

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XXIX¹⁾[(OC)₄Re–NR–P(Cl)(NR₂)–NR], R = SiMe₃, ein vielseitiger SynthesebausteinOtto J. Scherer*, Petra Quintus, Jürgen Kaub*¹⁾ und William S. Sheldrick*¹⁾Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 4. März 1987

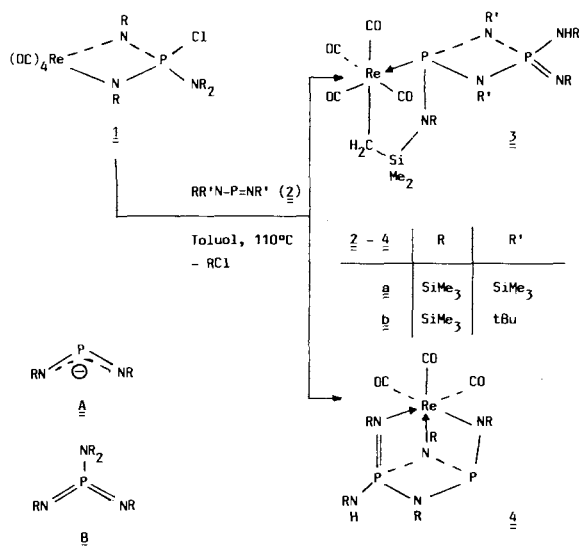
Die Cothermolyse von [(OC)₄Re–NR–P(Cl)(NR₂)–NR] (1) und RR'N–P=NR' (2a: R = R' = SiMe₃, 2b: R = SiMe₃, R' = *t*Bu) ergibt bei 2a neben dem Spirocyclus [RN–SiMe₂–CH₂–(OC)₄Re–P–NR'–P(NR)(NHR)–NR] (3a,b) den tricyclischen Komplex 4. Die Substitution von 1 mit LiCH₂SiMe₃ (5) führt zum fünffach koordinierten d⁶-Rheniumkomplex [(OC)₃Re–NR–P(CH₂R)(NR₂)–NR] (6), der mit (MeO)₃P Kohlenmonoxid-Substitution, mit *t*BuNC zusätzlich Addition ergibt. 3b, 4 und 6 wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

Bei der Thermolyse von [(OC)₄Re–NR–P(Cl)(NR₂)–NR] (1), R = SiMe₃, entstehen neben einer tricyclischen Phosphor-Dispiro-Rheniumverbindung der cubanartige Rheniumkomplex [Re₂(CO)₆(μ₃-NR)₄(μ₃-PNR)₂] sowie ein tetracyclischer Phosphor-Stickstoff-Rheniumkomplex¹⁾.

P–Cl-Substitutionsreaktionen bei 1

a) Cothermolyse mit Amino(imino)phosphanen

1 und die Amino(imino)phosphane 2 ergeben bei deren Cothermolyse die polycyclischen Phosphor-Stickstoff-Rheniumkomplexe 3 und 4.

*¹⁾ Röntgenstrukturanalyse.Element-Organic Amine/Imine Compounds, XXIX¹⁾ –[(OC)₄Re–NR–P(Cl)(NR₂)–NR], R = SiMe₃, a Useful Building Block

The cothermolysis of [(OC)₄Re–NR–P(Cl)(NR₂)–NR] (1) and RR'N–P=NR' (2a: R = R' = SiMe₃, 2b: R = SiMe₃, R' = *t*Bu) affords for 2a besides the spirocyclic compound [RN–SiMe₂–CH₂–(OC)₄Re–P–NR'–P(NR)(NHR)–NR] (3a,b) the tricyclic complex 4. The substitution of 1 with LiCH₂SiMe₃ (5) gives the five-coordinated d⁶ rhenium compound [(OC)₃Re–NR–P(CH₂R)(NR₂)–NR] (6). One CO of 6 is substituted by (MeO)₃P, with *t*BuNC further addition occurs. 3b, 4, and 6 have been characterized by X-ray structure analyses.

Die mehrzähligen, Kohlenstoff-freien Chelatliganden-Gerüste²⁾ in 3 und 4 kann man sich formal aus den Bausteinen 2, A (Monophosphor-Analogon eines Triazenido-Liganden) und B zusammengesetzt vorstellen (vgl. dazu Lit.^{1,3)}). Im Spirocyclus 3 fungiert das [2 + 2]-Cycloadditionsprodukt von 2 und B als 3e-Donor-Chelatligand, der seinerseits durch Si–C–H-Addition und HCl-Eliminierung (HCl kann dann eine Si–N-Bindung unter Bildung der NH-Funktion spalten) entstehen könnte.

Cyclometallierungsreaktionen bei Übergangsmetallkomplexen, bei denen ein Ligand intra- bzw. intermolekular unter Bildung eines Chelatringes mit einer Metall-Kohlenstoff-Bindung metalliert wird, sind eingehend untersucht und von fortwährend aktuellem Forschungsinteresse⁴⁾. Dabei sind nur einige Beispiele für die Aktivierung von Silylmethylgruppen bekannt⁵⁾.

Der 5e-Donor-Chelatligand im Tricyclus 4 ist formal das [2 + 2]-Cycloadditionsprodukt aus A (vgl. dazu dessen Stabilisierung als Mangankomplex⁶⁾) und B (wobei eine Si–N-Bindung der NR₂-Gruppe durch HCl gespalten wurde).

NMR-Spektren

Im ¹H-NMR-Spektrum von 3a und 3b beobachtet man aufgrund des nicht planaren Fünfringes für die CH₂- und SiMe₂-Gruppe jeweils zwei Singulets; die Silyl- und *tert*-Butylgruppen des P₂N₂-Ringes sind zufällig magnetisch äquivalent. Das Auftreten von jeweils drei intensitätsgleichen Silylresonanzen in 3a und 3b widerlegt einen H-Austausch zwischen den exocyclischen Stickstoffatomen. Durch die Knüpfung der Metall-Kohlenstoff-Bindung erscheint die ¹³C-Resonanz der cyclometallierten CH₂-Gruppe jeweils als

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von $[R\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{CH}_2-(\text{OC})_4\text{Re}-\text{P}-\text{NR}'-\text{P}(\text{NR})(\text{NHR})-\text{NR}']$ (3b). R = SiMe₃, R' = *t*Bu; Werte vom Molekül b in Klammern

