

tonen der *ortho*-Methylgruppen (421 K). Durch Einsetzen dieser und der 10 K unterhalb der Koaleszenztemperatur gemessenen Werte für die Signalabstände ( $\Delta\nu = 13.9$  Hz für *m*-H und 64 Hz für *o*-Me) in eine Näherungsformel<sup>[11]</sup> wurde die Rotationsbarriere der B-As-Bindung in **1** zu 20.9 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt. Dieser unerwartet hohe Wert ist mit den bei Aminoborane<sup>[12]</sup> gefundenen vergleichbar. Die Rotationsbarrieren entsprechender Bor-Phosphor-Spezies wie **4**<sup>[6]</sup> sind noch nicht genau bekannt. Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen<sup>[13]</sup> deuten jedoch darauf hin, daß die Rotationsbarriere der B-P-Bindung von **4**

[Li(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>PhPBMe<sub>2</sub>] **4**

mindestens 24 kcal mol<sup>-1</sup> beträgt. Die Untersuchungen an diesen und anderen Mehrfachbindungssystemen zwischen Bor und Elementen der fünften Hauptgruppe werden fortgesetzt.

### Experimentelles

**1** wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durch Zusatz von Mes<sub>2</sub>BF<sup>[14]</sup> (1 g, 3.72 mmol) zu einer Lösung von Li<sub>2</sub>AsPh<sup>[15]</sup> (0.617 g, 3.72 mmol) in THF (50 mL) hergestellt. Die rote Lösung wurde 3 h gerührt und das Lösungsmittel anschließend bei reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Et<sub>2</sub>O (25 mL) gelöst; die Lösung wurde filtriert und 10 h bei -20 °C gelagert. Die ausgefallenen orangefarbenen Kristalle von **1** wurden durch Filtration abgetrennt. Ausbeute 59%; Fp = 111–114 °C; <sup>1</sup>B-NMR:  $\delta = 74.6$ . **2** wurde durch Zusatz von zwei Äquivalenten tmeda (0.185 g, 0.24 mL, 3.2 mmol) zu einer Lösung von **1** (0.99 g, 1.59 mmol) in Ether (20 mL) hergestellt. Nach fünfminütigem Rühren trat ein feinverteilter gelber Niederschlag auf, der nach Zugabe von THF (3–4 mL) in Lösung ging. Nach 10 h bei -20 °C war **2** in Form orangefarbener Kristalle ausgefallen. Ausbeute: 0.37 g, 36%; Fp = 140 °C (langsame Zers.); <sup>1</sup>B-NMR:  $\delta = 74.9$ .

Eingegangen am 2. Mai 1990 [Z 3940]

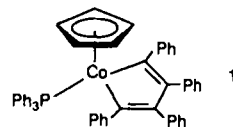
Spektrum von **2** zwei „*para*“-Signale für die Mesitylgruppen beobachtet werden und d) die Röntgenstrukturanalyse für eine  $\pi$ -Wechselwirkung spricht.

- [11] D. Kost, E. H. Carlson, M. Raban, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 656.
- [12] P. A. Barfield, M. F. Lappert, J. Lee, *Trans. Faraday Soc.* 64 (1968) 2571.
- [13] D. C. Pestana, P. P. Power, unveröffentlicht.
- [14] Mes<sub>2</sub>BF wurde nach der Methode von Pelter synthetisiert. Die Synthese ist identisch mit der für (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BF beschriebenen: H. Chen, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1048.
- [15] A. Tzschach, G. Pacholke, *Chem. Ber.* 97 (1964) 419.

