

Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, XXVIII<sup>[1]</sup>Synthese und Strukturbestimmung der ersten 1,2-Diaza-3,4-diphosphetidine und (2*E*,8*E*)-1,7-Dioxa-3,4,9,10-tetraaza-5,6,11,12-tetraphospha-2,8-cyclododecadieneLothar Weber<sup>\*a</sup>, Holger Bastian<sup>a</sup>, Roland Boese<sup>b[2]</sup>, Hans-Georg Stammer<sup>b[2]</sup> und Beate Neumann<sup>b[2]</sup>Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld<sup>a</sup>,  
Universitätsstr. 25, W-4800 Bielefeld 1Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstr. 3–5, W-4300 Essen 1

Eingegangen am 20. März 1992

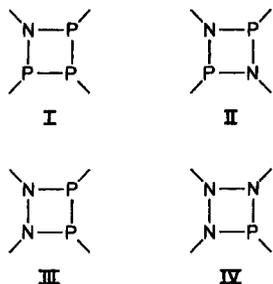
**Key Words:** Diphosphenyl ligands /  $\Delta^1$ -1,2,4-Triazoline-3,5-diones / 1,2-Diaza-3,4-diphosphetidines**Transition-Metal-Substituted Diphosphenes, XXVIII<sup>[1]</sup>. – Synthesis and Structures of the First 1,2-Diaza-3,4-diphosphetidines and (2*E*,8*E*)-1,7-Dioxa-3,4,9,10-tetraaza-5,6,11,12-tetraphospha-2,8-cyclododecadienes**

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P=P-Mes}^*$  ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) reacts with one equivalent of the  $\Delta^1$ -1,2,4-triazoline-3,5-diones  $\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R})-\text{C}(\text{O})$  (**2a**: R = Ph; **2b**: R = 4-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) in benzene to give the first 1,2-diaza-3,4-diphosphetidines **3a, b**. When the same reaction is performed in diethylether the

novel (2*E*,8*E*)-1,7-dioxa-3,4,9,10-tetraaza-5,6,11,12-tetraphospha-2,8-cyclododecadienes **4a, b** are isolated as the sole products. The molecular structures of **3a** and **4b** are established by single-crystal X-ray analysis.

Der Chemie niederkoordinierter Phosphor-Verbindungen wie auch kleiner Homo- und Heterocyclen mit Phosphor-Bausteinen wurde in den letzten zwei Jahrzehnten anhaltend großes Interesse entgegengebracht.

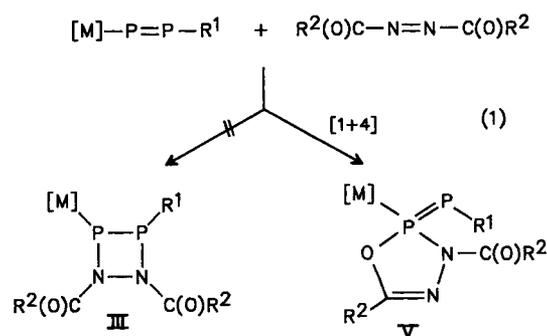
In der Serie der viergliedrigen Phosphor-Stickstoff-Ringe I–IV sind Azatriphosphetidine I<sup>[3]</sup>, 1,3-Diaza-2,4-diphosphetidine II<sup>[4,5]</sup>, sowie radikalische Formen der Triazaphosphetidine IV<sup>[6]</sup> bekannt. Gegenüber einer Vielzahl von 1,3-Diaza-2,4-diphosphetidinen sind die hierzu isomeren 1,2-Diaza-3,4-diphosphetidine III bisher noch nicht präparativ erschlossen worden. Es existiert lediglich eine quantenchemische Arbeit zum Grundkörper  $\text{PH}-\text{PH}-\text{NH}-\text{NH}$ <sup>[7]</sup>.



Im Rahmen unserer Untersuchungen zur chemischen Reaktivität von Übergangsmetall-substituierten Diphosphenen (Diphosphenyl-Komplexen)<sup>[8]</sup>, hatten wir uns zum Ziel gesetzt, Ringe des Typs III durch [2 + 2]-Cycloaddition mit elektronenarmen Azo-Verbindungen zu synthetisieren.

Erste Versuche unter Verwendung von acyclischen Azo-dicarbonensäureestern und -amiden führten lediglich zu

1,3,4,2 $\lambda^3$ -Oxadiazaphospholin-Derivaten V, als den Produkten einer cheletropen [1 + 4]-Cycloaddition<sup>[9]</sup>.



$[\text{M}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ ;

$\text{R}^1 = 2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $\text{R}^2 = \text{OEt, OtBu, NC}_5\text{H}_{10}$

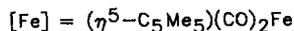
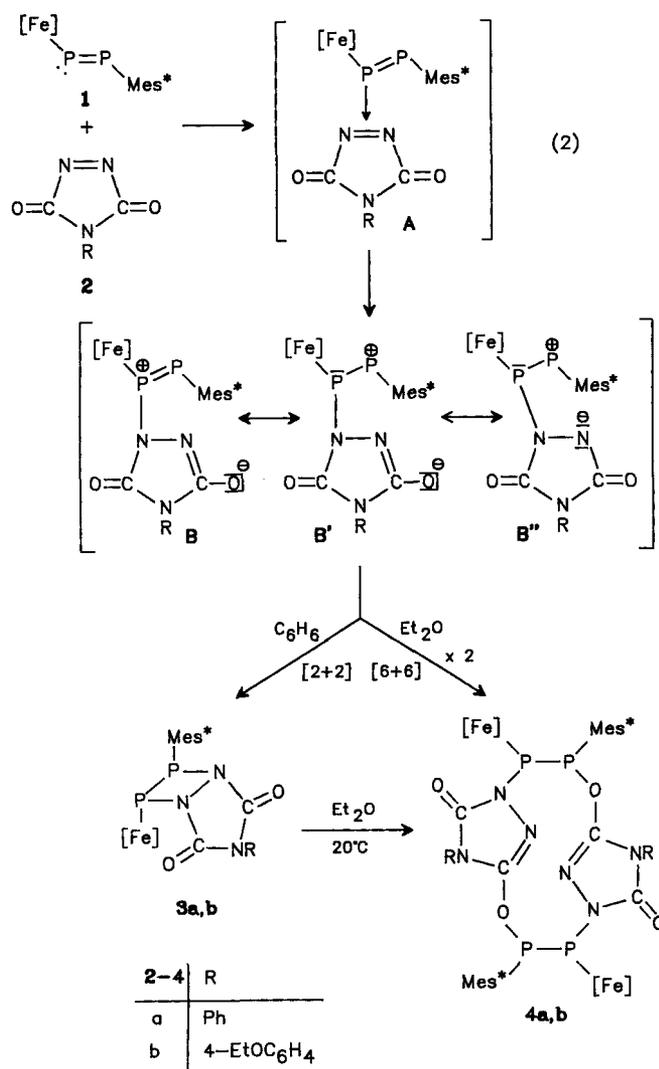
Nach diesen Ergebnissen interessierte uns, ob sich durch Änderung der Molekülgeometrie der Azo-Verbindungen die ursprünglich geplante [2 + 2]-Cycloaddition erzwingen läßt. Hierzu wurden mit  $\Delta^1$ -1,2,4-Triazol-3,5-dionen cyclische Azo-Verbindungen gewählt, denen es aus sterischen Gründen nicht gelingen sollte, derartige [1 + 4]-Cycloadditionen einzugehen, da die cisoid Konformation von N=N- und C=O-Bindung nicht möglich ist.

