

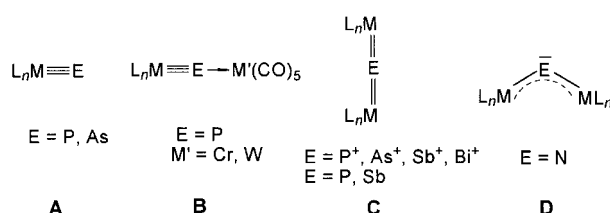
- [13] Stabilisierungseffekte der tRNA-Purine-37 werden diskutiert, konnten aber bisher nur im Zusammenhang der tRNA/tRNA-Dimerisierung quantifiziert werden: C. Houssier, H. Grosjean, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1985**, *3*, 387–408.
- [14] Zur Bedeutung von *m*¹G bei Leserahmenverschiebungen: G. R. Björk, *EMBO J.* **1999**, *18*, 1427–1434.
- [15] a) J. Atkins, R. Gesteland in *tRNA: Structure, Biosynthesis, and Function* (Hrsg.: D. Söll, U. RajBhandary), ASM Press, Washington, DC, **1995**, S. 471–490; b) R. Gesteland, J. Atkins, *Annu. Rev. Biochem.* **1996**, *65*, 741–768; c) P. Farabaugh, *Annu. Rev. Genet.* **1996**, *30*, 507–528.

„Nackter“ Phosphor als gewinkelt verbrückender Ligand**

Peter Kramkowski und Manfred Scheer*

Professor Dirk Walther zum 60. Geburtstag gewidmet

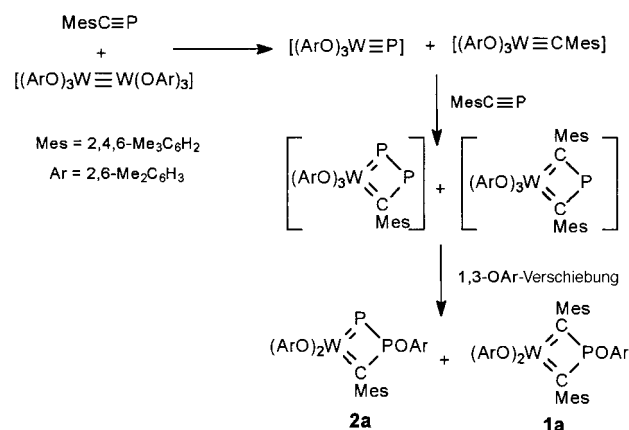
Lediglich eine geringe Anzahl von Komplexen mit Pnicogenido(E³⁻)-Liganden der schweren Elemente der 15. Gruppe (E = P, As, Sb, Bi)^[1] sind bekannt, in denen die Liganden die Koordinationszahlen 1 oder 2 aufweisen. Erst 1995 konnten mit [(Ar'RN)₃Mo≡P] (Ar' = 3,5-C₆H₃Me₂, R = C(CD₃)₂CH₃)^[2] und [(N₃N')M≡E] (N₃N' = N(CH₂CH₂NSiMe₃)₃; E = P, M = W, Mo;^[3] E = As, M = W;^[4] Mo^[5]) die ersten Verbindungen des Typs **A**^[6] mit terminalen Liganden synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Vor kurzem



fanden wir die asymmetrische lineare Koordinationsform **B** der Koordinationszahl 2 in den Komplexen [(N₃N')W≡E → ML_m] (ML_m = GaCl₃;^[7] M(CO)₄, M = Cr, W^[4]) und [(RO)₃W≡P → M(CO)₅] (M = Cr, W, R = *t*Bu,^[8] 2,6-Me₂C₆H₃)^[9]. Symmetrische linear verbrückende Komplexe des Typs **C** der schweren Elemente der 15. Gruppe waren bislang ausschließlich für kationische Komplexe bekannt, die von Huttner und Mitarbeiter hergestellt wurden.^[10] Neutrale Komplexe dieses Typs mit E = P wurden in jüngster Zeit in den Verbindungen [(Cp₂Zr)₂(μ-P)] und [(R'RN)₃Mo)₂(μ-P)] (R = Ph; R' = *t*Bu) durch Stephan et al.^[11] bzw. Cummins et al.^[12] erhalten. Für Antimon konnten wir unlängst den Komplex [(N₃N')W=Sb=W(N₃N')] **C** (N₃N' = N(CH₂CH₂NCH₂*t*Bu)₃) als erstes neutrales Beispiel syntheti-

