

JOM 23074

Additionsreaktionen von $(\text{CO})_5\text{CrEPhH}_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) an Di(ethinyl)-Phosphane und Stannane; Stufenweise Darstellung von Komplex-gebundenen 1,4-Dihetero-cyclohexa-2,5-dienen

Heinrich Lang, Uwe Lay und Wolfgang Imhof

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Mai 1992)

Abstract

The compounds $(\text{CO})_5\text{CrEPhH}_2$ ($\text{E} = \text{P}$, **II**; $\text{E} = \text{As}$, **VIII**) react with $\text{RP}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, **Ia**; $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, **Ib**) and $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**V**) via insertion into the E–H bonds to give 1,4-dihetero-cyclohexa-2,5-diene complexes of the type $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph})\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}-\text{CH}=\text{CH}]$ ($\text{X} = \text{RP}$, **III**; $\text{X} = \text{PhAs}$, **IX**) and $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph})\text{P}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}-\text{SnMe}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})]$ (**VII**) in high yields. The insertion of the dialkynes is stereospecific: *trans* addition of **II** to **V** yields first $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph})(\text{H})\text{P}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}-\text{SnMe}_2-\text{C}\equiv\text{CPh}]$ (**VI**) a compound in which the phosphorus group and the $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ unit are in *cis* position to each other. Ring closure by insertion of the second phenylethynyl group in **VI** into the P–H bond affords the six membered cycle of $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph})\text{P}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}-\text{SnMe}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})]$ (**VII**). Another way to synthesize complexes of the type **VII** is given in the reaction of **I** with $\text{H}_2\text{Sn}^n\text{Bu}_2$ (**XIII**). In the presence of $\text{KOH}/18\text{-Crown-6}$, the cycles of $\text{RP}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Sn}^n\text{Bu}_2-\text{CH}=\text{CH}$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, **XIVa**; $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, **XIVb**) are formed, which then yields by treatment with $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Thf})$ (**XV**), $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{R})\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Sn}^n\text{Bu}_2-\text{CH}=\text{CH}]$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, **XVIa**; $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, **XVIb**). A compound, in which both hetero-atoms of the 1-phospha-4-arsacyclohexa-2,5-diene (**IXa**) are bonded to a 16-electron complex fragment can be synthesized by the reaction of **IXa** with $(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{Thf})$ (**X**). $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{}^t\text{Bu})\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{As}(\text{Ph})[\text{Mo}(\text{CO})_5]-\text{CH}=\text{CH}]$ (**XII**) can be isolated in high yields. The identity of all new synthesized compounds **III**, **VI**, **VII**, **IX**, **XII**, **XIV** and **XVI** is confirmed by analytical and spectroscopic (IR, MS, ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR) data as well as by an X-ray diffraction study of **IXa**.

Zusammenfassung

Die Verbindungen $(\text{CO})_5\text{CrEPhH}_2$ ($\text{E} = \text{P}$, **II**; $\text{E} = \text{As}$, **VIII**) reagieren sowohl mit $\text{RP}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, **Ia**; $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, **Ib**) als auch mit $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (**V**) unter Insertion in die E–H-Bindungen in sehr guten Ausbeuten zu 1,4-Dihetero-cyclohexa-2,5-dienen der Art $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph})\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}-\text{CH}=\text{CH}]$ ($\text{X} = \text{RP}$, **III**; $\text{X} = \text{PhAs}$, **IX**) bzw. $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph})\text{P}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}-\text{SnMe}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})]$ (**VII**). Die Insertion der Dialkine erfolgt dabei stereospezifisch: *Trans*-Addition von **II** an **V** ergibt zunächst $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph})(\text{H})\text{P}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}-\text{SnMe}_2-\text{C}\equiv\text{CPh}]$ (**VI**) eine Verbindung, in der die Phosphorgruppe und die $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ -Einheit *cis* zueinander stehen. Ringschluß unter Einbeziehung der zweiten Phenylethynyl-Gruppierung in **VI** ergibt dann den sechsgliedrigen Ring von $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph})\text{P}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}-\text{SnMe}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})]$ (**VII**). Eine weitere Möglichkeit, Verbindungen vom Typ **VII** herzustellen, ist durch Umsetzung von **I** mit $\text{H}_2\text{Sn}^n\text{Bu}_2$ (**XIII**) in Gegenwart von $\text{KOH}/18\text{-Krone-6}$ unter Bildung von $\text{RP}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Sn}^n\text{Bu}_2-\text{CH}=\text{CH}$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, **XIVa**; $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, **XIVb**) gegeben. **XIV** reagiert mit $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Thf})$ (**XV**) in sehr guten Ausbeuten zu $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{R})\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Sn}^n\text{Bu}_2-\text{CH}=\text{CH}]$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, **XVIa**; $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, **XVIb**). Eine Verbindung, in der beide Heteroatome im 1-Phospha-4-Arsacyclohexa-2,5-dien (**IXa**) an 16-Elektronen-Komplex-Fragmente gebunden sind, kann durch Umsetzung von **IXa** mit $(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{Thf})$ (**X**), dargestellt werden. $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{}^t\text{Bu})\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{As}(\text{Ph})[\text{Mo}(\text{CO})_5]-\text{CH}=\text{CH}]$ (**XII**) wird dabei in guten Ausbeuten erhalten. Die Identität der neu dargestellten Verbindungen **III**, **VI**, **VII**, **IX**, **XII**, **XIV** und **XVI** wird außer durch analytische und spektroskopische Daten (IR, MS, ^1H , ^{13}C - und ^{31}P -NMR) durch eine Röntgenstrukturanalyse von **IXa** belegt.

1. Einleitung

Die *trans*-Addition der P–H-Gruppe in Komplex-gebundenem Phenylphosphan an eine der beiden CC-

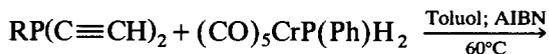
Dreifachbindungen in den Diinen von $(\text{R})(\text{R}')\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ führt in sehr guten Ausbeuten zu den Komplexen $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph})(\text{H})\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}(\text{R})(\text{R}')-\text{C}\equiv\text{CH}]$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{einbindiger organischer Rest}$) [1]. Ein Ringschluß unter Einbeziehung der zweiten Ethinyl-Einheit konnte jedoch nicht beobachtet werden [1].

Correspondence to: Dr. H. Lang.

