

2-[[2-(Dimethylamino)ethyl]methylamino]-1,3,2-benzodioxaphosphol als Ligand in Übergangsmetallkomplexen – Kristall- und Molekülstruktur eines Tetracarbonylchrom-Komplexes^[1]

Thomas Kaukorat, Axel Fischer, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Eingegangen am 24. August 1991

Key Words: Ethylenediamine, *N,N,N'*-trimethyl- / Transition-metal complexes, P–N coordination

2-[[2-(Dimethylamino)ethyl]methylamino]-1,3,2-benzodioxaphosphole as a Ligand in Transition-Metal Complexes. Crystal and Molecular Structure of a Tetracarbonyl Chromium Derivative

Complexes of the zerovalent transition metals chromium, molybdenum, iron, and platinum react with the title phosphorus(III) compound **3** to give a range of different products: in the coordination compounds **4** and **5**, **3** functions as a bidentate ligand, coordinating to the metal through the phosphorus and the nitrogen atom of the dimethylamino group. The structure

of **4** was confirmed by a single-crystal X-ray analysis, showing a ligand "bite" angle of 91.0, 91.4° in two independent molecules. In the compounds **7–9**, involving Mo, Fe, and Pt as a central atom, **3** coordinates solely through P(III). For the platinum(0) complex **9** ³¹P-NMR spectroscopy revealed a dynamic behaviour at room temperature.

Verbindungen des dreiwertigen Phosphors nehmen generell eine Sonderstellung unter den Liganden in Übergangsmetallkomplexen ein, da durch Variation von Größe und Elektronegativität der Substituenten am Phosphor dessen Donator- und Akzeptoreigenschaften über weite Bereiche steuerbar sind. Es existiert eine kaum zu überblickende Vielzahl von Veröffentlichungen über phosphorhaltige Komplexe^[2].

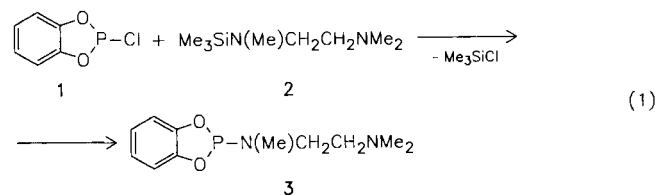
Die Darstellung von Übergangsmetallverbindungen mit zweiwertigen Liganden stellt ein großes Gebiet der Komplexchemie dar. Als Donatoratome fungieren in diesen Liganden häufig Elemente der fünften Hauptgruppe; bevorzugt werden Stickstoff- und/oder Phosphor-substituierte Verbindungen eingesetzt^[3]. Die Verbindungsklassen der Ethylenediamine und der 2,2'-Bipyridine gehören zu den häufig verwendeten mehrwertigen Liganden in der Koordinationschemie. Sie sind in der Lage, über die zwei Stickstoffatome sowohl an „harte“ als auch an „weiche“ Metalle zu koordinieren und dadurch hohe und auch niedrige Oxidationsstufen von Metallen zu stabilisieren. Die resultierenden Metallkomplexe zeigen interessante photochemische und katalytische Eigenschaften^[4,5].

Phosphor-substituierte Pyridine und Bipyridine werden seit kurzem verstärkt als chelatisierende oder verbrückende Phosphor-Stickstoff-Liganden eingesetzt^[6–10]. Die relativ labile N-Donator-Bindung in diesen Verbindungen erlaubt deren Einsatz in katalytischen Prozessen.

Mit der nachstehend beschriebenen Synthese einer *N,N,N'*-Trimethylethylenediamin-substituierten Phosphor(III)-Verbindung kann ein weiterer Ligand in die Reihe der bidentalen P/N-Substituenten in Übergangsmetallverbindungen eingefügt werden. Das Koordinationsverhalten dieses Liganden in Übergangsmetallkomplexen wird im folgenden untersucht.

Darstellung der *N,N,N'*-Trimethylethylenediamin-substituierten Phosphor(III)-Verbindung **3**

2-[[2-(Dimethylamino)ethyl]methylamino]-1,3,2-benzodioxaphosphol (**3**) fällt bei der Umsetzung von 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphosphol (**1**) mit *N,N,N'*-Trimethyl-*N'*-(trimethylsilyl)ethylenediamin (**2**) in äquimolarem Verhältnis als farblose, destillierbare Flüssigkeit an.



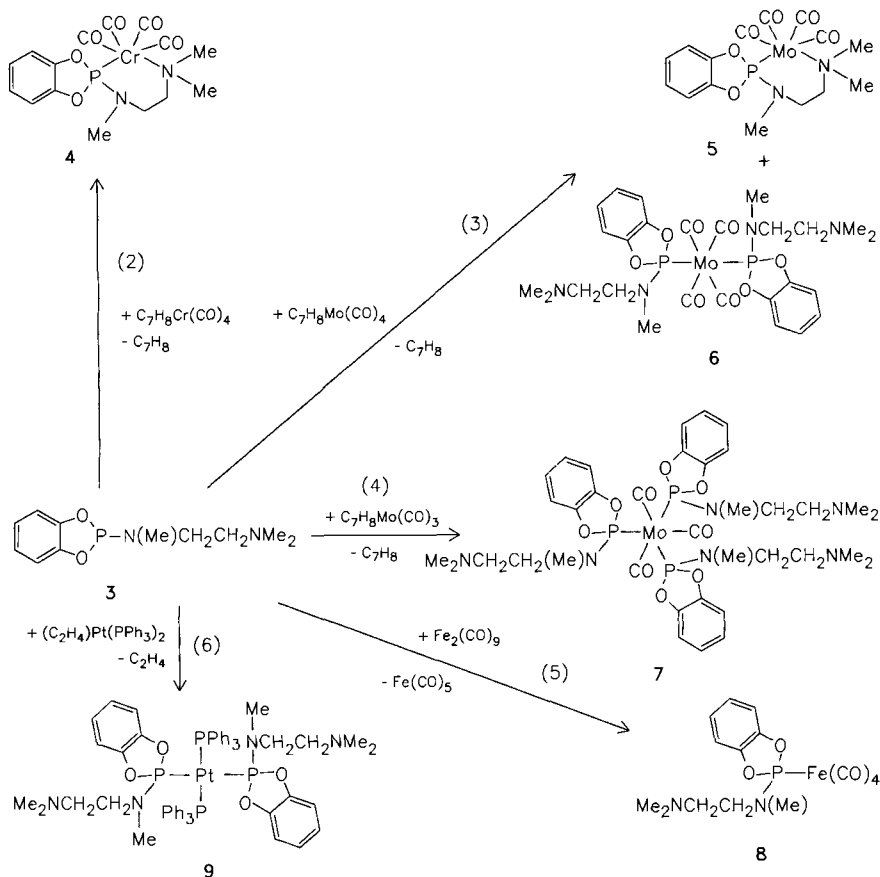
Eine spontane, intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem endständigen Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe und dem Phosphoratom, wie sie in anderen Fällen beobachtet wird^[11], kann NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden. Die chemische Verschiebung und die Multiplizität der Signale in den ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren sprechen für die in Gleichung (1) vorgeschlagene offenkettige Struktur der Verbindung **3**.

