

Phosphoniothiolat-Komplexe: Darstellung und Umlagerung in Phosphan-Komplexe

Helmut Fischer*, Klaus H. Fluck und Carsten Troll

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz,
Postfach 5560, W-7750 Konstanz 1

Eingegangen am 20. Mai 1992

Key Words: Phosphoniothiolate ligands / Thioaldehyde ligands / Rearrangement reactions / Tungsten complexes

Phosphoniothiolate Complexes: Synthesis and Rearrangement to Phosphane Complexes

Pentacarbonyl(thiobenzaldehyd)tungsten (**1**) reacts with phosphanes PR_3 to give the phosphoniothiolate complexes $(\text{CO})_5\text{W}[\text{SC}(\text{H})\text{Ph}(\text{PR}_3)]$ (**2**) ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$). Similarly, the thiobenzophenone complex $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{CPh}_2]$ (**3**) affords $(\text{CO})_5\text{W}[\text{SC}(\text{Ph})_2\text{PMe}_3]$ (**4**). The phosphoniothiolate com-

plexes obtained from **1** and PPh_2H or $\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{H}_2$ rapidly rearrange by formal S,P migration of $(\text{CO})_5\text{W}$ and P,C migration of H to form the phosphane complexes $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{P}(\text{Ph})_2[\text{C}(\text{Ph})\text{H}(\text{SH})]\}$ (**5**) and $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{H}[\text{C}(\text{Ph})\text{H}(\text{SH})]\}$ (**6/6'**).

Pentacarbonylchrom- und -wolfram-kordinierte Thio- und Selenobenzaldehyde und Thio-, Seleno- und Telluroketone reagieren (a) mit konjugierten Dienen unter $[4 + 2]$ -Cycloaddition zu sechsgliedrigen Heterocyclen^[1], (b) mit elektronenreichen Alkinen wie z.B. Inaminen unter regio-spezifischer $[2 + 2]$ -Cycloaddition und nachfolgender elektrocyclischer Ringöffnung zu Heteroacrylsäure-Derivaten^[2] und (c) mit Vinylethern zu metallkoordinierten Thietanen und Selenetanen^[3]. Aus den kinetischen Untersuchungen einiger dieser Reaktionen^[2d,4-6] folgt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit jeweils durch einen assoziativen Reaktionsschritt bestimmt wird. Dieses Ergebnis, sowie der Solvens-einfluß und die Substituentenabhängigkeit deuten auf einen konzertierten, jedoch nicht synchronen Verlauf der Bindungsbildung hin. Nicht eindeutig geklärt ist, ob sich das nucleophile Substrat bevorzugt am Kohlenstoff-Atom oder am Heteroatom der $\text{X}=\text{CR}_2$ -Gruppierung addiert.

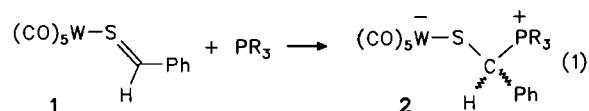
Aldehyde und Ketone werden von nucleophilen Reagenzien am Kohlenstoff-Atom angegriffen. Die Reaktionen nichtkoordinierter Thioketone mit Nucleophilen, wie z.B. Lithiumorganyle oder Grignard-Reagenzien, sind hingegen stark substituentenabhängig. Bisher wurden drei Reaktionsweisen beschrieben^[7]: Addition des Nucleophils am Kohlenstoff-Atom, Addition des Nucleophils am Schwefel-Atom (thiophile Addition) und Elektronenübertragung. Wir untersuchten nun das Reaktionsverhalten von Thioolefin-Komplexen gegenüber Phosphanen.

Ergebnisse

Pentacarbonyl(thiobenzaldehyd)wolfram (**1**) reagiert bereits bei -75°C praktisch augenblicklich mit PMe_3 zu einem 1:1-Addukt; die blaue Lösung färbt sich gelborange. Entfernen des Solvens und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 liefern mit ca. 84% Ausbeute gelbes **2a** [Gl. (1)].