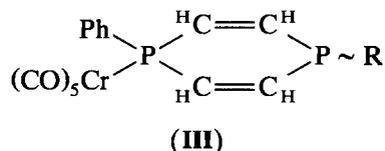
Wir berichten hier über die Umsetzung von $(CO)_5CrE(Ph)H_2$ ($E = P, As$) mit Di(ethinyl)-Phosphanen und -Stannanen unter stufenweiser Darstellung von Komplex-gebundenen 1,4-Dihetero-cyclohexa-2,5-dienen.

2. Umsetzung von $(CO)_5CrEPhH_2$ ($E = P, As$) mit $RP(C\equiv CH)_2$ und $Me_2Sn(C\equiv CPh)_2$

Komplex-gebundenes Phenylphosphan $(CO)_5CrPPhH_2$ (II) [2] reagiert mit äquimolaren Mengen $RP(C\equiv CH)_2$ ($R = tBu$, Ia; $R = CH_2Ph$, Ib) [3] in Toluol bei $60^\circ C$ in Gegenwart des Radikalinitiators AIBN (AIBN = Azoisobutyronitril) in sehr guten Ausbeuten zu den sechsgliedrigen Ringen der Verbindungen III. Analytisch reines III kann durch Chromatographie an Kieselgel und Umkristallisation aus n-Pentan/Toluol-Lösungen bei $-30^\circ C$ erhalten werden.



(I) (II)

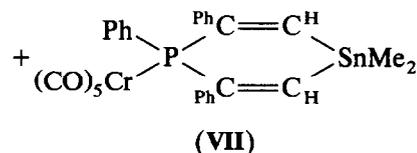
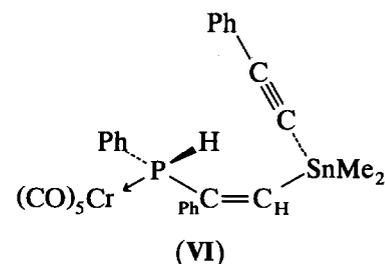
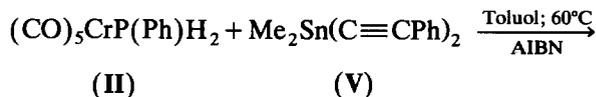


IIIa: $R = tBu$
IIIb: $R = CH_2Ph$

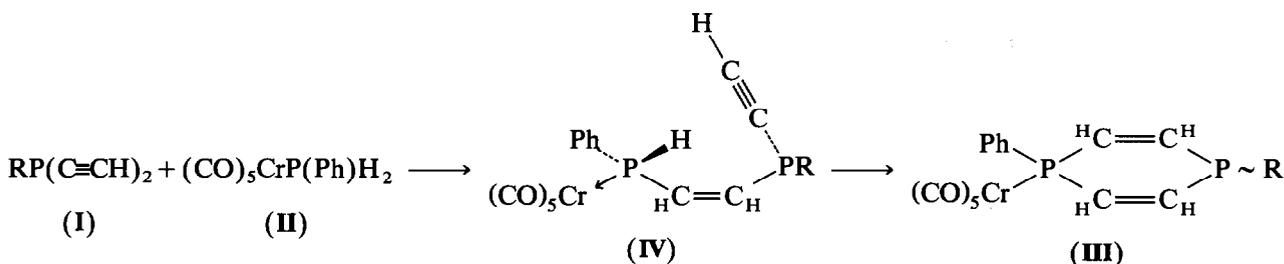
Die Bildung von III aus I und II verläuft vermutlich über eine Zwischenstufe der Form IV (Schema 1): $(CO)_5CrPPhH_2$ (II) addiert zunächst an eine der beiden CC-Dreifachbindungen in $RP(C\equiv CH)_2$ (I) unter Ausbildung des Vinyl-substituierten Phosphans IV.

Ringschluß unter Einbeziehung der zweiten Ethinyl-Gruppierung in IV führt dann zu den sechsgliedrigen Ringen von III. Zu IV analog gebaute Verbindungen konnten bereits in früheren Arbeiten durch Umsetzung von $(CO)_5CrPPhH_2$ mit den Diinen des Typs $(R)(R')Si(C\equiv CH)_2$ ($R, R' =$ einbindiger organischer Rest) in Substanz isoliert werden [1].

Ein weiterer Hinweis auf die stufenweise Bildung von III (vgl. Schema 1) ist in der Reaktion von $(CO)_5CrPPhH_2$ mit $Me_2Sn(C\equiv CPh)_2$ (V) in Toluol bei $60^\circ C$ in Gegenwart von AIBN gegeben. Dabei werden die Verbindungen VI und VII erhalten.

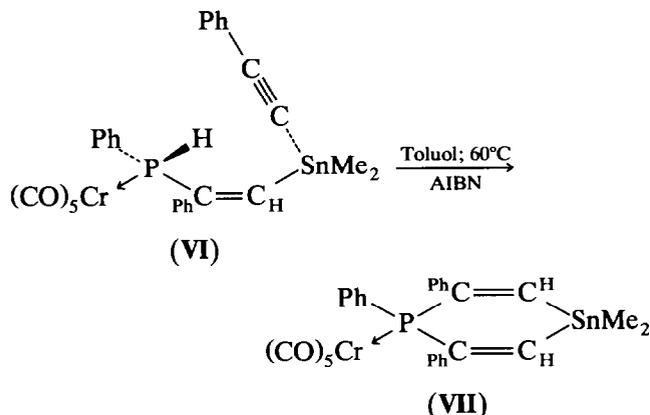


Die chromatographische Aufarbeitung des Produktgemisches VI/VII wird an Kieselgelsäulen durchgeführt. VII kann dabei in einer gelben Zone eluiert werden und fällt nach Umkristallisation aus Toluol/n-Pentan in Form gelber Kristalle analysenrein an. Eine Reindarstellung von VI gelingt nicht; VI ist immer mit Spuren von VII verunreinigt, konnte aber spektroskopisch zweifelsfrei identifiziert werden und deutet auch hier darauf hin, daß die Insertion des Diins $Me_2Sn(C\equiv CPh)_2$ in die P-H-Bindung von II streng regio- und stereospezifisch erfolgt: In VI stehen die $Me_2Sn(C\equiv CPh)-$ und $(CO)_5CrPPhH-$ Einheiten cis zueinander. Dies impliziert, daß zunächst auch hier eine *trans*-Addition von II an V stattfindet, wobei das PhC-Ende von V an das Phosphoratom gebunden wird. Dies entspricht auch den Beobachtungen, die bei der Einschlebung von Alkinen in die P-H- bzw. As-H-Bindung von Komplex-gebundenen Phosphanen bzw. Arsenen gemacht wurden [1,4,8].