Verbindung **3** besitzt drei potentielle Koordinationszentren; die zwei Stickstoffatome der Trimethylethylenediamin-Einheit sowie das λ³Phosphoratom. Die Umsetzung von **3** mit verschiedenen Übergangsmetallverbindungen soll die Koordinationseigenschaften des Liganden **3** in Abhängigkeit von der Natur des Übergangsmetalls demonstrieren.

Koordinationschemie von **3** mit Übergangsmetallverbindungen

Vielfach genutzte Reagenzien zur Darstellung cis-disubstituierter Tetracarbonylverbindungen der Übergangsmetalle

Schema 1. Darstellung der Verbindungen 4–9



talle Cr, Mo und W sind die Olefinkomplexe vom Typ $(\eta^4\text{-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien})\text{tetracarbonylmetall}$ $[\text{Nor-M}(\text{CO})_4]$.

Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von 4

Die Umsetzung von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom mit 3 erfolgte unter Lichtausschluß in Diethylether als Lösungsmittel. Das isolierte Reaktionsprodukt wurde NMR- und massenspektroskopisch und durch Elementaranalyse charakterisiert. Die Substitution des Norbornadiens erfolgt durch Koordination eines Ligandmoleküls 3 über das Phosphoratom und über das Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe. Die Protonenresonanz der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe ist mit $\delta = 2.60$ gegenüber 3 um 0.41 ppm zu tiefem Feld verschoben. Diese Tieffeldverschiebung erfolgt durch Entschirmung der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Protonen aufgrund der Koordination des Stickstoffatoms an das Chromatom und bestätigt damit die Struktur des Reaktionsproduktes 4 (Schema 1). Die Phosphorresonanz von 3 ($\delta = 147.9$) ist in 4 um ca. 50 ppm zu tiefem Feld verschoben ($\delta = 197.2$).

Die zwei unabhängigen Moleküle von 4 weisen keine wesentlichen Unterschiede auf; allerdings läßt die Unordnung des einen Chelattrings keinen Vergleich der Geometrie der beiden Ringe zu. Die Strukturanalyse (Abb. 1) bestätigt die *cis*-Anordnung des Liganden 3, wobei die Koordination über das Phosphoratom und das Stickstoffatom (N2) der NMe_2 -Gruppe erfolgt und durch die Bindungsabstände $\text{Cr}-\text{P}$ 227.2, 226.5(2), $\text{Cr}-\text{N2}$ 223.8, 223.2(4) pm sowie die

„Biß“-Winkel $\text{P}-\text{Cr}-\text{N2}$ 91.0, 91.4(1)° beschrieben wird. Die Chrom-Kohlenstoff-Bindungsabstände nehmen in der Reihenfolge *trans* zu N [181.3, 182.9(5) pm] < *trans* zu P [187.4, 187.2(5)] < *trans* zu C [190.0, 190.3, 189.7, 188.6(5)] zu.

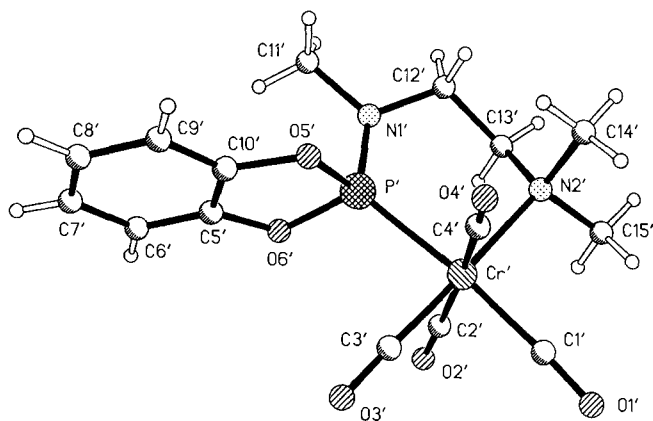


Abb. 1. Eines der zwei unabhängigen Moleküle von 4 im Kristall; Radien sind willkürlich

Darstellung von 5 und 6

Bei der Umsetzung von Tetracarbonyl(norbornadien)-molybdän mit 3 im Molverhältnis 1:2 in Diethylether bei Raumtemperatur wurde ein Gemisch der mono- und disubstituierten Tetracarbonylmolybdän-Komplexe 5 und 6 er-

halten [Gl. (3), Schema 1], wobei nach Verdrängung von Norbornadien die zwei freien Koordinationsstellen am $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Fragment in **5** durch Koordination des Phosphoratoms und des Stickstoffatoms der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe von *einem* Molekül **3** besetzt werden, und in **6** der zweizählige Ligand Norbornadien durch Koordination von *zwei* Molekülen **3** jeweils über die Phosphoratome substituiert wird.