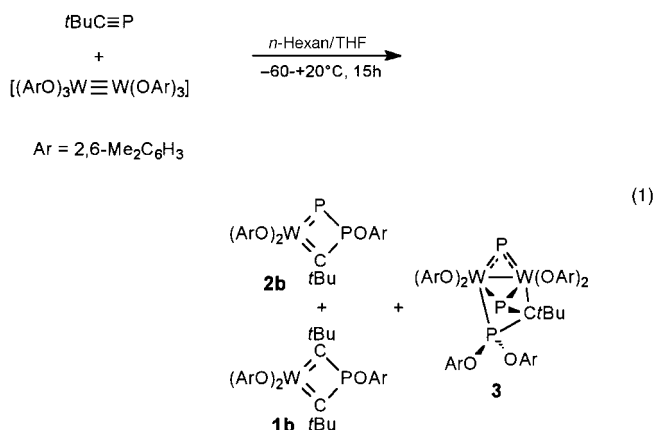
sieren.^[13] Die gewinkelt verbrückende Koordinationsform **D** der Koordinationszahl 2 ist hingegen bisher für die schweren Elemente der 15. Gruppe unbekannt.^[1] Lediglich für Stickstoff^[14] ist dieser Koordinationstyp seit längerer Zeit unter anderem in Komplexen des Vanadiums^[15] und Tantals^[16] beschrieben worden. Wir berichten im Folgenden über Synthese, Struktur und Eigenschaften des ersten Komplexes mit einem gewinkelt verbrückenden Phosphorliganden der Koordinationszahl 2.

Im Rahmen unserer Studien zur Synthese von Phosphidokomplexen des Typs **B** der Formel [thf(ArO)₃W≡P → M(CO)₅] durch die Dreikomponentenreaktion von [W₂(OAr)₆] (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃)^[17] mit R'C≡P (R' = *t*Bu, Mes; Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) in Gegenwart von [M(CO)₅thf] (M = Cr, W),^[9] haben wir auch die entsprechenden Zweikomponentensysteme [W₂(OAr)₆]/R'C≡P untersucht.^[18] Während für MesC≡P lediglich die Vierringprodukte **1a** und **2a** als Folge der Reaktion des zunächst gebildeten Phosphidokomplexes bzw. des Alkylidinkomplexes mit weiterem Phosphaalkin und anschließender 1,3-OAr-Verschiebung gebildet werden (Schema 1), wird ausgehend von *t*BuC≡P zusätzlich zu den



Schema 1.

cyclischen Verbindungen **1b** und **2b** der Komplex **3** vom Typ **D** mit einem gewinkelten Phosphorliganden erhalten [Gl. (1)]. Der äußerst hydrolyseempfindliche Komplex **3** bildet dunkelrote Kristalle, die sehr gut in *n*-Pentan, Toluol und THF löslich sind. Im Massenspektrum von **3** tritt der Molekülpeak auf.



[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dr. P. Kramkowski
Institut für Anorganische Chemie der Universität
76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-661921
E-mail: mascheer@achibm6.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Die Bildung von **3** könnte durch Dimerisierung zweier Phosphidokomplex-Einheiten $[(\text{ArO})_3\text{W}\equiv\text{P}]$ unter gleichzeitiger Addition eines weiteren Phosphaalkins erfolgt sein. Diese Zwischenstufe stabilisiert sich dann durch 1,3-OAr-Verschiebungen von den W-Atomen auf das P-Atom des zusätzlich angelagerten Phosphaalkins unter Knüpfung einer W-W-Bindung. Der postulierte Dimerisierungsschritt zweier Intermediate $[(\text{ArO})_3\text{W}\equiv\text{P}]$ wird auch beim isolierbaren komplexierten Phosphidokomplex $[(\text{ArO})_3\text{W}\equiv\text{P} \rightarrow \text{W}(\text{CO})_5]$ beobachtet, wobei das planare Vier- ringderivat **4** isoliert wurde.^[9]