Dessen Struktur läßt sich spektroskopisch festlegen. Die geringe Löslichkeit in unpolaren Solvenzien und die zum

Teil beträchtliche Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zu niedrigeren Wellenzahlen deuten auf einen Komplex mit negativer Partialladung im $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment und positiver Partialladung am Phosphor-Atom hin. In Übereinstimmung damit beobachtet man das ^{31}P -NMR-Signal ($\delta = 30.87$) im typischen Bereich von Phosphonium-Verbindungen^[8]. Die Konstanten $J_{\text{P,C}}$ für die Kopplung des Phosphor-Atoms mit dem C(S)-Kohlenstoff-Atom einerseits und mit den CH_3 -Kohlenstoff-Atomen andererseits sind ähnlich [$J_{\text{P,C}} = 48.6 \text{ Hz}$ für $\text{P}-\text{C}(\text{S})$ bzw. 55.5 Hz für $\text{P}-\text{CH}_3$]. Dies spricht dafür, daß sich PMe_3 an das Kohlenstoff-Atom der $\text{C}=\text{S}$ -Gruppe von **1** addiert hat. Diese Folgerung wird durch die nahezu gleichen P,H -Kopplungskonstanten für das C(S)H-Wasserstoff-Atom und die CH_3 -Wasserstoff-Atome (12.6 bzw. 12.9 Hz) gestützt. In **2a** liegt somit ein Betain-artiger Phosphoniothiolat-Ligand vor.



2: $\text{R} = \text{Me}$ (a), Et (b), Ph (c), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$ (d)

Die an **2a** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2) bestätigt die aus den Spektren abgeleitete Struktur. Wie die Gegenüberstellung ausgewählter Abstände und Winkel von **1** und **2a** zeigt (Tab. 1, Abb. 1 und 2), hat die Anlagerung von PMe_3 an das Kohlenstoff-Atom von Thiobenzaldehyd beträchtliche strukturelle Konsequenzen. Die bereits aus den Spektren abgeleitete Ladungsübertragung auf das $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment beim Wechsel von **1** zu **2a** äußert sich in einer Verkürzung der *trans*-W-CO-Bindung und der $\text{P}-\text{CH}_3$ -Abstände [von $1.846(3) \text{ \AA}$ in PMe_3 ^[9] auf $1.790\text{--}1.803(7) \text{ \AA}$ in **2a**]. Zugleich weiten sich die $\text{H}_3\text{C}-\text{P}-\text{CH}_3$ -Winkel zum „Tetraederwinkel“ auf $[98.6(3)^\circ$ in PMe_3 ^[9], $108.6 \pm 1.5^\circ$ in **2a**]. Die PMe_3 -Gruppe ist of-

fensichtlich stark gebunden, denn der C(6)–P-Abstand ist nur geringfügig länger als das Mittel der P–CH₃-Abstände. Durch die Addition von PMe₃ wird die C=S-Bindung, die mit 1.62(1) Å bei **1** am unteren Ende des bisher bei L_nM(S=CR¹R²)-Komplexen beobachteten Abstandsbereichs liegt (zum Vergleich: 1.618(8) Å in (CO)₅Cr(S=CMe₂)^[10], 1.632(5) Å in {Cp(Ph₂PC₂H₄PPh₂)Ru[S=C(Ph)H]}⁺^[11] und 1.678(9) Å in (CO)₅W[S=C(NEt₂)C(NEt₂)=C(Ph)H]^[2d], zu einer Einfachbindung [1.831(5) Å in **2a**, 1.819(5) Å in Thiomethanol^[12]]. Zugleich nimmt der W–S-Abstand zu [2.479(3) Å in **1**, 2.579(2) Å in **2a**] und der W–S–C-Winkel ab [116.7(4)° in **1**, 106.7(2)° in **2a**]. Damit einher geht eine Abnahme des S–C(6)–C(61)-Winkels [von 125.6(9)° auf 116.6(4)°].