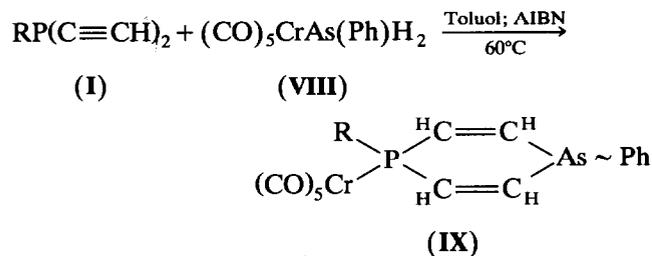
Schema 1. Stufenweiser Aufbau von III.

VI wandelt sich in Gegenwart von AIBN in Toluol bei 60°C innerhalb 16 h in VII um.



Die Reaktionsführung VI \rightarrow VII weist auch hier eindeutig daraufhin, daß sich Verbindungen vom Typ VII stufenweise über Vinyl-substituierte Komplexe der Art VI bilden.

1-Arsa-4-Phospha-cyclohexa-2, 5-diene (IX) können durch Umsetzung von Ia, b mit $(CO)_5CrAsPhH_2$ (VIII) [4] unter gleichen Reaktionsbedingungen (s.o.) dargestellt werden. Die Komplexe IX sind die einzigen Verbindungen, die sich mit n-Pentan/Methylenchlorid-Mischungen an Kieselgel eluieren lassen. Sie können aus den intensiv gelben Lösungen kristallisiert werden; unter Inertgas sind sie über einen längeren Zeitraum beständig.



IXa: R = ^tBu
IXb: R = CH₂Ph

Das vormalig in VIII an AsPhH₂ gebundene 16-Elektronen-Komplexfragment $(CO)_5Cr$ bildet in der cyclischen Verbindung IX eine koordinative Bindung mit dem RP-Baustein. Eine Erklärung dafür ist im besseren Donor/Akzeptor-Verhältnis von R₂PR im Vergleich zu R₂AsR gegeben.

Neben den üblichen analytischen und spektroskopischen Methoden wurde der Bau von IXa durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1) [5*].

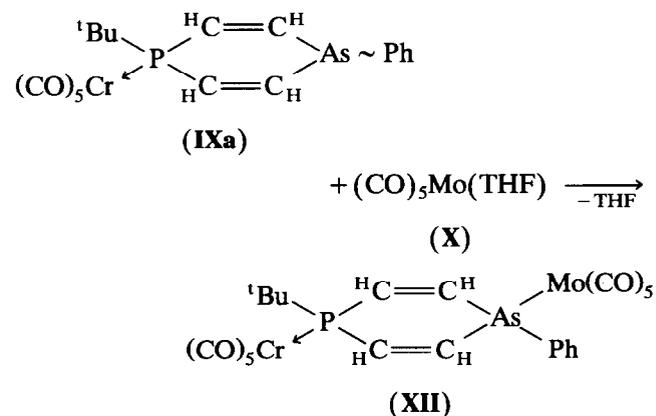
Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß IXa in der *cis(e,e)*-Wannenform vorliegt mit dem Arsen-Substituenten Phenyl und dem Phosphor-Substituenten ^tBu in äquatorialer Position. Dies ist zu erwarten, da das zusätzliche metallorganische Fragment $(CO)_5Cr$

am Phosphoratom das *cis(e,e)*/*cis(f,f)*-Konformerengleichgewicht dahingehend beeinflusst, daß die beiden Substituenten $(CO)_5Cr$ und Ph am weitesten voneinander entfernt sind. Die P-C- und As-C-Bindungsabstände mit 179.2 (P(1)-C(6)), 179.8 pm (P(1)-C(9)) bzw. 193.1(As-C(7)), 193.2 pm (As-C(8)) sowie die Bindungslängen der zentralen CC-Doppelbindungen C(6)-C(7) (132.4 pm) und C(8)-C(9) (132.6 pm) sind in Übereinstimmung mit den Werten, die in Phosphanen, Arsanen bzw. Alkenen gefunden werden [3,4,6-9].

Die Bootform von IXa ist durch die Atome P(1), C(6)-C(9) und As(1) vorgegeben (Abb. 1), wobei die vier Kohlenstoffatome C(6)-C(9) eine ideale Ebene aufspannen; die Heteroatome P(1) und As(1) liegen dabei 28 bzw. 32 pm außerhalb dieser Ebene (Abb. 1).

Die Winkel zwischen den durch die Atome P(1) und C(6), C(9) bzw. As(1), C(7), C(8) festgelegten Ebenen und der idealen Ebene aus C(6)-C(9) betragen jeweils 14.6° (Abb. 1) und zeigen auch hier eindeutig das Vorliegen von IXa in einer Wannenform (Abb. 1).

Mit $(CO)_5Mo(THF)$ (X) [10] bzw. $(CO)_3Mo(MeCN)_3$ (XI) [11] reagiert IXa in THF bei 25°C zum sechsgliedrigen Ring des Komplexes XII, der nach Kristallisation aus Toluol/n-Pentan bei -30°C in Form intensiv gelber Kristalle anfällt.



3. Umsetzung von $RP(C\equiv CH)_2$ mit ${}^nBu_2SnH_2 / (CO)_5Cr(THF)$

Die Darstellung von Verbindungen des Typs III und VII gelingt auch durch Reaktion der Di(alkinyl)-Phosphane $RP(C\equiv CH)_2$ (R = ^tBu, Ia; R = CH₂Ph, Ib) mit nBu_2SnH_2 (XIII) [12] in Toluol in Gegenwart von KOH/18-Krone-6 [13] bei 80°C. Die entsprechenden sechsgliedrigen Ringe der Verbindungen XIV werden dabei in Ausbeuten um 90 Proz. erhalten (Exp. Teil).

