

Übergangsmetall-substituierte Diphosphene. 32 [1]**Übergangsmetall-substituierte Acylphosphane und Phosphaalkene. 16 [2]****Hydratisierung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P=P-Mes}^*$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$)
und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P=C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 1,1,1,3,3,3-Hexa-
fluorpropan-2,2-diol-Dihydrat****Röntgenstrukturanalysen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P(O)(H)(PHMes}^*)$ und
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P(O)(H)[CH(SiMe}_3)_2]$**

L. Weber*, S. Buchwald, A. Rühlicke, H.-G. Stammer und B. Neumann

Bielefeld, Fakultät für Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1992.

Inhaltsübersicht. Bei der Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P=C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1) mit einer äquimolaren Menge an 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2,2-diol-Dihydrat (Hexafluoracetone-Trihydrat) wird ein Wassermolekül an die P=C-Bindung unter Bildung des Phosphinito-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP(O)(H)[CH(SiMe}_3)_2]$ (2) angelagert. In ähnlicher Weise läßt sich der Diphosphenylkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P=P-Mes}^*$ ($\text{Mes}^* =$

2,4,6-t-Bu₃C₆H₂) (3) in den Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P(O)(H)(PHMes}^*)$ 4 überführen. Bei letzterem werden NMR-spektroskopisch die beiden Diastereoisomeren 4a und 4b unterschieden. Konstitution und Konfiguration von $2 \cdot (\text{CF}_3)_2\text{C(OH)}_2$ und $4a \cdot 2(\text{CF}_3)_2\text{C(OH)}_2$ wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen ermittelt.

Transition Metal Substituted Diphosphenes. 32.**Transition Metal Substituted Acyl Phosphanes and Phosphaalkenes. 16.****Hydration of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P=P-Mes}^*$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) and
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P=C}(\text{SiMe}_3)_2$ with 1,1,1,3,3,3-Hexafluoropropane-2,2-diole Dihydrate.
X-Ray Structure Analyses of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P(O)(H)(PHMes}^*)$ and
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P(O)(H)[CH(SiMe}_3)_2]$**

Abstract. The reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P=C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1) with an equimolar amount of 1,1,1,3,3,3 hexafluoropropane-2,2-diol-dihydrate (hexafluoroacetone-trihydrate) leads to the addition of water to the P=C bond under formation of the phosphinito complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P(O)(H)[CH(SiMe}_3)_2]$ (2). Similarly the diphosphenyl complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P=P-Mes}^*$

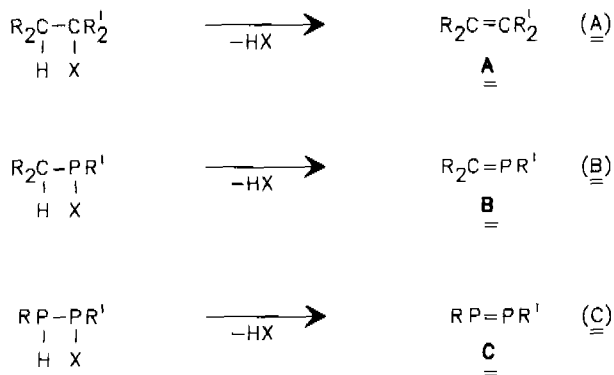
($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (3) is converted into $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe—P(O)(H)(PHMes}^*)$ 4. The NMR spectra of the latter show the presence of the two diastereoisomers 4a and 4b. Constitution and configuration of $2 \cdot (\text{CF}_3)_2\text{C(OH)}_2$ and $4a \cdot 2(\text{CF}_3)_2\text{C(OH)}_2$ in the crystal were elucidated by x-ray analysis.

Keywords: Transition metal substituted diphosphenes and phosphaalkenes; hydration

Einleitung

Gemäß dem Konzept isoelektronischer Verbindungen und der Schrägbeziehung C/P im Periodensystem der Elemente sollten Olefine (**A**), Phosphaalkene (**B**) und Diphosphene (**C**) Gemeinsamkeiten in ihrer chemischen Reaktivität aufweisen.

So sind alle drei Substanzklassen über 1,2-Eliminierungsprozesse geeignet substituierter gesättigter Edukte zugänglich [3]. (Schema 1)

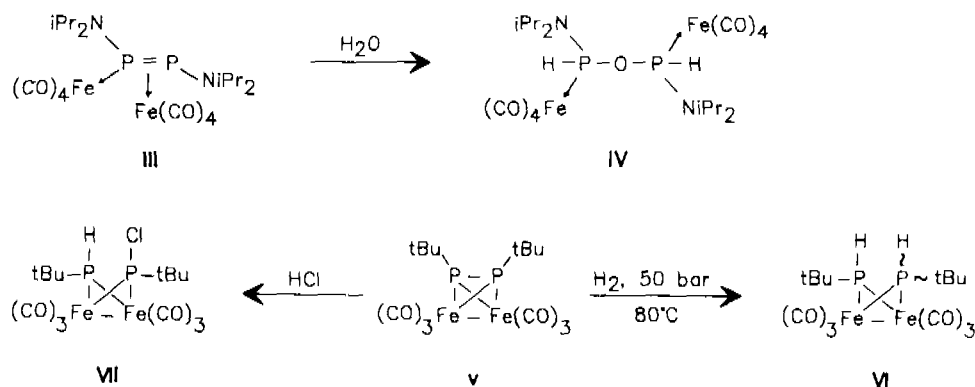


Schema 1

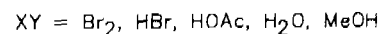
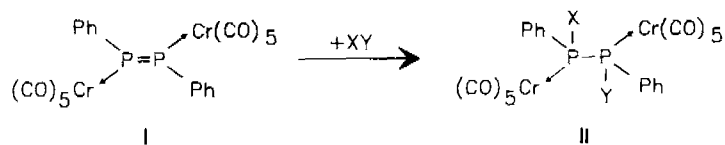
1,2-Additionen von Elektrophilen XY an Olefine sind Lehrbuchwissen. Sie sind auch für Phosphaalkene gut untersucht [3]. Das Entstehen thermolabiler Phosphaalken-Komplexe wie etwa bei der Phospha-Wittig Reaktion wird häufig auch durch die Addition von MeOH u. a. belegt [4a, b]. Im Falle freier Diphosphene führen solche Reaktionen mit wenigen Ausnahmen zum völligen Bruch der PP-Bindung [5, 6].

Dagegen führt die Fixierung von Diphosphenen an Übergangsmetallkomplex-Fragmente zu einer Situation, bei der die Addition von XY an die P=P-Bindung Diphosphankomplexen liefert [7].

Dem gegenüber erleidet die PP-Bindung im $\eta^1:\eta^2$ -Komplexe III bei der Behandlung mit Wasser Hydrolyse [8a], während jene in V sowohl von H_2 wie auch HCl gespalten wird [8b].