Die Molekülstruktur von **3**^[19] (Abbildung 1) lässt sich als ein von den Atomen W1, P1, W2 und P2 aufgespannter, entlang der Bindung W1-W2 (2.8162(8) Å) gefalteter Vier- ring (Faltungswinkel 151.4°) beschreiben, an den sich eine

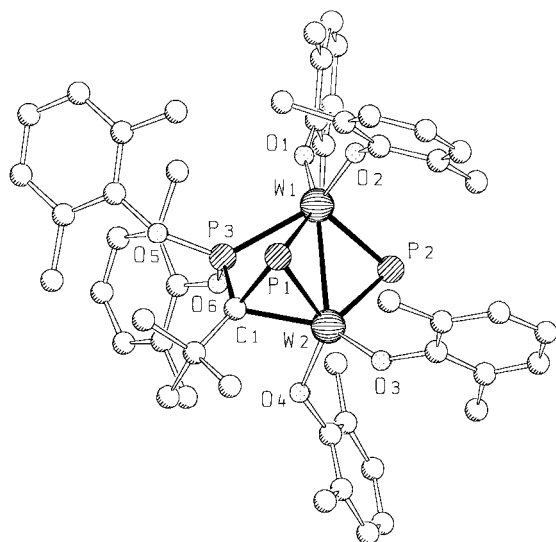


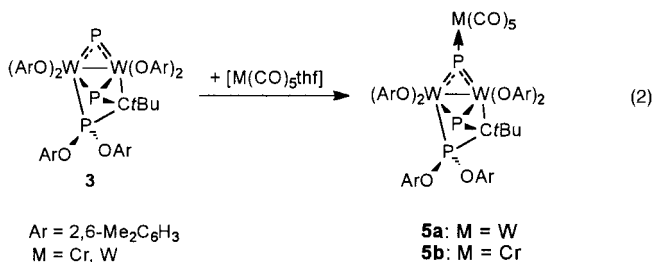
Abbildung 1. Die Molekülstruktur von **3** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-P2 2.301(2), W2-P2 2.284(2), W1-P1 2.483(2), W2-P1 2.483(2), W1-P3 2.475(2), W1-W2 2.8162(8), W2-C1 2.200(7), P1-C1 1.860(7), P3-C1 1.743(6); W1-P2-W2 75.78(6), W1-P1-W2 70.22(5), W1-P3-C1 95.1(2), P1-W1-P2 100.98(7), P1-W2-P2 103.68(7), C1-P1-W2 60.4(2), C1-P1-W1 91.9(2), P3-C1-W2 99.0(3).

*t*BuCP-Einheit (C1 und P3) angelagert hat. Das Atom C1 ist dabei mit dem Wolframatom W2 und den Phosphoratomen P1 und P3 über Einfachbindungen verknüpft. Das Atom P3 koordiniert mit seinem freien Elektronenpaar W1, was sich im P-W-Abstand von 2.475(2) Å zeigt. Das hervorstechende Strukturmerkmal von **3** ist das substituentenfreie, die Atome W1 und W2 verbrückende Phosphoratom P2. Die Längen der Bindungen des Phosphoratoms P2 zu den Atomen W1 und W2 betragen 2.301(2) bzw. 2.284(2) Å bei einem Winkel W1-P2-W2 von 75.78(6)°. Vergleicht man diese Strukturdaten mit denen des Komplexes **4**, in dem der symmetrische Phosphidoligand die Koordinationszahl 3 aufweist ($d(\text{W-P}) = 2.2805(17)$ und $2.2806(17)$ Å; $\angle(\text{W-P-W}) = 76.69(7)^\circ$), so erkennt man den nur geringfügigen strukturellen Einfluss

der zusätzlichen Koordination des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragments in **4** durch das Phosphidophosphoratom. Die planare Geometrie in **4** sorgt offenbar für eine entsprechende Bindungsverkürzung. Die Ursache der etwas unsymmetrischen Phosphido- brücke des Atoms P2 in **3** könnte auf die unterschiedlich substituierten und damit elektronisch verschiedenen W-Atome zurückzuführen sein.