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

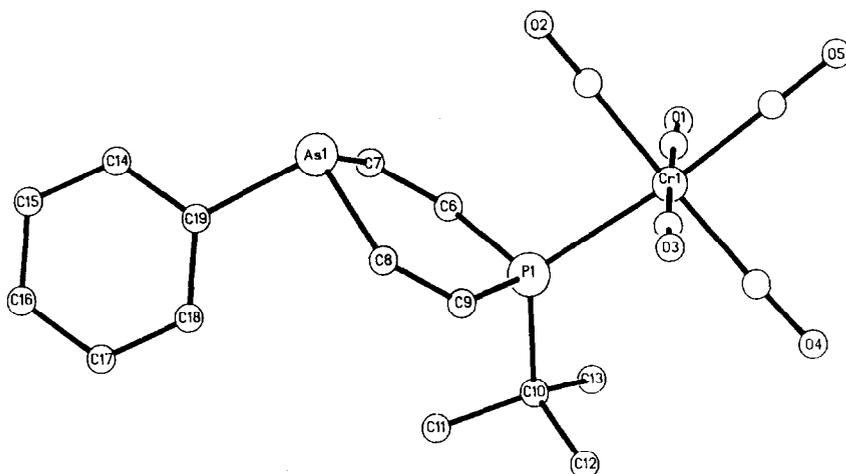
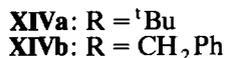
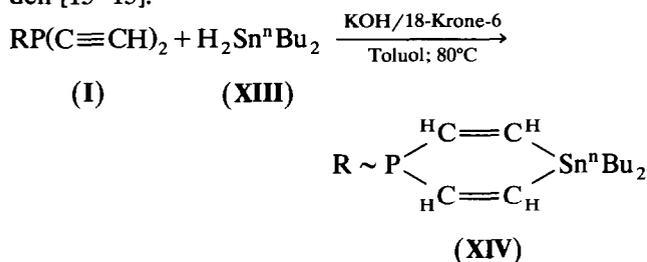


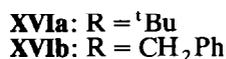
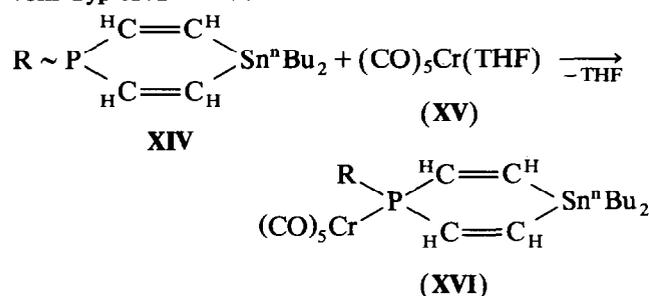
Abb. 1. Molekülstruktur von IXa im Kristall [5 *]: Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (Grad): P(1)–C(6) 179.2(6), P(1)–C(9) 179.8(6), P(1)–Cr(1) 239.0(2), As(1)–C(7) 193.1(7), As(1)–C(8) 193.2(6), C(6)–C(7) 132.4(9), C(8)–C(9) 132.6(9); C(7)–As(1)–C(8) 98.3(3), C(9)–P(1)–C(6) 104.3(3), As(1)–C(8)–C(9) 127.4(5), C(6)–C(7)–As(1) 127.5(5), C(8)–As(1)–C(19) 98.6(3), C(9)–P(1)–C(10) 103.3(3), C(6)–P(1)–C(10) 102.1(3), C(6)–P(1)–Cr(1) 111.2(2), C(8)–C(9)–P(1) 128.2(5), P(1)–C(6)–C(7) 128.3(5).

XIV fällt dabei lt. NMR-spektroskopischen Untersuchungen als Gemisch von *cis/trans*-Isomeren an (Exp. Teil) und entspricht damit den Beobachtungen, die bereits bei der Darstellung anderer unkomplexierter 1,4-Diheterocyclohexa-2,5-diene gemacht wurden [13–15].



XIV ist auch durch Umsetzung von I mit ${}^n\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ (XIII) in Gegenwart von AIBN bzw. Platin(IV)säure zugänglich; die Ausbeuten sind aber bedeutend geringer.

Bringt man die Verbindungen XIV mit $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})$ (XV) zur Reaktion, so werden die Komplexe vom Typ XVI in Ausbeuten bis 80 Proz. erhalten.



Die Komplex-stabilisierten 1,4-Dihydro-1,4-diheterobenzole III, VII, IX, XII und XVI erwiesen sich als stabile Verbindungen, deren Metall-unterstützte Umwandlung in Metall-kordinierte 1,4-Diheterobenzol-Derivate unter breiter Variation der Reaktionsbedingungen bislang nicht gelang.

Alle neu dargestellten Verbindungen III, VI, VII, IX, XII und XVI sind die einzigen Reaktionsprodukte, die mit Fließmitteln wie n-Pentan/Methylenchlorid an Kieselgelsäulen eluiert werden können. III, VII, IX, XII und XVIb können aus ihren schwach gelben Lösungen als gelbe Festkörper kristallisiert werden; XIV und XVIa sind bei Raumtemperatur flüssig.

Die IR-Spektren aller Verbindungen zeigen im CO-Streckschwingungsbereich das für $\text{M}(\text{CO})_5$ -Derivate charakteristische Muster mit einer mittelstarken Bande bei ca. 2060 cm^{-1} (A_1 -Schwingung) und der E-Schwingung im Bereich $1950\text{--}1930\text{ cm}^{-1}$ (Exp. Teil) [10].

Die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren erweisen sich zur raschen Identifizierung der jeweiligen Verbindungstypen als besonders wertvoll: Die ${}^{31}\text{P}$ -Resonanzsignale von XVI sind, durch die Ausbildung koordinativer Phosphor-Chrom-Bindungen, gegenüber den entsprechenden Resonanzen der freien Liganden XIV tieffeldverschoben. Eine analoge Beobachtung wird beim Übergang von $(\text{CO})_5\text{CrPPhH}_2$ ($\delta\text{ }^{31}\text{P} = -37\text{ ppm}$) [10] nach III, VI, VII, IX bzw. XII ($\delta\text{ }^{31}\text{P} = 10\text{--}55\text{ ppm}$) gemacht (Exp. Teil).