Schema 3

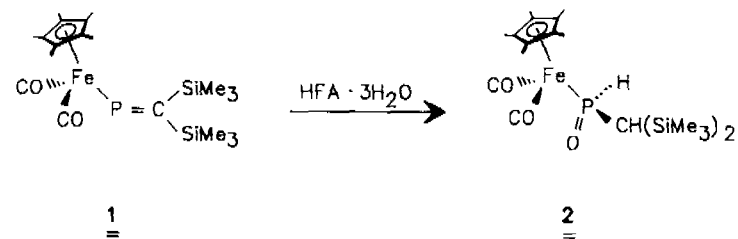


Schema 2

Wir berichten im folgenden über die durch 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2,2-diol-Dihydrat (Hexafluoracetone-Trihydrat) katalysierte Addition von Wasser an ein Metallophosphin und ein Metallophosphaalken.

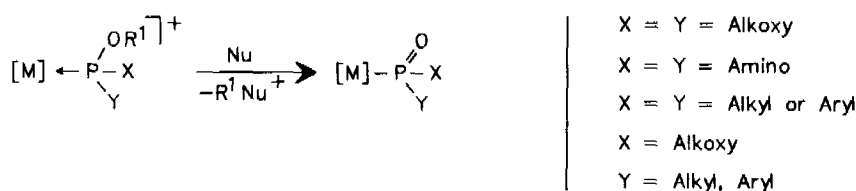
Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit HFA · 3 H₂O

Aus der Reaktion äquimolarer Mengen des Metallophosphaalkens $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ **1** [9] und $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Hexafluoracetone-Trihydrat, HFA · 3 H₂O) läßt sich der Phosphinito-Komplex **2** als blaßgelbe Kristalle isolieren.



Schema 4

Komplexe mit terminalen über den Phosphor gebundenen Phosphinito-Liganden $\text{P}(\text{=O})\text{R}_2$ (R = Alkyl, Aryl) bzw. Phosphonato-Liganden (R = Alkoxy, Dialkylamino) sind nicht neu. Gewöhnlich werden sie jedoch im Zuge einer der Michaelis-Arbuzov-Reaktion ähnlichen Dealkylierung von Phosphit-, Phosphonit- und Phosphinito-Liganden gewonnen [10–18].



Schema 5

Auch bei Oxidationsreaktionen von Metallphosphido-Komplexen bzw. Metallphosphan-Komplexen wurde die Bildung von Phosphinito-Komplexen beobachtet [16, 17, 19, 20].

Das hier vorgestellte Syntheseprinzip stellt somit einen alternativen Zugang zu dieser Stoffklasse dar und dokumentiert erstmals die Synthese PH funktionalisierter Phosphinito-Liganden.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Singulett bei δ 100,7, das im ^1H -gekoppelten Spektrum zu einem Dublett ($^1J_{\text{PH}} = 356,5$ Hz) wird und somit die Präsenz einer PH-Bindung anzeigt.

Im ^1H -NMR-Spektrum findet sich für dieses Proton ein Doppeldublett bei δ 7,96. Neben der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 356,5 Hz wird auch noch die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung (2,4 Hz) zum Methin-Wasserstoff der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppe aufgelöst. Entsprechend wird dieses Proton als Doppeldublett bei δ 0,97 ($^2J_{\text{PH}} = 8,1$; $^3J_{\text{HH}} = 2,4$ Hz) registriert. Aufgrund des chiralen P-Atoms treten die Me_3Si -Gruppen als diskrete Singulett von gleicher Intensität bei $\delta = 0,17$ und 0,39 auf.

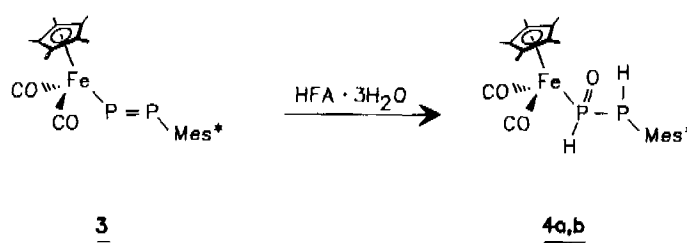
Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum geben die diastereotopen CO-Liganden Anlaß zu zwei Dubletts bei δ 214,69 ($^3J_{\text{PC}} = 24,7$ Hz) und δ 213,9 ($^2J_{\text{PC}} = 28,3$ Hz). Das Methinkohlenstoffatom wird als Dublett bei δ 30,93 ($^1J_{\text{PC}} = 31,3$ Hz) beobachtet, während zwei Singulett bei δ 0,48 und 1,56 von den beiden nicht äquivalenten Me_3Si -Gruppen herrühren.

Das $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum belegt mit einem Singulett bei δ -82,7 die Gegenwart von CF_3 -Gruppen. Eine Bande im IR Spektrum von **2** (KBr-Preßling) bei 1156 cm^{-1} ordnen wir der $\nu(\text{P}=\text{O})$ Schwingung zu. Im IR-Spektrum von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (Aceton-Lsg.) wird der $\nu(\text{P}=\text{O})$ Schwingung eine Bande bei 1177 cm^{-1} zugewiesen [12a]. Die terminalen CO-Liganden geben zu zwei intensiven $\nu(\text{CO})$ Banden bei 2013 und 1957 cm^{-1} Anlaß. Damit verfügt der Phosphinito-Ligand in **2** gegenüber der $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe über ein geringeres σ Donor/ π -Akzeptorverhältnis als der Phosphaalkenylligand in **1** (1988, 1942 cm^{-1} , n-Hexan) [9].

Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{P}-\text{Mes}^*$ mit $\text{HFA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Das Metallodiphosphen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{P}-\text{Mes}^*$ (**3**) [21] reagiert mit einem Überschuß an Hexafluoracetat-Trihydrat in benzolischer Lösung zu einem Gemisch

der Diastereoisomeren **4a** und **4b**, das als hellgelber diamagnetischer Feststoff isoliert wird.



Das Feststoffgemisch ist bei 20°C stabil. Es ist in THF gut, in Benzol mäßig und in gesättigten Kohlenwasserstoffen schlecht löslich. Die Lösungen zersetzen sich selbst bei tiefen Temperaturen zu Mes^*PH_2 .

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Gemisches zeigt jeweils zwei Dubletts im Verhältnis **4a**:**4b** = 3:2. Für das metallierte P-Atom in **4a** wird ein Dublett bei $\delta = 113,91$ gemessen, während das arylierte P-Atom bei $\delta = -35,46$ absorbiert ($^1J_{\text{PP}} = 238,0$ Hz). In **4b** werden die entsprechenden Resonanzen bei δ 125,96 und $-54,51$ ($^1J_{\text{PP}} = 244,0$ Hz) beobachtet.

Im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum von **4a** wird das metallierte Phosphoratom als Doppeldublett registriert. Neben der $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplung tritt eine $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 361,9 Hz auf. Das Signal des arylierten Phosphors ist als Dublett von Dubletts von Dubletts zu deuten. Hier beträgt die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung 224,4 Hz. Zusätzlich wird eine $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 23,0 Hz beobachtet.