## Protonenkatalysierte Umwandlung eines Cobaltacyclopentadiens in einen $\eta^4$ -Cyclobutadien-Cobaltkomplex\*\*

Von Lutz Brandt, Michael Green\* und Adrian W. Parkins

Metallacyclopentadiene der Übergangsmetalle sind sowohl bei der Cyclotrimerisierung von Alkinen als auch bei der von Nitrilen und anderen ungesättigten Verbindungen von Bedeutung<sup>[1]</sup>. Kinetische Untersuchungen<sup>[2]</sup> am Cobaltkomplex **1** (Me statt Ph im Metallacyclopentadien) zeigen, daß in der Anfangsphase dieser Reaktionen das Abdissoziieren des Phosphanliganden wichtig ist. Gleiches gilt für die Reaktion von **1** mit B<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>[3]</sup> und N<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>Et<sup>[4]</sup> unter Bildung von [Co( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>BH)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] bzw. [Co( $\eta^4$ -C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>CHCO<sub>2</sub>Et)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)], wobei ein Überschuß der Lewis-Säure zum Abfangen des Phosphanliganden dient. Um einen Zugang zu koordinativ ungesättigten Cobaltacyclopentadienen zu bekommen, haben wir die Reaktion von **1** mit starken Protonensäuren untersucht, die überraschenderweise jedoch zu ungewöhnlichen Ringöffnungs- und Ring-schlußreaktionen führt.



Wird **1**<sup>[5]</sup> bei -78 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einem leichten Überschuß von HSBF<sub>6</sub> oder CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H versetzt, so erfolgt rasche Protonierung. Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemischs (Silicagel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF, -30 °C) ergibt die thermolabilen, grünen Salze des Kations **2** (Schema 1) in 70% Ausbeute, die aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Zugabe von Et<sub>2</sub>O ausgefällt werden können. Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren<sup>[6]</sup> sowie das Reaktionsverhalten legen nahe, daß stereospezifisch an einem Kohlenstoffatom des Metallacyclus von der dem  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden abgewandten Seite protoniert wird. Die Struktur des Kations **2** in Lösung kann durch die Resonanzstrukturen **2** und **2'** wiedergegeben

