]) eignen sich als interessante Ausgangssubstanzen in der koordinationschemischen Synthese. Hierbei zeigt sich, daß die Labilität des Fragments  $M(SMe_2)_m$  mit steigender Elektronendichte

\* XXXIII. Mitteilung vgl. Lit. 17.

am Komplexzentrum zunimmt (vgl. hierzu [8]). Cobalt(I)-Komplexe der Zusammensetzung  $C_5H_5CoL_2$  haben wegen ihrer Metall-Basizität prinzipielle Bedeutung in der metallorganischen Katalyse erlangt [9,10]. Deshalb erschien uns die Synthese von  $C_5H_5Co(SMe_2)_2$  zur Verbesserung des Zugangs zu dieser Substanzklasse lohnenswert.

## Ergebnisse

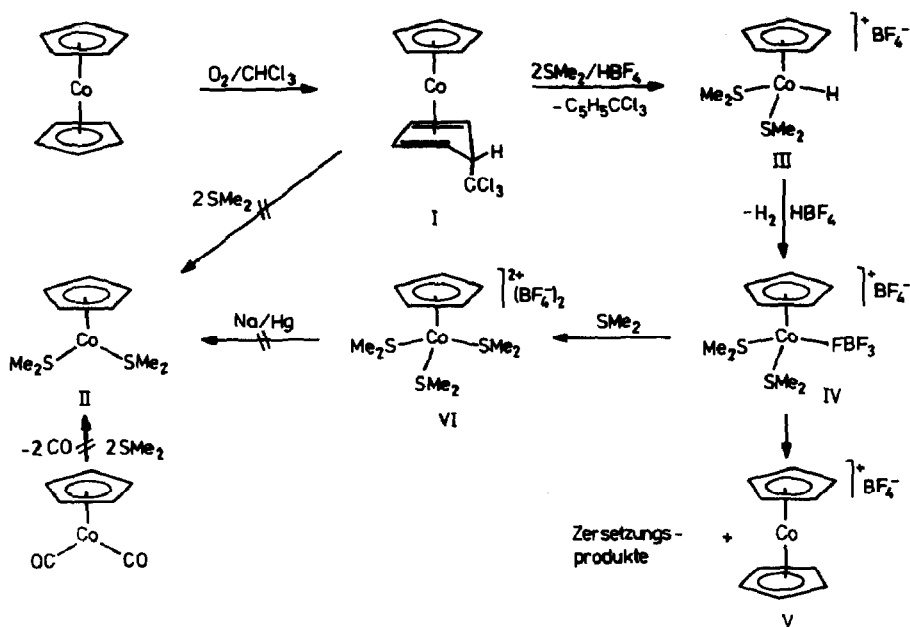
Erwartungsgemäß läßt sich die gesuchte Verbindung  $C_5H_5Co(SMe_2)_2$  (II) durch Substitution der Neutralliganden in  $C_5H_5Co(CO)_2$  bzw.  $C_5H_5Co(C_5H_6)$  nicht herstellen, da hier die Bindungen zum Koordinationszentrum durch hohe Rückbindungsanteile stabilisiert werden. Die formale Überführung des Cobalts in die Oxidationsstufe +III durch Protonierung gestattet jedoch die Substitution des Dien-Liganden gegen  $SMe_2$  im leicht zugänglichen Komplex  $C_5H_5Co(C_5H_5CCl_3)$  (I) [11,12]; hierbei ist die geringe Brønstedt-Basizität des Sulfans von Vorteil. Das violette luftstabile Komplekxkation  $[C_5H_5Co(SMe_2)_2H]^+$  (III) läßt sich aus der Reaktionslösung in guten Ausbeuten isolieren und ist unzersetzt lagerbar (Schema 1).

Bei der Synthese von III sind die im experimentellen Teil angegebenen Versuchsbedingungen sorgfältig einzuhalten. Ein lokaler Überschuß an Säure begünstigt die Bildung der Zwischenstufe  $[C_5H_5Co(SMe_2)_2FBF_3]BF_4$  (IV), die zum Cobalticinium-Kation V,  $SMe_2$  und anorganischen Cobaltsalzen weiterreagiert. Die Addition von  $SMe_2$  an IV liefert den von III leicht abtrennbaren dikationischen Komplex  $[C_5H_5Co(SMe_2)_3](BF_4)_2$  (VI) [4]. Zur Unterdrückung der Bildung von V wird deshalb mit überschüssigem  $SMe_2$  gearbeitet, wobei die Verwendung des Solvens Nitromethan wegen der guten Löslichkeit von VI hierin die bevorzugte Bildung des Dikations durch Verschiebung denkbarer Gleichgewichte verhindert.