Im Nebenprodukt **4b** zeigt das Doppeldublett für das metallierte P-Atom eine $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 356,7 Hz, während für die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung im Doppeldublett des arylierten Phosphors 214,7 Hz gemessen werden. Aus der Größe der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungen ist ersichtlich, daß das metallierte Phosphoratom die Koordinationszahl 4, das arylierte jene von 3 besitzt.

Die im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum gemessenen PH-Kopplungen werden auch im ^1H -NMR-Spektrum von **4a, b** bestätigt.

So absorbiert das Wasserstoffatom am metallierten Phosphor als Dublett von Dublett von Dubletts bei $\delta = 7,83$. Neben der Kopplung $^1J_{\text{PH}} = 361$ Hz wird noch eine $^2J_{\text{PH}}$ - und eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 23,4 bzw. 7,9 Hz beobachtet.

Der Wasserstoff am arylierten Phosphor in **4a** gibt zu einem Dublett von Triplets bei $\delta = 5,93$ Anlaß. Neben der Konstanten $^1J_{\text{PH}} = 224,0$ Hz werden für $^2J_{\text{PH}}$ und $^3J_{\text{HH}}$ jeweils 8,1 Hz ermittelt.

Die PH-Funktion am metallierten Phosphor von **4b** absorbiert als Doppeldublett bei $\delta = 8,00$ ($^1J_{\text{PH}} = 354,8$; $^2J_{\text{PH}} = 2,5$ Hz), während jene am arylierten P-Atom als Doppeldublett bei $\delta = 5,26$ ($^1J_{\text{PH}} = 213,3$; $^3J_{\text{PH}} = 3,6$ Hz) registriert wird.

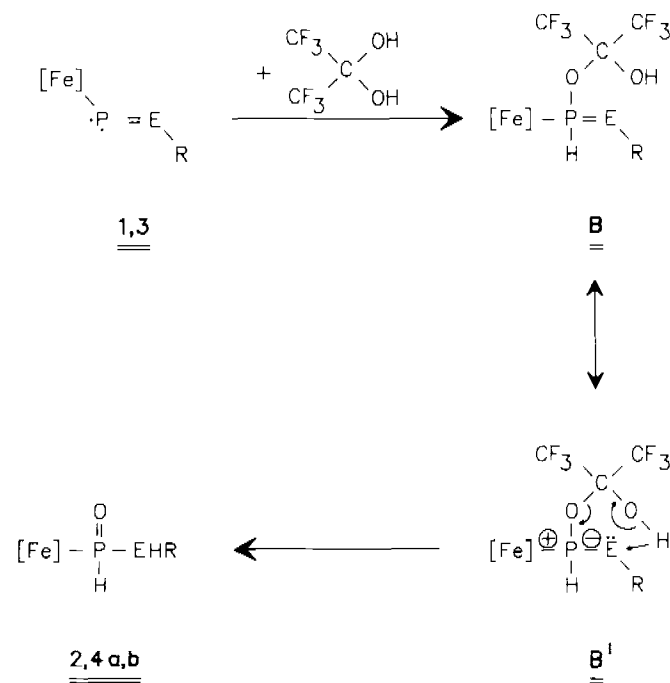
Im Einklang mit der Chiralität von **4a, b** werden für die Protonen der ortho-t-Butylphenylgruppen jeweils zwei diskrete Singulets beobachtet.

Das IR-Spektrum einer Pentan-Lösung von **4a, b** zeigt zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2025 und 1980 cm^{-1} , die im Vergleich zu jenen im Edukt (2005 st, 1956 st cm^{-1} , Cyclopentan-Lösung) [21] kräftig zu höheren Wellenzahlen verschoben sind.

Reaktionsmechanismus

Der $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von 1,1,1,3,3,3 Hexafluorpropan-2,2-diol (Hexafluoraceton-Monohydrat) beträgt 6,58 [22]. Da das freie Diphosphen **3** nicht von Wasser angegriffen wird, ist anzunehmen, daß die 1,2-Addition von H_2O an die P=C- bzw. P=P-Bindungen in **1** und **3** säurekatalysiert ist. Das HOMO beider Moleküle wird im wesentlichen durch das freie Elektronenpaar am metallierten Phosphor repräsentiert. Die oxidative Addition einer OH-Bindung des Ketals an den metallierten Phosphor liefert das Phosphoran **B**, das auch mit der zwitterionischen Grenzformel **B'** beschrieben werden kann. Eine intramoleku-

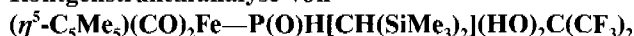
lare Protonenübertragung auf das anionische Zentrum und die Abspaltung von Hexafluoraceton liefert die beobachteten Produkte **2** und **4a, b**.



Verb.	ER
1, 2	C(SiMe ₃) ₃
3, 4a, b	P-Mes*

Tabelle 1 Kristall- und Meßdaten von **2** und **4a**

Verbindung	2	4a
Formel	C ₂₇ C ₃ F ₆ FeO ₅ Si ₂	C ₁₆ H ₁₄ F ₁₁ FeO-P ₂
Kristallgröße (mm)	0,1 × 0,25 × 0,3	0,2 × 0,6 × 0,6
Kristallsystem/Raumgruppe	triklin/P1	monoklin/P2 ₁ /n
Gitterkonstanten (Å/°)	a = 10,047(5)	a = 11,21(2)
verfeinert aus den	b = 12,347(6)	b = 22,44(11)
Winkelsätzen von 38	c = 12,632(5)	c = 17,79(2)
zentrierten Reflexen im Winkel-	α = 93,92(4)°	β = 106,20(10)
bereich 4° < 2θ < 22°	β = 95,81(4)°	
für 2 und 16 Reflexen	γ = 105,00(4)°	
im Bereich 4° < 2θ < 21° für 4a		
Zellvolumen (Å ³)	1498,5(12)	4297(23)
Z	2	4
d (ber) (g cm ⁻³)	1,415	1,445
μ (mm ⁻¹)	0,697	0,515
2θ Bereich der Datensammlung	3° – 50°	3° – 50°
Meßtemperatur K	173	173
Anzahl unabhängiger Intensitäten	5279	7643
davon beobachtet (F > 4σ(F))	2862	4212
R-Wert	0,064	0,069
Rw-Wert [w ⁻¹ = σ ² (F _o)]	0,045	0,053
Anzahl der verfeinerten Parameter	334	523

Röntgenstrukturanalyse von

Einkristalle der Verbindung **2** wurden aus einer Pentanlösung bei -30°C gezüchtet. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß jedes Molekül **2** mit einem Molekül $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})_2$ über eine Wasserstoffbrückenbindung $\text{P}=\text{O} \cdots \text{HO}$ assoziiert ist [Tab. 2, 3; Abb. 1, 2]. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Das Molekül **2** besitzt die Gestalt eines leicht verzerrten dreibeinigen „Pianostuhls“ ($\text{P}(1)-\text{Fe}-\text{C}(11) = 95,2(2)$; $\text{P}(1)-\text{Fe}-\text{C}(12) = 86,8(2)$; $\text{C}(11)-\text{Fe}-\text{C}(12) = 95,3(3)^\circ$). Zwei der Beine werden durch die beiden terminalen nahezu linearen Carbonyl-Liganden repräsentiert. Der Phosphinito-Ligand ist über

eine Fe—P Einfachbindung von $2,238(2) \text{ \AA}$ mit dem Metall verknüpft. Dieser Wert ist etwas länger als der Fe—P Abstand in **6** ($2,199(2) \text{ \AA}$) [12a] aber gut mit jenen in **7** ($2,244(4) \text{ \AA}$) [12b] vergleichbar.