Wir berichten hier über die [2 + 2]-Cycloaddition des Diphosphenyl-Komplexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P=P-Mes}^*$  (**1**)<sup>[10]</sup> ( $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) mit Triazolindionen  $\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R})-\text{C}(\text{O})$  (**2**) (**a**: R = Ph; **b**: R = 4-

EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) zu den gesuchten 1,2-Diaza-3,4-diphosphetiden. Einige Details dieser Studie waren Gegenstand einer Kurzmitteilung<sup>[11]</sup>.

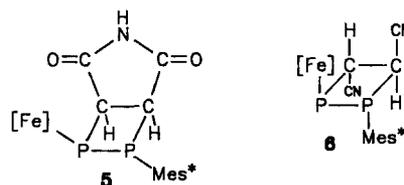
## Ergebnisse

Der Diphosphenyl-Komplex **1** reagiert mit äquimolaren Mengen der  $\Delta^1$ -1,2,4-Triazolion-3,5-dione **2a**<sup>[12]</sup> und **2b**<sup>[13]</sup> in Benzol bei 20°C zu den bicyclischen 1,2-Diaza-3,4-diphosphetiden **3a, b**, die als diamagnetische, orangerote bzw. hellrote kristalline Feststoffe in Ausb. von 55 bzw. 52% isoliert werden. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplexe sind bei Raumtemperatur in Substanz stabil. Sie lösen sich gut in Benzol und Toluol, in gesättigten Kohlenwasserstoffen dagegen nur wenig. Lösungen von **3a, b** in Ether und THF sind unbeständig.



Die Natur der Substituenten R im Triazolindion ist für das Gelingen der Reaktion von Bedeutung. Entsprechende Umsetzungen von **1** mit **2** (R = CH<sub>2</sub>Ph, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) verliefen erfolglos.

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ruft das neuartige 1,2-Diaza-3,4-diphosphetidin-Ringsystem jeweils zwei Dubletts bei  $\delta = 333.6$  und  $110.4$  ( $^1J_{\text{P,P}} = 106.3$  Hz) bzw.  $\delta = 332.2$  und  $110.3$  ( $^1J_{\text{P,P}} = 107.6$  Hz) hervor, von denen jeweils das Signal bei tieferem Feld dem metallierten Phosphor-Atom zuzuordnen ist. Die beobachtete [2 + 2]-Cycloaddition geht mit einer beträchtlichen Hochfeldverschiebung für beide Phosphor-Atome einher [ $\Delta\delta(\text{PFe}) = 381.6$  bzw.  $382.0$ ;  $\Delta\delta(\text{PMes}^*) = 443.1$  bzw.  $443.2$ ], während sich die Kopplungskonstante  $^1J_{\text{P,P}}$  von  $594.2$  Hz in **1** um  $487.9$  bzw.  $486.6$  Hz verringert und auf eine P–P-Bindung in **3** hindeutet. Hier bietet sich der Vergleich der Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{P,P}}$  mit jenen in den 1,2-Diphosphetanen **5**<sup>[13]</sup> und **6**<sup>[14]</sup> an ( $105.0$  bzw.  $113.0$  Hz).



Die Verbindung **3** besitzt zwei chirale Phosphor-Atome, womit prinzipiell Diastereoisomere zu erwarten wären. Anhand der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren kann jedoch nur die Bildung eines der denkbaren Diastereoisomeren nachgewiesen werden. Die Gegenwart chiraler Zentren in **3a** und **3b** wird in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren durch zwei diskrete Resonanz-Signale für die *o*-*tert*-Butyl-Protonen angezeigt. Ähnlich werden für die primären und quaternären Kohlenstoff-Atome der *o*-*tert*-Butyl-Substituenten im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3a, b** jeweils zwei Singulets beobachtet.

Die Umsetzung von **1** mit **2a, b** nimmt in Diethylether im Temperaturbereich von  $-70$  bis  $+20$ °C einen anderen Verlauf. Hierbei entstehen die makrocyclischen (2*E*,8*E*)-1,7-Dioxa-3,4,9,10-tetraaza-5,6,11,12-tetraphospha-2,8-dodecadiene **4a** und **4b** als rote kristalline Verbindungen. Auch hier ist die Natur der Substituenten R im Triazolindion für das Gelingen der Reaktion von ausschlaggebender Bedeutung. Die Verwendung der Triazolindione  $\bar{\text{N}}=\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R})-\text{C}(\text{O})$  (R = PhCH<sub>2</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) führt nicht zu Verbindungen des Typs **4**. Die Komplexe **4a** und **4b** sind diamagnetische, kristalline, luft- und feuchtigkeitsempfindliche, bei 20°C stabile Feststoffe. Sie lösen sich in Diethylether und Benzol gut, in gesättigten Kohlenwasserstoffen dagegen nur wenig. In THF-Lösung sind sie unbeständig.

Die Komplexe **4a, b** sind in ihren <sup>31</sup>P-NMR-Spektren durch zwei sehr nahe beieinanderliegende Dubletts charakterisiert. Für die metallierten Phosphor-Atome werden Werte von  $\delta = 164.4$  und  $166.6$  und für die arylierten Phosphor-Atome Verschiebungen von  $\delta = 142.7$  und  $144.5$  gemessen. Auffällig ist hierbei neben der kräftigen Hochfeldverschiebung die Annäherung der chemischen Verschiebungen für beide <sup>31</sup>P-Kerne. Trotz weithin unterschiedlicher Substituenten (Übergangsmetall-Komplexfragment und Supermesityl-Rest) ist die Differenz der  $\delta$ -Werte von  $\Delta\delta = 161.7$  in **1** auf  $\Delta\delta = 22.1$  bzw.  $21.9$  in **4a** bzw. **4b** verkleinert.

Die Größenordnung der  $^1J_{P,P}$ -Kopplungskonstanten (220.4 bis 220.9 Hz) ist mit einem Diphosphan-Baustein vereinbar.

Wie in **3a**, **b** fällt auch bei den Verbindungen **4a**, **b** die Differenz in der chemischen Verschiebung beider *o*-*tert*-Butyl-Gruppen auf ( $\Delta\delta = 0.28$  bzw.  $0.25$ ), die auch hier die Gegenwart eines Chiralitätszentrums am arylierten Phosphor-Atom anzeigen. Der magnetische Unterschied beider *o*-*tert*-Butyl-Gruppen wird auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren dokumentiert.

### Diskussion des Reaktionsmechanismus

Zu Beginn der Reaktion zwischen **1** und **2a** in Benzol konnten  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch vorübergehend Dubletts bei  $\delta = 341.3$  und  $146.2$  mit einer für  $\text{P}=\text{P}$ -Bindungen typischen Kopplungskonstanten  $^1J_{P,P}$  von  $637.8$  Hz beobachtet werden.