Sowohl das protonengekoppelte als auch das entkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum von **3** zeigt drei Singulets, von denen das bei $\delta = 831.8$ dem substituentenfreien Phosphoratom P2 zugeordnet wird. Im Vergleich zum $\text{W}(\text{CO})_5$ -koordinierenden P-Atom in **4** erscheint das Signal um fast 300 ppm nach tiefem Feld verschoben (**4**: $\delta = 558.2$). Eine ähnliche Differenz in den chemischen Verschiebungen kombiniert mit einer Hochfeld- verschiebung bei einer zusätzlich Koordination des P-Atoms zeigt sich bei den Phosphidokomplexen $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{P}]$ ($\delta = 845.0$) und $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{P} \rightarrow \text{W}(\text{CO})_5]$ ($\delta = 546.0$).^[8] Weiterhin tritt, bedingt durch die beiden ArO-Substituenten, das Signal des Phosphoratoms P3 in **3** bei hohem Feld ($\delta = 97.5$) auf. Im Vergleich zu den einfach RO-substituierten P-Atomen in den WC_2P - und WCP_2 -Vierringkomplexen **1b** ($\delta = -151.5$) bzw. **2b** ($\delta = -87.1$) ist dieser Effekt jedoch wenig ausgeprägt. Lediglich für das Signal des Phosphoratoms P3 wird ein $^1J(\text{W,P})$ -Wert von 216 Hz beobachtet. Die beiden anderen Singulets, inklusive dem bei 140.4 ppm für das Atom P1, geben keinerlei Hinweis auf eine Kopplung mit den Wolfram- atomen.

Das gewinkelt verbrückende Phosphoratom P2 in **3** sollte in der Lage sein, mit seinem freien Elektronenpaar Lewis-acide Komplexfragmente wie $[\text{M}(\text{CO})_5\text{thf}]$ zu koordinieren. Dementsprechend reagiert **3** mit $[\text{M}(\text{CO})_5\text{thf}]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Cr}$) zu den Komplexen **5a, b** [Gl. (2)]. Im Reaktionsgemisch der Um- setzung (2) werden ^{31}P -NMR-spektroskopisch keine Signale von **3** mehr detektiert.



Die ^{31}P -NMR-Daten von **5a, b** belegen die Koordination der jeweiligen $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) durch das Brückenatom P2 anhand einer deutlichen Hochfeldverschiebung um 180 ($\text{M} = \text{W}$: $\delta = 650.5$) bzw. 115 ppm ($\text{M} = \text{Cr}$: $\delta = 715.0$) für das Signal dieses Phosphoratoms. An diesen Signalen erscheint jeweils ein Satellitenpaar mit einer Kopplungskon- stante von 210 (**5a**) bzw. 197 Hz (**5b**), welches der Kopplung mit den Wolframatomen der $\text{W}(\text{OAr})_2$ -Einheiten zugeordnet werden muss. Demgegenüber traten in dem ebenfalls die Koordinationszahl 3 am Phosphido-Phosphoratom aufwei- sende Komplex **4**^[9] sowie seinem *t*Bu-substituierten Ana- logon^[8] keine derartigen Kopplungen zu den $\text{W}(\text{OR})_2$ -Grup- pen auf, was auf unterschiedliche geometrische Verhältnisse

an den Wolframalkoxid-Gruppen von **5** gegenüber denen von **3** und **4** hinweist. Die chemischen Verschiebungen der anderen Phosphoratome in **5a, b** unterscheiden sich von denen von **3** nur geringfügig (jeweils eine Tieffeldverschiebung um 10–12 ppm).