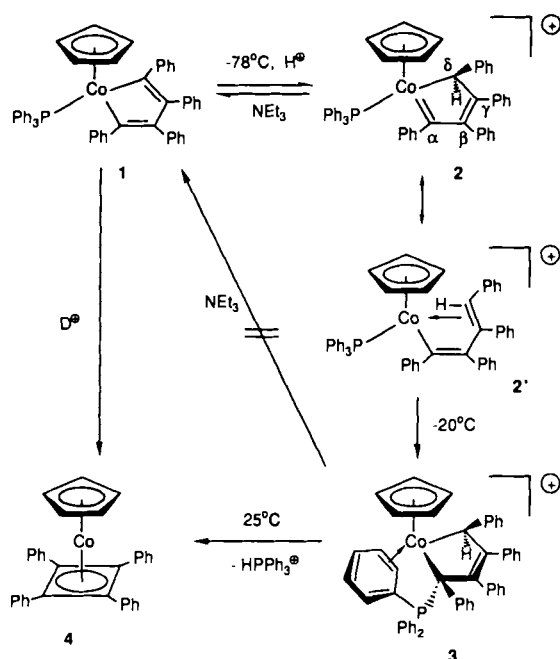
- [1] P. P. Power, *Angew. Chem.* 102 (1990) 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 449.
- [2] J. A. Perri, S. La Placa, B. Post, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 310.
- [3] K.-H. van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1045.
- [4] H. G. von Schnering, M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, *Angew. Chem.* 102 (1990) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 65.
- [5] Kristallstrukturdaten von **1** und **2** ( $T = 130$  K, Cu $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.54178$  Å): **1**:  $a = 21.911(3)$ ,  $b = 15.974(3)$ ,  $c = 19.768(4)$  Å, orthorhombisch, *Pbcn*,  $Z = 8$ , 3817 unabhängige, beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R = 0.069$ ; **2**:  $a = 18.398(8)$ ,  $b = 9.276(3)$ ,  $c = 22.868(8)$  Å,  $\beta = 106.12(1)$ , monoklin, *P2<sub>1</sub>/c*,  $Z = 4$ , 4873 unabhängige, beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R = 0.097$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54662, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] R. A. Bartlett, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6817.
- [7] Kovalente Radien, geschätzt nach den Längen homonuclearer Bindungen: L. Sutton (Hrsg.): *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (Spec. Publ. Chem. Soc. 11 (1958); *ibid.* 18 (1965)); J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 3199.
- [8] T. L. Allen, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1930.
- [9] <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>10</sub>]Xylol, 27 °C): **1**:  $\delta = 1.4$  (m, THF), 2.25 (s, *p*-Me), 2.57 (s, *o*-Me), 2.73 (s, *o*-Me), 3.45 (m, THF), 6.77 (s, *m*-H), 6.9 (m, Ph), 7.42 (m, Ph); **2**:  $\delta = 1.86$  (s, Me<sub>2</sub>N), 1.896 (s, CH<sub>2</sub>N), 2.24, 2.25 (s, *p*-Me), 2.663, 2.868 (s, *o*-Me), 6.87, 6.93 (m-CH), 7.06 (m, Ph), 7.76 (d, Ph).
- [10] Denkbar wäre auch, daß die Inäquivalenz der Protonenresonanzsignale der Mesitylsubstituenten auf einer gehinderten Rotation um die B-C-Bindungen beruht. Wären die Mesitylsubstituenten in einer zur B-C10-C1-Ebene senkrechten Stellung konformativ starr und läge die As-C19-Bindung in der Spiegelebene (d.h. keine B-As- $\pi$ -Wechselwirkung), würde man ebenfalls inäquivalente „*ortho*-H“- und „*meta*-H“-Resonanzsignale beobachten. Dies ist unwahrscheinlich, da a) entsprechende Untersuchungen<sup>[1]</sup> an B-P-Systemen zeigen, daß erst bei sehr tiefen Temperaturen (-80 °C) die Mesitylsubstituenten als starre Gruppen vorliegen, b) die beobachtete Barriere von 21.9 kcal mol<sup>-1</sup> extrem hoch und mit einer Rotationsbarriere um eine B-C-Bindung nicht vereinbar ist, c) im <sup>1</sup>H-NMR-

[\*] Prof. Dr. M. Green [\*], L. Brandt, Dr. A. W. Parkins  
Department of Chemistry  
King's College London  
Strand, GB-London WC2R 2LS (Großbritannien)

[\*] Neue Adresse:  
School of Chemistry  
University of Bath  
Claverton Down, GB-Bath BA2 7AY (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein „Partnerschaftsstipendium“ der Europäischen Gemeinschaft für die Zusammenarbeit zwischen dem King's College und der Universität Würzburg gefördert. Wir danken Prof. Dr. H. Werner für seine Unterstützung.

werden<sup>[7-10]</sup>. Die Protonierung ist reversibel: Bei Behandlung von **2** mit Triethylamin in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei tiefer Temperatur bildet sich **1** quantitativ zurück.



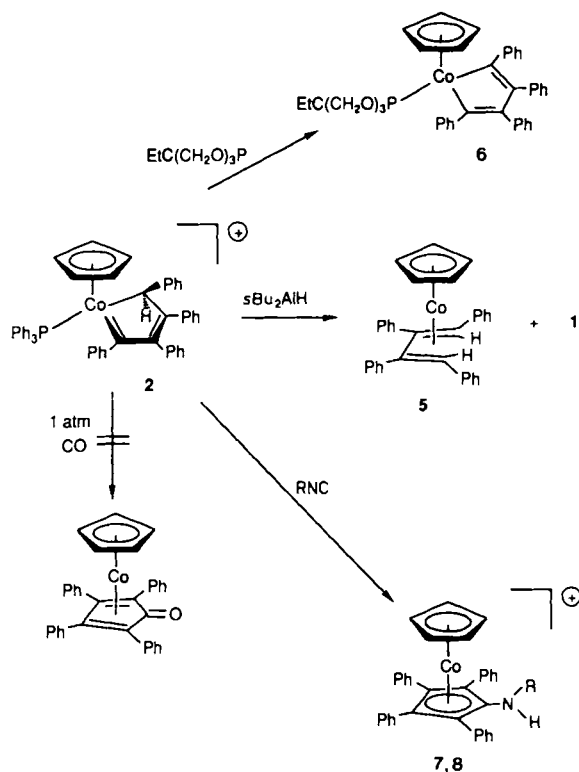
Schema 1. Gegenionen der kationischen Komplexe **2**, **2'** und **3**:  $\text{SbF}_6^-$  oder  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ .

Das Kation **2** lagert bei Erwärmung auf  $-20^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  irreversibel unter Bildung des Kations **3** um, das als rotbraunes, mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindliches Salz (78% Ausbeute) durch Säulenchromatographie gereinigt werden kann (Silicagel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ). Salze von **3** sind hinreichend temperaturbeständig, ihre Zusammensetzung konnte durch eine Elementaranalyse bestätigt werden. Dieses neue, isomere Kation kann nicht wieder unter Bildung von **1** deprotoniert werden. Die NMR-Spektren<sup>[11]</sup> von **3** lassen den Schluß zu, daß der Phosphanligand vom Cobalt- zum ursprünglichen  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Butadienyl-Einheit gewandert ist und in der neu entstandenen Metallacyclopent-3-en-Einheit das Wasserstoffatom und der Phosphanligand *cis*-ständig sind. So zeigt das Fehlen von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen bei tiefem Feld, daß der carbenoide Charakter des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms in **2** nicht mehr vorhanden ist. Das durch  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung aufgesplante Signal bei  $\delta = 44.7$  (d,  $J(\text{CP}) = 36.6$  Hz) ist in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Die Signale der drei übrigen Kohlenstoffatome der metallacyclischen Einheit sind ebenfalls nach höherem Feld verschoben: Zwei Signale [ $\delta = 99.8$ (s),  $96.9$ (s)] zeigen das Vorhandensein zweier vinyllischer Kohlenstoffzentren, während das dritte bei  $\delta = 58.9$ (s), zusammen mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 2.96$  (d,  $J(\text{HP}) = 2.9$  Hz), das Vorhandensein einer  $\text{CoCH}(\text{Ph})$ -Einheit bestätigt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Kations **3** weist außerdem Signale in ungewöhnlicher Lage bei  $\delta = 5.44$  (d,  $J = 7.8$  Hz) und  $5.86$  (d) auf, deren relative Intensität je einem Proton entspricht. Die korrespondierenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 134.2$  (d,  $J(\text{CP}) = 4.2$  Hz) und  $\delta = 131.0$ (s) im Arenbereich des Spektrums lassen vermuten, daß die hochfeldverschobenen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale, wie sie auch bei Komplexen von  $\eta^2$ -koordinierten Aren auftreten<sup>[12, 13]</sup>, auf die  $\eta^2$ -Koordination einer Phenylgruppe des Phosphanliganden an das Cobaltzentrum zurückzuführen sind. Verknüpfungsmuster aus 2D-COSY-NMR-Spektren und Modellstudien

bekräftigen diese Schlußfolgerung und lassen vermuten, daß die in Schema 1 gezeigte C-C-Bindung des Phenylrings koordiniert ist.

Läßt man eine Lösung von **3** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf Raumtemperatur erwärmen, so bildet sich innerhalb von 6 h unter Abspaltung der entsprechenden Phosphonium-Salze  $\text{Ph}_3\text{PHX}$  der  $\eta^4$ -Cyclobutadienkomplex **4**, der schon zuvor durch Thermolyse ( $194^\circ\text{C}$ ) von **1**<sup>[14]</sup> erhalten wurde. Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, daß im Gegensatz zu **2** bei Behandlung von **3** mit  $\text{Et}_3\text{N}$  **1** nicht zurückgewonnen werden kann, sondern statt dessen die Bildung von **4** beschleunigt wird. Daraus folgt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Deprotonierung ist. In Übereinstimmung mit dem Reaktionsweg in Schema 1 wurde bei der Protonierung von **1** in Gegenwart von  $\text{D}_2\text{O}$  und Umwandlung in **4** kein Hinweis auf den Einbau von Deuterium gefunden.