Die Verbindungen **5** und **6** wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Nach dem ^1H -NMR-Spektrum sind zu etwa 75% der monosubstituierte, bicyclische Molybdänkomplex **5** und zu ca. 25% der disubstituierte Molybdänkomplex **6** entstanden. Wiederum wird eine Tieffeldverschiebung der Protonenresonanz der koordinativ am Chromatom gebundenen Dimethylaminogruppe in **5** um ca. 0.6 ppm gegenüber der offenkettigen Verbindung **6** beobachtet (Tab. 1). Die ^{31}P -NMR-Resonanzen von **5** und **6** unterscheiden sich nur geringfügig. Das Phosphoratom in **5** absorbiert bei $\delta = 178.6$ und zeigt ein Singulett, die ^{31}P -Resonanz von **6** erscheint bei $\delta = 187.5$ als Singulett.

Darstellung von 7

Cycloheptatrien ist ein dreizähliger Ligand, der in seinen Komplexverbindungen mit Übergangsmetallcarbonylen durch P(III)-Verbindungen leicht substituiert werden kann. Die Verbindung ist eine gute Ausgangssubstanz zur Darstellung von trisubstituierten Molybdäntricarbonylkomplexen^[12,13].

Die Umsetzung von Tricarbonyl(cycloheptatrien)molybdän mit **3** erfolgte in Dichlormethan bei Raumtemperatur [Gl. (4), Schema 1]. Die ^1H -NMR-Daten sprechen für die offenkettige Struktur der Phosphorliganden **3** im Komplex

7. Die Protonen der Dimethylaminogruppe absorbieren mit $\delta = 2.08$ bei ähnlicher Frequenz wie die der Ausgangsverbindung **3**. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **7** sind in Tab. 1 enthalten. Die ^{31}P -NMR-Resonanz von **7** liegt mit $\delta = 188.96$ erwartungsgemäß im gleichen Bereich wie die des entsprechenden disubstituierten Komplexes **6** ($\delta = 187.54$).

Darstellung von 8

Die Umsetzung von **3** mit Enneacarbonyldieisen erfolgte bei Raumtemperatur in Dichlormethan [Gl. (5), Schema 1]. Obwohl $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Dichlormethan kaum löslich ist, wurde dieses Reaktionsmedium gewählt, um möglichst schonende Reaktionsbedingungen zu gewährleisten.

Die ^1H -NMR-Daten des entstandenen **8** zeigen, im Vergleich zu denen der Ausgangsverbindung **3**, ausschließlich Abweichungen für die Protonen, die nahe am Phosphorzentrum gebunden sind. Durch die Koordination des Phosphors an das Tetracarbonyleisen-Fragment erfolgt eine Entschirmung des Phosphorkerns und damit eine Verschiebung der Protonenresonanz der benachbarten Wasserstoffatome zu tiefem Feld (siehe NMR-Daten im Experimentellen Teil).

Die Phosphorresonanz von **8** erscheint bei $\delta = 206.70$ als Singulett und ist damit im Vergleich zur Ausgangsverbindung **3** (147.9) stark tieffeldverschoben. Dieser Effekt kann wiederum auf die Entschirmung des Phosphoratoms in **8** zurückgeführt werden, die aus der Koordination an das Eisenatom der Tetracarbonyleisen-Gruppierung resultiert.

Darstellung von 9

Für die Darstellung von **9** wurde der Bis(triphenylphosphan)-substituierte Ethenkomplex des Platins gewählt. Der

Tab. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **4–7**; δ -Werte, Kopplungskonstanten J in Hertz, pt = Pseudotriplett

Verb.		$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$	$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$	R
4	^1H	2.60 (s)	2.71 (pt), $N(\text{PH}) = 9.31$	2.45 (d), $^3J(\text{PH}) = 6$	3.17 (m)	6.96 (m)
	^{13}C	58.50 (s)	68.39 (d), $^3J(\text{PC}) = 9.4$	36.23 (d), $^2J(\text{PC}) = 7.3$	48.71 (d), $^2J(\text{PC}) = 21.4$	111.09 (d), $\alpha\text{-C}$, $^3J(\text{PC}) = 6.7$; 122.14 (s), $\beta\text{-C}$; 146.70 (d), $\text{C}(\text{O})$; 215.52 (d), CO , $^2J(\text{PC}) = 22.3$
5	^1H	2.72 (s)	2.83 (pt), $N(\text{PH}) = 9.1$	2.51 (d), $^3J(\text{PH}) = 5.7$	3.31 (m)	6.96 (m)
	^{13}C	58.42 (s)	69.05 (d), $^3J(\text{PC}) = 7.2$	36.22 (s)	49.42 (d), $^2J(\text{PC}) = 22.9$	111.24 (d), $\alpha\text{-C}$, $^3J(\text{PC}) = 6.6$; 122.24 (s), $\beta\text{-C}$; 146.34 (d), CO , $^2J(\text{PC}) = 21.2$
6	^1H	2.15 (s)	2.83 (pt), $N(\text{PH}) = 9.1$	2.51 (d), $^3J(\text{PH}) = 5.7$	3.31 (m)	6.96 (m)
	^{13}C	45.37 (s)	69.05 (d), $^3J(\text{PC}) = 7.2$	36.22 (s)	49.42 (d), $^2J(\text{PC}) = 22.9$	111.24 (d), $\alpha\text{-C}$, $^3J(\text{PC}) = 6.6$; 122.24 (s), $\beta\text{-C}$; 146.34 (d), CO , $^2J(\text{PC}) = 21.2$
7	^1H	2.08 (s)	2.32 (pt), $N(\text{PH}) = 15.5$	2.73 (m)	3.05 (m)	6.37–6.78 (m)
	^{13}C	45.60 (s)	57.87 (s)	35.25 (s)	47.79 (s)	110.71 (s), $\alpha\text{-C}$; 121.23 (s), $\beta\text{-C}$; 147.12 (d), CO , $^2J(\text{PC}) = 6.2$; 215.50 (d), CO , $^2J(\text{PC}) = 43$

Vorteil, der für den Einsatz dieser Platin(0)-Verbindung spricht, ist die Anwesenheit von unterschiedlich substituierten Phosphoratomen im Produktmolekül, die mit dem NMR-aktiven Platinisotop ^{195}Pt koppeln. Dadurch erhält man komplexe ^{31}P -NMR-Spektren, die eine eindeutige Interpretation der Struktur der Produkte erlauben.