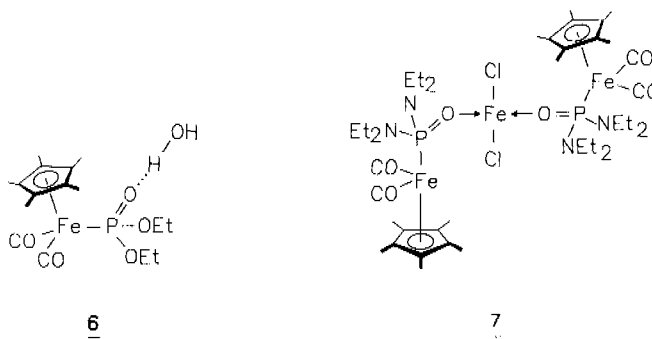
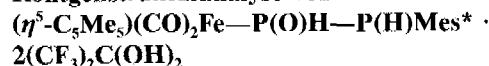


Tabelle 2 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von **2**

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	2709(1)	4847(1)	7502(1)	28(1)
P(1)	2587(2)	3007(1)	7317(1)	29(1)
Si(1)	4796(2)	1707(2)	7809(2)	33(1)
Si(2)	2629(2)	1922(2)	9484(2)	37(1)
F(1)	2217(6)	-684(4)	4390(4)	91(3)
F(2)	2618(6)	-33(5)	2888(4)	116(3)
F(3)	3668(5)	904(4)	4347(4)	82(2)
F(4)	464(5)	2334(4)	3437(4)	87(3)
F(5)	1182(5)	1427(4)	2215(3)	80(2)
F(6)	2643(5)	2510(4)	3458(3)	77(2)
O(1)	3232(5)	5160(4)	9833(4)	56(2)
O(2)	5618(5)	5281(4)	7177(4)	54(2)
O(3)	2915(4)	2640(3)	6192(3)	38(2)
O(4)	36(5)	27(4)	3535(3)	71(2)
O(5)	1231(4)	1155(3)	4996(3)	42(2)
C(1)	1974(7)	5132(6)	5954(5)	35(3)
C(2)	2517(7)	6195(6)	6606(5)	35(3)
C(3)	1764(7)	6188(6)	7481(5)	36(3)
C(4)	719(7)	5124(6)	7392(5)	36(3)
C(5)	828(7)	4486(6)	6442(5)	32(3)
C(6)	2427(7)	4797(6)	4907(5)	46(3)
C(7)	3641(7)	7172(5)	6334(5)	52(3)
C(8)	1922(7)	7156(5)	8333(6)	50(3)
C(9)	-401(7)	4796(6)	8114(5)	51(3)
C(10)	-152(7)	3387(5)	5947(5)	43(3)
C(11)	3014(7)	4990(5)	8904(6)	35(3)
C(12)	4475(8)	5089(5)	7308(5)	34(3)
C(13)	3627(6)	2550(5)	8364(5)	28(3)
C(14)	3803(7)	340(5)	7052(5)	44(3)
C(15)	5943(8)	1407(6)	8959(5)	62(4)
C(16)	5987(7)	2566(5)	6945(5)	48(3)
C(17)	3827(8)	2337(6)	10744(5)	65(4)
C(18)	1975(8)	363(5)	9261(6)	54(3)
C(19)	1068(8)	2454(6)	9646(6)	65(4)
C(20)	2455(11)	243(8)	3879(8)	68(5)
C(21)	1279(7)	806(6)	3952(5)	37(3)
C(22)	1373(9)	1763(8)	3252(7)	53(4)

Äquivalente isotrope U definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

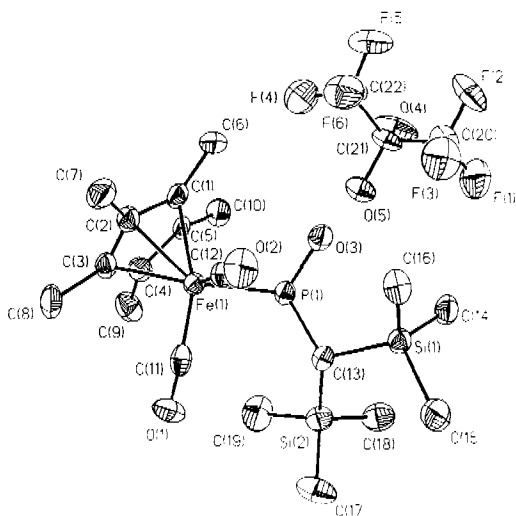
Der Abstand $\text{P}-\text{O}(3)$ ($1,555(5) \text{ \AA}$) ist mit einer Doppelbindung vereinbar, wenngleich diese gegenüber jenen in anderen Phosphoryl-Komplexen ($1,46-1,51 \text{ \AA}$) geringfügig aufgeweitet ist [12-18]. In **6** werden für die entsprechende Bindung $1,495(4)$ und $1,477(8) \text{ \AA}$ gemessen. Im Vergleich hierzu betragen dort die Einfachbindungen in den $\text{P}(\text{OEt})$ Fragmenten $1,600(5)-1,612(4) \text{ \AA}$. Die Aufweitung der $\text{P}=\text{O}$ -Bindung in **2** wird möglicherweise durch die recht kurze Wasserstoffbrückenbindung zur Säure $(\text{HO})_2\text{C}(\text{CF}_3)_2[\text{O}(3) \cdots \text{H} \cdots \text{O}(5) = 2,451 \text{ \AA}]$ bewirkt. In **6** sind solche Kontakte zum H_2O -Molekül wesentlich schwächer ($2,763-2,786 \text{ \AA}$) ausgeprägt. Über Wasserstoffbrücken assoziiertes 1,1,1,3,3,3 Hexafluorpropan-2,2-diol wurde bereits im Anion $\{[(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{HO}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)_2]_2\}^{2-}$ beobachtet und strukturell charakterisiert. Hierin wurde in einer symmetrischen linearen $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Brücke der Kontakt $\text{O} \cdots \text{H}$ zu $1,234(4) \text{ \AA}$ bestimmt [23]. Eine Newman-Projektion entlang der Fe—P-Bindung zeigt, daß der C_5Me_5 -Ligand (X-1A bezeichnet seine Mitte) und die $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe nahezu entgegengesetzt zueinander orientiert sind ($\text{X}(1\text{A})-\text{Fe}(1)-\text{P}(1)-\text{C}(13) = -166,4^\circ$). Ähnliches gilt für den Carbonylligand $\text{C}(11)-\text{O}(1)$ und die $\text{P}=\text{O}(3)$ -Funktion ($\text{C}(11)-\text{Fe}(1)-\text{P}(1)-\text{O}(3) = -156,8^\circ$).