Die Synthese von III ausgehend von  $C_5H_5Co(C_5H_6)$  ist auf diesem Wege nicht möglich. Hier dominiert auch bei großem Überschuß von  $SMe_2$  die Oxidation zum Cobalticinium-Kation. Dies kann als Folge des stärkeren Hydrid-Charakters des *endo*-ständigen Wasserstoffs im  $C_5H_6$ -Liganden gegenüber  $C_5H_5CCl_3$  wie auch der sterisch bedingten geringeren Bildungstendenz von  $[C_5H_5Co(C_5H_4CCl_3)]^+$  gegenüber dem Cobalticinium-Kation V angesehen werden.

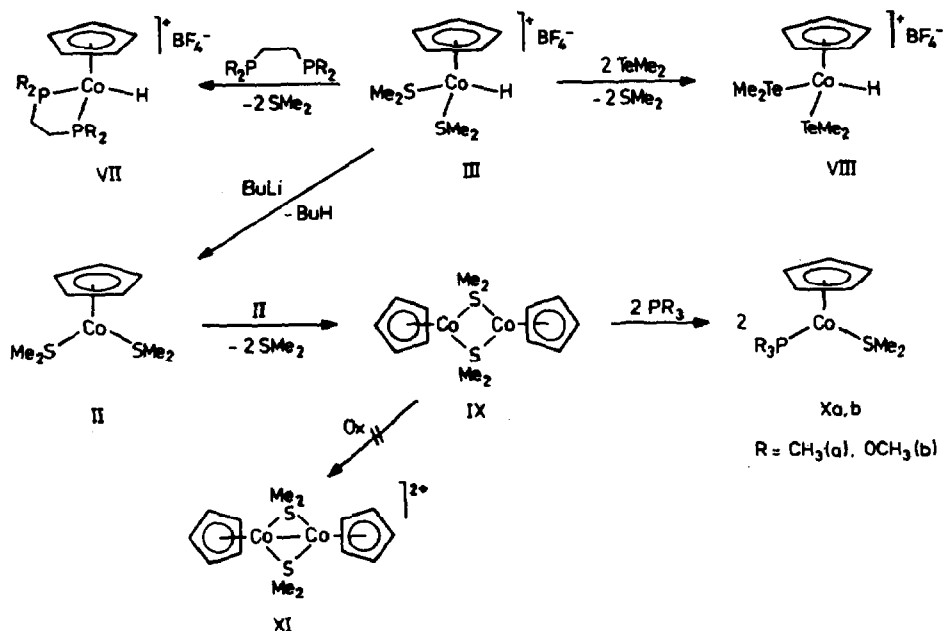
Das Kation  $[C_5H_5Co(SMe_2)_2H]^+$  (III) ist als Ausgangsprodukt zur Synthese der Hydrido-Komplexe  $[C_5H_5Co(L(L')H)]^+$  geeignet. In der Praxis müssen hierzu, vor allem bei Verwendung basischer Liganden, für jeden Einzelfall individuelle Reaktionsbedingungen zur Unterdrückung von Nebenreaktionen gesucht werden; einen ähnlichen Sachverhalt haben wir auch für das Kation  $[C_5H_5Fe(SMe_2)_2CO]^+$  beobachtet [13]. Gute Ausbeuten des Zielprodukts werden erreicht durch kurze Reaktionszeiten bzw. heterogene Reaktionsführung, wie am Beispiel der Komplexe  $[C_5H_5Co(Ph_2PC_2H_4PPh_2)H]^+$  (VII) und  $[C_5H_5Co(TeMe_2)_2H]^+$  (VIII) gezeigt wird (Schema 2).