Der Ablauf der Reaktion von **1** und **2b** in Ether wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie im Temperaturbereich von  $-78$  bis  $+20^\circ\text{C}$  verfolgt. Dabei treten ab  $-40^\circ\text{C}$  wiederum jene Dubletts bei  $\delta = 345.0$  und  $142.9$  ( $^1J_{P,P} = 635.6$  Hz) auf, während die Resonanz-Signale von **1** an Intensität verlieren. Wir ordnen diese Signale einem Primärprodukt **A** zu, das durch die HOMO–LUMO-Wechselwirkung des freien Elektronenpaars am metallierten P-Atom mit dem  $\pi^*$ -Orbital der  $\text{N}=\text{N}$ -Bindung zustandekommt.

Ab  $-10^\circ\text{C}$  können Resonanzen der Verbindung **4b** und mit geringer Intensität jene von **3b** beobachtet werden. Die Signale von **1** und **A** werden dabei schwächer, bis nach einer Stunde bei  $20^\circ\text{C}$  das Spektrum nur noch von den Dubletts von **4b** dominiert wird. Wir nehmen an, daß aus **A** die durch die mesomeren Grenzstrukturen **B**, **B'** und **B''** beschriebenen Zwitterionen gebildet werden. Im apolaren Benzol werden diese nicht ausreichend stabilisiert und reagieren intramolekular zu den 1,2-Diaza-3,4-diphosphetidenen **3** ab. Durch die Solvatation von **B** bzw. **B'** im dipolaren Diethylether erhöht sich die Lebensdauer der Zwitterionen merklich, so daß zwei Teilchen zu einer  $[6 + 6]$ -Kopf–Schwanz-Dimerisierung zusammenfinden. Dennoch reicht die Lebensdauer von **B**, **B'**, **B''** nicht zur spektroskopischen Detektion aus. Im Einklang hiermit werden bei der Umlagerung von **3** in **4** in Diethylether  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch lediglich die Dubletts von **3** und **4** beobachtet, ohne daß Hinweise auf ein Zwischenprodukt auftreten.

### Röntgenstrukturanalyse von **3a** und **4b**

Zur zweifelsfreien Charakterisierung der Reaktionsprodukte der Umsetzung von **1** mit **2a**, **b** wurden Röntgenstrukturanalysen an **3a** und **4b** durchgeführt. Hierzu wurde ein Einkristall von **3a** aus Pentan bei  $5^\circ\text{C}$  gezüchtet (Abb. 1).

Die Analyse zeigt die Gegenwart eines bicyclischen Organophosphorstickstoff-Systems, das mit dem Metall-Atom über eine  $\text{Fe}-\text{P}$ -Bindung [ $2.296(2)$  Å] verknüpft ist. Dieser Abstand ist gut vergleichbar mit jenem in **5** ( $\text{CH}_3$  statt  $\text{H}$ ) [ $2.319(2)$  Å]<sup>[13]</sup> und fällt in den weiten Bereich von  $2.11$ – $2.39$  Å von  $\text{Fe}-\text{P}$ -Bindungen in niedervalenten Carbonylisen-Verbindungen<sup>[15]</sup>. Der Organophosphor-Ligand

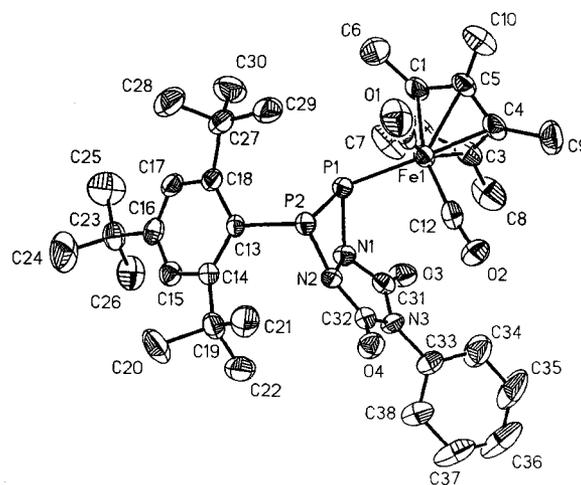
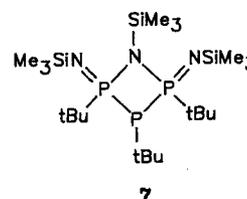
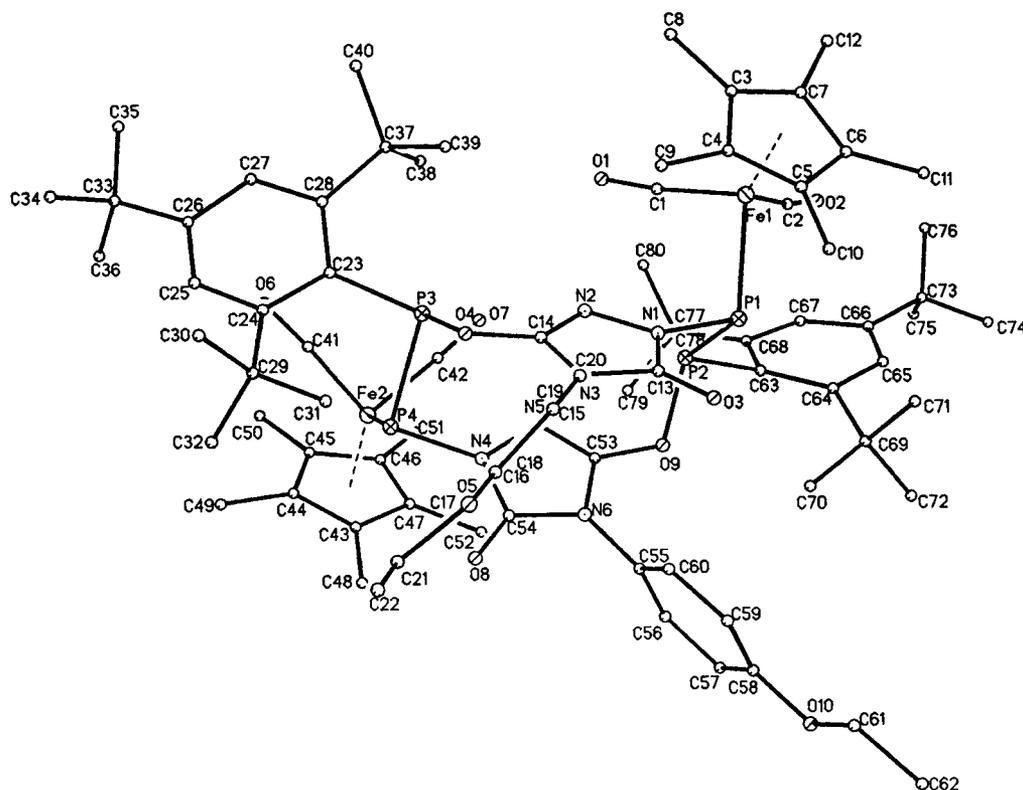