Röntgenstrukturanalyse von

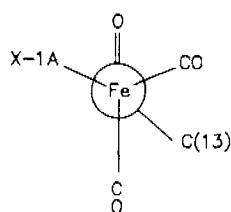
Die Elementarzelle enthält vier Moleküle der Verbindung **4a**, die mit jeweils zwei Molekülen $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})_2$ über Wasserstoffbrücken assoziiert sind. **4a** besitzt eine verzerrte Pianostuhl-Struktur ($\text{P}(1)-\text{Fe}-\text{C}(11) = 95,8(4)$; $\text{P}(1)-\text{Fe}-\text{C}(12) = 89,1(4)$; $\text{C}(11)-\text{Fe}-\text{C}(12) = 96,3(4)^\circ$) mit zwei nahezu linearen terminalen CO Liganden (Abb. 3, Tab. 4, 5). Der interessanteste Ligand, das Diphosphanyl-1-oxid $\text{Mes}^*(\text{H})\text{P}-\text{P}(\text{O})(\text{H})$ ist über eine FeP-Einfachbindung

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **2**

Fe(1)—P(1)	2,238(2)	Fe(1)—C(1)	2,104(7)
Fe(1)—C(2)	2,113(7)	Fe(1)—C(3)	2,112(8)
Fe(1)—C(4)	2,106(8)	Fe(1)—C(5)	2,129(7)
Fe(1)—C(11)	1,756(8)	Fe(1)—C(12)	1,767(8)
P(1)—O(3)	1,555(5)	P(1)—C(13)	1,812(7)
Si(1)—C(13)	1,912(7)	O(2)—C(12)	1,143(10)
Si(2)—C(13)	1,909(6)	O(5)—C(21)	1,369(8)
O(1)—C(11)	1,166(9)	C(21)—C(22)	1,513(12)
O(4)—C(21)	1,392(8)		
C(20)—C(21)	1,525(15)		
av C—F	1,329		
av C—C _(Ring)	1,430		
Fe(1)—P(1)—O(3)	111,2(2)	P(1)—Fe(1)—C(11)	95,2(2)
O(3)—P(1)—C(13)	111,2(3)	P(1)—Fe(1)—C(12)	86,8(2)
Fe(1)—C(12)—O(2)	177,8(6)	C(11)—Fe(1)—C(12)	95,3(3)
P(1)—C(13)—Si(2)	114,5(3)	Fe(1)—P(1)—C(13)	114,5(2)
F(2)—C(20)—C(21)	112,5(8)	Fe(1)—C(11)—O(1)	175,6(6)
O(4)—C(21)—O(5)	110,1(6)	P(1)—C(13)—Si(1)	112,5(3)
O(5)—C(21)—C(20)	109,9(6)	Si(1)—C(13)—Si(2)	115,5(3)
O(5)—C(21)—C(22)	111,3(6)	F(1)—C(20)—C(21)	110,3(8)
F(5)—C(22)—C(21)	113,3(7)	F(3)—C(20)—C(21)	112,0(8)
av F—C—F	107,1	O(4)—C(21)—C(20)	108,4(6)
		O(4)—C(21)—C(22)	103,9(6)
		C(20)—C(21)—C(22)	113,0(7)
		F(4)—C(22)—C(21)	111,9(7)
		F(6)—C(22)—C(21)	110,4(7)

**Abb. 1** Struktur des Moleküls **2** · (CF₃)₂C(OH)₂ im Kristall

(2,209(11) Å) mit dem Metall verknüpft. Diese Situation ist gut mit jener in **2** vergleichbar. Auch die PO-Doppelbindung von 1,527(9) Å unterscheidet sich nicht signifikant von der in **2**. An das verzerrt tetraedrisch konfigurierte Phosphoratom P(1) (das Wasserstoffatom an P(1) konnte röntgenographisch nicht sauber lokalisiert werden) ist eine Supermesitylphosphinofunktion über eine PP-Einfachbindung (2,231(11) Å) geknüpft. Der Standardwert für eine P—P-Bindung läßt sich zu ca. 2,22 Å abschätzen [24].

**Abb. 2** Newman-Projektion von **2** mit Blick in Richtung der Fe—P(1)-Bindung

Eine Newman-Projektion von **4a** (Abb. 4) in Richtung auf die P(1)—P(2) Bindung zeigt, daß sich die Gruppen mit dem größten Raumanpruch (Mes* und (C₅Me₅)(CO)₂Fe) in trans-Orientierung (C(13)—P(2)—P(1)—Fe = -156,8°) zueinander befinden.

Ein entsprechender Blick in Richtung der Fe—P(1) Bindung läßt die trans-Position von P(2) und der Mitte des C₅Me₅-Ringliganden erkennen (X-1A-Fe—P(1)—P(2) = 162,9°). Wie in **2** liegen auch in **4a** die Carbonylgruppen den P(1)=O bzw. P(1)—H Funktionen gegenüber.

Es ist zu vermuten, daß in **4b** die beiden sterisch anspruchsvollsten Gruppen eine trans-Anordnung einnehmen und, daß die Positionen vom Wasserstoff und Sauerstoff am vierfach koordinierten P-Atom ausgetauscht sind.