Die nach der Umsetzung aufgenommenen ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigen die Struktur von **9**. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint die Resonanz der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe bei $\delta = 1.86$ als Singulett; eine koordinative Bindung des Stickstoffatoms dieser Gruppe zum Platinatom ist damit auszuschließen. Alle übrigen ^1H -NMR-Signale sind durch die Anwesenheit von unterschiedlichen Phosphoratomen und des NMR-aktiven Platinisotops ^{195}Pt durch Kopplungen verbreitert; es können deshalb nur die Werte für die chemischen Verschiebungen zugeordnet werden. Eine Bestimmung von Kopplungskonstanten ist nicht möglich. Die ^1H -NMR-Resonanzen sind, im Vergleich zu denen des Startmoleküls **3**, allgemein leicht zu hohem Feld verschoben (siehe Experimenteller Teil).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **9**, bei Raumtemperatur aufgenommen, zeigt nur breite Resonanzen, die eine Zuordnung zu den verschiedenen Phosphoratomen nicht zulassen. Es wurde deshalb ein ^{31}P -NMR-Spektrum bei -20°C aufgenommen. Es wurde nun jeweils ein Triplett für die zwei unterschiedlich substituierten Phosphoratome in **9** registriert. Die Triplettaufspaltung erfolgt auf Grund der $^2J(\text{PP})$ -Kopplung der zwei Phosphoratome der Triphenylphosphanliganden mit den Phosphoratomen der zwei Liganden **3**. Jede der drei Linien der zwei Triplets zeigt durch Kopplung mit ^{195}Pt jeweils zwei Satellitenlinien. Die Phosphoratome der Triphenylphosphangruppen absorbieren bei $\delta = 13.04$ mit $^1J(\text{PPt}) = 3403.2$ und $^2J(\text{PP}) = 60.8$ Hz, die der Ligandmoleküle **3** bei $\delta = 147.63$ mit $^1J(\text{PPt}) = 6014.5$ und $^2J(\text{PP}) = 60.8$ Hz.

Massenspektren

Die massenspektrometrischen Daten von **4–9** enthält Tab. 2.

Tab. 2. Massenspektrometrische Fragmentierung der Verbindungen **4–9**. M^+ = Molekül-Ion, L = Ligand **3**

Verb.	m/z	Fragment	Intensität (%)
4	404	$[\text{M}]^+$	12
	376	$[\text{M} - \text{CO}]^+$	4
	348	$[\text{M} - 2 \text{CO}]^+$	4
	320	$[\text{M} - 3 \text{CO}]^+$	14
	292	$[\text{M} - 4 \text{CO}]^+$	100
	139	$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{P}]^+$	20
	92	$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]^+$	12
	58	$[\text{Me}_2\text{NCH}_2]^+$	86
5	450	$[\text{M}]^+$	26
	422	$[\text{M} - \text{CO}]^+$	20
	394	$[\text{M} - 2 \text{CO}]^+$	21
	366	$[\text{M} - 3 \text{CO}]^+$	8
	338	$[\text{M} - 4 \text{CO}]^+$	42
	139	$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{P}]^+$	25
	92	$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]^+$	12
	58	$[\text{Me}_2\text{NCH}_2]^+$	100

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb.	m/z	Fragment	Intensität (%)
6	690	$[\text{M}]^+$	<2
	662	$[\text{M} - \text{CO}]^+$	<2
	634	$[\text{M} - 2 \text{CO}]^+$	<2
	606	$[\text{M} - 3 \text{CO}]^+$	2
	578	$[\text{M} - 4 \text{CO}]^+$	3
	139	$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{P}]^+$	25
	92	$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]^+$	12
	58	$[\text{Me}_2\text{NCH}_2]^+$	100
7	902	$[\text{M}]^+$	6
	690	$[\text{M} - \text{L} + \text{CO}]^+$	10
	662	$[\text{M} - \text{L}]^+$	12
	450	$[\text{M} - 2 \text{L} + \text{CO}]^+$	20
	422	$[\text{M} - 2 \text{L}]^+$	12
	394	$[\text{M} - 2 \text{L} - \text{CO}]^+$	20
	366	$[\text{M} - 2 \text{L} - 2 \text{CO}]^+$	8
	240	$[\text{L}]^+$	66
	197	$[\text{L} - \text{Me}_2\text{N}]^+$	18
	139	$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{P}]^+$	95
	92	$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]^+$	41
	58	$[\text{Me}_2\text{NCH}_2]^+$	100
8	380	$[\text{M} - \text{CO}]^+$	4
	352	$[\text{M} - 2 \text{CO}]^+$	16
	324	$[\text{M} - 3 \text{CO}]^+$	40
	296	$[\text{M} - 4 \text{CO}]^+$	52
	253	$[\text{M} - 4 \text{CO} - \text{Me}_2\text{N}]^+$	80
	219	$[\text{M} - 4 \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4]^+$	30
	58	$[\text{Me}_2\text{NCH}_2]^+$	100
9	960	$[\text{M} - \text{L}]^+$	4
	719	$[\text{M} - 2 \text{L}]^+$	100
	698	$[\text{M} - \text{L} - \text{Ph}_3\text{P}]^+$	58
	596	$[\text{M} - \text{L} - \text{Ph}_3\text{P} - \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})]^+$	50
	456	$[\text{M} - 2 \text{L} - \text{Ph}_3\text{P}]^+$	60
	379	$[\text{M} - 2 \text{L} - \text{Ph}_3\text{P} - \text{Ph}]^+$	48
	302	$[\text{M} - 2 \text{L} - \text{Ph}_3\text{P} - 2 \text{Ph}]^+$	24
	262	$[\text{Ph}_3\text{P}]^+$	42
	183	$[(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}]^+$	38
	58	$[\text{Me}_2\text{NCH}_2]^+$	28