Die unterschiedliche Umgebung der in III vorhandenen Phosphoratome führt jeweils zu zwei Dubletts mit Kopplungskonstanten von ${}^3J(\text{PP}) = 34\text{ Hz}$ (IIIa) bzw. ${}^3J(\text{PP}) = 38\text{ Hz}$ (IIIb). Das bei $\delta = -20$ (IIIa) bzw. -44 (IIIb) beobachtete Resonanzsignal kann der PR-Gruppe ($\text{R} = {}^t\text{Bu}$, CH_2Ph) zugeordnet werden; die $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph})\text{P}]$ -Einheit tritt dagegen tieffeldver-

schofen bei $\delta = 10.5$ (**IIIa**) bzw. 10.8 (**IIIb**) in Resonanz (Exp. Teil).

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren aller Verbindungen zeigen eindeutig die Resonanzen, die für die entsprechenden Liganden erwartet werden und weisen keine Besonderheiten auf.

Die massenspektroskopischen Fragmentierungsmuster weisen für die Verbindungen **III**, **IX**, **XII** und **XVI** eine Reihe von Gemeinsamkeiten auf. In allen Fällen läßt sich das Molekül-Ion beobachten. Nach der sukzessiven Abspaltung aller CO-Gruppen ($M^+ - nCO$; $n = 1-5$) entsteht das charakteristische Fragment $(R)(R')PCr^+$. Weitere charakteristische Ionen sind: $M^+ - 5CO - R$ ($R = ^iBu, CH_2Ph$), RP^+ und Cr^+ (Exp. Teil).

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

4.1. Darstellung von **III**

$(CO)_5CrP(Ph)H_2$ (**II**) (0.8 g, 2.6 mmol), $^iBuP(C\equiv CH)_2$ (**Ia**) (0.7 g, 5.1 mmol), bzw. $PhCH_2P(C\equiv CH)_2$ (**Ib**) (0.88 g, 5.1 mmol) und 10 mg AIBN werden in 30 ml Toluol gelöst und bei 60°C 16 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum wird an Kieselgel chromatographiert (Säulendimension: 20 × 1.5 cm; Petrolether; -20°C). Mit Petrolether/Methylenchlorid (5:1) erhält man eine langgestreckte gelbe Zone. Nach Abziehen der Lösungsmittel am Hochvakuum wird ein gelber Feststoff erhalten, den man aus n-Pentan und wenig Toluol bei -30°C umkristallisiert. Ausbeuten: **IIIa** 1.0 g (83%); **IIIb**, 1.0 g (81%). (Die Ausbeuten bez. sich auf eingesetztes **II**).

IIIa: Analyse: Gef: C, 52.06; H, 4.18. $C_{19}H_{18}CrO_5P_2$ (440.30) ber.: C, 51.83; H, 4.12%. Schmp.: 109°C. IR (n-Pentan): $\nu(CO)$ 2063m, 1949s cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 1.21 (d, $J(PH) = 13$ Hz, 9H, CH_3); 6.4-7.2 (m, 4H, $CH=CH$); 7.3-7.7 (m, 5H, Ph). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ 28.2 (s, 3C, CH_3); 31.3 (d, $J(PC) = 9$ Hz, 1C, $^iC/^iBu$); 128.0, 128.8, 129.0, 130.0, 130.5, 132.0, 132.2, 133.8, 134.3 (s, 9C, $C=C/Ph$); 138.5 (d, $J(PC) = 6$ Hz, 1C, $^iC/Ph$); 216.6 (d, $J(PC) = 10$ Hz, 4C, CO); 222.0 (d, $J(PC) = 6$ Hz, 1C, CO). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ -20.5 (d, $J(PP) = 34$ Hz, 1P, iBuP); 10.5 (d, $J(PP) = 34$ Hz, 1P, $Cr(CO)_5$). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: (M^+) 440 (3), ($M^+ - CO$) 412 (12), ($M^+ - 2CO$) 384 (3), ($M^+ - 3CO$) 356 (14), ($M^+ - 4CO$) 328 (9), ($M^+ - 5CO$) 300 (69), ($M^+ - Cr(CO)_5$) 248 (2), ($M^+ - 5CO - ^iBu$) 243 (25), ($M^+ - Cr(CO)_5 - ^iBu$) 191 (100).

IIIb: Analyse: Gef: C, 56.43; H, 3.64. $C_{22}H_{16}CrO_5P_2$ (474.31) ber.: C, 55.71; H, 3.40%. Schmp.: 174°C. IR (n-Pentan): $\nu(CO)$ 2062m, 1952s, 1941vs cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 3.40 (d, $J(PH) = 3.4$ Hz, 2H, CH_2); 6.2-7.5 (m, 14H, $HC=CH/Ph$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ -43.8 (d, $J(PP) = 38$ Hz, 1P, PCH_2Ph); 10.8 (d, $J(PP) = 38$ Hz, 1P, $PCr(CO)_5$). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: (M^+) 474 (16), ($M^+ - CO$) 446 (2), ($M^+ - 2CO$) 418 (29), ($M^+ - 3CO$) 390 (3), ($M^+ - 4CO$) 362 (18), ($M^+ - 5CO$) 334 (100), ($M^+ - Cr(CO)_5$) 282 (3), ($M^+ - Cr(CO)_5 - CH_2Ph$) 191 (13), (CH_2Ph^+) 91 (13), (Cr^+) 51 (42).

4.2. Darstellung von **VII**

$(CO)_5CrP(Ph)H_2$ (**II**) (1.45 g, 4.75 mmol), $Me_2Sn(C\equiv CPh)_2$ (**V**) (1.7 g, 5.0 mmol) und 10 mg AIBN werden in 30 ml Toluol gelöst und 16 h bei 60°C gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum wird an Kieselgel chromatographiert (Säulendimension: 20 × 2.5 cm; Petrolether; -20°C). Mit Petrolether/ CH_2Cl_2 (20:1) läßt sich unumgesetztes $(CO)_5CrP(Ph)H_2$ auswaschen. Mit Petrolether/ CH_2Cl_2 (5:1) erhält man eine langgestreckte gelbe Zone, die **VII** enthält. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Toluol/Pentan erhält man **VII** als gelbes Pulver. Ausbeute: 270 mg (9% bez. auf eingesetztes **II**).