Bindungsabstände (pm)					
Re1-P11	249.8(5)	(250.7(5))	P12-N12	165.4(13)	(167.2(13))
Re1-C11	198 (2)	(180 (2))	P12-N14	145.8(14)	(143 (2))
Re1-C12	194 (3)	(198 (3))	P12-N15	165.0(13)	(168.4(14))
Re1-C13	183 (2)	(176 (4))	Si-N-Mittelw.	177.5(14)	(178.1(14))
Re1-C14	196 (2)	(205 (3))	Si-C-Mittelw.	187 (2)	(188 (2))
Re1-C15	235 (2)	(230 (2))	C-O-Mittelw.	119 (2)	(116 (2))
P11-N11	166.4(14)	(172.8(13))	C-C-Mittelw.	157 (2)	(157 (2))
P11-N12	170.4(13)	(168.0(13))	N11-C111	166 (2)	(156 (2))
P11-N13	163.4(13)	(164.9(14))	N12-C121	159 (2)	(154 (2))
P12-N11	165.0(13)	(169.5(13))	P11...P12	256.8(13)	(253.5(13))
			N11...N12	211.3(14)	(223.7(14))
Bindungswinkel (°)					
P11-Re1-C11	176.1(7)	(170 (1))	N12-P12-N15	109.3(7)	(109.7(7))
P-Re-C-Mittelw.	91.3(7)	(94.3(7))	N14-P12-N15	109.5(8)	(110.6(9))
C12-Re1-C115	174.7(8)	(174.9(8))	P11-N11-P12	101.6(8)	(95.5(7))
C13-Re1-C14	168 (1)	(160 (1))	P11-N11-C111	130 (1)	(134 (1))
C-Re-C-Mittelw.	89.3(8)	(88 (1))	P12-N11-C111	127 (1)	(129 (1))
Re1-P11-N11	120.6(5)	(119.2(5))	P11-N12-P12	100.1(7)	(98.3(7))
Re1-P11-N12	118.7(5)	(119.5(5))	P11-N12-C121	130 (1)	(132 (1))
Re1-P11-N13	111.4(5)	(109.6(5))	P12-N12-C121	128 (1)	(128 (1))
N11-P11-N12	77.7(7)	(82.0(7))	P11-N13-Si11	116.0(7)	(117.3(7))
N11-P11-N13	112.3(7)	(112.1(6))	P11-N13-Si12	126.6(9)	(126.1(9))
N12-P11-N13	112.3(6)	(112.0(7))	Si11-N13-Si12	117.4(8)	(116.4(8))
N11-P12-N12	79.8(7)	(83.3(7))	P12-N14-Si13	166 (1)	(168 (1))
N11-P12-N14	126.0(8)	(124.1(8))	P12-N15-Si14	129.9(8)	(128.5(9))
N11-P12-N15	106.4(7)	(103.5(7))	Re-C-O-Mittelw.	168 (2)	(165 (3))
N12-P12-N14	122.4(7)	(122.0(8))			

Si13 = 166(1)° (P22–N24–Si23 = 168(1)°) weisen auf eine nahezu lineare Anordnung der P=N–SiMe₃-Einheit hin (vgl. dazu Lit.^{1,9}); die P–N-Abstände dürfen aber aufgrund der Qualität der Strukturdaten nicht überbewertet werden. Die Abstände Re1–P11 = 249.8(5) pm (Re2–P21 = 250.7(5) pm), Re1–C115 = 235(2) pm (Re2–C215 = 230(2) pm) sowie die Winkel P11–Re1–C115 = 86.2(5)° (P21–Re2–C215 = 86.3(4)°) stimmen gut mit entsprechenden Werten bei vier- und siebengliedrigen Phosphorhenacycloalkanen überein¹⁰.

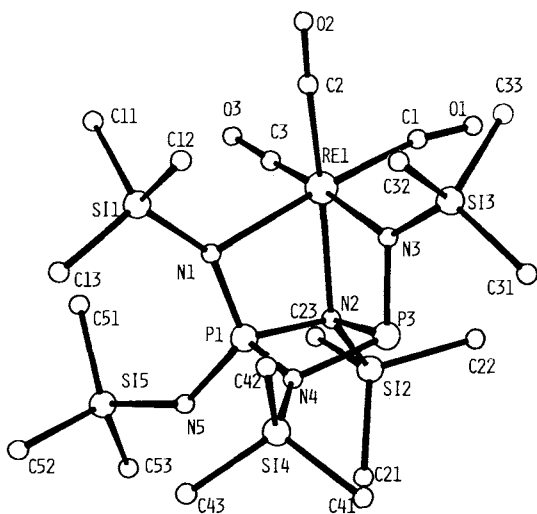


Abb. 2. Molekülstruktur von 4 mit Atomnumerierung

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel des tricyclischen Rhenium(I)-Komplexes 4

Bindungsabstände (pm)					
Re1-N1	228.1(7)	P1-N4	162.9(8)	Si4-N4	173.6(8)
Re1-N2	222.5(7)	P1-N5	162.3(8)	Si5-N5	178.9(8)
Re1-N3	216.0(7)	P3-N2	184.5(8)	Si-C-Mittelw.	185.7(12)
Re1-C1	201.2(13)	P3-N3	169.8(7)	C-O-Mittelw.	117.7(11)
Re1-C2	188.2(11)	P3-N4	182.7(7)	P1...P3	252.5(4)
Re1-C3	171.5(11)	Si1-N1	175.0(7)	N1...N2	249.5(13)
P1-N1	154.2(7)	Si2-N2	181.9(7)	N2...N3	252.7(13)
P1-N2	171.3(7)	Si3-N3	167.7(7)	N2...N4	238.5(14)
				Re1...N4	372.3(7)
Bindungswinkel (°)					
N1-Re1-N2	67.2(3)	N1-P1-N2	100.0(4)	Re1-N2-P3	95.6(3)
N1-Re1-N3	90.3(3)	N1-P1-N4	120.3(4)	Re1-N2-Si2	125.5(4)
N1-Re1-C1	172.4(4)	N1-P1-N5	116.5(4)	P1-N2-P3	90.3(4)
N1-Re1-C2	104.7(4)	N2-P1-N4	91.0(4)	P1-N2-Si2	127.1(4)
N1-Re1-C3	88.5(5)	N2-P1-N5	118.3(4)	P3-N2-Si2	115.1(4)
N2-Re1-N3	70.5(3)	N4-P1-N5	108.3(4)	Re1-N3-P3	102.7(4)
N2-Re1-C1	107.7(4)	N2-P3-N5	91.1(4)	Re1-N3-Si3	134.8(4)
N2-Re1-C2	166.4(4)	N2-P3-N4	81.0(3)	P3-N3-Si3	120.4(4)
N2-Re1-C3	102.3(5)	N3-P3-N4	109.9(4)	P1-N4-P3	93.7(4)
N3-Re1-C1	93.2(4)	Re1-N1-P1	97.2(3)	P1-N4-Si4	141.0(5)
N3-Re1-C2	99.4(4)	Re1-N1-Si1	121.0(4)	P3-N4-Si4	124.9(5)
N3-Re1-C3	172.6(4)	P1-N1-Si1	137.4(5)	P1-N5-Si5	136.4(5)
C-Re-C-Mittelw.	85.5(5)	Re1-N2-P1	94.4(3)	Re-C-O-Mittelw.	174 (1)
Winkel zwischen definierten Ebenen (°)					
Ebene	definierende Atome			2	3
1	P1	N2	P3	1	73.87
2	Re1	N1	P1	2	76.97
3	Re1	N2	P3	3	83.38