Massenspektrometrisch wird für die Verbindungen **4–7** das Molekül-Ion $[\text{M}]^+$ mit unterschiedlichen Intensitäten registriert. Für **8** und **9** wird als Peak höchster Masse ein Fragment beobachtet, das aus der Abspaltung eines CO-Moleküls (**8**) bzw. der Abspaltung eines Liganden L (**9**) aus dem Ausgangsmolekül resultiert (siehe Tab. 2).

Die sukzessive Abspaltung der Carbonylgruppen wird massenspektrometrisch bei den Verbindungen **4–6** und **8** beobachtet. Die Verbindungen **7** und **9** fragmentieren bevorzugt unter Abspaltung der Phosphorliganden L.

Basispeak ist für die Verbindungen **5–8** das Fragment $[\text{Me}_2\text{NCH}_2]^+$; Komplex **4** liefert als Basispeak das Fragment $[\text{M} - 4 \text{CO}]^+$ und **9** $[\text{M} - 2 \text{L}]^+$. Weitere Fragmente, die aufgrund ihrer Massenzahl zugeordnet werden können, sind in Tab. 2 aufgelistet.

IR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen **4–8**

Für Verbindungen des Typs $\text{cis-L}_2\text{M}(\text{CO})_4$ werden vier IR-aktive Carbonylschwingungen erwartet ($2 \text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$); für den *trans*-Komplex $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$ wird jedoch nur eine Bande (E_u) erwartet^[14]. Ein dreifach substituierter Carbonylkomplex des Typs $\text{L}_3\text{M}(\text{CO})_3$ zeigt je nach Anordnung

der Liganden L bei facialer Substitution zwei Carbonylschwingungen ($A_1 + E$) und bei meridionaler Anordnung drei Carbonylschwingungen ($2 A_1 + B_2$)^[14].

Die Verbindungen 4–6 zeigen vier Banden für die Carbonylschwingung, was auf die erwartete Geometrie hindeutet. 5 und 6 ergeben Carbonyl-Absorptionen bei gleicher Wellenzahl und können daher im Carbonylbereich IR-spektroskopisch nicht unterschieden werden. Verbindung 7 liefert im Carbonylbereich des IR-Spektrums zwei Banden. Damit wird die faciale Anordnung der drei Liganden L im Komplex bestätigt.

Im Tetracarbonyleisen-Komplex 8 vermag der Phosphorligand zwischen axialer und äquatorialer Position am pentakoordinierten Eisenatom (trigonal-bipyramidale Geometrie) zu wählen. Entsprechend der Symmetrie werden allgemein unterschiedliche Banden-Anzahlen für die CO-Gruppen am Eisen im IR-Spektrum gefunden^[14]. Für 8 werden IR-spektroskopisch vier CO-Absorptionen beobachtet. Das deutet auf eine C_{2v} -Symmetrie am Eisen hin und somit auf eine äquatoriale Position des Liganden L im Komplex. Diese Anordnung ist in Anbetracht der Größe des Liganden L und der elektronischen Eigenschaften (π -Akzeptorcharakter) zu erwarten.

Diese Arbeit wurde durch großzügige Chemikalienspenden der Firmen BASF AG, Bayer AG, Degussa AG und Hoechst AG gefördert. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Unterstützung.

Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details zur NMR-Spektroskopie entsprechen den in Lit.^[15] angegebenen. — MS: Spektrometer Finnigan MAT 8400 bei 70 eV. — IR: Nicolet 320 FT-IR-Spektrometer, KBr-Preßlinge.

Ausgangsverbindungen: Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert: *N,N,N'*-Trimethyl-*N'*-(trimethylsilyl)ethylendiamin (2)^[16], 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphosphol (1)^[17], Tetracarbonyl(norbornadien)chrom^[18], Tricarbonyl(cycloheptatrien)molybdän^[19], Enneacarbonyldiisen^[20] und (η^2 -Ethen)bis(triphenylphosphan)platin(0)^[21].

2-{[2-(Dimethylamino)ethyl]methylamino}-1,3,2-benzodioxaphosphol (3): In einem Schlenkrohr wurde eine Lösung von 8.0 g (46.0 mmol) 1 in 30 ml Dichlormethan vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden 8.0 g (46.0 mmol) 2 während 30 min zugetropft. Es wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden anschließend bei 0.1 Torr abkondensiert. Das Produkt wurde durch anschließende Vakuumdestillation als ölige Flüssigkeit erhalten. Ausb. 8.5 g (77%), Sdp. 81 °C/0.15 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 2.17 [s, (CH₃)₂N], 2.32 [pt, (CH₃)₂NCH₂, $N(\text{PH})$ = 14 Hz], 2.49 [d, N(CH₃)P, $^3J(\text{PH})$ = 7 Hz], 3.03 [m, CH₂N(CH₃)P], 6.89 (m, C₆H₄). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 32.0 [d, N(CH₃)P, $^2J(\text{PC})$ = 12 Hz], 45.6 [s, (CH₃)₂N], 46.9 [d, CH₂N(CH₃)P, $^2J(\text{PC})$ = 24 Hz], 57.8 [d, (CH₃)₂NCH₂, $^3J(\text{PC})$ = 2.8 Hz], 111.1 [s, β -C(O)], 121.6 [s, α -C(O)], 146.6 [d, C(O), $^2J(\text{PC})$ = 8 Hz]. — ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 147.9 (s). — EI-MS: m/z (%) = 240 (8) [M]⁺, 182 (<2) [M – Me₂NCH₂]⁺, 139 (30) [C₆H₄O₂P]⁺, 101 (<2) [Me₂NCH₂CH₂–N(Me)]⁺, 92 (10) [C₆H₄O]⁺, 73 (10) [Me₂NCH₂CH₂ + H]⁺, 58 (100) [Me₂NCH₂]⁺.