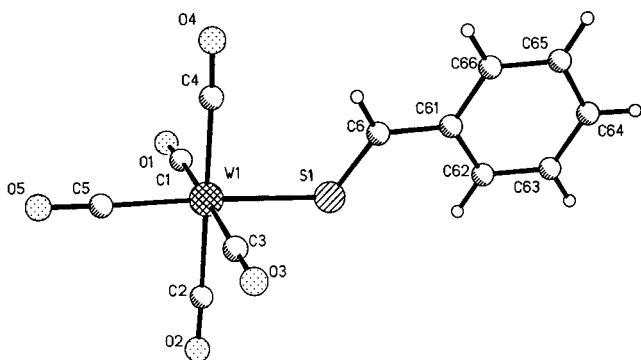


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ohne Wasserstoff-Atome)

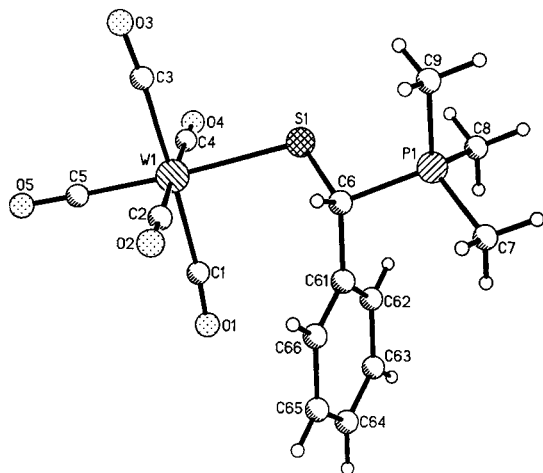


Abb. 2. Struktur von **2a** im Kristall (ohne Wasserstoff-Atome)

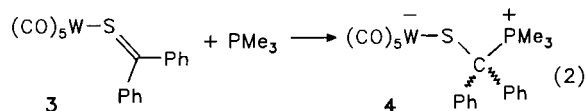
Ebenso wie PMe₃ reagieren die sterisch anspruchsvolleren und weniger nucleophilen Phosphane PEt₃, PPh₃ und P(4-MeC₆H₄)₃ mit **1** zu den entsprechenden Phosphoniothiolat-Komplexen **2b–d** [Gl. (1)]. Die Addition ist offensichtlich reversibel. Versetzt man eine Lösung von **2c** mit PMe₃, so erfolgt rasch PPh₃/PMe₃-Austausch, und **2a** wird gebildet.

Die Elektrophilie des Thiobenzophenon-Komplexes **3** ist gegenüber der von **1** deutlich abgeschwächt. So reagiert z.B. der Selenobenzophenon-Komplex (CO)₅W(Se=C(Ph)₂) unter analogen Bedingungen 73 500mal langsamer mit Cyclopentadien als (CO)₅W[Se=C(Ph)H]^[4]. Für **1/3** liegt zwar noch

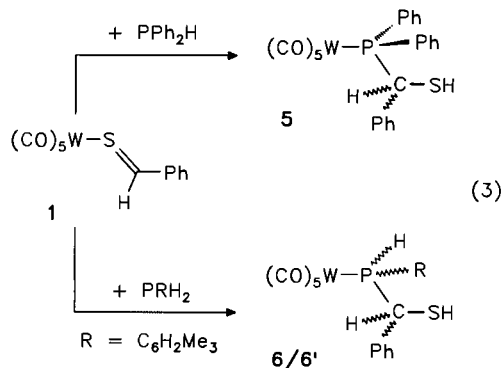
Tab. 1. Ausgewählte Abstände [Å], Winkel und Torsionswinkel [°] in **1** und **2a** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern); zur Atomnumerierung siehe Abb. 1 und 2