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Fe}-\text{P}(1)$   $2.296(2)$ ,  $\text{P}(1)-\text{P}(2)$   $2.275(2)$ ,  $\text{P}(2)-\text{C}(13)$   $1.881(5)$ ,  $\text{P}(1)-\text{N}(1)$   $1.825(5)$ ,  $\text{P}(2)-\text{N}(2)$   $1.777(5)$ ,  $\text{N}(1)-\text{N}(2)$   $1.429(6)$ ,  $\text{N}(1)-\text{C}(31)$   $1.408(7)$ ,  $\text{N}(2)-\text{C}(32)$   $1.370(7)$ ;  $\text{Fe}(1)-\text{P}(1)-\text{P}(2)$   $108.4(1)$ ,  $\text{P}(1)-\text{P}(2)-\text{C}(13)$   $97.9(2)$ ,  $\text{P}(1)-\text{P}(2)-\text{N}(2)$   $76.5$ ,  $\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{P}(2)$   $103.9(3)$ ,  $\text{P}(1)-\text{N}(1)-\text{N}(2)$   $101.9(3)$ ,  $\text{P}(1)-\text{N}(1)-\text{C}(31)$   $128.7(4)$ ,  $\text{N}(2)-\text{N}(1)-\text{C}(31)$   $107.9(4)$ ,  $\text{P}(2)-\text{N}(2)-\text{C}(32)$   $133.7(3)$ ,  $\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{C}(32)$   $109.8(4)$

besteht aus einem 1,2-Diaza-3,4-diphosphetidin, das über die Stickstoffatome  $\text{N}(1)$  und  $\text{N}(2)$  an einen  $\Delta^1$ -1,2,4-Triazolindion-3,5-dion-Ring kondensiert ist, der an  $\text{N}(3)$  substituiert ist. Der Vierring ist dabei leicht gefaltet. Die beiden durch  $\text{P}(2)-\text{P}(1)-\text{N}(1)$  und  $\text{P}(2)-\text{N}(2)-\text{N}(1)$  definierten Ebenen bilden einen Interplanarwinkel von  $164.1^\circ$ . Dabei werden folgende Torsionswinkel gefunden:  $\text{N}(1)-\text{P}(1)-\text{P}(2)-\text{N}(2)$   $8.9^\circ$ ,  $\text{P}(2)-\text{P}(1)-\text{N}(1)-\text{N}(2)$   $-11.0^\circ$ ,  $\text{P}(1)-\text{P}(2)-\text{N}(2)-\text{N}(1)$   $-11.3^\circ$ ,  $\text{P}(1)-\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{P}(2)$   $14.1^\circ$ . Für den Grundkörper  $\text{H}_4\text{N}_2\text{P}_2$  wurde der entsprechende Interplanarwinkel zu  $173.7^\circ$  errechnet<sup>[7]</sup>. Die Normalen der besten Ebenen durch den Diazadiphosphetidin- und den Triazolindion-Ring schließen einen Winkel von  $36.0^\circ$  ein. Von Interesse sind die Bindungsverhältnisse innerhalb des viergliedrigen Heterocyclus. Dort finden sich auffällig gedehnte  $\text{P}-\text{P}$ - [ $2.275(2)$  Å] und  $\text{P}-\text{N}$ -Bindungen [ $\text{P}(1)-\text{N}(1)$   $1.825(5)$  Å,  $\text{P}(2)-\text{N}(2)$   $1.777(5)$  Å]. Dies weicht von den Ergebnissen ab, die aus den Berechnungen am Grundkörper  $\text{H}_4\text{N}_2\text{P}_2$  resultieren. Dort wird die Länge der  $\text{P}-\text{P}$ -Bindung mit  $2.320$  Å und die der  $\text{P}-\text{N}$ -Bindungen mit  $1.756$ – $1.757$  Å angegeben<sup>[7]</sup>. Demgegenüber stimmt der Abstand der  $\text{N}-\text{N}$ -Bindung in **3a** [ $1.429(6)$  Å] mit dem für  $\text{H}_4\text{N}_2\text{P}_2$  berechneten Wert ( $1.435$  Å) gut überein. Für  $\text{N}-\text{N}$ -,  $\text{P}-\text{N}$ - und  $\text{P}-\text{P}$ -Bindungen lassen sich aus der Summe der Kovalenzradien die Standardwerte von  $1.40$ <sup>[16]</sup>,  $1.80$ <sup>[16]</sup> und  $2.22$ <sup>[17]</sup> Å berechnen. Es bietet sich der Vergleich mit dem Azatriphosphetidin **7** an, wo die endocyclischen  $\text{P}-\text{N}$ -Bin-



Abb. 2. Molekülstruktur von **4b** im Kristall

dungen 1.709(9) und 1.727(9) Å und die P–P-Bindungen 2.195(4) bzw. 2.232(4) Å betragen<sup>[3]</sup>.

Aufgrund der Bindungslängen in **3a** ist es verständlich, daß die endocyclischen Bindungswinkel an den Phosphor-Atomen [P(2)–P(1)–N(1) 75.4(1)° bzw. P(1)–P(2)–N(2) 76.5(2)°] deutlich kleiner sind als jene an den Stickstoff-Atomen [P(1)–N(1)–N(2) 101.9(3)° bzw. P(2)–N(2)–N(1) 103.9(3)°]. Das Eisen-Komplexfragment und der Supermesityl-Rest nehmen relativ zum Vierring die (*E*)-Konfiguration ein, wobei der Organometall-Rest die *endo*-Position und der sterisch anspruchsvollere Supermesityl-Rest die *exo*-Stellung besetzen. Der Torsionswinkel Fe(1)–P(1)–P(2)–C(13) wird zu 163.7° bestimmt.

Zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse in den Makrocyclen wurde ein bei 5 °C aus Diethylether gezüchteter Einkristall von **4b** untersucht (Abb. 2, 3). Das Molekül **4b** enthält als zentralen Baustein einen Zwölfring mit kronenähnlicher Konformation. Dieser läßt sich gedanklich in zwei wannenförmige Hälften spalten, die von den Atomen N(2), C(14), O(4), P(3), P(4), N(4) und N(5) sowie N(2), N(1), P(1), P(2), O(9), C(53) und N(5) gebildet werden und über die gemeinsamen Atome N(2) und N(5) zusammengefügt sind. An diesen Zwölfring ist über die Atome N(4), N(5) und C(53) bzw. N(1), N(2) und C(14) jeweils ein Triazolol-Ring kondensiert. Die beiden Fünfringe liegen nahezu parallel zueinander (Diederwinkel 17.5°). Dabei sind die Ring-Atome durch Drehung um die Mittelpunktsachse um eine Position verschoben. Die Supermesityl-Reste nehmen am Zwölfring pseudoäquatoriale Positionen ein, während die Übergangsmetall-Komplex-Fragmente pseudoaxial orientiert sind. Der

Bindungsvektor zwischen dem Eisen-Atom und der Mitte des C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Rings befindet sich allerdings wieder in pseudoäquatorialer Stellung. Innerhalb des Zwölfringes befinden