Verbindungen des Strukturtyps  $[C_5H_5M(EMe_2)_2L]^{n+}$  ( $L \neq EMe_2$ ,  $E = S, Se, Te$ ) eignen sich wegen ihrer Symmetrie [14] zur Untersuchung des Inversionsvorgangs an E mittels kernmagnetischer Resonanz (vgl. hierzu [15,16]). Erwartungsgemäß erfolgt dieser Prozeß im Sulfan-Komplex III bei Raumtemperatur schnell im Sinne der NMR-Zeitskala, läßt sich jedoch bei 203 K durch die Aufspaltung des Signals der Methylgruppe (vgl. Experimenteller Teil) nachweisen. Hingegen überrascht die bei



Schema 1.

Raumtemperatur schnelle Inversion am Telluratom in VIII im Hinblick auf die allgemeine Erfahrung [15] wie auf den Befund der Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{TeMe}_2)_2\text{CO}]^+$  [16] und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{TeMe}_2)_2\text{I}]^+$  [4]; die große Differenz der Anregungsenergie der



Schema 2.

beiden Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{SMe}_2)\text{X}]^+$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{I}$ ) interpretieren wir versuchsweise als Folge des gegenüber I geringen Platzanspruchs von H.

Während bei Versuchen zur Reduktion von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{SMe}_2)_3]^{2+}$  (VI) [4] bislang keine kobaltorganischen Produkte nachgewiesen werden konnten, läßt sich die reduktive Deprotonierung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{SMe}_2)_2\text{H}]^+$  (III) mit Methyllithium in Dichlormethan bei  $-60^\circ\text{C}$  unter Erhaltung der  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$ -Bindung durchführen. Hierbei konnten wir allerdings die gesuchte Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{SMe}_2)_2$  (II) selbst bei  $-60^\circ\text{C}$  und großem Überschuß an  $\text{SMe}_2$  nicht spektroskopisch nachweisen. Offensichtlich führt die eingangs erwähnte Destabilisierung des Fragments  $\text{Co}(\text{SMe}_2)_2$  zur Abspaltung von  $\text{SMe}_2$  und nachfolgender Dimerisierung zum Zweikernkomplex  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoSMe}_2)_2$  (IX); diese Art der Stabilisierung lebt vom Wegfall der nichtbindenden Elektronenpaare im nun verbrückend koordinierenden  $\text{SMe}_2$ -Liganden und wurde von uns kürzlich auch bei Cyclopentadienylmolybdän-Komplexen beobachtet [17]. Im Gegensatz zum hier resultierenden Dikation  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})\text{SMe}_2)_2]^{2+}$  (vgl. hierzu auch [18]) zersetzt sich jedoch die bei tiefen Temperaturen analysenrein isolierbare Verbindung IX in Lösung wie im festen Zustand bei ca.  $0^\circ\text{C}$ . Nach Einbau des nichtbindenden Elektronenpaares durch Ausbildung der  $\text{SMe}_2$ -Brücke in das Molekülgerüst wird die Destabilisierung hier vermutlich durch die Nachbarschaft der elektronenreichen Co-Zentren bewirkt. Die Stabilisierung von IX durch Oxidation zum Dikation  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoSMe}_2)_2]^{2+}$  (XI) konnte bislang nicht realisiert werden.

P-Donorliganden  $\text{PR}_3$  öffnen den  $\text{Co}_2\text{S}_2$ -Ring in IX unter Bildung der einkernigen Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{SMe}_2)\text{PR}_3$  ( $\text{X}, \text{R} = \text{Me}, \text{OMe}$ ); diese sind bei Raumtemperatur stabil. Die Substitution des verbliebenen  $\text{SMe}_2$ -Liganden erfordert verschärfte Reaktionsbedingungen.