Das Kation **2** geht eine Reihe weiterer bemerkenswerter Reaktionen ein (Schema 2). So erhält man bei der Reaktion mit einem leichten Überschuß von  $s\text{Bu}_2\text{AlH}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-78^\circ\text{C}$ ) eine 2:3-Mischung von Ausgangsmaterial **1** und dem bekannten<sup>[15]</sup>  $\eta^4$ -Buta-1,3-dien-Komplex **5**, der durch Säulenchromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktivitätsstufe II, Benzol/



Schema 2. RNC: R = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> oder *t*Bu. 7: R = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; 8: R = H. Gegenion in 7 und 8:  $\text{SbF}_6^-$ .

Hexan,  $25^\circ\text{C}$ ) abgetrennt werden kann. Dieses Ergebnis ist vermutlich Folge der Konkurrenz zwischen der Übertragung von „H<sup>+</sup>“ auf das carbenoide ( $\alpha$ -)Kohlenstoffatom von **2** und der Deprotonierung am  $\delta$ -Kohlenstoffatom. Dagegen führt die Reaktion von **2** mit  $\text{EtC}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-78^\circ\text{C}$ ) nicht zu einem nucleophilen Angriff am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, sondern zur Deprotonierung, wobei der Phosphanligand durch das Käfig-Phosphit unter Bildung von **6** ersetzt wird. **6** wird nach Säulenchromatographie an Silicagel (MeCN,  $-30^\circ\text{C}$ ) als rosafarbener Feststoff erhalten<sup>[16]</sup>.

Obwohl **2** nicht mit CO reagiert, führt die Umsetzung mit zwei Moläquivalenten der Isocyanide RNC (R = 2,6-

Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, *t*Bu zur Bildung der Aminocyclopentadienyl-Komplekationen **7** und **8** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF, –78 °C bis +25 °C), die als orange bzw. gelbe, mäßig luftempfindliche Salze säulenchromatographisch (Silicagel, MeCN) isoliert werden können. **7** wurde durch Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren mit denen der analogen BF<sub>4</sub><sup>–</sup>-Spezies, die von Yamazaki et al. beschrieben wurde<sup>[17]</sup>, als Hexafluoroantimonat-Salz identifiziert. Die entsprechenden spektroskopischen Daten<sup>[18]</sup> von **8** lassen vermuten, daß eine unerwartete bisher nicht beobachtete Reaktion unter Verlust des *tert*-Butyl-Substituenten erfolgt, was nun durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde<sup>[19]</sup>.

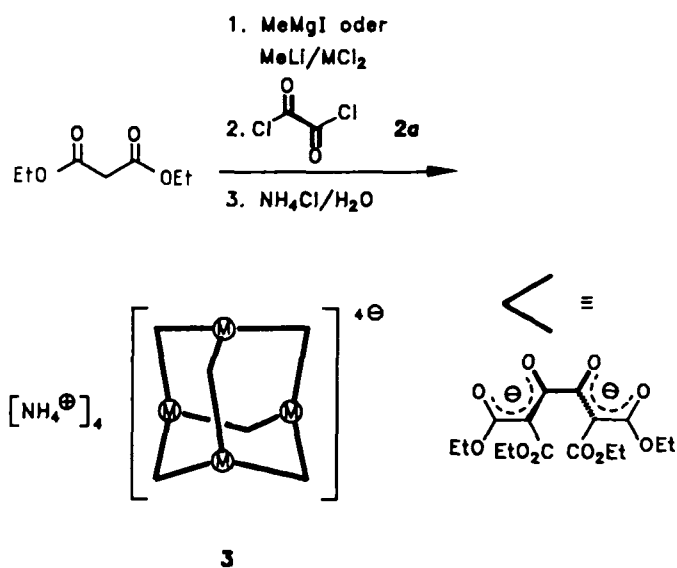
Eingegangen am 2. April 1990 [Z 3892]