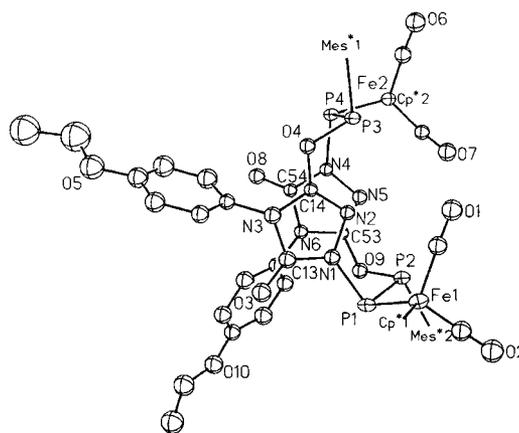


Abb. 3. Ausschnitt aus der Struktur von **4b**; die Supermesityl-Ringe Mes\*(1) und Mes\*(2) sowie die η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden Cp\*(1) und Cp\*(2) sind der Übersicht halber weggelassen; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe(1)–P(1) 2.277(3), Fe(2)–P(2) 2.250(4), P(1)–P(2) 2.235(4), P(3)–P(4) 2.250(4), N(1)–N(2) 1.417(11), N(4)–N(5) 1.422(11), P(1)–N(1) 1.772(9), P(4)–N(4) 1.771(8), P(2)–O(9) 1.737(7), P(3)–O(4) 1.733(7), N(2)–C(14) 1.287(13), N(5)–C(53) 1.275(12), O(4)–C(14) 1.324(11), O(9)–C(53) 1.343(11); N(1)–P(1)–P(2) 93.5(3), P(1)–P(2)–O(9) 101.0(3), O(9)–C(53)–N(5) 127.7(9), C(53)–N(5)–N(4) 102.8(8), N(5)–N(4)–P(4) 122.7(6), N(4)–P(4)–P(3) 92.6(3), P(4)–P(3)–O(4) 99.6(3), P(3)–O(4)–C(14) 118.3(6), O(4)–C(14)–N(2) 126.6(9), C(14)–N(2)–N(1) 103.0(7), N(2)–N(1)–P(1) 124.6(6), Fe(1)–P(1)–P(2) 105.0(1), Fe(2)–P(4)–P(3) 105.6(1)

sich die Substituenten an den Diphosphan-Fragmenten in einer gestaffelten Konformation mit *trans*-Anordnung der freien Elektronenpaare an den P-Zentren [Torsionswinkel: O(4)–P(3)–P(4)–Fe(2) = –163.4°, O(4)–P(3)–P(4)–N(4) – 57.9°, C(23)–P(3)–P(4)–Fe(2) 88.7°, C(23)–P(3)–P(4)–N(4) – 165.8°, O(9)–P(2)–P(1)–Fe(1) – 166.0°, O(9)–P(2)–P(1)–N(1) – 59.3°, C(63)–P(2)–P(1)–Fe(1) 87.9°, C(63)–P(2)–P(1)–N(1) – 165.3°]. Im Makrocyclus liegen P–P-, P–N- und P–O-Bindungen vor [2.250(4), 2.235(4) bzw. 1.777(9), 1.771(8) und 1.733(7), 1.737(7) Å].

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie in dankenswerter Weise unterstützt. Herrn Prof. Dr. H. Wamhoff, Universität Bonn, danken wir für hilfreiche Diskussionen und die Überlassung einiger Urzole.

## Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>-gesättigten, absolut wasserfreien Lösungsmitteln. ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe–P=P–Mes\* (**1**)<sup>[10]</sup>, sowie die  $\Delta^1$ -1,2,4-Triazolol-3,5-dione **2a**<sup>[12a]</sup> und **2b**<sup>[12b]</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt. – IR: Mattson Polaris (FT-IR)/ATARI 1040ST<sup>F</sup> unter Verwendung des Programmpakets POLARIS. – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR: Bruker AM 300 und Bruker AC 100. – MS: Varian MAT CH5-DF (EI-Mode, 70eV, Quelle 250°C). – Analysen: Fa. Dornis und Kolbe (Mülheim/Ruhr).

**Darstellung von ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe–P[N–C(O)–N(Ph)–C(O)–N]PMe<sub>3</sub>\* (**3a**):** Zu einer Lösung von 0.831 g (1.50 mmol) **1** in 25 ml Benzol gibt man bei Raumtemp. 0.263 g (1.50 mmol) festes **2a**. Nach 2stdg. Reaktionszeit entfernt man bei Raumtemp. i. Vak. sämtliche flüchtigen Bestandteile. Der Rückstand wird mit 50 ml Pentan digeriert und sodann filtriert. Aus dem Filtrat erhält man durch Kristallisation bei 5°C 0.602 g (55%) **3a** in Form orangefarbener Rhomben. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1990 cm<sup>-1</sup> vs, 1955 vs [ν(CO)<sub>term.</sub>], 1742 s, 1695 vs [ν(CO)<sub>imid.</sub>], 1265 w, 1115 w, 1040 w, 1015 w, 775 w, 730 w. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.27 (s, 9H, *p*-tBu), 1.45 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.60 (s, 9H, *o*-tBu), 1.61 (s, 9H, *o*-tBu), 6.98 (m, 2H, Phenyl-*m*-H), 7.34 (m, 1H, Phenyl-*p*-H), 7.51 (m, 2H, Mes\**m*-H), 7.72 (m, 2H, Phenyl-*o*-H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.08 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 31.32 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.94 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.16 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.52 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.52 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.64 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 98.83 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 123.11 (s, Phenyl-*C*-*o*), 123.44 (m, Mes\**C*-*m*), 125.21 (s, Phenyl-*C*-*p*), 125.51 (s, Phenyl-*C*-*m*), 133.70 (s, Phenyl-*C*-*i*), 140.10 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 70.6, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.3 Hz, Mes\**C*-*i*), 149.36 (s, Mes\**C*-*p*), 154.05 (m, Mes\**C*-*o*), 156.15 (m, Mes\**C*-*o*), 157.48 (m, N<sub>2</sub>CO), 157.85 (m, N<sub>2</sub>CO), 214.97 (m, FeCO), 216.40 (m, FeCO). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 333.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 106.3 Hz, PFe), 110.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 106.3 Hz, PMes\*). – MS (EI): *m/z* = 730 [M<sup>+</sup>].

C<sub>38</sub>H<sub>49</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (729.62) Ber. C 62.56 H 6.77 Fe 7.65 N 5.76  
Gef. C 62.72 H 7.02 Fe 7.98 N 5.86

**Darstellung von ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe–P[N–C(O)–N(4-Et-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)–C(O)–N]PMe<sub>3</sub>\* (**3b**):** Bei analoger Reaktionsführung erhält man aus 0.870 g (1.57 mmol) **1** und 0.344 g (1.57 mmol) **2b** 0.632 g (52%) hellrotes kristallines **3b**. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1989 cm<sup>-1</sup> vs, 1955 vs [ν(CO)<sub>term.</sub>], 1735 s, 1695 s [ν(CO)<sub>imid.</sub>], 1267 w, 1092 w, 1038 w, 803 w, 727 w. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.05 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 9H, *p*-tBu), 1.45 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.55 (s, 9H, *o*-tBu), 1.64 (s, 9H, *o*-tBu), 3.25 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.81 (m, 2H, Phenyl-*H*), 7.41 (m, 2H, Phenyl-*H*), 7.53 (m, 2H, Mes\**m*-

H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.40 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 11.65 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31.44 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.46 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.76 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.91 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.44 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.52 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 63.38 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 97.97 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 114.81 (s, Phenyl-*C*-*m*), 119.65 (s, Phenyl-*C*-*p*), 123.95 (s, Mes\**C*-*m*), 125.44 (s, Phenyl-*C*-*i*), 149.10 (s, Mes\**C*-*p*), 152.32 (m, Mes\**C*-*o*), 154.26 (m, Mes\**C*-*o*), 156.12 (m, N<sub>2</sub>CO), 158.17 (m, N<sub>2</sub>CO), 213.50 (m, FeCO), 215.35 (m, FeCO). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 332.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 107.6 Hz, PFe), 110.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 107.6 Hz, PMes\*).