Analyse: Gef: C, 54.24; H, 3.64. $C_{29}H_{23}CrO_5PSn$ (653.18) ber.: C, 53.33; H, 3.55%. Schmp.: 160°C (Zers.). IR (n-Pentan): $\nu(CO)$ 2059s, 1939vs cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.35 (s, 6H, CH_3); 6.8-7.9 (m, 17H, $HC=C/Ph$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ -5.0 (s, 2C, CH_3); 122.3, 127.1, 127.8, 128.7, 128.9, 130.0, 131.7, 133.8, 134.3, 140.8, 141.7 (s, 20C, $C=C/Ph$); 132.9 (d, $J(PC) = 11$ Hz, 2C, $C=C$); 217.0 (d, $J(PC) = 14$ Hz, 4C, CO); 222.0 (d, $J(PC) = 9$ Hz, 1C, CO). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): δ 56.6 (s, 1P).

4.3. Darstellung von **IX**

$(CO)_5CrAs(Ph)H_2$ (**VIII**) (1.25 g, 3.6 mmol), $^iBuP(C\equiv CH)_2$ (**Ia**) (0.5 g, 3.6 mmol) bzw. $PhCH_2P(C\equiv CH)_2$ (**Ib**) (0.62 g, 3.6 mmol) und 10 mg AIBN werden in 30 ml Toluol gelöst und bei 60°C 16 h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether/Methylenchlorid (3:1) erhält man eine langgestreckte gelbe Zone. Nach Abziehen der Lösungsmittel erhält man einen zitronengelben Festkörper, den man aus n-Pentan und wenig Toluol bei -30°C umkristallisiert. Ausbeuten: **IXa**, 1.2 g (60%); **IXb**, 1.3 g (70%) (Die Ausbeuten bez. sich auf eingesetztes **I**).

IXa: Analyse: Gef: C, 47.29; H, 3.79. $C_{19}H_{18}AsCrO_5P$ (484.24) ber.: C, 47.13; H, 3.75%. Schmp.: 123°C. IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 2059m, 1936b cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.33 (d, $J(\text{PH}) = 14.8$ Hz, 9H, CH_3); 6.5–7.2 (m, 4H, $\text{HC}=\text{CH}$); 7.3–7.5 (m, 5H, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 26.9 (q, $J(\text{CH}) = 127$ Hz, 3C, CH_3); 33.6 (d, $J(\text{PC}) = 20$ Hz, 1C, $^1\text{C}/^1\text{Bu}$); 127.9 (dd, $J(\text{PC}) = 32$ Hz, $J(\text{CH}) = 153$ Hz, 2C, $\text{PC}=\text{CAs}$); 129.0 (d, $J(\text{CH}) = 165$ Hz, 2C, $\text{PC}=\text{CAs}$); 129.4 (d, $J(\text{CH}) = 158$ Hz, 2C, $^{\text{p}}\text{C}/\text{Ph}$); 134.0 (d, $J(\text{CH}) = 161$ Hz, 2C, Ph); 137.2 (s, 1C, $^1\text{C}/\text{Ph}$); 140.7 (d, $J(\text{CH}) = 157$ Hz, 2C, Ph); 216.9 (d, $J(\text{PC}) = 12$ Hz, 4C, CO); 221.5 (d, $J(\text{PC}) = 6$ Hz, 1C, CO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ 25.7 (s, 1P). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: (M^+) 484 (26), ($\text{M}^+ - \text{CO}$) 456 (1), ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$) 428 (22), ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$) 400 (1), ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$) 372 (33), ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$) 344 (100), ($\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$) 292 (3), ($\text{M}^+ - 5\text{CO} - ^1\text{Bu}$) 288 (21), ($\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - ^1\text{Bu}$) 235 (13), (C_4AsP^+) 155 (15).

IXb: Analyse: Gef: C, 51.16; H, 3.28. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{AsCrO}_5\text{P}$ (518.26) ber.: C, 50.99; H, 3.11%. Schmp.: 194°C. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2063m, 1944b vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.41 (d, $J(\text{PH}) = 3.6$ Hz, 2H, CH_2); 6.4–7.4 (m, 14H, $\text{HC}=\text{CH}/\text{Ph}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ 39.4 (d, $J(\text{PC}) = 19$ Hz, 1C, CH_2); 126.9, 127.6, 128.4, 128.7, 129.4, 134.3, 134.9, 141.2 (16C, $\text{C}=\text{C}/\text{Ph}$); 216.3 (d, $J(\text{PC}) = 12$ Hz, 4C, CO); 222.5 (s, 1C, CO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ 10.8 (s, 1P). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: (M^+) 518 (23), ($\text{M}^+ - \text{CO}$) 490 (1), ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$) 462 (40), ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$) 434 (3), ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$) 406 (11), ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$) 378 (100), ($\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$) 326 (6), ($\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{CH}_2\text{Ph}$) 287 (18).

4.4. Darstellung von XII

IXa (1.5 g, 3.1 mmol) und $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**XI**) (0.9 g, 3.0 mmol) bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})$ (**X**) (0.92 g, 3.0 mmol) werden in 100 ml THF gelöst und 6 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufziehen auf Kieselgel wird an Kieselgel chromatographiert (Säulendimension: 15 × 2.5 cm; Petrolether; -20°C). Mit Petrolether/Methylenchlorid (3:1) erhält man eine hellgelbe Zone, aus der sich **XII** in Form gelber Kristalle kristallisieren läßt. Ausbeute: 1.70 g (79% bez. auf eingesetztes **X**); 420 mg (19% bez. auf eingesetztes **XI**).

Analyse: Gef: C, 40.36; H, 2.62. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{AsCrMoO}_{10}\text{P}$ (720.23) ber.: C, 40.02; H, 2.51%. Schmp.: 176°C (Zers.). IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2076w, 2062w, 1952s, 1943vs, 1926m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.26 (d, $J(\text{PH}) = 15.5$ Hz, 9H, CH_3); 6.6–7.1 (m, 4H, $\text{HC}=\text{CH}$); 7.4–7.6 (m, 5H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ 27.1 (s, 3C, CH_3); 35.5 (d, $J(\text{PC}) = 20$ Hz, 1C, $^1\text{C}/^1\text{Bu}$); 129.5, 130.4, 131.1, 133.1, 133.6, 135.3, 136.2 (10C, $\text{C}=\text{C}/\text{Ph}$); 204.6 (s, 4C, CO/Mo); 209.9 (s, 1C, CO/Mo); 216.2 (d, $J(\text{PC}) = 11$ Hz, 4C, CO/Cr); 220.6 (d, $J(\text{PC}) = 6$ Hz, 1C, CO/Cr). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ 30.1 (s, 1P). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: (M^+) 722 (4), ($\text{M}^+ - \text{CO}$) 694 (1), ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$) 666 (1), ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$)