Die Kristallstrukturanalyse weist als charakteristisches Strukturelement bei 4 einen verzerrten Kubus mit fehlender Ecke aus. Die Interplanarwinkel zwischen den Ebenen P1–N2–P3–N4, Re1–N1–P1–N2 und Re1–N2–P3–N3 betragen 73.87°, 76.97° und 83.38° (vgl. Tab. 3). Die N–Re–N- und C–Re–C-Winkel weisen mit durchschnittlich 76° bzw. 85.5° gegenüber dem regulären Oktaeder verkleinerte Werte auf, was sich gut durch Streckung des Oktaeders entlang einer durch die jeweils facial angeordneten Stickstoff- und Carbonylkohlenstoff-Atome gelegten Achse beschreiben läßt. Die Koordinationsgeometrie an P1 und P3 sowie an N2 ist verzerrt tetraedisch, die an N1 (nur bedingt), N3 und N4 annähernd trigonal planar (Winkelsumme 355.6°, 357.9°, 359.6°). P1–N5 = 162.3(8) pm und P1–N5–Si5 = 136.4(5)° weisen darauf hin, daß das durch die Röntgenstrukturanalyse nicht nachweisbare H-Atom an N5 gebunden ist. P1–N1 = 154.2(7) pm liegt im typischen P–N-Doppelbindungsbereich, während P3–N2 (184.5(8) pm) und P3–N4 (182.7(7) pm) gegenüber dem für P–N-Einfachbindungen meistgenannten Wert von 177 pm¹¹ deutlich vergrößert ist, was vermutlich den sterischen Zwängen im Molekül zuzuschreiben ist (vgl. dazu auch Lit.^{7,9,12}).

b) Synthese und Reaktivität des fünffach koordinierten d⁶-Rhenium(I)-Komplexes $[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{NR}-\text{P}(\text{CH}_2\text{R})(\text{NR}_2)-\text{NR}]$ (6), R = SiMe₃

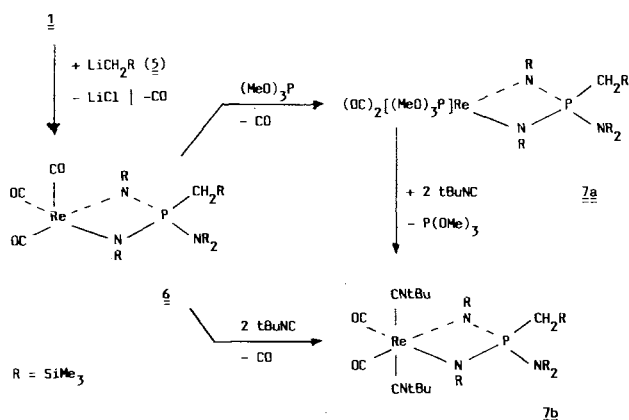
Ausgehend von 1 und (Trimethylsilyl)methylolithium (5) erhält man durch doppelte Umsetzung in sehr guter Ausbeute Komplex 6 in Form leuchtend gelber Kristalle, die in

Tab. 4. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2$] von **3b** mit Standardabweichungen