## Diskussion

Insgesamt bleibt zunächst festzuhalten, daß mit der Koordination von zwei  $\text{SMe}_2$ -Liganden an das  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^1$ -Zentrum die Stabilitätsgrenze des Verbindungstyps  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{SMe}_2)_n^+$  erreicht wird. Der Einfluß des elektronenreichen Koordinationszentrums auf die  $\text{SMe}_2$ -Koordination wird in den NMR-Daten von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{SMe}_2)\text{P}(\text{OMe})_3$  (Xb) sichtbar. Die chemische Verschiebung ist im  $^1\text{H}$ - wie im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gegenüber den Erwartungswerten ( $^1\text{H}$ -NMR 2.0–2.5,  $^{13}\text{C}$ -NMR 20–30 ppm [2–8]) mit 0.44 ( $^1\text{H}$ ) bzw. 1.39 ( $^{13}\text{C}$ ) ppm drastisch zu hohem Feld verschoben; selbst gegenüber dem nicht koordinierten Liganden  $\text{SMe}_2$  ( $^1\text{H}$ -NMR 2.12,  $^{13}\text{C}$ -NMR 18.09 ppm) wird eine Hochfeldverschiebung beobachtet. Erfahrungsgemäß wird diese Verschiebung vom *s*-Charakter der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung beeinflusst. Wir schreiben deshalb die starke Hochfeldverschiebung des Sulfan-Liganden in Xb dem dort geringen *s*-Charakter der  $\text{SCH}_3$ -Bindung zu. Dieser wird bewirkt durch die hier große Abstoßung der elektronenreichen Zentren Co und S voneinander, die zur Aufweitung der CoS-Bindung führt und für den Schwefel den Valenzzustand  $p^3$  begünstigt.

Für die Destabilisierung der Metall-Schwefel-Bindung im Komplexotyp  $\text{M}(\text{SMe}_2)_n$  ( $n > 1$ ) ist die isoliert betrachtete MS-Bindung jedoch offensichtlich selbst im Falle stark elektronenreicher Zentren nicht allein verantwortlich, wie die Stabilität der Komplexe X beweist. Den wesentlichen Beitrag zur Reaktivität leistet hier die gegenseitige Abstoßung der freien Elektronenpaare an den benachbarten Schwe-

felatomen, die mit steigendem *s*-Charakter dieser Elektronenpaare, also mit steigendem *p*<sup>3</sup>-Charakter des Valenzzustands am Schwefel, ein Maximum erreicht. Diesen Zusammenhang machen wir für die geringe Stabilität der Titelverbindung  $C_5H_5Co(SMe_2)_2$  (II) verantwortlich; im hierzu isoelektronischen Kation  $[C_5H_5Ni(SMe_2)_2]^+$  \* [2] führt der stärker positive Charakter des Koordinationszentrums zur Aufweitung des Winkels C–S–C und vermindert die Abstoßungskräfte.

Der Einfluß des *s*-Charakters auf die Destabilisierung des Fragments  $M(SMe_2)_2$  erklärt auch die große Tendenz der Komplexe  $[C_5H_5Mo(CO)_2(SMe_2)_2]^+$  [17] und  $Mo(CO)_4(SMe_2)_2$  [19], unter Aufweitung des Winkels S–Mo–S die *trans*-Isomeren zu bilden.

Die Sonderstellung des Fragments  $C_5H_5Co^I$  wird auch bei verbrückender  $SMe_2$ -Koordinierung sichtbar. Die in  $(C_5H_5CoSMe_2)_2$  (IX) für den Brückenliganden beobachteten Verschiebungen (<sup>1</sup>H-NMR 2.14, <sup>13</sup>C-NMR 24.70 ppm) zeigen gegenüber dem strukturell vergleichbaren Dikation  $[(C_5H_5Mo(CO)SMe_2)_2]^{2+}$  [17,18] (<sup>1</sup>H-NMR 3.66, <sup>13</sup>C-NMR 46.92 ppm) ebenfalls eine drastische Hochfeldverschiebung, weswegen wir für IX einen gegenüber der Molybdän-Verbindung deutlich verringerten Bindungswinkel C–S–C erwarten; dieser ist in  $[C_5H_5Mo(CO)C_5H_5Mo(PMe_3)(\mu-SMe_2)_2]^{2+}$  mit 99° ermittelt worden [18].

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt.  $(C_5H_5)_2Co$  [20] und  $TeMe_2$  [21] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

$C_5H_5Co(C_5H_5CCl_3)$  (I). In eine Lösung von 1.89 g (10 mmol) Cobaltocen in 50 ml Chloroform wird ca. 45 min intensiv Sauerstoff eingeleitet. Die Reaktionslösung wird filtriert und bis zur Trockne eingengt. Ausbeute: 2.80 g (91% d. Th.), orangebrauner Feststoff. <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (H(3,4)) 5.27 (t),  $\delta$  ( $C_5H_5$ ) 4.80 (s),  $\delta$  (H(1)) 3.77 (t),  $\delta$  (H(2,5)) 3.03 (q) ppm. <sup>13</sup>C-NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  ( $CCl_3$ ) 99.41,  $\delta$  ( $C_5H_5$ ) 79.61,  $\delta$  (C(3,4)) 76.02,  $\delta$  (C(1)) 68.26,  $\delta$  (C(2,5)) 40.14 ppm. Gef.: C, 42.3; H, 3.0; Co, 20.0.  $C_{11}H_{10}Cl_3Co$  ber.: C, 42.97; H, 3.28; Co, 19.17%.