## Einfache Synthese von 4-Acyl-5-alkyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofuranen und Alkylidenbutenoliden\*\*

Von Rolf W. Saalfrank\* und Thomas Lutz

Professor Hans Jürgen Bestmann  
zum 65. Geburtstag gewidmet

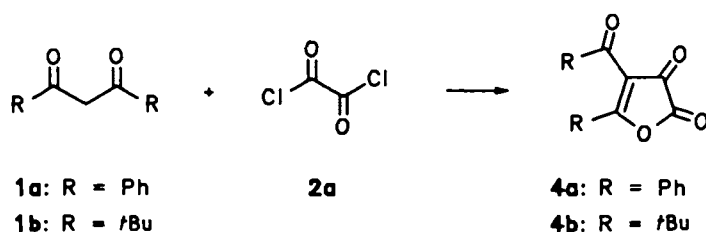
Bei der Umsetzung von Malonsäurediethylester mit Methylmagnesiumiodid oder dem System Methylolithium/Metalldichlorid und Oxalylchlorid **2a** bei –78 °C in Tetrahydrofuran und dem anschließenden Aufarbeiten mit wäßriger Ammoniumchloridlösung erhielten wir die vierkernigen Metallchelatekomplexe **3**<sup>[1]</sup>. Unsere Versuche, dieses Konzept zu verallgemeinern, schlugen bisher fehl. α,γ-Dicarbonylverbindungen mit Alkyl- oder Arylsubstituenten gehen unter den genannten Bedingungen keine *spontane Selbstorganisation* zu adamantanoiden Chelatkomplexen vom Typ **3** ein.



<b>3</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
<b>M</b>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>

Bekanntlich reagiert 1,3-Diphenylpropan-1,3-dion **1a** aber mit **2a** in Diethylether glatt zu 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran **4a**<sup>[2]</sup>. Unter den gleichen Bedingungen erhielten wir aus **1b** und **2a** 5-*tert*-Butyl-2,3-dioxo-4-pivaloyl-2,3-dihydrofuran **4b** (Tabelle 1).

Vollkommen anders sind die Verhältnisse offensichtlich bei α,γ-Diketonen **1** mit mindestens einem α-ständigen H in