C<sub>40</sub>H<sub>53</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub> (773.67) Ber. C 62.10 H 6.91 N 5.43  
Gef. C 62.18 H 7.25 N 5.24

**Darstellung von 4a:** Zu einer Lösung von 0.840 g (1.52 mmol) **1** in 30 ml Diethylether gibt man unter Rühren bei –78°C 0.265 g (1.52 mmol) **2a**. Man erwärmt die Lösung langsam auf Raumtemp. und rührt noch 1 h. Hierauf wird der Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether (2 × 5 ml) gewaschen. Aus den vereinigten und auf 20 ml konzentrierten Filtraten scheidet sich bei 5°C Komplex **4a** in Form dunkelgelber Kristalle ab; Ausb. 0.721 g (65%). – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2012 cm<sup>-1</sup> vs, 1957 vs [ν(CO)<sub>term.</sub>], 1708 s [ν(CO)<sub>Amid.</sub>], 1654 w, 1584 s, 1325 w, 1290 w, 1140 w. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.33 (s, 9H, *p*-tBu), 1.51 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.75 (s, 9H, *o*-tBu), 2.03 (s, 9H, *o*-tBu), 6.92 (m, 2H, Phenyl-*H*), 7.50 (m, 3H, Phenyl-*H*), 7.74 (m, 2H, Mes\**m*-H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.10 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 31.10 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.80 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.40 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.00 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 40.20 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 41.20 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 96.90 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 122.30 (s, Phenyl-*C*-*o*), 123.20 (s, Phenyl-*C*-*p*), 123.40 (m, Mes\**C*-*m*), 126.00 (s, Phenyl-*C*-*m*), 132.70 (s, Phenyl-*C*-*i*), 140.80 (m, Mes\**C*-*i*), 149.60 (s, Mes\**C*-*p*), 153.09 (m, Mes\**C*-*o*), 156.20 (m, Mes\**C*-*o*), 161.70 (m, N=C–O), 163.20 (m, N<sub>2</sub>CO), 213.20 (m, FeCO), 215.10 (m, FeCO). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 166.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 220.9 Hz, PFe), 144.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 220.9 Hz, PMes\*).

C<sub>76</sub>H<sub>98</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub> (1459.24) Ber. C 62.56 H 6.77 Fe 7.65 N 5.76  
Gef. C 63.22 H 6.77 Fe 7.78 N 5.75

**Darstellung von 4b:** Analog zur Darstellung von **4a** erhält man aus 0.915 g (1.65 mmol) **1** und 0.362 g (1.65 mmol) **2b** 0.868 g (68%) **4b** als dunkelrote Kristalle. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 2010 cm<sup>-1</sup> vs, 1962 vs [ν(CO)<sub>term.</sub>], 1702 s [ν(CO)<sub>Amid.</sub>], 1589 s, 1247 w, 1171 w, 1118 w, 1044 w, 964 w, 822 w, 723 w. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.00 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 9H, *p*-tBu), 1.53 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.80 (s, 9H, *o*-tBu), 2.05 (s, 9H, *o*-tBu), 3.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.10 (m, 4H, Phenyl-*H*), 7.60 (m, 2H, Mes\**m*-H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.12 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.5 Hz, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 14.59 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31.09 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.49 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.80 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.87 [s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.50 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.93 [s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 63.25 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 96.77 [s, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 114.83 (s, Phenyl-*C*-*m*), 123.30 (m, Mes\**C*-*m*), 125.00 (s, Phenyl-*C*-*i*), 125.30 (s, Phenyl-*C*-*p*), 152.09 (s, Mes\**C*-*p*), 156.47 (m, Mes\**C*-*o*), 158.78 (m, Mes\**C*-*o*), 159.14 (m, N=C–O), 163.10 (m, N<sub>2</sub>CO), 213.93 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.9 Hz, FeCO), 215.16 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.7 Hz, FeCO). – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 164.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 220.4 Hz, PFe), 142.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 220.4 Hz, PMes\*).

C<sub>80</sub>H<sub>106</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>P<sub>4</sub> (1547.34) Ber. C 62.10 H 6.91 Fe 7.22 N 5.43  
Gef. C 62.72 H 7.34 Fe 6.81 N 5.33

**Umsetzung von 1 mit 2b in Diethylether** (<sup>31</sup>P-NMR-Tiefemperaturstudie): Zu einer Lösung von 0.250 g (0.45 mmol) **1** in 5 ml Diethylether werden bei –78°C 0.100 g (0.45 mmol) **2b** gegeben. Man erwärmt die Probe langsam auf Raumtemp. und verfolgt den Reaktionsverlauf mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie. Bei –40°C treten zwei Dubletts bei δ = 345.0 und 142.9 (<sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 635.6 Hz) auf, wobei die Intensität der Dubletts von **1** abnimmt. Ab –10°C werden die Resonanzen von **4b** [δ = 164.6 (d), 142.7 (d); <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 220.4 Hz] und mit geringer Intensität auch jene von **3b** [δ = 334.6 (d),

109.8(d);  $^1J_{P,P} = 109.8$  Hz] beobachtet. Hierbei verlieren gleichzeitig die Signale von **1** und jene bei  $\delta = 345.0$  und  $142.9$  an Intensität. Nach 1stdg. Reaktionszeit bei  $20^\circ\text{C}$  zeigt des Spektrum nur noch die Signale für den Makrocyclus **4b**.

**Röntgenstrukturanalyse von 3a:** Ein Kristall der Dimensionen  $0.2 \times 0.4 \times 0.6$  mm wurde mit einem Siemens-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer bei 293 K mit Graphit-monochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) vermessen. Die Zelldimensionen ergaben sich aus 14 verfeinerten Reflexpositionen ( $5^\circ \leq 2\theta \leq 20^\circ$ ):  $a = 10.561(2)$ ,  $b = 13.391(4)$ ,  $c = 14.745(4)$  Å;  $\alpha = 87.96(2)$ ,  $\beta = 69.76(2)$ ,  $\gamma = 82.36(2)^\circ$ ;  $V = 1938.8(9)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.250$  g cm<sup>-3</sup>;  $\mu = 0.508$  mm<sup>-1</sup>; triklin; Raumgruppe  $P1$ ;  $\omega$ -scan-Datensammlung von 8887 unabhängigen Intensitäten ( $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ), davon 4285 beobachtet [ $F > 4.0 \sigma(F)$ ]. Semi-empirische Absorptionskorrektur mit  $\psi$ -Scans von 6 Reflexen im 20-Bereich von  $4 - 34^\circ$ ; max./min. Transmission: 0.6544/0.5871. Strukturlösung nach Direkten Methoden und Verfeinerung von 421 Parametern mit SHELXTL-PLUS (VMS), berechnete Wasserstoff-Atomlagen und  $U_{\text{iso}} = 0.08$ ;  $R = 0.063$ ;  $R_w = 0.044$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F)$ ; maximale Restelektronendichte:  $0.51$  e Å<sup>-3</sup>. Atomkoordinaten und  $U(\text{eq})$ -Werte: Tab. 1.