C₁₁H₁₇N₂O₂P (240.2) Ber. C 55.00 H 7.13 P 12.89
Gef. C 54.98 H 7.19 P 12.81

Tetracarbonylchrom-Derivat 4: In einem abgedunkelten Schlenkrohr wurden 1.5 g (5.86 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom in 30 ml Diethylether suspendiert und 2.93 g (11.72 mmol) 3 zugegeben. Anschließend wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden anschließend i. Vak. abkondensiert und der zurückbleibende Feststoff mit 40 ml Petrolether (40–60 °C) versetzt. Man erhielt eine Suspension eines hellgrünen Feststoffes. Dieser wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.3 g (55%), Schmp. 135 °C. — ¹H- und ¹³C-NMR: Tab. 1. — MS: Tab. 2. — ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 197.2 (s). — IR: $\nu(\text{CO})$ = 2022 cm^{–1} (sst), 1899 (sst), 1862 (st), 1842 (sst).

C₁₅H₁₇CrN₂O₆P (404.3) Ber. C 44.56 H 4.24 N 6.93
Gef. C 44.15 H 4.48 N 6.71

Kristallstrukturanalyse von Verbindung 4: Kristalldaten: C₁₅H₁₇CrN₂O₆P, M = 404.3, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, a = 2145.7(8), b = 941.1(4), c = 1851.7(6) pm, β = 108.71(3)°, U = 3.541 nm³, Z = 8 (zwei unabhängige Moleküle), D_x = 1.516 Mg m^{–3}, $F(000)$ = 1664, λ (Mo- K_α) = 71.069 pm, μ = 0.75 mm^{–1}, T = –95 °C. — **Datensammlung und -reduktion:** Ein gelbes Prisma, ca. 0.48 × 0.44 × 0.52 mm, wurde unter Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens R3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz). Im 2 Θ -Bereich 6–50° wurden mit monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung 10621 Intensitäten gemessen [6253 unabhängig, R_{int} 0.031, 4183 > 4 $\sigma(F)$]. Die Orientierungsmatrix wurde aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im 2 Θ -Bereich 20–25° verfeinert. — **Strukturlösung und -verfeinerung:** Das Programmsystem Siemens SHELXTL PLUS wurde verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. H-Atome wurden mit einem Riding-Modell verfeinert. Im Chelatring von Molekül A sind die Atome C13–C15 über zwei Lagen ungeordnet. Der endgültige R -Wert betrug 0.048, mit R_w 0.054. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 F^2$. 476 Parameter; S 1.5; max. Δ/σ 0.04; max. $\Delta\rho$ 0.41 × 10^{–6} e pm^{–3}. Atomkoordinaten sind in Tab. 3, Bindungslängen und -winkel in Tab. 4 zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zu der Röntgenstrukturanalyse wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponienummer CSD-55822 angefordert werden.

Tetracarbonylmolybdän-Derivate 5 und 6: In einem Schlenkrohr wurden 1.8 g (6.16 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän in 30 ml Diethylether vorgelegt und unter magnetischem Rühren 2.96 g (12.32 mmol) 3 in 30 min zugegeben. Danach wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt. Es entstand eine geringe Menge eines grünen Feststoffes, der über eine Umkehrfritte abgetrennt und verworfen wurde. Die gelbe Reaktionslösung wurde i. Vak. bis fast zur Trockne eingengt und mit 30 ml Petrolether (40–60 °C) versetzt. Dabei fiel eine kleine Menge eines gelben Feststoffes aus, der über eine Umkehrfritte abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde. Der isolierte, gelbe Feststoff bestand aus einem Gemisch der Komplexe 5 und 6. Ein Wechsel des Lösungsmittels (CH₂Cl₂, CH₃CN) bzw. eine Änderung der molaren Zusammensetzung der Ausgangsverbindungen lieferte ebenfalls nur ein Produktgemisch aus 5 und 6. — ¹H- und ¹³C-NMR: Tab. 1. — MS: Tab. 2. — ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz) für 5: δ = 178.64 (s), für 6: 187.54 (s). — IR: $\nu(\text{CO})$ = 2030 cm^{–1} (sst), 1905 (sst), 1866 (st), 1844 (sst).

Tricarbonylmolybdän-Komplex 7: In einem Schlenkrohr wurden einer Lösung von 1.5 g (5.51 mmol) Tricarbonyl(cycloheptatrien)molybdän in 30 ml Dichlormethan über eine Spritze 3.9 g (16.54