Tabelle 4 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **4a**

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	1162(1)	1901(1)	2965(1)	22(1)
P(1)	-325(2)	2577(1)	2630(1)	23(1)
P(2)	-1850(2)	2387(1)	3177(1)	31(1)
O(1)	-395(5)	902(2)	3117(3)	46(2)
O(2)	1772(2)	2325(3)	4576(3)	52(2)
O(3)	134(4)	3217(2)	2801(2)	29(2)
O(4)	7056(4)	590(2)	8176(3)	34(2)
O(5)	6314(4)	1135(2)	9074(3)	40(2)
O(6)	-2060(4)	3851(2)	1283(3)	44(2)
O(7)	-185(4)	4163(2)	2115(3)	45(2)
F(1)	6080(4)	121(2)	9821(3)	72(2)
F(2)	6911(4)	-406(2)	9111(3)	69(2)
F(3)	5175(4)	32(2)	8599(3)	66(2)
F(4)	8802(4)	1184(2)	9381(3)	55(2)
F(5)	8995(4)	242(2)	9328(3)	50(2)
F(6)	8301(4)	632(2)	10226(2)	51(2)
F(7)	-1477(5)	4384(2)	78(3)	77(2)
F(8)	277(5)	4689(2)	813(3)	86(3)
F(9)	-112(5)	3762(2)	668(3)	77(3)
F(10)	-2531(5)	5066(2)	932(3)	72(2)
F(11)	-812(5)	5307(2)	1759(3)	67(2)
F(12)	-2203(5)	4855(2)	2137(3)	73(2)
C(1)	2436(7)	1302(3)	2717(4)	26(3)
C(2)	3073(6)	1806(3)	3070(4)	31(3)
C(3)	2592(7)	2316(3)	2590(4)	29(3)
C(4)	1655(7)	2109(3)	1919(4)	31(3)
C(5)	1533(6)	1482(3)	1994(4)	30(3)
C(6)	2712(7)	675(3)	2973(5)	53(4)
C(7)	4158(6)	1816(4)	3801(4)	59(4)
C(8)	3068(7)	2937(3)	2714(4)	54(4)
C(9)	1020(7)	2467(3)	1224(4)	49(4)
C(10)	711(7)	1083(3)	1399(4)	52(4)
C(11)	191(7)	1313(3)	3073(4)	28(3)
C(12)	1509(7)	2156(3)	3941(5)	31(3)
C(13)	-3186(6)	2780(3)	2510(4)	18(2)
C(14)	-3469(6)	3363(3)	2723(4)	19(2)
C(15)	-4281(6)	3697(3)	2143(4)	21(3)
C(16)	-4839(6)	3507(3)	1397(4)	22(3)
C(17)	-4643(6)	2916(3)	1238(4)	25(3)
C(18)	-3876(6)	2537(3)	1777(4)	19(2)
C(19)	-3036(6)	3633(3)	3561(4)	26(3)
C(20)	-1643(6)	3783(3)	3801(4)	34(3)
C(21)	-3710(7)	4220(3)	3618(4)	41(3)
C(22)	-3352(7)	3211(3)	4162(4)	39(3)
C(23)	-5688(6)	3890(3)	751(4)	28(3)
C(24)	-5185(7)	3913(4)	36(5)	61(4)
C(25)	-5784(9)	4522(3)	1025(5)	83(5)
C(26)	-6989(7)	3631(4)	504(5)	80(5)
C(27)	-3898(6)	1870(3)	1554(4)	27(3)
C(28)	-2686(7)	1640(3)	1390(4)	40(3)
C(29)	-4933(6)	1732(3)	777(4)	44(3)
C(30)	-4254(6)	1499(3)	2190(4)	38(3)
C(31)	6282(7)	97(4)	9122(5)	44(4)
C(32)	6951(6)	638(3)	8922(4)	26(3)
C(33)	8286(7)	672(3)	9474(5)	35(3)
C(34)	-610(8)	4275(4)	752(5)	48(2)
C(35)	-1143(7)	4282(3)	1451(4)	29(3)
C(36)	-1683(8)	4891(4)	1558(5)	52(4)

^a) Äquivalente isotropes U definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Weiterhin wird beobachtet, daß im Kristall zwei Moleküle Hexafluoraceton-Hydrat mit **4a** assoziiert sind. Jeweils eine der OH Gruppen ist über Wasserstoffbrückenbindungen mit der P=O-Sauerstoffatom verknüpft [O(3) ··· H ··· O(5) = 2,705 Å; O(3) ··· H ··· O(7) = 2,427 Å]. Beide Solvatmoleküle (CF₃)₂C(OH)₂ werden zusätzlich durch eine weitere Wasserstoffbrücke [O(4) ··· H ··· O(7) = 2,745 Å] zusammengehalten.

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N₂-Schutzgas in N₂-gesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln.

(η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Fe—P=C(SiMe₃)₂ [9] und (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Fe—P=P-Mcs* [21] wurden nach Literaturangaben erhalten. Hexafluoraceton-Trihydrat wurde gekauft (Fa. Aldrich). IR-Spektrum: Mattson Polaris FTIR. ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektrum: Bruker WM 300 und AC 100. Alle NMR-Spektren wurden in C₆D₆ bei 22 °C vermessen. Intern. TMS-Standard (¹H, ¹³C); Extern. 85% H₃PO₄-Standard (³¹P); Extern. CFCI₃-Standard (¹⁹F). MS: Varian MAT CH5-DF (EI-Mode, 70 eV, Quelle 250 °C).

Röntgenstrukturanalyse von **2** und **4a**

Die wichtigsten Kristall- und Meßdaten sind aus Tab. 1 zu entnehmen. Die Strukturbestimmungen erfolgten mit einem Siemens-P2-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073$ Å). Zur Modellfindung wurde die direkte Methode verwendet, wobei, wie zu den Strukturverfeinerungen und der Darstellung, das Programmsystem SHELXTL-PLUS eingesetzt wurde. Wasserstoffatome lagen als ideale Gruppen mit fixierten isotropen U-Werten von 80 Å · 10³ und ein C—H-Bindungsabstand von 0,96 Å waren in die Berechnungen einbezogen.

Darstellung der Komplexe

(η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Fe—P(O)H[CH(SiMe₃)₂] · (CF₃)₂C(OH)₂ (**2**)

Zur Lösung von 0,64 g (1,4 mmol)

(η^5 -C₅Me₅)(CO)₂Fe—P=C(SiMe₃)₂ in 16 ml Benzol werden unter kräftigem Rühren 0,2 ml (1,4 mmol) Hexafluoraceton-Trihydrat gegeben. Nach 15 min. Reaktionszeit wird zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 50 ml Pentan aufgenommen, filtriert und der Filterkuchen mehrfach mit jeweils 10 ml Pentan extrahiert. Die gesammelten Filtrate werden auf ca. 30 ml konzentriert und bei -5 °C gelagert. Man erhält 0,27 g (30%) **2** als blaßgelbe Kristalle.

IR(KBr): $\nu = 2013$ s [ν (CO)], 1957 s [ν (CO)], 1314 w, 1255 m, 1206 s, 1156 m, 1093 m, 961 m, 845 s, 720 w, 594 m cm⁻¹.

¹H-NMR: $\delta = 0,17$ (s, 9H, SiCH₃), 0,39 (s, 9H, SiCH₃), 0,97 (dd, ²J_{PH} = 8,1; ³J_{HH} = 2,5 Hz, 1H, PCHSi₂), 1,32 (d, ⁴J_{PH} = 1,1 Hz, 15H, C₅(CH₃)₅), 7,96 (dd, ¹J_{PH} = 356,5; ³J_{HH} = 2,3 Hz, 1H, PH).