Molekül a					Molekül b				
Atom	x/a	y/b	z/c	B _{eq} ^{*)}	Atom	x/a	y/b	z/c	B _{eq} ^{*)}
Re1	0.1281(1)	0.1668(1)	0.1117(1)	3.7(1)	Re2	0.3651(1)	-0.0540(1)	-0.1117(1)	4.6(1)
P11	0.2399(4)	0.2550(3)	0.2477(7)	3.1(2)	P21	0.2550(3)	-0.1322(3)	-0.5166(7)	2.5(2)
P12	0.2359(4)	0.3584(3)	0.4302(7)	3.3(2)	P22	0.2608(4)	-0.2283(4)	-0.7093(7)	3.3(2)
Si11	0.3072(4)	0.1588(4)	0.0877(7)	3.7(2)	Si21	0.1848(4)	-0.0483(4)	-0.3289(8)	3.8(2)
Si12	0.4079(4)	0.2872(5)	0.2767(9)	5.4(3)	Si22	0.0844(4)	-0.1515(4)	-0.5809(9)	4.3(2)
Si13	0.3581(5)	0.4735(4)	0.6562(11)	7.5(3)	Si23	0.1433(4)	-0.3468(4)	-0.9264(8)	4.2(2)
Si14	0.1095(5)	0.4161(5)	0.5412(10)	6.1(3)	Si24	0.3892(5)	-0.2785(5)	-0.8178(9)	7.1(3)
O11	0.0006(11)	0.0525(11)	-0.0832(23)	9.3(8)	O21	0.4799(15)	0.0491(14)	-0.1324(29)	13.3(11)
O12	0.0147(11)	0.2483(10)	0.2107(21)	8.1(7)	O22	0.4830(9)	-0.0939(11)	-0.5083(22)	8.7(7)
O13	0.1332(10)	0.2036(9)	-0.1516(20)	7.0(7)	O23	0.3486(12)	0.0578(12)	-0.4659(26)	10.4(9)
O14	0.0998(10)	0.0788(10)	0.3098(21)	7.4(7)	O24	0.4036(12)	-0.1369(12)	-0.1439(23)	10.5(9)
N11	0.2391(10)	0.3345(9)	0.2677(18)	3.2(5)	N21	0.2556(10)	-0.1483(9)	-0.6884(18)	2.9(5)
N12	0.2482(9)	0.2832(9)	0.4194(17)	2.4(4)	N22	0.2487(9)	-0.2140(9)	-0.5489(18)	2.6(4)
N13	0.3171(9)	0.2379(9)	0.2091(18)	2.7(4)	N23	0.1770(10)	-0.1120(9)	-0.4841(18)	3.3(5)
N14	0.2845(10)	0.4163(10)	0.5316(19)	3.8(5)	N24	0.2136(12)	-0.2822(10)	-0.8169(21)	5.0(6)
N15	0.1477(10)	0.3592(9)	0.4339(18)	3.2(5)	25	0.3516(10)	-0.2264(9)	-0.7097(19)	3.7(5)
C11	0.0444(15)	0.0939(14)	-0.0024(28)	5.6(8)	C21	0.4364(22)	0.0136(20)	-0.2329(40)	12.8(13)
C12	0.0620(16)	0.2207(14)	0.1794(29)	6.0(8)	C22	0.4354(17)	-0.0825(15)	-0.4598(31)	6.8(9)
C13	0.1414(15)	0.1913(14)	-0.0427(28)	5.4(8)	C23	0.3694(21)	0.0176(19)	-0.4034(39)	11.0(13)
C14	0.1108(16)	0.1217(14)	0.2521(28)	5.7(8)	C24	0.3846(19)	-0.1137(17)	-0.2213(34)	8.9(10)
C111	0.2239(12)	0.3755(11)	0.1517(22)	2.5(5)	C211	0.2673(12)	-0.1045(11)	-0.7877(22)	2.8(6)
C112	0.2569(16)	0.3478(15)	0.0288(30)	6.6(8)	C212	0.2226(19)	-0.0483(17)	-0.7459(34)	8.6(10)
C113	0.2562(17)	0.4505(15)	0.2260(31)	7.2(9)	C213	0.2306(17)	-0.1497(15)	-0.9391(31)	7.1(9)
C114	0.1331(16)	0.3648(15)	0.1075(29)	6.1(8)	C214	0.3539(17)	-0.0738(15)	-0.7639(31)	6.9(9)
C115	0.2137(15)	0.1028(14)	0.0508(28)	5.6(8)	C215	0.2815(14)	-0.0300(12)	-0.2112(25)	4.2(7)
C116	0.3155(16)	0.1734(14)	-0.0832(29)	6.2(8)	C216	0.1163(14)	-0.0793(12)	-0.2313(26)	5.0(7)
C117	0.3815(16)	0.1162(14)	0.1507(28)	6.2(8)	C217	0.1690(15)	0.0304(13)	-0.3746(27)	4.9(7)
C121	0.2454(14)	0.2434(13)	0.5309(26)	4.6(7)	C221	0.2506(12)	-0.2601(11)	-0.4551(23)	2.9(6)
C122	0.2769(15)	0.1814(13)	0.4897(27)	5.0(7)	C222	0.2309(14)	-0.2289(12)	-0.3205(25)	4.1(7)
C123	0.1624(14)	0.2239(13)	0.5181(26)	4.8(7)	C223	0.3353(14)	-0.2705(13)	-0.4192(27)	5.1(7)
C124	0.2991(16)	0.2902(14)	0.6639(29)	6.0(8)	C224	0.2054(15)	-0.3295(13)	-0.5352(27)	5.1(7)
C125	0.4579(17)	0.2595(15)	0.4239(31)	6.8(9)	C225	0.0238(14)	-0.0882(13)	-0.5743(26)	4.6(7)
C126	0.4642(17)	0.2775(15)	0.1500(32)	7.2(9)	C226	0.0424(14)	-0.2202(13)	-0.5135(26)	4.8(7)
C127	0.4170(16)	0.3797(15)	0.3318(30)	6.2(8)	C227	0.0749(15)	-0.1885(14)	-0.7672(28)	5.2(7)
C131	0.3207(22)	0.5034(19)	0.8138(40)	11.4(13)	C231	0.0589(22)	-0.3687(19)	-0.8634(39)	11.3(13)
C132	0.4449(18)	0.4508(16)	0.6903(32)	7.8(10)	C232	0.1780(20)	-0.4276(17)	-0.9513(35)	9.0(11)
C133	0.3747(20)	0.5493(18)	0.5863(35)	9.4(11)	C233	0.1210(22)	-0.3336(19)	-1.0918(40)	11.6(14)
C141	0.1296(17)	0.4083(15)	0.7227(30)	6.7(9)	C241	0.3523(16)	-0.2939(14)	-1.0099(30)	6.3(8)
C142	0.0080(15)	0.3914(13)	0.4725(27)	5.0(7)	C242	0.3746(17)	-0.3667(14)	-0.7854(31)	6.8(9)
C143	0.1487(18)	0.5030(15)	0.5300(32)	7.2(9)	C243	0.4879(16)	-0.2336(14)	-0.7755(28)	5.8(8)

*) Nur die Re-, P-, Si- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert.

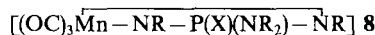
den gängigen aprotischen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind.



Die Umsetzung von **6** mit Trimethylphosphit führt nicht – wie erwartet – unter Addition zur koordinativen und elektronischen Absättigung des Komplexes, sondern zur Substitution einer CO-Gruppe unter Bildung von **7a** (leuch-

tend gelb). Dieses kann – ebenso wie **6** – mit tBuNC in den farblosen 18e-Komplex **7b** übergeführt werden. Beim Durchleiten von Kohlenmonoxid durch eine auf –78 °C gekühlte n-Hexan-Lösung von **6** kann lediglich aufgrund deren Entfärbung (gelb nach farblos) auf die Bildung des Tetracarbonyl-Derivates (18e-System) geschlossen werden. Seine Isolierung und spektroskopische (NMR, IR) Charakterisierung gelingt nicht, da sich die Lage des Gleichgewichts ohne CO-Überdruck sofort vollständig auf die Seite von **6** verschiebt.

Bei der zu **6** analogen Manganverbindung **8** (R = SiMe₃, X = Cl, Br, OPh), die aus [Re(CO)₅X] und R₂N–P(=NR)₂ (**9**) herstellbar ist, kann für X = Br dessen CO-Additionsprodukt spektroskopisch nachgewiesen werden¹²⁾.



Versuche, aus **1** und nBuLi, LiOEt, LiOSiMe₃ oder LiN(SiMe₃)₂ die zu **6** analogen, fünffach koordinierten Rhenium(I)-Komplexe zu synthetisieren, schlugen fehl (auch bei Variation der Reaktionsbedingungen kann weder ³¹P-NMR- noch IR-spektroskopisch der Hinweis auf eine Reaktion erhalten werden).