	1	2a
Abstände		
W–C(5)	2.00(1)	1.961(6)
W–S(1)	2.479(3)	2.579(2)
S(1)–C(6)	1.62(1)	1.834(6)
C(6)–C(61)	1.45(2)	1.505(8)
C(6)–P(1)		1.820(6)
Winkel		
W–S(1)–C(6)	116.7(4)	106.7(2)
S(1)–C(6)–C(61)	125.6(9)	116.6(4)
S(1)–C(6)–P(1)		107.7(3)
Diederwinkel		
C(1)–W–S(1)–C(6)	101.4(6)	–61.8(3)
W–S(1)–C(6)–C(61)	174.9(8)	65.2(4)
S(1)–C(6)–C(61)–C(62)	–0.3(1.6)	54.6(6)

kein direkter Vergleich vor, es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten ebenfalls stark unterscheiden. Trotzdem addiert sich PMe₃ ebenfalls rasch an das C-Atom von **3** unter Bildung von **4** [Gl. (2)].



Auch primäre und sekundäre Phosphane dürften sich zunächst an das C-Atom der S=CR¹R²-Liganden anlagern. Diese Addukte konnten jedoch bisher nicht nachgewiesen werden. Vielmehr wird als Produkt der Umsetzung von **1** mit PPh₂H der Phosphan-Komplex **5** isoliert [Gl. (3)], dessen Bildung sich über eine Addition von PPh₂H an **1** und nachfolgende schnelle S,P-Wanderung des (CO)₅W-Fragments und P,S-Wanderung des an PPh₂H gebundenen Wasserstoff-Atoms verstehen läßt. Wird **1** mit PPh₂H in [D₆]Aceton umgesetzt, dann enthält **5** kein Deuterium. Ein H/D-Austausch im Verlauf der Reaktion findet also nicht statt.



Der durch die Addition von PPh₂H neu gebildete Ligand ist über das Phosphor-Atom an das Zentralatom gebunden.

Dies folgt aus der Aufspaltung der ^{13}C -NMR-Signale der CO-Liganden in Dubletts [$J_{\text{P,C}} = 6.9 \text{ Hz}$ (*cis*-CO) bzw. 21.7 Hz (*trans*-CO)] und aus der Kopplung des Phosphorkerns mit dem Wolfram-Kern [$J_{\text{W,P}} = 240 \text{ Hz}$]. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der beiden nichtaromatischen Wasserstoff-Atome von **5** in CDCl_3 als Dublett bei $\delta = 4.01$ [$J = 5.5 \text{ Hz}$, C(S)H] bzw. als Doppeldublett bei $\delta = 2.36$ ($J = 7.6$ und 5.5 Hz , SH). Damit kann die denkbare Alternative zu **5** mit einer P–S-Verknüpfung, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{PPh}_2(\text{SCH}_2\text{Ph})]$ [thiophile Addition des Phosphans an **1** und nachfolgende *S,P*-Wanderung von $(\text{CO})_5\text{W}$ sowie *P,C*-Wanderung des Wasserstoff-Atoms], ausgeschlossen werden. Der Strukturvorschlag für **5** wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Wegen der mangelnden Qualität des Datensatzes und der daraus resultierenden großen Standardabweichungen wird allerdings auf eine nähere Diskussion verzichtet.

Bei der Reaktion von **1** mit Mesitylphosphan werden diastereomere Phosphan-Komplexe (**6** und **6'**) gebildet [Gl. (3)]. Das ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmte Isomerenverhältnis beträgt 2.3:1. Nach zweimaliger Chromatographie und umkristallisieren wird das Hauptisomer in reiner Form erhalten. **6** und **6'** entsprechen strukturell dem Komplex **5**.