**Röntgenstrukturanalyse von 4b · OEt<sub>2</sub>:** Ein Kristall der Dimensionen  $0.26 \times 0.19 \times 0.13$  mm wurde mit einem Nicolet-R3m/V-Vierkreisdiffraktometer bei 103 K mit Graphit-monochromatisierter

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren ( $\times 10^{-1}$ ) [pm<sup>2</sup>] von **4b · OEt<sub>2</sub>**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Fe(1)	7076(1)	2128(1)	4509(1)	25(1)*
Fe(2)	8704(1)	1869(1)	2543(1)	22(1)*
P(1)	8195(2)	2587(1)	4341(1)	24(1)*
P(2)	7848(2)	2906(1)	3855(1)	22(1)*
P(3)	8844(2)	1173(1)	3300(1)	21(1)*
P(4)	9594(2)	1633(1)	2941(1)	21(1)*
N(1)	8870(5)	2114(3)	4175(2)	23(2)
N(2)	8677(5)	1782(3)	3912(2)	19(2)
N(3)	9974(5)	1662(3)	4075(2)	26(2)
N(4)	9636(5)	2186(3)	3198(2)	18(2)
N(5)	8920(5)	2436(3)	3320(2)	23(2)
N(6)	10054(5)	2785(3)	3533(2)	20(2)
O(1)	6731(5)	1642(3)	3889(2)	36(2)
O(2)	5877(5)	2961(3)	4444(2)	45(2)
O(3)	10016(4)	2247(3)	4510(2)	32(2)
O(4)	9502(4)	1191(2)	3629(2)	23(2)
O(5)	13035(5)	784(3)	4285(2)	53(2)
O(6)	8090(5)	837(3)	2389(2)	39(2)
O(7)	7319(4)	2098(3)	2965(2)	32(2)
O(8)	11045(4)	2279(3)	3272(2)	26(2)
O(9)	8799(4)	3102(2)	3710(2)	24(2)
O(10)	11823(5)	4296(3)	4205(2)	38(2)
C(1)	6891(7)	1851(4)	4123(3)	29(3)
C(2)	6402(7)	2649(4)	4456(3)	33(3)
C(3)	6756(7)	1427(4)	4737(2)	26(3)
C(4)	7621(7)	1501(4)	4751(2)	27(3)
C(5)	7769(7)	1951(4)	4942(3)	31(3)
C(6)	6993(7)	2176(4)	5025(2)	29(3)
C(7)	6367(7)	1836(4)	4899(2)	26(3)
C(8)	6320(7)	968(4)	4584(3)	42(3)
C(9)	8263(7)	1117(5)	4630(3)	48(4)
C(10)	8595(7)	2140(4)	5057(3)	42(3)
C(11)	6877(7)	2658(4)	5222(3)	37(3)
C(12)	5474(7)	1901(4)	4952(3)	39(3)
C(13)	9641(7)	2045(4)	4279(2)	26(3)
C(14)	9356(6)	1538(3)	3861(2)	17(2)
C(15)	10757(7)	1433(4)	4120(2)	21(3)
C(16)	11341(7)	1449(4)	3883(3)	38(3)
C(17)	12110(8)	1229(4)	3928(3)	43(3)
C(18)	12288(7)	1006(4)	4214(3)	38(3)
C(19)	11724(7)	993(4)	4457(3)	35(3)
C(20)	10963(7)	1198(4)	4412(2)	27(3)
C(21)	13596(9)	712(6)	4022(4)	82(5)
C(22)	14356(9)	455(6)	4167(3)	84(5)
C(23)	8936(6)	503(3)	3135(2)	17(2)
C(24)	9570(7)	291(4)	2940(3)	28(3)
C(25)	9356(7)	-60(4)	2700(2)	24(3)
C(26)	8586(7)	-243(4)	2648(2)	26(3)
C(27)	7997(7)	-115(4)	2874(2)	24(3)
C(28)	8145(6)	252(4)	3123(2)	20(3)
C(29)	10520(7)	338(4)	2995(3)	31(3)
C(30)	10806(7)	-229(4)	3072(3)	40(3)
C(31)	10798(7)	667(4)	3274(2)	35(3)
C(32)	10953(7)	533(4)	2690(3)	43(3)
C(33)	8380(7)	-595(4)	2355(2)	27(3)
C(34)	8967(7)	-1056(4)	2341(3)	42(3)
C(35)	7509(7)	-815(4)	2373(3)	38(3)

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren ( $\times 10^3$ ) [Å<sup>2</sup>] von **3a**

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	2445(1)	1203(1)	1017(1)	34(1)
P(1)	2188(1)	2503(1)	2066(1)	32(1)
P(2)	4146(2)	3224(1)	1587(1)	32(1)
N(1)	2969(4)	2119(3)	2972(3)	33(2)
N(2)	4296(4)	2417(3)	2538(3)	32(2)
N(3)	4512(4)	950(3)	3211(3)	36(2)
O(1)	4084(5)	2245(3)	-651(3)	66(2)
O(2)	4770(4)	-4(3)	1284(3)	63(2)
O(3)	2214(4)	669(3)	3784(3)	52(2)
O(4)	6482(4)	1598(3)	2238(3)	44(2)
C(1)	502(6)	1480(4)	887(5)	46(3)
C(2)	341(6)	1055(5)	1796(4)	52(3)
C(3)	1143(6)	97(5)	1654(4)	48(3)
C(4)	1754(6)	-90(4)	647(4)	44(3)
C(5)	1370(5)	753(4)	153(4)	40(3)
C(6)	-220(6)	2461(4)	697(5)	75(4)
C(7)	-596(6)	1486(5)	2751(4)	75(3)
C(8)	1168(7)	-654(5)	2428(4)	83(4)
C(9)	2589(6)	-1074(4)	179(4)	66(3)
C(10)	1694(6)	853(5)	-917(4)	68(3)
C(11)	3442(6)	1865(4)	26(4)	43(3)
C(12)	3852(6)	510(4)	1206(4)	42(3)
C(13)	3456(5)	4433(3)	2301(3)	28(2)
C(14)	3970(5)	4713(4)	3015(4)	35(2)
C(15)	3125(6)	5384(4)	3746(4)	39(2)
C(16)	1894(6)	5870(4)	3757(4)	38(2)
C(17)	1536(6)	5738(4)	2959(4)	39(2)
C(18)	2286(5)	5042(4)	2224(4)	34(2)
C(19)	5439(6)	4442(4)	3009(4)	43(3)
C(20)	5982(6)	5415(4)	3159(5)	71(3)
C(21)	6468(5)	4009(4)	2039(4)	54(3)
C(22)	5491(6)	3721(4)	3842(4)	65(3)
C(23)	1034(6)	6613(4)	4584(4)	48(3)
C(24)	1784(7)	7517(5)	4552(5)	92(4)
C(25)	-349(7)	6995(5)	4519(5)	100(4)
C(26)	796(6)	6098(4)	5566(4)	69(3)
C(27)	1841(6)	5145(4)	1319(4)	48(3)
C(28)	2134(7)	6197(4)	907(4)	80(4)
C(29)	2611(6)	4405(4)	482(4)	61(3)
C(30)	307(6)	5073(5)	1602(4)	72(3)
C(31)	3113(6)	1162(4)	3380(4)	39(3)
C(32)	5259(6)	1652(4)	2606(4)	38(3)
C(34)	4770(4)	-881(3)	3413(3)	74(4)
C(35)	5436	-1749	3681	100(5)
C(36)	6485	-1679	4037	103(5)
C(37)	6868	-739	4125	78(4)
C(38)	6201	129	3857	55(3)
C(33)	5152	59	3502	45(3)