Tab. 5. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2$] von **4** mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}^*
Re1	0.1727(1)	0.1202(1)	0.0369(1)	3.7(1)
P1	0.2411(3)	0.1362(2)	-0.2166(5)	3.3(1)
P3	0.1373(3)	0.2175(2)	-0.1826(5)	3.7(1)
Si1	0.3846(3)	0.1184(3)	0.0186(6)	5.2(1)
Si2	0.0546(3)	0.0978(3)	-0.2987(6)	5.0(2)
Si3	0.1431(3)	0.2788(3)	-0.0831(6)	4.5(1)
Si4	0.2852(3)	0.2672(3)	-0.3213(6)	4.3(1)
Si5	0.3036(4)	0.0250(3)	-0.3786(6)	5.5(2)
O1	0.0035(7)	0.1134(8)	0.1351(13)	8.5(4)
O2	0.2414(8)	0.1294(7)	0.3405(11)	7.1(4)
O3	0.1827(9)	-0.0158(7)	0.0698(13)	7.4(4)
N1	0.2848(7)	0.1163(6)	-0.0736(12)	3.7(3)
N2	0.1407(7)	0.1334(6)	-0.1892(12)	2.9(3)
N3	0.1589(7)	0.2165(6)	-0.0083(12)	3.0(3)
N4	0.2320(7)	0.2083(6)	-0.2562(13)	3.2(3)
N5	0.2659(8)	0.0995(6)	-0.3475(13)	3.3(3)
C1	0.0668(12)	0.1158(10)	0.1152(20)	5.5(5)
C2	0.2167(10)	0.1248(9)	0.2247(17)	4.6(4)
C3	0.1774(12)	0.0423(8)	0.0515(20)	5.1(4)
C11	0.4021(13)	0.0496(10)	0.1370(22)	7.1(6)
C12	0.3997(13)	0.1891(10)	0.1285(22)	7.1(6)
C13	0.4605(12)	0.1179(11)	-0.0958(20)	6.7(5)
C21	0.0548(11)	0.1215(10)	-0.4788(19)	6.2(5)
C22	-0.0396(13)	0.1273(11)	-0.2359(21)	7.4(6)
C23	0.0606(12)	0.0148(10)	-0.2772(21)	6.7(6)
C31	0.0853(13)	0.3405(10)	-0.0217(22)	7.4(6)
C32	0.2412(12)	0.3136(9)	0.1724(20)	6.1(5)
C33	0.0843(13)	0.2559(10)	0.2222(23)	6.8(5)
C41	0.2080(13)	0.3189(10)	-0.4195(22)	7.2(6)
C42	0.3485(13)	0.3120(10)	-0.1835(22)	7.2(6)
C43	0.3514(12)	0.2345(9)	-0.4416(21)	6.2(5)
C51	0.3190(13)	-0.0197(10)	-0.2212(21)	7.0(6)
C52	0.4010(13)	0.0264(10)	-0.4483(21)	7.0(6)
C53	0.2286(13)	-0.0120(11)	-0.5124(23)	7.7(6)

* Nur die Re-, P-, Si- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert.

NMR-Daten von **6** und **7** sowie Kristallstrukturanalyse von **6**

In Tab. 6 sind die NMR-Daten, in Tab. 7 Abstände und Bindungswinkel und in Tab. 8 die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren zusammengefaßt. Abb. 3 beschreibt die Molekülstruktur von **6** (Molekül b) mit Atomnumerierung.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **6** und **7a** beobachtet man aufgrund einer Rotationsbehinderung (bei **7b** auch bei 203 K nicht nachweisbar) um die exocyclische P–N-Bindung vier Silylsignale vom Integralverhältnis 1:1:1:2 sowie ein tieffeldverschobenes Dublett für die PCH_2 -Gruppe (Tab. 6 sowie Fußnote^{b)}). Die *trans*-Anordnung der *t*BuNC-Liganden bei **7b** wird durch das Auftreten von jeweils einem Singulett für die Ring-*N*- SiMe_3 -Gruppen und die CO-Liganden ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) sowie durch zwei Singuletts (^1H -NMR) für *t*BuNC bewiesen (Tab. 6).

Tieftemperatur- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen (253 K) zeigen, daß zumindest bei dieser Temperatur die fünffach koordinierten Komplexe **6** und **7a** fluktuierende Eigenschaften (bei **7a** nicht zweifelsfrei nachweisbar) aufweisen (die intramolekulare CO-Äquilibrierung führt zu einem CO-Signal, Tab. 6).

Tab. 6. ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und $\nu(\text{CO})$ -IR-Daten der Komplexe $[(\text{OC})_2(\text{L})_n\text{Re} - \text{NR} - \text{P}(\text{CH}_2\text{R})(\text{NR}_2) - \text{NR}]$, R = SiMe_3 (**6**: L = CO, **7a**: L = $(\text{MeO})_3\text{P}$, $n = 1$; **7b**: L = *t*BuNC, $n = 2$); δ in ppm, J in Hz, ν in cm^{-1}

	δ	$\underline{\delta}$	$\underline{\delta_a}$	$\underline{\delta_b}$
^1H - NMR a)	CH_2	1.50(d, 2H) $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) 17.6$	1.55(d, 2H) $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) 17.3$	1.98(d, 2H) $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) 20.2$
	SiCH_3	0.16(s, 9H) 0.19(s, 9H) ^{b)} 0.27(s, 9H) ^{b)} 0.37(s, 18H)	0.26(s, 9H) ^{b)} 0.29(d, 9H) $^4J(^{31}\text{P}^1\text{H}) 0.4$ 0.36(s, 9H) ^{b)} 0.46(s, 18H)	0.34(s, 9H) 0.49(s, 18H) 0.51(s, 18H)
	CCH_3			1.05(s, 9H) 1.15(s, 9H)
	OCH_3		3.44(d, 9H) $^3J(^{31}\text{P}^1\text{H}) 11.2$	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR c)	CH_2	27.8(d, 1C) $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) 80.2$	15.17(d, 1C) $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) 25.4$	18.07(d, 1C) $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) 19.2$
	SiCH_3	1.13(s, 3C) 4.49(s, 6C) 6.84(s, 3C) 7.25(s, 3C)	5.22(s, 3C) 5.77(s, 6C) 8.71(s, 3C) 10.97(s, 3C)	8.20(s, 3C) 9.98(s, 6C) 12.92(s, 6C)
	CCH_3			35.21(s, 3C) 35.65(s, 3C) 60.59(s, 1C) 61.92(s, 1C)
	OCH_3		54.17(d, 3C) $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) 5.7$	
	CO	201.3(s, 3C)	205.3(s, 2C)	201.5(s, 2C)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR d)	P(N)	55.5(s, 1P)	50.0(s, 1P)	30.8(s, 1P)
	P(O)		136.1(s, 1P)	
IR e)	$\nu(\text{CO})$	2010(vs), 1920(vs) 1905(vs), 1880(sh)	1865(vs), 1940(vs)	1880(vs), 1935(vs) 2065(w), 2105(w)
	$\nu(\text{CN})$			