Diskussion

Primäre, sekundäre und tertiäre Phosphane addieren sich an das Kohlenstoff-Atom der $\text{S}=\text{C}$ -Funktion von $(\text{CO})_5\text{W}$ -koordinierten Thioaldehyden und Thioketonen. Es gibt keine Hinweise für einen thiophilen Angriff. Diese Befunde erhärten den für die Reaktionen der koordinierten Thio-, Seleno- und Telluroaldehyde und -ketone mit konjugierten Dienen und elektronenreichen Alkinen bereits früher postulierten Mechanismus^[24,4–6]. Danach sollten diese Reaktionen zwar konzertiert ablaufen, die C–C-Bindungsbildung dürfte jedoch im Übergangszustand weiter fortgeschritten sein als die C–X-Verknüpfung ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Gleichzeitig machen die beschriebenen experimentellen Befunde verständlich, warum frühere Versuche, **3** mit PPh_3 zu desulfurieren und auf diese Weise zum Diphenylcarben-Komplex zu gelangen, erfolglos blieben^[13].

Im Gegensatz zu **1** und **3** ließ sich der kationische Thioformaldehyd-Komplex $[\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Re}(\text{S}=\text{CH}_2)]^+$ mit PPh_3 (Molverhältnis 1:2) zu $[\text{Cp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{ReCH}_2\text{PPh}_3]^+$ (95%) und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ (88%) entschweifeln^[14]. Hierfür wurde ein thiophiler Angriff von PPh_3 am Komplex vorgeschlagen, eine rasche, reversible, jedoch nicht nachweisbare nucleophile Addition am Thioformaldehyd-C-Atom nicht ausgeschlossen. Der wesentliche Unterschied zwischen **1** und **3** einerseits und dem Re-Komplex andererseits besteht in der verschiedenen Metall–Ligand-Verknüpfungsform. Beim Komplex **1** liegt ein Isomerengleichgewicht vor. Die verschiedenen Isomere [η^1 -(*E*), η^1 -(*Z*) und η^2] interkonvertieren rasch^[15]. Bei **3** läßt sich ausschließlich die η^1 -Form, beim Re-Komplex hingegen nur die η^2 -Form nachweisen. Während das LUMO (im wesentlichen das $\text{S}=\text{C}-\pi^*$ -Orbital) im η^2 -Isomer hauptsächlich am S-Atom lokalisiert ist, kehrt sich die Verteilung der Orbitalkoeffizienten aufgrund der

„einseitigen“ Wechselwirkung mit dem $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment in den η^1 -Isomeren von **1** und **3** um. Damit wird verständlich, warum der Komplex **3** und die Re-Verbindung von Phosphanen an verschiedenen Zentren (C- bzw. S-Atom) angegriffen wird. Beim Thioaldehyd-Komplex **1**, bei dem in Lösung beide Isomere (η^1 und η^2) vorliegen, reagiert PR_3 offensichtlich ausschließlich mit den η^1 -Isomeren (unter C-Addition). Wie sich spektroskopisch zeigen läßt^[15], liegt das LUMO in den η^1 -Formen von **1** energetisch deutlich niedriger als in η^2 -**1**. Damit erklärt sich die bevorzugte Abreaktion dieses Isomers, das im Gleichgewicht aufgrund der geringen Isomerisierungsbarriere ständig nachgeliefert wird.