Die Ursache des erst jetzt gelungenen Zugangs zu einem gewinkelt verbrückenden P₁-Liganden liegt in der ausgeprägten Tendenz des Phosphors begründet, sein freies Elektronenpaar in das Bindungssystem einzubeziehen und dann entweder die Koordinationszahl 3 oder einen der linearen Koordinationstypen **B** oder **C** einzunehmen. Im Komplex **3** sind nunmehr optimale Bedingungen zur Realisierung dieser Koordinationsform gegeben: 1) die hohe Tendenz von (RO)₃W-Fragmenten zur Eliminierung einer RO-Gruppe unter Bildung einer W-W-Bindung^[9] und 2) optimale sterische Parameter der Substituenten am Alkoxid und am Phosphalkin, die eine Folgereaktion mit dem Alkoxiddimer unter Bildung von [(RO)₃W]₂(μ₃-P) (R = 2,6-Me₂C₆H₃) verhindern, so wie wir es für R = Neopentyl beobachteten.^[8] Allerdings ist ebenfalls die Art der Reaktionsführung (lange Reaktionszeiten bei sehr tiefen Temperaturen) von entscheidender Bedeutung, die dem Metatheseprodukt [(ArO)₃W≡P] die Möglichkeit gibt, gleichzeitig mit einem zweiten Molekül und *t*BuC≡P zu **3** zu reagieren. Ein Folgeprodukt des Phosphidokomplexes bei ausschließlicher Reaktion mit *t*BuC≡P ist **2b**. Die Zugänglichkeit von Komplexen des Typs **D** für die schweren Homologen des Phosphors scheint somit erst mit der erstmaligen Synthese entsprechender Arsa- sowie Stibaalkine möglich zu werden.

Experimentelles

1a und **2a**: [W₂(OAr)₆]^[20] (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) (550 mg, 0.5 mmol) wird in Toluol (25 mL) gelöst und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Eine auf –78 °C gekühlte Lösung von MesC≡P^[21] (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) (162 mg, 1 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) wird hinzugegeben. Die Lösung wird in 15 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der rotbraune Reaktionsrückstand wird ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch untersucht. Durch fraktionierende Kristallisation konnten die Produkte nicht getrennt werden. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel bzw. Al₂O₃ führt zur Zersetzung von **1a** bzw. **2a**. ³¹P{¹H}-NMR (101.256 MHz, [D₆]Benzol, 298 K, 85-proz. H₃PO₄ ext.): **1a**: δ = –154.8 (s); **2a**: δ = 434.2 (d, ¹J(P,P) = 442 Hz), –89.5 (d, ¹J(P,P) = 442 Hz).

3: [W₂(OAr)₆] (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) (550 mg, 0.5 mmol) wird in THF (15 mL) gelöst und auf –60 °C gekühlt. Anschließend wird langsam eine Lösung von *t*BuC≡P^[22] (100 mg, 1 mmol) in *n*-Pentan (15 mL) über einen Zeitraum von ca. 3 h zugetropft. Die Lösung wird in 15 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, es wird mit *n*-Pentan (30 mL) extrahiert und durch Kieselgur filtriert. Beim Einengen des Filtrats auf ca. 10 mL erhält man dunkelrote Kristalle der Verbindung **3** (75 mg, 12 %). Der Rückstand wird in Toluol (30 mL) aufgenommen und ebenfalls durch Kieselgur filtriert. Die fraktionierende Kristallisation erbrachte keine Trennung der Vieringverbindungen **1b** und **2b** (³¹P{¹H}-NMR (101.256 MHz, [D₆]Benzol, 298 K, 85-proz. H₃PO₄ ext.): **1b**: δ = –151.5 (s); **2b**: δ = 446.0 (d, ¹J(P,P) = 449 Hz), –87.1 (d, ¹J(P,P) = 449 Hz)). **3**: ³¹P{¹H}-NMR (101.256 MHz, [D₆]Benzol, 298 K, 85-proz. H₃PO₄ ext.): P_A = P₂, P_B = P₁, P_C = P₃): δ = 831.8 (P_A: s), 140.4 (P_B: s), 97.5 (P_C: s; ¹J(W,P) = 216 Hz); ¹H-NMR (250.113 MHz, [D₆]Benzol, 298 K, TMS): δ = 6.58–7.16 (18H, aromatische Protonen) 2.50 (12H, Me), 2.05 (12H, Me), 1.36 (9H, *t*Bu); EI-MS (70 eV; 140 °C): *m/z* (%): 1256 (1) [*M*⁺], 1014 (4) [*M*⁺ – 2 OAr], 772 (10) [*M*⁺ – 4 OAr].