$[C_5H_5Co(SMe_2)_2H]BF_4$  (III). 0.65 g (2.1 mmol) I werden in 15 ml Nitromethan gelöst und mit 0.73 ml (10 mmol)  $SMe_2$  versetzt. Nach Zutropfen von 0.27 ml (2 mmol)  $HBF_4 \cdot Et_2O$  wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Zugabe von 100 ml Benzol resultierende Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan: 0.45 g (64% d. Th.), tiefviolette Kristalle. <sup>1</sup>H-NMR ( $CD_2Cl_2$  bei 298 K):  $\delta$  ( $C_5H_5$ ) 5.80,  $\delta$  (Me) 2.49 ppm; bei 203 K: 5.84, 2.61, 2.43 ppm. <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  ( $C_5H_5$ ) 88.77,  $\delta$  (Me) 23.69 ppm. Gef.: C, 31.7; H, 5.2; Co, 18.5.  $C_9H_{18}BCoF_4S_2$ , ber.: C, 32.16; H, 5.40; Co, 17.53%.

$[C_5H_5Co(Ph_2PC_2H_4PPh_2)H]BF_4$  (VII). 0.34 g (1 mmol) III und 0.40 g (1 mmol)  $Ph_2PC_2H_4PPh_2$  werden in 20 ml Dichlorethan gelöst und 5 min gerührt. Die Reaktionslösung wird in 60 ml Diethylether filtriert. Der resultierende Feststoff wird mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute nach Umkristalli-

\* <sup>1</sup>H-NMR ( $CD_3NO_2$ ):  $\delta$  ( $C_5H_5$ ) 5.57,  $\delta$  (Me) 2.33 ppm; <sup>13</sup>C-NMR ( $CD_3NO_2$ ):  $\delta$  ( $C_5H_5$ ) 96.79,  $\delta$  (Me) 24.17 ppm.

sation aus Dichlormethan/Ether: 0.48 g (79% d. Th.), brauner Feststoff.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  (Ph) 7.87–7.24 (m),  $\delta$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) 5.42,  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ ) 2.92, 2.76 ppm. Gef.: C, 60.6; H, 4.4; Co, 10.3;  $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{BCoF}_4\text{P}_2$  ber.: C, 61.01; H, 4.95; Co, 9.66%.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{TeMe}_2)_2\text{H}]\text{BF}_4$  (VIII). 0.17 g (0.5 mmol) III und 0.79 g (5 mmol)  $\text{TeMe}_2$  werden in 20 ml Ether über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende Feststoff wird mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Ether: 0.23 g (86% d. Th.), braunvioletter Feststoff.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) 5.56,  $\delta$  (Me) 2.38 ppm. Gef.: C, 20.4; H, 3.5; Co, 11.9;  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{BCoF}_4\text{Te}_2$  ber.: C, 20.51; H, 3.44; Co, 11.18%.