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm^2) von Verbindung 4

	x	y	z	U(eq)
Cr	6700.5(3)	2234.6(7)	1292.8(4)	310(3)
P	5590.4(5)	2506(1)	929.7(6)	339(4)
O(1)	6911(2)	5400(4)	1566(2)	627(16)
O(2)	6652(2)	-976(4)	1350(2)	614(16)
O(3)	8167(2)	1813(3)	1975(2)	449(13)
O(4)	6643(2)	2179(5)	2880(2)	684(17)
O(5)	5313(1)	3809(3)	1341(2)	403(12)
O(6)	5178(1)	1255(3)	1219(2)	409(12)
N(1)	5173(2)	2759(4)	26(2)	411(14)
N(2)	6687(2)	2277(4)	79(2)	361(14)
C(1)	6820(2)	4233(6)	1419(3)	415(19)
C(2)	6647(2)	219(5)	1288(3)	399(18)
C(3)	7614(2)	1990(5)	1685(2)	349(17)
C(4)	6669(2)	2197(5)	2259(3)	392(17)
C(5)	4769(2)	1867(6)	1585(3)	412(18)
C(6)	4341(2)	1151(6)	1871(3)	533(21)
C(7)	3981(3)	1985(8)	2228(3)	647(26)
C(8)	4055(3)	3435(8)	2278(3)	636(26)
C(9)	4487(2)	4142(6)	1994(3)	506(20)
C(10)	4842(2)	3302(6)	1655(3)	416(18)
C(11)	4466(2)	3058(7)	-230(3)	607(22)
C(12)	5458(3)	2618(7)	-581(3)	612(22)
C(13)	6167(4)	3081(11)	-447(4)	674(38)
C(14)	6724(5)	735(9)	-204(4)	682(38)
C(15)	7331(4)	2874(11)	58(4)	785(41)
C(13')	6037(8)	1859(18)	-501(9)	264(45)
C(14')	6779(8)	3918(17)	-137(9)	311(49)
C(15')	7179(10)	1469(22)	-43(11)	438(55)
Cr'	1621.9(3)	2487.0(7)	270.1(4)	318(2)
P'	1237.0(5)	4354(1)	-519.4(6)	326(4)
O(1')	2068(2)	-256(4)	1127(2)	697(18)
O(2')	3025(2)	3132(5)	342(2)	739(18)
O(3')	1607(2)	829(4)	-1114(2)	617(16)
O(4')	212(2)	1520(4)	-63(2)	518(14)
O(5')	499(1)	4089(3)	-1161(2)	394(12)
O(6')	1589(1)	4681(3)	-1180(2)	340(11)
N(1')	1201(2)	5942(4)	-169(2)	399(15)
N(2')	1645(2)	3787(4)	1287(2)	336(13)
C(1')	1907(2)	824(6)	834(3)	456(20)
C(2')	2502(3)	2948(5)	348(3)	452(19)
C(3')	1607(2)	1482(5)	-580(3)	430(19)
C(4')	743(3)	1914(5)	91(3)	379(18)
C(5')	1126(2)	4755(5)	-1898(2)	345(16)
C(6')	1246(2)	5160(5)	-2553(3)	382(17)
C(7')	705(2)	5221(5)	-3218(3)	414(19)
C(8')	84(2)	4874(5)	-3208(3)	467(19)
C(9')	-29(2)	4451(5)	-2541(3)	441(18)
C(10')	504(2)	4416(5)	-1889(3)	371(17)
C(11')	916(3)	7156(5)	-673(3)	466(20)
C(12')	1267(3)	6182(5)	633(3)	583(24)
C(13')	1785(3)	5306(5)	1214(3)	571(23)
C(14')	1042(3)	3661(6)	1505(3)	572(23)
C(15')	2182(3)	3269(7)	1970(3)	676(25)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindung 4

Cr-P	227.2 (2)	226.5 (2)	Cr-N(2)	223.8 (4)	223.2 (4)
Cr-C(1)	190.3 (5)	187.2 (5)	Cr-C(2)	190.0 (5)	189.7 (6)
Cr-C(3)	187.4 (5)	182.9 (5)	Cr-C(4)	181.3 (5)	188.6 (5)
P-O(5)	166.3 (4)	166.5 (3)	P-O(6)	167.0 (4)	166.0 (3)
P-N(1)	162.7 (3)	164.2 (4)			
P-Gr-N(2)	91.0(1)	91.4(1)	P-Gr-C(1)	90.8(1)	174.1(2)
N(2)-Cr-C(1)	93.7(2)	94.2(2)	P-Gr-C(2)	93.1(1)	91.1(2)
N(2)-Cr-C(2)	91.8(2)	93.3(2)	C(1)-Cr-C(2)	173.2(2)	90.5(2)
P-Cr-C(3)	175.2(2)	86.7(2)	N(2)-Cr-C(3)	93.8(2)	177.9(2)
C(1)-Cr-C(3)	89.5(2)	87.7(2)	C(2)-Cr-C(3)	86.2(2)	85.7(2)
P-Cr-C(4)	86.2(1)	88.3(1)	N(2)-Cr-C(4)	177.2(2)	93.2(2)
C(1)-Cr-C(4)	86.8(2)	89.4(2)	C(2)-Cr-C(4)	87.9(2)	173.5(2)
C(3)-Cr-C(4)	88.9(2)	87.8(2)	Cr-P-O(5)	116.0(1)	114.2(1)
Cr-P-O(6)	115.8(1)	117.5(1)	O(5)-P-O(6)	93.2(2)	93.2(2)
Cr-P-N(1)	120.5(2)	120.3(1)	O(5)-P-N(1)	101.9(2)	105.3(2)
O(6)-P-N(1)	105.3(2)	102.3(2)			

mmol) **3** bei Raumtemp. während 30 min zugesetzt. Dabei erwärmte sich die Reaktionslösung leicht, und die anfangs rote Lösung wurde braun. Es wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abkondensiert. Durch Zugabe von 15 ml Petroether (30–40°C) wurde ein fast weißer Feststoff ausgefällt, der über eine Fritte abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 3.32 g (67%), Schmp. 84°C. — ^1H - und ^{13}C -NMR: Tab. 1. — MS: Tab. 2. — ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ = 188.96 (s). — IR: $\nu(\text{CO})$: 1969 cm^{-1} (sst), 1878 (sst).