5a, b: Verbindung **3** (50 mg, 0.04 mmol) wird zu einer Lösung aus 0.06 mmol [M(CO)₅thf] (M = W, Cr) in 25 mL THF gegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt und der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Es werden 45 mg **5a** (71 %) und 35 mg **5b** (60 %) in Form dunkelbrauner Komplexe erhalten. ³¹P{¹H}-NMR (101.256 MHz, [D₆]Benzol, 298 K, 85-proz. H₃PO₄ ext.): **5a** (M = W): δ = 650.5 (s, ¹J(W,P) = 210 Hz), 152.8 (s), 107.2 (s, ¹J(W,P) = 233 Hz); **5b** (M = Cr): δ = 715.0 (s, ¹J(W,P) = 197 Hz), 153.7 (s), 108.0 (s, ¹J(W,P) = 233 Hz).

Eingegangen am 30. September 1999 [Z14082]

- [1] Übersichtsartikel: M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41–55; O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762; K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 1–145.
- [2] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2181–2183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2042–2043.
- [3] N. C. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2184–2186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2044–2046.
- [4] M. Scheer, J. Müller, M. Häser, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2637–2641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2492–2496.
- [5] N. C. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, K. Wanninger, S. W. Seidel, M. B. O'Donoghue, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11037–11048.
- [6] Übersichten: M. Scheer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2151–2153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1997–1999; M. Scheer, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 271–286.
- [7] M. Scheer, J. Müller, G. Baum, M. Häser, *Chem. Commun.* **1998**, 1051–1052.
- [8] M. Scheer, P. Kramkowski, K. Schuster, *Organometallics* **1999**, *18*, 2874–2883.
- [9] P. Kramkowski, G. Baum, U. Radius, M. Kaupp, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2890–2898.
- [10] a) A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1586–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1529; b) A. Strube, J. Heuser, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C9–C11; c) A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 267–279; d) F. Bringewski, G. Huttner, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, C3–C5; e) S. J. Davies, N. A. Compton, G. Huttner, L. Zsolnai, S. E. Garner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2731–2738.
- [11] M. C. Fermin, J. Ho, D. W. Stephan, *Organometallics* **1995**, *14*, 4247–4256.
- [12] M. J. A. Johnson, P. M. Lee, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 110–113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 87–91.
- [13] M. Scheer, J. Müller, *Chem. Commun.* **1998**, 2505–2506.
- [14] Übersichten: a) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 451–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413; b) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 978–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *32*, 955; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 57–77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 56.
- [15] T. S. Haddad, A. Aistars, J. W. Ziller, M. N. Doherty, *Organometallics* **1993**, *12*, 2420–2422.
- [16] a) H. Plenio, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1377–1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1330; b) M. M. B. Holl, M. Kersting, B. D. Pendley, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1518–1526.
- [17] Die Einkristallstrukturanalyse von [(ArO)₆W₂]^[19] (Ar = 2,6-Me₂C₆H₃) zeigt eine gestaffelte Anordnung der ArO-Liganden bei einer sehr kurzen W≡W-Bindung von 2.3128(6) Å. Dieser Abstand ist kürzer als im bisher einzigen durch Kristallstrukturanalyse charakterisierten dimeren Wolframalkoxidkomplex [(CyO)₆W₂] (2.340(1) Å) ohne verbrückende Liganden; M. H. Chisholm, K. Folting, M. Hampden-Smith, C. A. Smith, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1746–1755.
- [18] Erste Untersuchungen ähnlicher Metathesen zwischen *t*BuC≡P und [(*t*BuO)₆W₂] gehen auf Becker et al. zurück: a) G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weber, M. Westerhausen, *Nova Acta Leopold.* **1985**, *59*, 55–67; b) P. Binger in *Multiple Bonds and Low*

Coordination in Phosphorus Chemistry (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990, S. 100.