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoSMe}_2)_2$  (IX). Eine Lösung von 0.67 g (2 mmol) III in 30 ml Dichlormethan wird bei  $-60^\circ\text{C}$  langsam mit 1.25 ml einer 1.6 M Lösung von Methyl-lithium in Ether versetzt. Die Lösung wird nach 15 min bei  $-30^\circ\text{C}$  filtriert und das Filtrat bei gleicher Temperatur im Vakuum zur Trockne eingengt. Ausbeute: 0.23 g (61% d. Th.), rotbrauner Feststoff, Zers. ab  $0^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) 4.56,  $\delta$  (Me) 2.14 ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) 85.74,  $\delta$  (Me) 24.70 ppm. Gef.: C, 44.1; H, 4.8; Co, 33.0;  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{S}_2$  ber.: C, 45.16; H, 5.96; Co, 31.66%.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{SMe}_2)\text{PMe}_3$  (Xa). Eine Lösung von 0.19 g (0.5 mmol) IX in 10 ml Ether wird bei  $-30^\circ\text{C}$  unter Rühren mit 0.20 ml (2 mmol)  $\text{PMe}_3$  versetzt. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird filtriert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene Rückstand wird zur Reinigung aus Toluol/Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausbeute: 0.22 g (84% d. Th.), rotbraunes Öl.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) 4.38,  $\delta$  ( $\text{PMe}_3$ ) 0.81 (d,  $^2J(\text{P},\text{H})$  9.5 Hz),  $\delta$  ( $\text{SMe}_2$ ) 0.26 (d,  $^4J(\text{P},\text{H})$  3.0 Hz). Gef.: C, 45.5; H, 7.1; Co, 22.5;  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CoPS}$  ber.: C, 45.80; H, 7.69; Co, 22.47%.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{SMe}_2)\text{P}(\text{OMe})_3$  (Xb). 0.19 g (0.5 mmol) IX, 0.18 ml (2 mmol)  $\text{P}(\text{OMe})_3$ , Durchführung wie bei Xa. Ausbeute: 0.25 g (82% d. Th.), rotbraunes Öl.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) 4.54,  $\delta$  ( $\text{P}(\text{OMe})_3$ ) 3.34 (d,  $^3J(\text{P},\text{H})$  11 Hz),  $\delta$  ( $\text{SMe}_2$ ) 0.44 (d,  $^4J$  4.0 Hz) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) 87.70,  $\delta$  ( $\text{P}(\text{OMe})_3$ ) 51.19 (d,  $^2J(\text{P},\text{C})$  6.6 Hz),  $\delta$  ( $\text{SMe}_2$ ) 1.39 ppm. Gef.: C, 38.2; H, 6.10; Co, 20.2;  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CoO}_3\text{PS}$  ber.: C, 38.72; H, 6.50; Co, 19.00%.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack (Dr. Klose) für die Überlassung von Trimethylphosphan-Hydrochlorid, Frl. J. Haveresch-Kock für ihre Mitarbeit sowie Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse.

## Literatur

- 1 Übersicht: S.G. Murray und F.R. Hartley, Chem. Rev., 81 (1981) 365; C.G. Kuehn und S.S. Isied, Prog. Inorg. Chem., 27 (1980) 153.
- 2 N. Kuhn und M. Winter, Chem.-Ztg., 107 (1983) 73.
- 3 N. Kuhn, N. Heuser und M. Winter, J. Organomet. Chem., 267 (1984) 221; N. Kuhn und M. Winter, J. Organomet. Chem., 276 (1984) C16; N. Kuhn, M. Winter und E. Zimmer, J. Organomet. Chem., 344 (1988) 401.
- 4 N. Kuhn, H. Brüggemann, M. Winter und V.M. de Bellis, J. Organomet. Chem., 320 (1987) 391.

- 5 N. Kuhn, E.M. Horn, E. Zauder, D. Bläser und R. Boese, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 572.
- 6 N. Kuhn, E.M. Horn und E. Zauder, *Inorg. Chim. Acta*, 149 (1988) 163.
- 7 N. Kuhn, H. Schumann, M. Winter und E. Zauder, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 111.
- 8 N. Kuhn und E. Zauder, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) C1.
- 9 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932.
- 10 H. Bönemann, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 264.
- 11 M.L.H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3753.
- 12 H. Kojima, S. Takahashi, H. Yamazaki und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43 (1970) 2272.
- 13 N. Kuhn, H. Schumann und E. Zauder, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 17.
- 14 W.B. Jennings, *Chem. Rev.*, 75 (1975) 307.
- 15 E.W. Abel, S.K. Bhargava und K.G. Orrell, *Prog. Inorg. Chem.*, 32 (1984) 1.
- 16 N. Kuhn und H. Schumann, *Inorg. Chim. Acta*, 116 (1986) L11.
- 17 N. Kuhn, H. Schumann und E. Zauder, *J. Organomet. Chem.*, 354 (1988) 161.
- 18 N. Kuhn, E. Zauder, R. Boese und D. Bläser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 2171.
- 19 N. Kuhn und E. Zauder, *Veröffentlichung in Vorbereitung*.
- 20 J.F. Cordes, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 3084.
- 21 N. Kuhn, P. Faupel und E. Zauder, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) C4.