Tab. 2 (Fortsetzung)

	x	y	z	$U_{eq}$
C(36)	8449(7)	-276(4)	2049(3)	43(3)
C(37)	7433(7)	347(4)	3365(2)	27(3)
C(40)	6898(7)	-155(4)	3399(3)	42(3)
C(38)	6857(7)	789(4)	3256(3)	32(3)
C(39)	7748(7)	444(4)	3714(2)	30(3)
C(41)	8350(7)	1242(4)	2474(3)	29(3)
C(42)	7886(7)	2012(4)	2813(2)	23(3)
C(43)	9702(7)	2310(4)	2343(2)	23(3)
C(44)	9434(7)	1931(4)	2120(2)	25(3)
C(45)	8591(7)	2031(4)	2048(2)	28(3)
C(46)	8340(6)	2473(4)	2231(2)	22(3)
C(47)	9025(6)	2637(4)	2420(2)	23(3)
C(48)	10563(7)	2383(4)	2458(3)	33(3)
C(49)	9960(7)	1519(4)	1969(3)	45(3)
C(50)	8080(7)	1758(4)	1793(3)	37(3)
C(51)	7537(7)	2736(4)	2213(3)	35(3)
C(52)	9064(7)	3123(4)	2621(2)	30(3)
C(53)	9214(6)	2774(3)	3516(2)	16(2)
C(54)	10337(6)	2399(4)	3325(2)	19(2)
C(55)	10545(6)	3160(4)	3703(2)	26(3)
C(56)	10560(7)	3665(4)	3603(3)	30(3)
C(57)	11006(7)	4037(4)	3771(3)	37(3)
C(58)	11421(7)	3894(4)	4053(3)	29(3)
C(59)	11396(7)	3386(4)	4152(3)	32(3)
C(60)	10960(7)	3015(4)	3976(3)	33(3)
C(61)	12192(8)	4178(4)	4506(3)	47(3)
C(62)	12501(8)	4691(5)	4647(3)	60(4)
C(63)	7353(6)	3526(4)	3965(2)	21(3)
C(64)	7506(7)	3856(4)	4243(2)	22(3)
C(65)	6846(7)	4132(4)	4362(3)	29(3)
C(66)	6078(7)	4150(4)	4224(3)	26(3)
C(67)	5979(7)	3906(4)	3927(2)	27(3)
C(68)	6586(6)	3592(4)	3791(2)	19(2)
C(69)	8331(6)	3992(4)	4413(2)	22(3)
C(70)	9098(6)	3789(4)	4248(2)	28(3)
C(71)	8331(7)	3802(4)	4765(2)	28(3)
C(72)	8425(7)	4590(4)	4411(3)	31(3)
C(73)	5368(8)	4441(5)	4378(3)	44(3)
C(74)	5573(16)	4802(9)	4615(6)	237(14)
C(75)	4946(16)	4776(9)	4160(6)	220(13)
C(76)	4771(13)	4109(8)	4504(5)	165(10)
C(77)	6376(7)	3351(4)	3455(2)	26(3)
C(78)	5709(7)	3666(4)	3285(3)	40(3)
C(79)	7109(6)	3351(4)	3221(2)	26(3)
C(80)	6038(7)	2800(4)	3495(3)	36(3)
O(1A)	8766(14)	2244(9)	6170(6)	220(9)
C(1A)	8285(17)	1878(11)	6302(7)	224(14)
C(2A)	8314(18)	1416(11)	6426(7)	303(20)
C(3A)	8752(22)	2621(14)	5940(9)	362(27)
C(4A)	9374(22)	2998(13)	5924(9)	549(39)

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) vermessen. Die Zelldimensionen ergaben sich aus 24 Reflexen ( $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 25^{\circ}$ ):  $a = 16.291(5)$ ,  $b = 25.581(7)$ ,  $c = 41.297(11)$ ;  $V = 17209(7) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 8$ ;  $d_{ber.} = 1.250 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu = 0.47 \text{ mm}^{-1}$ ; orthorhombisch; Raumgruppe  $Pbca$ ,  $\omega$ -Scan-Datensammlung von 11260 unabhängigen Intensitäten ( $2\theta_{max} = 45^{\circ}$ ), davon 6104 beobachtet [ $F_o \geq 4 \sigma(F)$ ]. Keine Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung von 459 Parametern mit SHELXTL-PLUS, (MicroVax II), berechnete Wasserstoff-Atomlagen und  $U_{iso} = 0.05$ ;  $R = 0.083$ ;  $R_w = 0.081$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.001 F_o^2$ ; maximale Restelektronendichte:  $1.202 \text{ e \AA}^{-3}$ . Atomkoordinaten und  $U(eq)$ -Werte: Tab. 2.

<sup>[1]</sup> XXVII. Mitteilung: L. Weber, R. Kirchhoff, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1553–1557.

<sup>[2]</sup> Röntgenstrukturanalyse.

<sup>[3]</sup> E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 570–571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 552.

<sup>[4]</sup> O. J. Scherer, W. Gläbl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3874–3888.

<sup>[5]</sup> <sup>[5a]</sup> E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* **1975**, *23*, 395–397. – <sup>[5b]</sup> E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217 und hierin zit. Lit.

<sup>[6]</sup> J. C. Brand, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1107–1108; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 1549–1557.

<sup>[7]</sup> W. W. Schoeller, T. Busch, J. Niemann, T. Dabisch, W. D. Stohrer, *Heteroatom. Chem.* **1991**, *2*, 213–219.

<sup>[8]</sup> L. Weber, *Chem. Rev.*, im Druck.

<sup>[9]</sup> L. Weber, H. Bastian, A. Müller, H. Bögge, *Organometallics* **1991**, *10*, 2–4; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1992**, *47*, 231–237.

<sup>[10]</sup> L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* **1987**, *6*, 110–114.

<sup>[11]</sup> L. Weber, H. Bastian, R. Boese, H.-G. Stammer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1778–1779.

<sup>[12]</sup> <sup>[12a]</sup> R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens, C. T. Watts, *Org. Synth.* **1971**, *51*, 121–127. – <sup>[12b]</sup> H. Wamhoff, K. Wald, *Org. Prep. Proc. Int.* **1975**, *7*, 251.

<sup>[13]</sup> L. Weber, M. Frebel, A. Müller, H. Bögge, *Organometallics* **1991**, *10*, 1130–1135.

<sup>[14]</sup> L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 733–738.

<sup>[15]</sup> L. Weber, M. Frebel, R. Boese, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 303–308 und hierin zit. Lit.

<sup>[16]</sup> Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1985**, S. 133.

<sup>[17]</sup> K. F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *468*, 202–212.

[136/92]