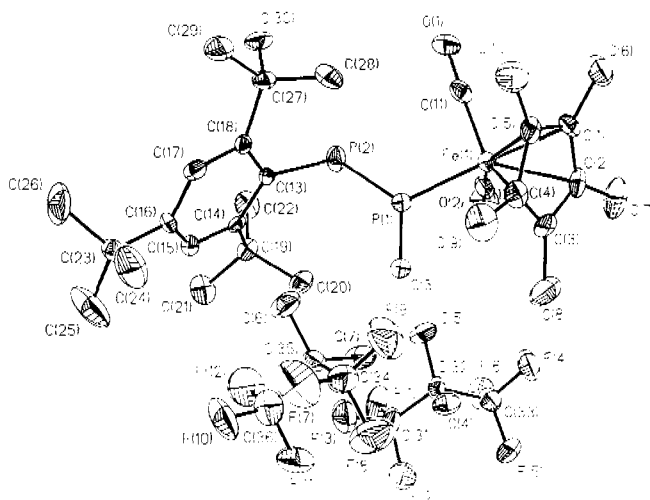
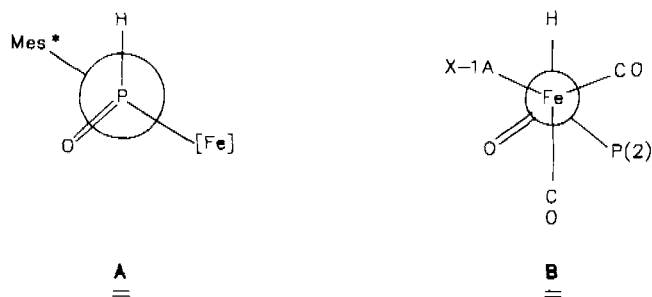
¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 22 °C): $\delta = 0,48$ (s, SiCH₃), 1,56 (s, SiCH₃), 8,78 (s, C₅(CH₃)₅), 30,93 (d, ¹J_{PC} = 31,3 Hz, CHSi₂), 97,75 (s, C₅(CH₃)₅), 213,92 (d, ²J_{PC} = 28,3 Hz, Fe(CO)), 214,69 (d, ²J_{PC} = 24,7 Hz, Fe(CO)).

³¹P{¹H}-NMR: $\delta = 100,68$ s; H-gekoppelt $\delta = 100,68$ (d, ¹J_{PH} = 356,5 Hz)

C₂₂H₃₇F₆FeO₃PSi₂ (638,52): ber. C 41,38 (gef. 41,27); H 5,84 (5,76)%

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **4a**

Fe(1)—P(1)	2,209(11)	Fe(1)—C(1)	2,096(13)
Fe(1)—C(2)	2,108(12)	Fe(1)—C(3)	2,115(13)
Fe(1)—C(4)	2,134(13)	Fe(1)—C(5)	2,106(13)
Fe(1)—C(11)	1,754(12)	Fe(1)—C(12)	1,766(12)
P(1)—P(2)	2,231(11)	P(1)—O(3)	1,527(9)
P(2)—C(13)	1,854(11)	O(1)—C(11)	1,149(11)
O(2)—C(12)	1,149(11)	O(4)—C(32)	1,369(11)
O(5)—C(32)	1,391(11)	O(6)—C(35)	1,381(11)
O(7)—C(35)	1,383(10)	C(31)—C(32)	1,519(14)
C(32)—C(33)	1,546(12)	C(34)—C(35)	1,523(15)
C(35)—C(36)	1,529(14)		
av C—F	1,326		
av C—C _(Ring)	1,427		
P(1)—Fe(1)—C(11)	95,8(4)	P(1)—Fe(1)—C(12)	89,1(4)
Fe(1)—P(1)—P(2)	111,3(3)	C(11)—Fe(1)—C(12)	96,3(4)
P(2)—P(1)—O(3)	110,4(4)	Fe(1)—P(1)—O(3)	113,9(3)
Fe(1)—C(11)—O(1)	174,9(8)	P(1)—P(2)—C(13)	102,2(4)
P(2)—C(13)—C(14)	117,9(5)	Fe(1)—C(12)—O(2)	177,9(8)
F(2)—C(31)—C(32)	112,0(8)	P(2)—C(13)—C(18)	122,5(6)
O(4)—C(32)—O(5)	116,0(6)	F(1)—C(31)—C(32)	114,3(7)
O(5)—C(32)—C(31)	106,4(7)	F(3)—C(31)—C(32)	110,4(7)
O(5)—C(32)—C(33)	107,2(6)	O(4)—C(32)—C(31)	110,2(7)
F(5)—C(33)—C(32)	111,6(7)	O(4)—C(32)—C(33)	106,8(7)
F(8)—C(34)—C(35)	112,1(7)	C(31)—C(32)—C(33)	110,2(6)
O(6)—C(35)—O(7)	113,8(6)	F(4)—C(33)—C(32)	110,3(6)
O(7)—C(35)—C(34)	107,9(7)	F(6)—C(33)—C(32)	111,8(7)
O(7)—C(35)—C(36)	107,8(6)	F(7)—C(34)—C(35)	112,1(8)
F(11)—C(36)—C(35)	112,0(8)	F(9)—C(34)—C(35)	112,4(8)
av F—C—F	107,2	O(6)—C(35)—C(34)	104,7(7)
		O(6)—C(35)—C(36)	110,8(7)
		C(34)—C(35)—C(36)	111,8(7)
		F(10)—C(36)—C(35)	112,4(8)
		F(12)—C(36)—C(35)	108,7(8)

**Abb. 3** Struktur des Moleküls $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P(O)H-P(H)Mes}^* \cdot 2(\text{CF}_3)_2\text{C(OH)}_2$, **4a****Abb. 4** Newman-Projektionen von **4a** mit Blick in Richtung der P1—P2-(A) und Fe—P(1)-Bindungen (B) **$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P(O)H-P(H)Mes}^* \cdot 2(\text{CF}_3)_2\text{C(OH)}_2$ (**4**)**

Eine Lösung von 0,90 g (1,62 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-P=P-Mes}^*$ in 40 ml Benzol wird mit 2 ml (14 mmol) Hexafluoraceton-Trihydrat versetzt. Nach 30 min Rühren bei 20 °C wird zur Trockene eingengt und der Rückstand in 70 ml Pentan aufgenommen. Die Lösung wird auf ca. 10 ml konzentriert, wobei ein hellgelber Feststoff ausfällt. Abfiltrieren und Waschen (2×5 ml Pentan) liefert 0,27 g (18%) hellgelbes **4**.

IR (Nujol): $\nu = 2025$ st, 1980 sst, 1950 s, $[\nu(\text{CO})]$, 1610 m, 915 sst, 875 sst, 740 sst, 600 m, 480 schw cm^{-1} .

IR (Pentan): 2025 st, 1980 sst, $[\nu(\text{CO})]$ cm^{-1} .