- [19] Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $3 \cdot 0.5 \text{C}_5\text{H}_{12}$ und $[(\text{ArO})_6\text{W}_2]$: IPDS der Firma Stoe, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Lösung mit Direkten Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und als Reitermodell isotrop verfeinert – $3 \cdot 0.5 \text{C}_5\text{H}_{12} \cdot \text{C}_{53}\text{H}_{63}\text{O}_6\text{P}_3\text{W}_2 \cdot 0.5 \text{C}_5\text{H}_{12}$, $M_r = 1292.72$, Kristallgröße $0.11 \times 0.08 \times 0.04 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 13.077(3)$, $b = 13.777(3)$, $c = 18.069(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.55(3)$, $\beta = 83.35(3)$, $\gamma = 64.56(3)^\circ$, $T = 200(2) \text{ K}$, $Z = 2$, $V = 2919.6(10) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.470 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 40.63 \text{ cm}^{-1}$, 10490 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$), davon 7715 beobachtet mit $F_0 = 4\sigma(F_0)$; 614 Parameter, $R_1 = 0.0381$, $wR_2 = 0.1050$; $[(\text{ArO})_6\text{W}_2]$: $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{O}_6\text{W}_2$, $M_r = 1094.62$, Kristallgröße $0.15 \times 0.15 \times 0.02 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); $a = 11.830(2)$, $b = 9.935(2)$, $c = 18.193(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90.85(3)^\circ$, $T = 183(1) \text{ K}$, $Z = 2$, $V = 2138.0(7) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.700 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 54.24 \text{ cm}^{-1}$, 3935 unabhängige Reflexe

($2\theta_{\text{max}} = 53^\circ$), davon 3360 beobachtet mit $F_0 = 4\sigma(F_0)$; 259 Parameter, $R_1 = 0.0384$, $wR_2 = 0.1090$. Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den Programmen SHELXS-86^[23a] und SHELXL-93.^[23b] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-135166 ($3 \cdot 0.5 \text{C}_5\text{H}_{12}$) und -135167 ($[(\text{ArO})_6\text{W}_2]$) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [20] I. A. Latham, L. R. Sita, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, 5, 1508–1510.
 [21] A. Mack, E. Pierron, T. Alspach, U. Bergsträsser, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, 1305–1313.
 [22] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31–36.
 [23] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, **1986**;
 b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**.

+++ THE LINK TO INTERNATIONAL CHEMISTRY +++



“It is a long time since I have read one issue of a journal [...] which has so much of interest...”

...to process R&D chemists and engineers as issue No. 23 in Vol. 36 of *Angewandte Chemie*.

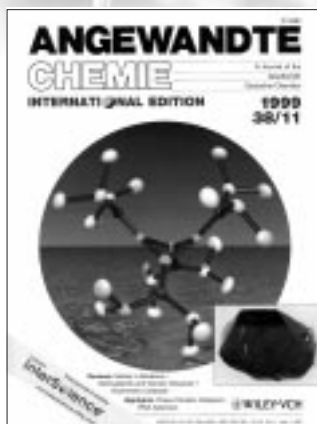
Trevor Laird, Editor of *Organic Process Research & Development*
 [Org. Process Res. Dev. 1998, 2, 64]

The Highlights in *Angewandte* provide concise evaluations of the most important current trends in chemical research.

Have your own Highlights every two weeks. Subscribe to *Angewandte* with the Order Form on the last page of this issue.

The most cited Highlights in 1998 are:

- A.E. Rowan, R.J.M. Nolte: Helical Molecular Programming
- N. Krause: Copper-Catalyzed Enantioselective Michael Additions: Recent Progress with New Phosphorus Ligands
- O. Geis, H.-G. Schmalz: New Developments in the Pauson-Khand Reaction
- J.E. Cosgriff, G.B. Deacon: Another Surprise from Pyrazolate Ligands
- C. Schneider: New Polyol Syntheses
- A.P. Davis: Tilting at Windmills? The Second Law Survives
- J.O. Metzger: Solvent-Free Organic Syntheses
- H. Frey: From Random Coil to Extended Nanocylinder: Dendrimer Fragments Shape Polymer Chains
- J.D. Smith: Phosphonides of the Heavier Alkali Metals
- D. Wolf: High Yields of Methanol from Methane by C-H Bond Activation at Low Temperatures
- P. Luger: Large Molecules from the Virtual Bakery - Filling a Gap in Structure Research
- V. Fehring, R. Selke: Highly Enantioselective Complex-Catalyzed Reduction of Ketones - Now with Purely Aliphatic Derivations Too



WILEY-VCH, P.O. Box 10 11 61, 69451 Weinheim, Germany
 Phone +49 (6201) 606-328, Fax +49 (6201) 606-348
 e-mail: sales-journals@wiley-vch.de, http://www.wiley-vch.de

WILEY-VCH