$\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{MoN}_6\text{O}_9\text{P}_3$ (900.7) Ber. C 48.01 H 5.71 N 9.33

Gef. C 48.20 H 5.86 N 8.94

Tetracarbonylisen-Komplex 8: In einem Schlenkrohr wurden 2.81 g (7.71 mmol) Enneacarbonyldieisen in 30 ml Dichlormethan suspendiert und 1.85 g (7.71 mmol) **3** zugegeben. Es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei wandelte sich die anfangs braune Suspension in eine dunkelgrüne Lösung um. Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ wurden i. Vak. abkondensiert. Zurück blieb ein schwarzes Öl. Durch Zugabe verschiedener Lösungsmittel (Dichlormethan, Diethylether, Pentan, Methylcyclohexan) konnte kein Feststoff ausgefällt werden. Das schwarze Öl wurde deshalb einer Kugelrohrdestillation unterworfen. Bei 200°C/0.1 Torr ging eine blaßgelbe Flüssigkeit über, die NMR-spektroskopisch keine Verunreinigungen aufwies. Ausb. 1.2 g (38%), Sdp. 200°C/0.1 Torr. — MS: Tab. 2. — ^1H -NMR (CDCl_3 , 200.1 MHz): δ = 2.17 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 2.48 [pt, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$, $N(\text{PH})$ = 14.89 Hz], 2.87 [d, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$, $^3J(\text{PH})$ = 11.55 Hz], 3.26 [m, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$], 7.00 (m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$). — ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50.3 MHz): δ = 34.96 [d, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$, $^2J(\text{PC})$ = 6.9 Hz], 45.33 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 47.94 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$, $^2J(\text{PC})$ = 5.19 Hz], 57.36 [d, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$, $^3J(\text{PC})$ = 2.8 Hz], 111.22 [d, $\alpha\text{-C}(\text{O})$, $^3J(\text{PC})$ = 8.15 Hz], 122.66 [s, $\beta\text{-C}(\text{O})$], 145.86 [d, $\text{C}(\text{O})$, $^2J(\text{PC})$ = 4.42 Hz], 210.65 [d, CO , $^2J(\text{PC})$ = 23.23 Hz]. — ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ = 206.70 (s). — IR: $\nu(\text{CO})$: 2047 cm^{-1} (sst), 1968 (sst), 1941 (sst), 1915 (sst).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{FeN}_2\text{O}_6\text{P}$ (408.1)

Ber. C 44.14 H 4.20 N 6.86 P 7.59

Gef. C 44.30 H 4.23 N 6.78 P 7.58

Platin(0)-Derivat 9: In einem 100-ml-Rundkolben wurden 2.0 g (2.67 mmol) $(\eta^2\text{-Ethen})\text{bis}(\text{triphenylphosphan})\text{platin}(0)$ in 20 ml Dichlormethan gelöst und innerhalb von 10 min 1.28 g (5.34 mmol) **3** über eine Spritze (Septum) zugeotropft. Während des Zutropfens wurde Gasentwicklung (Ethen) beobachtet. Es wurde anschließend 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abkondensiert. Der Rückstand wurde mit 10 ml Diethylether versetzt. Es fiel ein grüngelber Feststoff aus, der über eine Fritte abfiltriert, einmal mit 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 2.43 g (76%), Schmp. 122°C. — MS: Tab. 2. — ^1H -NMR (CDCl_3 , 200.1 MHz): δ = 1.86 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 2.09 [br, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$], 2.16 [pt, br, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$], 2.81 [m, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$], 6.40 (m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$), 6.97 (m, C_6H_5). — ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50.3 MHz): δ = 35.74 [m, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$], 45.44 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 45.98 [m, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$], 57.57 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$], 109.95 (s, $\alpha\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 120.19 (s, $\beta\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 127.36 (s, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 128.22 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 133.60 (s, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 139.44 (br, *ipso*- C_6H_5), 147.58 [s, $\text{C}(\text{O})$]. — ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz, -20°C): δ = 13.04 [t, Ph_3P , $^2J(\text{PP})$ = 60.7, $^1J(\text{PtP})$ = 3403.2 Hz], 147.63 [t, Ligand-P , $^2J(\text{PP})$ = 60.8, $^1J(\text{PtP})$ = 6014.5 Hz].

$\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4\text{Pt}$ (1200.15) Ber. C 59.84 H 5.54 N 4.81

Gef. C 59.76 H 5.53 N 4.74

CAS-Registry-Nummern

1: 1641-40-3 / 2: 79101-26-1 / 3: 137595-93-8 / 4: 137595-94-9 / 5: 137595-95-0 / 6: 137595-96-1 / 7: 137595-97-2 / 8: 137595-98-3 / 9:

137595-99-4 / $C_7H_8Cr(CO)_4$: 12146-36-0 / $C_7H_8Mo(CO)_4$: 12146-37-1 / $C_7H_8Mo(CO)_3$: 12125-77-8 / $Fe_2(CO)_9$: 15321-51-4 / $(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$: 12120-15-9

^[1] Professor Leopold Horner zum 80. Geburtstag gewidmet.

^[2] O. Stelzer, *Top. Phosphorus Chem.* **1977**, 9, 1.

^[3] G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 2, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, **1987**, S. 23ff. und 989ff. und dort zitierte Literatur.

^[4] W. R. McWhinnie, J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1969**, 12, 135.

^[5] M. A. Jamieson, N. Serpone, M. Z. Hoffman, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, 39, 121.

^[6] Y. Inoguchi, B. Milewski-Mahrla, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3085.

^[7] J. P. Farr, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1229.

^[8] M. P. Anderson, B. M. Mattson, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2644.

^[9] A. Breque, C. C. Santini, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3463.

^[10] P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 667.

^[11] W. Becker, P. G. Jones, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1759, und dort zitierte Literatur.

^[12] E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2323.

^[13] H. J. Dauben, H. R. Honnen, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5570.

^[14] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1988**, S. 267.

^[15] T. Kaukorat, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1335.

^[16] R. Krebs, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, 40, 285.

^[17] L. Anschütz, W. Broeker, R. Neher, A. Ohnheiser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1943**, 76, 218.

^[18] M. A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2037.

^[19] F. A. Cotton, J. A. McCleverty, J. E. White, *Inorg. Synth.* **1967**, 9, 121.

^[20] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, Bd. 3, S. 1827.

^[21] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1998.

[330/91]