^{a)} 303 K: 200 MHz, TMS int. — ^{b)} Rotationsbehinderung um die P–NR₂-Bindung führt zur Aufspaltung in zwei intensitätsgleiche Silylsignale (**6**: $T_c = 344$ K, $\Delta G_c^\ddagger = 74.5$ kJ/mol, **7a**: $T_c = 347$ K, $\Delta G_c^\ddagger = 74.0$ kJ/mol). — ^{c)} 253 K: 50.28 MHz, TMS int. — ^{d)} 80.82 MHz, 85proz. H_3PO_4 ext.; alle Messungen in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. — ^{e)} In *n*-Hexan.

6 weist in der Elementarzelle zwei unabhängige Moleküle a und b auf, die sich in ihren Abständen und Winkeln nicht signifikant unterscheiden.

Isolierbare fünffach koordinierte d^6 -Komplexe der 7. Gruppe (Mn-Gruppe) sind eine Rarität. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt für die zu **6** analoge Manganverbindung **8** (X = OPh) eine verzerrt quadratisch-pyramidale Umgebung am Manganatom¹²⁾; eine verzerrt trigonal-bipyramidale Anordnung wird für den Mangankomplex

dig eingeeengt, der Rückstand in 3 ml Diethylether gelöst und die Lösung 2 d auf -80°C gekühlt. Ausb. 243 mg **3a** (0.28 mmol, 28%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{N}_5\text{O}_4\text{P}_2\text{ReSi}_6$ (**3a**) (896.4) Ber. C 30.39 H 6.26 N 8.06
Gef. C 30.10 H 6.20 N 7.90
Molmasse 798

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_5\text{O}_4\text{P}_2\text{ReSi}_4$ (**3b**) (837.2) Ber. C 34.43 H 6.50 N 8.37
Gef. C 34.30 H 6.48 N 8.40
Molmasse 742

Tricyclus 4: 840 mg (1.2 mmol) **1** und 401 mg (1.44 mmol) **2a** werden in 40 ml Toluol ca. 6 h auf 110°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wäscht man den Rückstand fünfmal mit je 5 ml kaltem *n*-Hexan, nimmt diesen in 3 ml THF auf und versetzt tropfenweise mit Acetonitril bis zur ersten Trübung. Beim Kühlen auf -20°C bilden sich farblose Kristalle von **4**. Ausb. 143 mg (0.18 mmol, 15%). Die Mutterlauge enthält **3a**.

$\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{N}_5\text{O}_3\text{P}_2\text{ReSi}_5$ (769.2) Ber. C 28.11 H 6.03 N 9.11
Gef. C 26.90 H 5.83 N 9.10
Molmasse 773

$[(\text{OC})_3\text{Re}-\text{NR}-\text{P}(\text{CH}_2\text{R})(\text{NR}_2)-\text{NR}]$ (**6**), R = SiMe₃: Zu 280 mg (0.40 mmol) **1** in 20 ml *n*-Hexan tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 47 mg (0.50 mmol) LiCH₂SiMe₃ (**5**) in 10 ml *n*-Hexan und rührt ca. 1 h weiter (das Reaktionsende läßt sich IR-spektroskopisch verfolgen), wobei die Reaktionslösung orange wird. Diese wird anschließend über Filterflocken filtriert, auf 5 ml eingeeengt und 2 d auf -20°C gekühlt. Nach Abtrennen der überstehenden Lösung werden die leuchtend gelben Kristalle mit 2 ml kaltem *n*-Hexan gewaschen und aus 2 ml Diethylether bei -80°C

umkristallisiert. Die Synthese gelingt nur mit NMR-spektroskopisch reinen Edukten sowie unter strengstem Luftausschluß. Der Reaktionsansatz läßt sich nicht beliebig vergrößern. Ausb. 248 mg (0.34 mmol, 86%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_3\text{PReSi}_5$ (723.2) Ber. C 31.56 H 6.50 N 5.81
Gef. C 31.80 H 6.53 N 5.70

Umsetzung von 6 mit (MeO)₃P zu 7a: Eine Lösung von 416 mg (0.58 mmol) **6** in 15 ml *n*-Hexan wird mit 432 mg (3.48 mmol) (MeO)₃P versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die gelbe Reaktionslösung wird vollständig eingeeengt, der Rückstand in 5 ml *n*-Hexan aufgenommen und die Lösung über Filterflocken filtriert. Eintägiges Kühlen auf -20°C ergibt gelbe Kristalle, Ausb. 399 mg (0.48 mmol, 83%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{56}\text{N}_3\text{O}_5\text{P}_2\text{ReSi}_5$ (819.3) Ber. C 30.79 H 6.89 N 5.13
Gef. C 30.50 H 6.74 N 5.10

Umsetzung von 7a mit tBuNC: Zu einer Lösung von 124 mg (0.17 mmol) **7a** in 10 ml *n*-Hexan gibt man bei Raumtemp. 141 mg (1.7 mmol) *tert*-Butylisocyanid und rührt ca. 30 h weiter. Nach Entfernen des Lösungsmittels und von *t*BuNC im Ölpumpenvak. nimmt man den Rückstand in 1 ml Diethylether auf und kühlt 1 d auf -20°C . Die farblosen Kristalle werden abgetrennt und bei 0.01 Torr getrocknet. Ausb. 88 mg (0.10 mmol, 59%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{65}\text{N}_5\text{O}_2\text{PReSi}_5$ (861.5) Ber. C 39.04 H 7.61 N 8.13
Gef.^{a)} C 36.10 H 6.70 N 8.80

^{a)} Es traten Verbrennungsprobleme auf.