Diese Befunde dürften auch auf andere Heteroolefin-Komplexe $\text{L}_n\text{M}(\text{X}=\text{CR}^1\text{R}^2)$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) übertragbar sein. Sie unterstreichen zugleich die besondere Bedeutung, die den η^1 -Isomeren bei den Reaktionen auch mit ungesättigten Substraten zukommt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunkt „Metallzentrierte Substrattransformationen“) für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Schutzgasatmosphäre (N_2 oder Ar) durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (CaH_2 , Na) und ebenso wie das für die Blitz-Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. J. T. Baker) mit N_2 gesättigt. — Präparative Dünnschichtchromatographie: DC-Fertigplatten F1500/LS254 (Fa. Schleicher & Schüll). Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte, reine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Ausgangsverbindungen **1**^[15], **3**^[13], $\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$ ^[16] und $\text{P}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3$ ^[17] wurden nach Literaturangaben hergestellt; PMe_3 , PEt_3 und PPh_3 waren Produkte der Fa. Aldrich. — IR: FT-IR-Spektrometer, Fa. Bio-Rad. — ^1H -NMR: Bruker WM 250, Bruker AC 250; die Resonanz-Linien sind auf TMS bezogen. — ^{13}C -NMR: Bruker WM 250; zur Numerierung der C-Atome vergleiche Abb. 1 und 2. — ^{31}P -NMR: Jeol JNM-GX 400; die Resonanz-Linien sind auf H_3PO_4 bezogen. — MS: Varian MAT 312 (FAB, Matrix: Nitrobenzylalkohol).

1. *Pentacarbonyl[α -(trimethylphosphonio)benzylthio]wolframat (2a)*: Eine bläuliche Lösung von 470 mg (1.05 mmol) **1** in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei -75°C tropfenweise bis zum Farbumschlag nach Gelborange mit 88 mg (1.2 mmol) PMe_3 versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemp. färbt sich die Reaktionslösung gelb. Das Solvens wird im Hochvak. entfernt. Nachdem Verunreinigungen mit kaltem Ether extrahiert wurden, wird der gelbe Rückstand aus Dichlormethan umkristallisiert: Gelbe Kristalle, Ausb. 460 mg (84%, bez. auf **1**), Schmp. ab 97°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 2060 \text{ cm}^{-1}$ m, 1963 w, 1915 vs, 1863 m. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.82$ (d, $J_{\text{P,H}} = 12.9 \text{ Hz}$, CH_3), 4.20 [d, $J_{\text{P,H}} = 12.6 \text{ Hz}$, C(P)H], 7.4 (m, Ph). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 0°C): $\delta = 7.1$ (d, $J_{\text{P,C}} = 55.5 \text{ Hz}$, CH_3), 45.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 48.6 \text{ Hz}$, C6), 128.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.8 \text{ Hz}$, Ph), 129.0 (d, Ph), 130.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.6 \text{ Hz}$, Ph), 138.1 [d, $J_{\text{P,C}} = 2.8 \text{ Hz}$, Ph], 200.0 [$J_{\text{W,C}} = 127.6 \text{ Hz}$, CO(*cis*)], 203.3 [CO(*trans*)]. — ^{31}P -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 30.87$. — MS (FAB): m/z (%) = 522 (15) [M^+]; 494 (11), 466 (3), 438 (9), 410 (4), 382 (3) [$\text{M}^+ - n(\text{CO})$, $n = 1-5$]; 199 (14) [$\text{M}^+ - (\text{CO})_5\text{W} + \text{H} = \text{LH}^+$]; 166 (100) [$\text{LH}^+ - \text{SH}$].

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{PSW}$ (522.2) Ber. C 34.50 H 2.90
Gef. C 34.28 H 2.88
Molmasse 522 (MS; ^{184}W)