638 (1), ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$) 610 (1), ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$) 582 (8), ($\text{M}^+ - 6\text{CO}$) 554 (2), ($\text{M}^+ - 7\text{CO}$) 526 (7), ($\text{M}^+ - 8\text{CO}$) 498 (2), ($\text{M}^+ - 9\text{CO}$) 470 (3), ($\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{Mo}$) 484 (30), ($\text{M}^+ - 10\text{CO}$) 470 (3), ($\text{M}^+ - 7\text{CO} - \text{Mo}$) 428 (38), ($\text{M}^+ - 9\text{CO} - \text{Mo}$) 372 (42), ($\text{M}^+ - 10\text{CO} - \text{Mo}$) 344 (100), ($\text{M}^+ - 10\text{CO} - \text{Mo} - \text{Cr}$) 292 (3), ($\text{M}^+ - 10\text{CO} - \text{Mo} - \text{Cr} - \text{Bu}$) 235 (16), (C_4AsPCr^+) 210 (24), (Cr^+) 52 (17).

4.5. Darstellung von XIV

Ia (1.0 g, 7.24 mmol) bzw. **Ib** (1.25 g, 7.24 mmol) $^n\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ (**XIII**) (820 mg, 3.5 mmol) KOH-Pulver (300 mg) und 18-Krone-6 (20 mg) werden in 50 ml Toluol 16 h bei 80°C gerührt. Die ursprünglich gelbe Lösung verfärbt sich dabei braun. Man filtriert über Kieselgel und entfernt die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum. Man erhält die Verbindungen **XIV** als gelbe, zähflüssige Öle. Ausbeuten: **XIVa**, 1.2 g (92%); **XIVb**, 1.0 g (96%) (Die Ausbeuten bez. sich auf eingesetztes **XIII**).

XIVa: Analyse: Gef: C, 50.69; H, 8.43. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{PSn}$ (373.10) ber.: C, 51.51; H, 8.37%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.2 (d, $J(\text{PH}) = 11.9$ Hz, 9H, $\text{CH}_3/^1\text{Bu}$); 0.8–1.6 (m, 18H, CH_2 , $\text{CH}_3/^n\text{Bu}$); 6.72 (d, $J(\text{PH}) = 31$ Hz, 1H, $\text{PCH}=\text{C}$); 6.80 (d, $J(\text{PH}) = 31$ Hz, 1H, $\text{PCH}=\text{C}$); 6.98 (d, $J(\text{PH}) = 22$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CHSn}$); 7.06 (d, $J(\text{PH}) = 22$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CHSn}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ 10.8 (s, 1C, $\text{CH}_3/^n\text{Bu}$); 11.0 (s, 1C, $\text{CH}_3/^n\text{Bu}$); 13.7 (s, 3C, $\text{CH}_3/^1\text{Bu}$); 26.8 (s, 2C, CH_2); 27.6 (d, $J(\text{PC}) = 10$ Hz, 1C, $^1\text{C}/^1\text{Bu}$); 28.1 (s, 1C, CH_2); 28.3 (s, 1C, CH_2); 28.9 (s, 1C, CH_2); 29.0 (s, 1C, CH_2); 136.1 (d, $J(\text{PC}) = 8$ Hz, 2C, $\text{C}=\text{CSn}$); 145.1 (d, $J(\text{PC}) = 20$ Hz, 2C, $\text{PC}=\text{C}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ -1.3 (s, 1P). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ -156.6 (d, $J(\text{PSn}) = 55$ Hz). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: (M^+) 374 (9), ($\text{M}^+ - \text{Bu}$) 317 (95), ($\text{M}^+ - 2\text{Bu}$) 260 (100), ($\text{M}^+ - 3\text{Bu}$) 203 (27), Sn^+ 120 (11).

XIVb: Analyse: Gef: C, 59.30; H, 6.99. $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{PSn}$ (407.12) ber.: C, 56.05; H, 7.18%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.9–1.6 (m, 18H, ^nBu); 3.20 (d, $J(\text{PH}) = 22$ Hz, 2H, CH_2); 6.7–7.3 (m, 9H, $\text{HC}=\text{CH}/\text{Ph}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ 10.7 (s, 2C, CH_2); 13.6 (s, 2C, CH_3); 28.8 (s, 1C, CH_2); 29.1 (s, 1C, CH_2); 33.4 (d, $J(\text{PC}) = 12$ Hz, 1C, PCH_2); 125.8 (s, 1C, $^{\text{p}}\text{C}/\text{Ph}$); 128.2 (s, 2C, Ph); 129.0 (s, 2C, Ph); 135.1 (d, $J(\text{PC}) = 18$ Hz, 2C, $\text{PCH}=\text{C}$); 136.9 (s, 1C, $^1\text{C}/\text{Ph}$); 146.7 (d, $J(\text{PC}) = 11$ Hz, 2C, $\text{C}=\text{CHSn}$). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ -24.1 (t, 1P, $J(\text{PH}) = 22$ Hz). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: (M^+) 408 (8), ($\text{M}^+ - \text{Bu}$) 351 (100), ($\text{M}^+ - 2\text{Bu}$) 294 (13).

4.6. Darstellung von XVI

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.5 g) werden 5.5 h bei 25°C unter Durchleiten eines schwachen N_2 -Stroms durch die Reaktionslösung in THF bestrahlt. Die so gewonnene orangefarbene Lösung von $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})$ (**XV**) wird mit 5.7 g (15.3 mmol) **XIVa** bzw. 6.1 g (15.0 mmol) **XIVb** versetzt

und 16 h bei 25°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in wenig Petrolether/Toluol (2:1) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird **XVIIb** aus Toluol/*n*-Pentan bei -30°C umkristallisiert; **XVIIa** fällt als hellgelbes Öl an. Ausbeuten: **XVIIa**, 6.8 g (79%); **XVIIb**, 6.6 g (73%) (Die Ausbeuten bez. sich auf eingesetztes **XIV**).