*Röntgenstrukturanalysen*²²⁾

3b: $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_5\text{O}_4\text{P}_2\text{ReSi}_4$, Molmasse 837.2, Enraf-Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_{α} -Strahlung, Graphitmonochroma-

Tab. 8. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2$] von **6** mit Standardabweichungen

Molekül a					Molekül b				
Atom	x/a	y/b	z/c	B _{eq} ^{*)}	Atom	x/a	y/b	z/c	B _{eq} ^{*)}
Re1	0.3124(1)	0.0149(1)	0.4277	3.2(1)	Re1	0.2192(1)	0.0120(1)	0.1681(1)	3.7(1)
P1	0.5454(4)	0.0030(3)	0.4277(1)	2.4(1)	P1	-0.0146(4)	-0.0049(3)	0.1702(2)	2.4(1)
Si1	0.4310(6)	-0.1070(4)	0.3553(2)	4.0(2)	Si1	0.0811(6)	-0.1113(4)	0.1003(2)	4.7(2)
Si2	0.4895(6)	0.1340(4)	0.4831(2)	3.6(2)	Si2	0.0585(6)	0.1320(4)	0.2289(2)	3.6(2)
Si3	0.7896(5)	0.0342(4)	0.3898(2)	3.9(2)	Si3	-0.2695(5)	0.0185(4)	0.1548(2)	3.8(2)
Si4	0.5890(6)	0.1344(4)	0.3608(2)	3.9(2)	Si4	-0.0888(6)	0.1192(4)	0.1115(2)	4.4(2)
Si5	0.5670(6)	-0.1491(4)	0.4819(2)	4.2(2)	Si5	-0.0037(6)	-0.1538(4)	0.2345(2)	4.4(2)
O1	0.1879(16)	-0.1241(11)	0.4640(6)	8.3(6)	O1	0.3660(18)	-0.1220(13)	0.1952(8)	10.7(7)
O2	0.1316(15)	0.0108(12)	0.3661(6)	8.4(5)	O2	0.3643(20)	0.0221(15)	0.0975(8)	12.7(8)
O3	0.1565(16)	0.1198(11)	0.4775(6)	8.1(6)	O3	0.3898(15)	0.1217(11)	0.2106(6)	7.8(5)
N1	0.4466(13)	-0.0410(9)	0.3934(5)	2.7(4)	N1	0.0779(13)	-0.0467(9)	0.1400(5)	2.9(4)
N2	0.4663(13)	0.0576(10)	0.4476(5)	3.3(4)	N2	0.0700(13)	0.0525(9)	0.1942(5)	3.0(4)
N3	0.6394(12)	0.0549(9)	0.3921(5)	2.5(4)	N3	-0.1185(13)	0.0422(9)	0.1479(5)	3.0(4)
C1	0.2321(20)	-0.0696(14)	0.4484(8)	5.6(7)	C1	0.3127(23)	-0.0657(16)	0.1858(9)	7.4(8)
C2	0.2076(22)	0.0115(19)	0.3891(8)	7.0(7)	C2	0.3021(26)	0.0115(19)	0.1264(10)	9.5(9)
C3	0.2258(22)	0.0815(15)	0.4574(9)	6.3(7)	C3	0.3120(24)	0.0776(17)	0.1937(10)	8.0(8)
C4	0.6318(16)	-0.0684(12)	0.4191(7)	3.3(5)	C4	-0.0818(17)	-0.0746(13)	0.2037(7)	3.6(5)
C11	0.5610(19)	-0.1709(14)	0.3444(8)	4.9(6)	C11	-0.0533(23)	-0.1735(17)	0.0945(9)	7.0(8)
C12	0.3966(23)	-0.0520(16)	0.3088(9)	6.4(7)	C12	0.1007(22)	-0.0561(17)	0.0524(9)	6.9(8)
C13	0.3037(20)	-0.1763(14)	0.3635(8)	5.5(6)	C13	0.2077(22)	-0.1825(16)	0.1044(9)	6.8(8)
C21	0.4144(22)	0.1065(16)	0.5288(8)	6.1(7)	C21	0.1502(22)	0.1125(15)	0.2727(9)	5.9(7)
C22	0.4287(20)	0.2352(14)	0.4644(8)	5.0(6)	C22	0.1087(20)	0.2331(14)	0.2066(8)	5.1(6)
C23	0.6449(21)	0.1477(15)	0.4945(8)	6.1(7)	C23	-0.0929(19)	0.1450(13)	0.2462(7)	4.3(6)
C31	0.8208(22)	-0.0562(16)	0.3613(9)	6.6(7)	C31	-0.3062(21)	-0.0802(14)	0.1342(8)	5.3(6)
C32	0.8631(20)	0.1221(15)	0.3667(8)	5.4(7)	C32	-0.3632(20)	0.0949(15)	0.1298(8)	5.6(7)
C33	0.8639(18)	0.0303(14)	0.4407(8)	5.2(6)	C33	-0.3221(20)	0.0250(15)	0.2070(8)	5.7(6)
C41	0.6293(23)	0.1159(14)	0.3063(9)	5.6(7)	C41	-0.1497(21)	0.0886(15)	0.0618(9)	6.0(7)
C42	0.6458(20)	0.2337(15)	0.3761(8)	5.1(6)	C42	-0.1513(20)	0.2207(14)	0.1262(8)	4.9(6)
C43	0.4277(19)	0.1441(14)	0.3574(7)	4.3(6)	C43	0.0683(21)	0.1370(15)	0.1013(8)	5.8(7)
C51	0.7004(21)	-0.1878(15)	0.5087(8)	5.8(7)	C51	-0.1265(21)	-0.2101(14)	0.2613(9)	5.5(7)
C52	0.4653(21)	-0.1070(16)	0.5216(9)	5.5(7)	C52	0.0890(23)	-0.1036(16)	0.2730(9)	6.8(8)
C53	0.4993(22)	-0.2346(16)	0.4527(8)	6.5(7)	C53	0.0743(21)	-0.2319(15)	0.2041(8)	5.8(7)

*) Nur die Re-, P- und Si-Atome wurden anisotrop verfeinert.

tor. Kristallgröße $0.40 \times 0.16 \times 0.10$ mm. $a = 1860.6(4)$, $b = 2136.5(4)$, $c = 1032.7(2)$ pm, $\alpha = 103.54(2)$, $\beta = 99.60(2)$, $\gamma = 100.25(2)^\circ$, $V = 3833(3) \cdot 10^6$ pm³, triklin, Raumgruppe $P1$, $Z = 4$, $D_c = 1.45$ g/cm³, $\mu = 34.5$ cm⁻¹, Θ -2 Θ -scan. Datensammlung von 9415 unabhängigen Intensitäten bei 20°C ($2\Theta \leq 44^\circ$), davon 4370 beobachtet ($F_o^2 \geq 3.0\sigma(F_o^2)$). Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt (Ψ -scan, max. Trans. 63.2%, min. Trans. 31.3%). Strukturlösung durch Patterson-Synthese und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SDP-Programmsystem. Die Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. $R = 0.086$, $R_w = 0.067$, $\omega = K(\sigma^2(F_o) + 0.0003 F_o^2)^{-1}$, 431 Parameter. Maximale Restelektronendichte 2.27 e/Å³ in der Nähe von Si13 (130 pm) lokalisiert.