2. *Pentacarbonyl[α -(triethylphosphonio)benzylthio]wolframat (2b)*: Wie bei 1. werden 280 mg (0.63 mmol) **1** in 10 ml CH_2Cl_2 bei -75°C mit 82 mg (0.69 mmol) PET_3 umgesetzt und aufgearbeitet: Gelbe Kristalle, Ausb. 300 mg (85%, bez. auf **1**), Schmp. ab 91°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 2060\text{ cm}^{-1}$ m, 1964 w, 1914 vs, 1862 m. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.24$ (dt, $J_{\text{P,H}} = 17.3\text{ Hz}$, $J = 7.7\text{ Hz}$, Me), 2.05 (m, 3 H, PCH_2), 2.35 (m, 3 H, PCH_2), 4.25 (d, $J_{\text{P,H}} = 13.4\text{ Hz}$, SCH), 7.4 (m, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 0°C): $\delta = 6.2$ (d, $J_{\text{P,C}} = 5.5\text{ Hz}$, Me), 11.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 48.6\text{ Hz}$, PCH_2), 42.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 43.0\text{ Hz}$, SC), 128.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.8\text{ Hz}$, Ph), 129.1 (d, Ph), 130.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 4.2\text{ Hz}$, Ph), 138.0 (d, Ph), 200.0 [$J_{\text{W,C}} = 127.6\text{ Hz}$, $\text{CO}(\text{cis})$], 203.2 [$\text{CO}(\text{trans})$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 38.58$ (s). — MS (FAB): m/z (%) = 564 (12) [M^+]; 536 (11), 508 (2), 480 (12), 452 (5), 424 (3) [$\text{M}^+ - n(\text{CO})$, $n = 1-5$]; 241 (2) [$\text{M}^+ - (\text{CO})_5\text{W} + \text{H} = \text{LH}^+$]; 208 (100) [$\text{LH}^+ - \text{SH}$]; 180 (20) [$\text{LH}^+ - \text{SH} - \text{C}_2\text{H}_4$]; 152 (16) [$\text{LH}^+ - \text{SH} - 2\text{C}_2\text{H}_4$].

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{PSW}$ (564.2) Ber. C 38.31 H 3.75
Gef. C 38.59 H 3.75
Molmasse 564 (MS; ^{184}W)

3. *Pentacarbonyl[α -(triphenylphosphonio)benzylthio]wolframat (2c)*: Wie bei 1. werden 460 mg (1.03 mmol) **1** in 10 ml CH_2Cl_2 bei -85°C mit 270 mg (1.03 mmol) PPH_3 in 6 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Die Lösung färbt sich sofort gelbbraun. Sie wird mit 80 ml kaltem Pentan überschichtet und 15 h auf -75°C gekühlt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag. Dieser wird nach Dekantieren mit Diethylether bei -30°C gewaschen. Der gelbe Rückstand wird mehrere Stunden im Hochvak. getrocknet: Gelbes Pulver, Ausb. 580 mg (80%, bez. auf **1**), Schmp. ab 55°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2 , -30°C): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 2059\text{ cm}^{-1}$ m, 1965 w, 1914 vs, 1863 m. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -30°C): $\delta = 5.68$ (d, $J_{\text{P,H}} = 13.7\text{ Hz}$, SCH), 7.1–7.9 (m, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -60°C): $\delta = 44.5$ (d, $J_{\text{P,C}} = 42.3\text{ Hz}$, SC); 119.8, 121.2, 128.4, 128.9, 129.8, 132.0, 134.8, 135.5, 137.0 (Ph); 199.4 [$J_{\text{W,C}} = 125.0\text{ Hz}$, $\text{CO}(\text{cis})$]; 203.1 [$\text{CO}(\text{trans})$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -70°C): $\delta = 24.87$ (s). — MS (FAB): m/z (%) = 708 (10) [M^+]; 680 (3), 624 (12), 596 (2), 568 (8) [$\text{M}^+ - n(\text{CO})$, $n = 1-5$]; 385 (13) [$\text{M}^+ - (\text{CO})_5\text{W} + \text{H} = \text{LH}^+$]; 352 (100) [$\text{LH}^+ - \text{SH}$], 262 (22) [PPH_3^+].