[\*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. T. Lutz  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*\*] 4-Acyl-5-alkyl-2,3-dioxo-2,3-dihydrofurane, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] a) P. Hong, Y. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **373** (1989) 133–142; b) H. Bönemann, W. Brijoux, *Aspects Homogeneous Catal.* **5** (1984) 75–196; c) H. Bönemann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 264–279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 248–262; d) P. Cioni, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, P. Ronca, *J. Mol. Catal.* **40** (1987) 337–357; K. Jonas *Angew. Chem.* **97** (1985) 292–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 295–311; f) K. Abdulla, B. L. Booth, C. Stacey, *J. Organomet. Chem.* **293** (1985) 103–114; g) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1278–1282; h) S. T. Flynn, S. E. Hasso-Henderson, A. W. Parkins, *J. Mol. Catal.* **32** (1985) 101–105; i) E. Lindner, R. M. Jansen, H. A. Mayer, W. Hiller, R. Fawzi, *Organometallics* **8** (1989) 2355–2360.
- [2] D. R. McAllister, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1666–1668.
- [3] F. E. Hong, C. W. Eigenbrot, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 949–956.
- [4] J. M. O'Connor, L. Pu, R. Uhrhammer, J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1889–1891.
- [5] H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **7** (1967) P 22; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44** (1971) 2260–2261.
- [6] **2**: <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –20 °C): δ = 7.9–6.4 (m, 35 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.17 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 3.31 (s, 1 H, CHPh); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –20 °C): δ = 176.9 (d, C<sub>4</sub>, J(CP) = 25.7 Hz), 143.0–125.0 (C<sub>9</sub>, C<sub>8</sub>), 141.0–123.0 (Aryl), 90.9 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 75.8 (C<sub>4</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –20 °C): δ = 35.7.
- [7] a) M. Crocker, M. Green, A. G. Orpen, H. P. Neumann, C. J. Schaverien, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1351–1353; b) M. Crocker, M. Green, K. R. Nagle, A. G. Orpen, H. P. Neumann, C. E. Morton, C. J. Schaverien, *Organometallics* **9** (1990) 1422–1434.
- [8] L. Brammer, M. Crocker, B. J. Dunne, M. Green, C. E. Morton, K. R. Nagle, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1226–1228.
- [9] D. C. Brower, K. R. Birdwhistell, J. L. Templeton, *Organometallics* **5** (1986) 94–98.
- [10] G. C. Conole, M. Green, M. McPartlin, C. Reeve, C. M. Woolhouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1310–1313.
- [11] **3**: <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –20 °C): δ = 7.9–5.4 (überlappende Signale, 35 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, η<sup>2</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 5.00 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2.96 (d, 1 H, CHPh, J(HP) = 2.9 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –20 °C): δ = 140.3–126.1 (Aryl), 99.8(s), 96.9(s) (C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>), 88.2 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 58.9 (C<sub>4</sub>), 44.7 (d, C<sub>4</sub>, J(CP) = 36.6 Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –20 °C): δ = 23.3.
- [12] W. D. Jones, L. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8722–8723.
- [13] a) W. D. Harman, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5403–5407; b) W. D. Harman, M. Sekine, H. Taube, *ibid.* **110** (1988) 5725–5731; c) W. D. Harman, H. Taube, *ibid.* **110** (1988) 7555–7557; d) K.-B. Shui, C.-C. Chou, S.-L. Wang, S.-C. Wei, *Organometallics* **9** (1990) 286–288.
- [14] a) A. Nakamura, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **34** (1961) 452–453; b) M. D. Rausch, G. F. Westover, E. Mintz, G. M. Reisner, I. Bernal, A. Clearfield, J. M. Troup, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2605–2615.
- [15] H. Yamazaki, K. Yasufuku, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **2** (1983) 726–732.
- [16] **6**: <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 7.3–6.6 (m, 20 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.58 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.30 (d, 6 H, OCH<sub>3</sub>, J(HP) = 5.2 Hz), 1.26 (q, 2 H, CCH<sub>3</sub>, J(HH) = 7.7 Hz), 0.87 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, J(HH) = 7.7 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 162.7 (d, C<sub>4</sub>, C<sub>9</sub>, J(CP) = 18.5 Hz) 156.7–123.3 (Aryl), 142.3 (d, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, J(CP) = 1.3 Hz), 89.4 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 74.6 (d, OCH<sub>3</sub>, J(CP) = 2.9 Hz), 35.5 (C<sub>2</sub>Et, J(CP) = 11.5 Hz), 23.4 (CH<sub>3</sub>), 7.3 (CH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 143.5.
- [17] H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 1239–1240.
- [18] **8**: <sup>1</sup>H NMR (360 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 7.6–6.9 (m, 20 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.39 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.76 (bs, 2 H, NH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): δ = 131.9–128.2 (Aryl), 122.7 (C-NH<sub>2</sub>), 96.2 (C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>), 88.1 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 84.0 (C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>); IR: ν<sub>NH</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [cm<sup>–1</sup>] = 3474 m, 3381 m.
- [19] S. C. Nyburg, A. W. Parkins, M. Green, unveröffentlicht.