4: $C_{18}H_{46}N_3O_3P_3ReSi_5$, Molmasse 769.2, Enraf-Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße $0.23 \times 0.19 \times 0.37$ mm. $a = 1645.0(3)$, $b = 2190.6(4)$, $c = 984.2(3)$ pm, $\beta = 98.81(2)^\circ$, $V = 3505(2) \cdot 10^6$ pm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $D_c = 1.46$ g/cm³, $\mu = 38.0$ cm⁻¹, Θ -2 Θ -scan. Datensammlung von 4569 unabhängigen Intensitäten bei 20°C ($2\Theta \leq 45^\circ$), davon 3241 beobachtet ($F_o^2 \geq 2.0\sigma(F_o^2)$). Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt (Ψ -scan, max. Trans. 43.8%, min. Trans. 30.8%). Strukturlösung durch Patterson-Synthese und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SDP-Programmsystem. Die Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. $R = 0.069$, $R_w = 0.064$, $\omega = K(\sigma^2(F_o) + 0.0003 F_o^2)^{-1}$, 192 Parameter. Maximale Elektronendichte 0.73 e/Å³.

6: $C_{19}H_{47}N_3O_3PReSi_5$, Molmasse 723.2, Enraf-Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator. Kristallgröße $0.18 \times 0.32 \times 0.12$ mm. $a = 1185.7(1)$, $b = 1652.2(3)$, $c = 3376.0(3)$ pm, $V = 6614(3) \cdot 10^6$ pm³, orthorhombisch, Raumgruppe $Pna2_1$, $Z = 8$, $D_c = 1.45$ g/cm³, $\mu = 39.7$ cm⁻¹, ω -scan. Datensammlung von 3213 unabhängigen Reflexen bei 20°C ($2\Theta \leq 45^\circ$), davon 3213 beobachtet ($F_o^2 \geq 2.0\sigma(F_o^2)$). Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt (ω -scan, max. Trans. 58.2%, min. Trans. 31.0%). Strukturlösung durch Patterson-Synthese und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SDP-Programmsystem. Die Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. $R = 0.051$, $R_w = 0.045$, $\omega = K(\sigma^2(F_o) + 0.0003 F_o^2)^{-1}$, 327 Parameter. Maximale Restelektronendichte 0.66 e/Å³.

CAS-Registry-Nummern

1: 107985-57-9 / 2a: 50732-21-3 / 2b: 53787-01-2 / 3a: 108343-58-4 / 3b: 108343-59-5 / 4: 108365-48-6 / 5: 1822-00-0 / 6a: 108343-

60-8 / 7a: 108343-61-9 / 7b: 108343-62-0 / 9: 52111-28-1 / 10: 55658-96-3 / bpy: 366-18-7 / (MeO)₃P: 121-45-9 / *t*BuNC: 7188-38-7

- ¹⁾ XXVIII. Mitteilung: O. J. Scherer, P. Quintus, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1183.
- ²⁾ Übersicht: I. Haiduc, I. Silaghi-Dumitrescu, *Coord. Chem. Rev.* **74** (1986) 127.
- ³⁾ Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 924.
- ⁴⁾ Neueste Übersichten: ^{4a)} M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **89** (1977) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 73. — ^{4b)} I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **32** (1980) 235. — ^{4c)} R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **85** (1985) 245. — ^{4d)} G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, G. E. Kiefer, *Chem. Rev.* **86** (1986) 451.
- ⁵⁾ Z. B. ^{5a)} W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 81. — ^{5b)} L. Dahlenburg, A. Yardimicioglu, *ibid.* **299** (1986) 149. — ^{5c)} S. M. Hawkins, P. Hitchcock, M. Lappert, A. K. Rai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1689.
- ⁶⁾ O. J. Scherer, E. Franke, J. Kaub, *Angew. Chem.* **98** (1986) 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 96.
- ⁷⁾ O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, H. Conrad, *Angew. Chem.* **95** (1983) 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 404.
- ⁸⁾ R. Keat, *Top. Curr. Chem.* **102** (1982) 89.
- ⁹⁾ O. J. Scherer, J. Kerth, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95** (1983) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 503.
- ¹⁰⁾ E. Lindner, F. Zinsser, W. Hiller, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.* **288** (1985) 317; E. Lindner, R. Fawzi, *ibid.* **299** (1986) C47.
- ¹¹⁾ Z. B. D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, S. 289, Elsevier, New York 1974.
- ¹²⁾ O. J. Scherer, J. Kerth, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **96** (1984) 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 156.
- ¹³⁾ P. Jaitner, W. Huber, G. Huttner, O. Scheidsteger, *J. Organomet. Chem.* **259** (1983) C1.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} M. G. Bradley, B. R. Hofmann jr., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1180. — ^{14b)} D. L. Hughes, A. J. L. Pombeiro, C. J. Pickett, R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* **248** (1983) C26.
- ¹⁵⁾ R. R. Holmes, *Prog. Inorg. Chem.* **32** (1984) 119.
- ¹⁶⁾ A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 365; M. Elian, R. Hoffmann, *ibid.* **14** (1975) 1058; J. K. Burdett, *ibid.* **15** (1976) 212; D. A. Pensak, R. J. McKinney, *ibid.* **18** (1979) 3407; D. L. Thorn, R. Hoffmann, *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 39.
- ¹⁷⁾ D. Schomburg, A. Blaschette, E. Wieland, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1112, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁸⁾ P. Quintus, *Dissertation*, Univ. Kaiserslautern 1986.
- ¹⁹⁾ F. Zingales, M. Graziani, F. Faraone, U. Belluco, *Inorg. Chim. Acta* **1** (1967) 172.
- ²⁰⁾ ^{20a)} O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **107** (1974) 2123. — ^{20b)} O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* **86** (1974) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 811.
- ²¹⁾ J. W. Connolly, G. Urry, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 645.
- ²²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52326, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[75/87]