XVIIa: Analyse: Gef: C, 44.39; H, 5.58. C₂₁H₃₁CrO₅PSn (565.15) ber.: C, 44.63; H, 5.53%. IR (*n*-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2059m, 1937s cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.91 (t, *J*(HH) = 7.0 Hz, 6H, CH₃/ⁿBu); 1.29 (d, *J*(PH) = 14.4 Hz, 9H, CH₃/^tBu); 1.0–1.6 (m, 12H, CH₂/ⁿBu); 6.7–7.3 (m, 4H, HC=CH). ¹³C(¹H)-NMR (CDCl₃): δ 11.2 (s, 1C, CH₃); 11.7 (s, 1C, CH₃); 13.6 (s, 2C, CH₂); 26.7 (s, 3C, CH₃/^tBu); 27.0 (s, 2C, CH₂); 28.8 (s, 1C, CH₂); 29.0 (s, 1C, CH₂); 33.7 (d, *J*(PC) = 21 Hz, 1C, ¹C/^tBu); 142.9 (s, 2C, C=CSn); 143.3 (d, *J*(PC) = 33 Hz, 2C, PC=C); 217.3 (d, *J*(PC) = 15 Hz, 4C, CO); 222.0 (d, *J*(PC) = 6 Hz, 1C, CO). ³¹P(¹H)-NMR (CDCl₃): δ 36.6 (s, 1P). ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): δ 176.7 (d, *J*(PSn) = 178 Hz, 1Sn). EI-MS [*m/z* (rel. Int.)]: (M⁺) 566 (1), (M⁺ - 2CO) 510 (1), (M⁺ - 3CO) 482 (1), (M⁺ - 4CO) 454 (1), (M⁺ - 5CO) 426 (1), (M⁺ - Cr(CO)₅) 374 (1), (M⁺ - 5CO - Bu) 369 (1), (SnBu₂H⁺) 235 (100), (SnBu⁺) 177 (85), (Sn⁺) 120 (23), (CrP⁺) 83 (9), (Cr⁺) 52 (44).

XVIIb: Analyse: Gef: C, 47.35; H, 5.72. C₂₄H₂₉CrO₅PSn (599.17) ber.: C, 48.11; H, 4.88%. Schmp.: 137°C. IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ 2058s, 1934vs cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.6–1.6 (m, 18H, Bu); 3.30 (d, *J*(PH) = 4.0 Hz, 2H, CH₂); 6.6–7.4 (m, 9H, HC=CH/Ph). ¹³C(¹H)-NMR (CDCl₃): δ 10.7 (s, 1C, CH₂); 11.4 (s, 1C, CH₂); 13.5 (s, 2C, CH₃); 26.8 (s, 1C, CH₂); 26.9 (s, 1C, CH₂); 28.4 (s, 1C, CH₂); 28.7 (s, 1C, CH₂); 39.0 (d, *J*(PC) = 21 Hz, 1C, PCH₂); 126.7 (s, 1C, ¹³C/Ph); 127.9 (s, 2C, Ph); 129.6 (s, 2C, Ph); 134.7 (s, 1C, ¹³C/Ph); 144.1 (d, *J*(PC) = 38 Hz, 2C, PCH=C); 216.7 (d, *J*(PC) = 14 Hz, 4C, CO); 221.7 (d, *J*(PC) = 6 Hz, 1C, CO). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ 22.0 (s, 1P). EI-MS [*m/z* (rel. Int.)]: (M⁺) 600 (21), (M⁺ - CO) 572 (4), (M⁺ - 2CO) 544 (4), (M⁺ - 3CO) 516 (27), (M⁺ - 4CO) 488 (6), (M⁺ - 5CO) 460 (67), (M⁺ - Cr(CO)₅) 408 (3), (M⁺ - 5CO - Bu) 403 (15), (M⁺ - 5CO - 2Bu) 346 (40), (M⁺ - Cr(CO)₅ - 2Bu) 294 (12), (SnBu₂H⁺) 234 (19), (CrPC₂Sn⁺) 227 (100), (PC₄H₄Sn⁺) 203 (46), (SnBu⁺) 177 (6), (Cr⁺) 52 (37).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Huttner und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle

Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler sind wir für die Aufnahme der Massenspektren und dem Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg für die Elementaranalysen dankbar.

Literatur und Bemerkungen

- 1 H. Lang und U. Lay, *J. Organomet. Chem.*, in Druck.
- 2 G. Huttner und H. D. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, 30 (1975) 235.
- 3 H. Lang und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 259 und dort zit. Lit.
- 4 L. R. Frank, I. Jibril, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 337.
- 5 Kristallstrukturdaten von **IXa**: Einkristalle von **IXa** wurden durch Abkühlen einer Toluol/*n*-Pentan-Lösung von **IXa** auf -30°C erhalten. Raumgruppe: *P*2₁/*c*; *a* = 1471.3(3), *b* = 1056.9(3), *c* = 1449.7(4) pm; β = 104.98(2)°; *V* = 2177(1) × 10⁶ pm³; *Z* = 4. Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer R3 der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 298 K im Bereich 2 ≤ 2θ < 52° 2550 Reflexe [*I* ≥ 2σ(*I*)] gemessen [$\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.3 \text{ cm}^{-1}$, Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$; ω -scan mit 2.1 ≤ $\dot{\omega}$ ≤ 29.3° min⁻¹ und $\Delta\omega = 0.7$]. Lösungsmethode (Programmsystem: SHELXTL-PLUS [16]): Direkte Methode. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 2550 unabhängigen Reflexen [*I* ≥ 2σ(*I*)] zu *R* = 0.06 und *R*_w = 0.05 (verfeinerte Parameter, 235). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 6 H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai, I. Jibril und O. Orama, *Z. Naturforsch. Teil B*, 41 (1986) 191 und dort zit. Lit.
- 7 (a) L. Weber, G. Meine und R. Boese, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 463; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 489, (b) G. Becker und G. Gutekunst, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 470 (1980) 144.
- 8 z.B. G. Huttner, H. D. Müller, P. Friedrich und U. Kölle, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1254.
- 9 (a) J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 14; (b) J. Trotter, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 1187.
- 10 (a) W. Strohmeier und F. J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608; (b) H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 574 und dort zit. Lit.
- 11 G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. 3, F. Enke-Verlag, Stuttgart, 1987.
- 12 W. P. Neumann und H. Niermann, *Liebigs Ann. Chem.*, 653 (1962) 164.
- 13 G. Märkl, H. Baier und R. Liebl, *Synth. Commun.*, (1977) 842.
- 14 (a) G. Märkl, W. Weber und W. Weiß, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2365; (b) G. Märkl, D. Matthes, A. Donaubaier und H. Baier, *Tetrahedron Lett.*, 36 (1975) 3171.
- 15 L. Killian und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 213.
- 16 G. S. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988.