4a: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 22 °C): $\delta = 1,25$ (s, 9H, o-tBu), 1,26 (s, 9H, o-tBu), 1,32 (s, 15H, C_5Me_5), 1,68 (s, 9H, p-tBu), 5,93 (dt, $^1J_{\text{PH}} = 224,0$; $^2J_{\text{PH}} = ^3J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, PH-Aryl), 7,66 (s, 2H, m-Aryl-H); 7,88 (ddd, $^1J_{\text{PH}} = 361,5$, $^2J_{\text{PH}} = 23,4$; $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, FePH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 22 °C): $\delta = 8,66$ (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 31,45 (s, p-C(CH_3)₃), 32,48 (s, o-C(CH_3)₃), 34,22 (s, p-C(CH_3)₃), 38,10 (s, o-C(CH_3)₃), 98,00 (s, C_5Me_5), 122,34 (s, m-Aryl-C), 154,30 (s, o-Aryl-C), 213,63 (m, FeCO); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 22 °C): $\delta = 113,91$ (dd, $^1J_{\text{PP}} = 238,0$, $^1J_{\text{PH}} = 361,9$ Hz, P-Fe), -35,46 (ddd, $^1J_{\text{PP}} = 238,0$; $^1J_{\text{PH}} = 224,4$; $^2J_{\text{PH}} = 23,0$ Hz, P-Aryl).

4b: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 22 °C): $\delta = 1,28$ (s, 9H, o-tBu), 1,29 (s, 9H, o-tBu), 1,34 (s, 15H, C_5Me_5), 1,56 (s, 9H, p-tBu), 5,26 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 213,3$; $^2J_{\text{PH}} = 3,6$ Hz, PH-Aryl), 7,68 (s, 2H, m-H-Aryl), 8,00 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 354,8$; $^2J_{\text{PH}} = 2,5$ Hz, FePH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 22 °C): $\delta = 8,88$ (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 31,24 (s, p-C(CH_3)₃), 33,78 (s, o-C(CH_3)₃), 34,47 (s, p-C(CH_3)₃), 38,43 (s, o-C(CH_3)₃), 98,25 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 122,22 (s, m-Aryl-C), 154,58 (o-Aryl-C), 213,63 (m-FeCO); $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 22 °C): $\delta = 125,96$ (dd, $^1J_{\text{PP}} = 244,0$; $^1J_{\text{PH}} = 356,7$ Hz, PFe), -54,51 (dd, $^1J_{\text{PP}} = 244,0$; $^1J_{\text{PH}} = 214,7$ Hz, p-Aryl).

Massenspektrum (EI, 80 eV): $m/e = 572$ (M^+), 544 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 516 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 498 ($\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$), 441 ($\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{H}_2\text{O} - \text{tBu}$), 326 ($(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe} - \text{P}(\text{OH}) - \text{P}^+$), 295 ($(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe} - \text{POH}^+$), 278 ($(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe} - \text{P}^+$), 277 (Aryl-PH⁺), 191 ($\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}^+$), 166 ($(\text{CF}_3)_2\text{CO}^+$), 150 ($(\text{CF}_3)_2\text{C}^+$), 135 (C_5Me_5^+), 97 (CF_3CO^+), 69 (CF_3^+).

$\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{F}_{17}\text{FeO}_3\text{P}_2$ (940,56): ber. C 45,97 (gef. 48,10); H 5,36 (6,02); Fe 5,94 (7,10)%

Die Elementaranalysen wurden an Pulvern durchgeführt, die nach dem Trocknen mit schwankenden Mengen an Hexafluoraceton-Hydrat solvatisiert sind.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Fa. BASF AG, Ludwigshafen unterstützt.

Literatur

- [1] 31. Mitteilung: L. Weber, R. Kirchhoff, R. Boese, H.-G. Stammer, B. Neumann, Organometallics, im Druck
- [2] 15. Mitteilung: L. Weber, U. Nolte, H.-G. Stammer, B. Neumann, Chem. Ber. **124** (1991) 989
- [3a] R. Appel, in: Low Coordination in Phosphorus Chemistry, M. Regitz, O. Scherer (Eds.), G. Thieme, Stuttgart 1990, S. 157
- [3b] M. Yoshifuji, in: „Low Coordination in Phosphorus Chemistry“, M. Regitz, O. Scherer (Eds.), G. Thieme, Stuttgart 1990, S. 321
- [3c] L. Weber, Chem. Rev. **92** (1992) 1839
- [4a] A. Marinetti, P. LeFloch, F. Mathey, Organometallics **10** (1991) 1190
- [4b] S. Bauer, A. Marinetti, F. Mathey, Heteroatom Chem. **2** (1991) 277
- [5a] J. Escudié, H. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satge, J. Jaud, Phosphorus Sulfur **17** (1983) 221
- [5b] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1986**, 1801
- [5c] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, J. L. Atwood, W. E. Hunter, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 4845
- [6] M. Yoshifuji, I. Shima, K. Shibayama, N. Inamoto, Tetrahedron Lett. **25** (1984) 411
- [7a] J. Borm, G. Huttner, O. Orama, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. **282** (1985) 53
- [7b] G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. **304** (1986) 309
- [8a] R. B. King, F.-J. Wu, E. M. Holt, J. Am. Chem. Soc. **109** (1987) 7764
- [8b] R. Lal De, D. Wolters, H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch. **B41** (1986) 283
- [9] D. Gudat, E. Niecke, A. M. Arif, A. H. Cowley, S. Quaschie, Organometallics **5** (1986) 593
- [10] T. B. Brill, S. L. Landon, Chem. Rev. **83** (1984) 577
- [11] R. J. Haines, A. L. Du Preez, I. L. Marais, J. Organomet. Chem. **28** (1971) 405
- [12a] H. Nakazawa, K. Morimaza, Y. Kushi, H. Yoneda, Organometallics **7** (1988) 458
- [12b] H. Nakazawa, Y. Kadoi, T. Mizuta, K. Miyoshi, H. Yoneda, J. Organomet. Chem. **366** (1989) 333
- [13] R. J. Sullivan, Q.-B. Bao, S. J. Landon, A. L. Rheingold, T. B. Brill, Inorg. Chim. Acta **111** (1986) 19
- [14] V. W. Day, I. Tavanaiepour, S. S. Abdel-Meguid, J. F. Kirner, L.-Y. Goh, E. L. Muettterties, Inorg. Chem. **21** (1982) 657
- [15] D. K. Towle, S. J. Landon, T. B. Brill, T. H. Tulip, Organometallics **1** (1982) 295
- [16] W. Beck, M. Keubler, E. Leidl, U. Nagel, M. Schaal, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 446
- [17] M. J. Barrow, G. A. Sim, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 291
- [18] G. G. Mather, A. Pidcock, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 560
- [19] W. E. Buhro, S. Georgiou, J. P. Hutchinson, J. A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 3346
- [20] E. A. V. Ebsworth, R. O. Gould, N. T. McManus, N. J. Pilkington, D. W. H. Rankin, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1984**, 2561
- [21] L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, Organometallics **6** (1987) 110
- [22] W. J. Middleton, R. V. Lindsay, Jr., J. Am. Chem. Soc. **86** (1964) 4948
- [23] H. W. Roesky, J. Lucas, K. Keller, K. S. Dhathathreyan, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, Chem. Ber. **118** (1985) 2659
- [24] K. F. Tebbe, Z. anorg. allg. Chem. **468** (1980) 202

Ansch. d. Verf.:

Prof. Dr. L. Weber
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 100 131
W-4800 Bielefeld 1