$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{PSW}$ (708.4) Ber. C 50.86 H 2.99
Gef. C 50.83 H 3.16
Molmasse 708 (MS; ^{184}W)

4. *Pentacarbonyl[α -(tritolyphosphonio)benzylthio]wolframat (2d)*: Zu 370 mg (0.83 mmol) **1** in 25 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -78°C rasch eine ebenso kalte Lösung von 253 mg (0.83 mmol) $\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)$ in 7 ml CH_2Cl_2 . Die Lösung färbt sich zunächst rotviolett und nach weiterer Zugabe von $\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)$ gelbbraun. Das Solvens wird im Hochvak. entfernt. Der gelbe Rückstand wird in 5 ml CH_2Cl_2 bei -50°C gelöst und mit 80 ml Pentan überschichtet. Es fällt ein gelbes Pulver aus, das nach Dekantieren im Hochvak. ca. 4 h getrocknet wird: Gelbes Pulver, Ausb. 470 mg (76%, bez. auf **1**), Schmp. $95-97^\circ\text{C}$. — IR (CH_2Cl_2 , -30°C): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 2059\text{ cm}^{-1}$ m, 1966 w, 1914 vs, 1862 m. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -50°C): $\delta = 2.43$ (s, Me), 5.60 (d, $J_{\text{P,H}} = 13.6\text{ Hz}$, SCH), 7.1–7.7 (m, C_6H_4 und Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -10°C): $\delta = 21.5$ (d, $J_{\text{P,C}} = 2\text{ Hz}$, CH_3); 47.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 43.3\text{ Hz}$, CS); 117.0, 118.4, 128.5, 128.8, 130.5, 132.1, 135.5, 137.6, 145.8 (Aromat); 199.9 [$J_{\text{W,C}} = 127.0\text{ Hz}$, $\text{CO}(\text{cis})$]; 203.3 [$\text{CO}(\text{trans})$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -50°C): $\delta = 24.33$ (s). — MS (FAB): m/z (%) = 750 (6) [M^+]; 722 (2), 694 (1), 666 (14), 638 (2), 610 (8) [$\text{M}^+ - n(\text{CO})$, $n = 1-5$]; 427 [$\text{M}^+ - (\text{CO})_5\text{W} + \text{H} = \text{LH}^+$], 394 (100) [$\text{LH}^+ - \text{SH}$].

$\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{PSW}$ (750.4) Ber. C 52.81 H 3.63
Gef. C 52.46 H 3.71
Molmasse 750 (MS; ^{184}W)

5. *Pentacarbonyl[α -phenyl- α -(trimethylphosphonio)benzylthio]wolframat (4)*: 760 mg (1.45 mmol) **3** in 35 ml CH_2Cl_2 werden bei -75°C so lange mit PMe_3 [ca. 120 mg (1.60 mmol)] versetzt, bis sich die Lösung gelborange färbt. Das Solvens wird im Hochvak. entfernt. Der gelbe Rückstand wird bei -50°C aus 85 ml CH_2Cl_2 /Pentan (1:17) umgefällt: Gelbes Pulver, Ausb. 680 mg (78%, bez. auf **3**), Schmp. $90-92^\circ\text{C}$. — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 2061\text{ cm}^{-1}$ m, 1973 w, 1918 vs, 1864 m. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.91$ (d, 9H, $J_{\text{P,H}} = 12.2\text{ Hz}$, CH_3), 7.4 (m, 10H, Ph), 7.6 (m, 5H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -70°C): $\delta = 9.7$ (d, $J_{\text{P,C}} = 56.1\text{ Hz}$, Me); 53.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 52.2\text{ Hz}$, CS); 127.5, 128.0, 130.6, 141.3 (Ph); 198.3 [$J_{\text{W,C}} = 127.0\text{ Hz}$, $\text{CO}(\text{cis})$]; 201.7 [$\text{CO}(\text{trans})$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -50°C): $\delta = 33.90$ (s). — MS (FAB): m/z (%) = 598 (10) [M^+]; 570 (2), 542 (1), 514 (10), 486 (4), 458 (2) [$\text{M}^+ - n(\text{CO})$, $n = 1-5$]; 522 (4) [$\text{M}^+ - \text{PMe}_3 = \text{M}'^+$]; 466 (5), 438 (7), 382 (5) [$\text{M}'^+ - n(\text{CO})$, $n = 2, 3, 5$]; 242 (100) [$\text{M}^+ - (\text{CO})_5\text{W} - \text{S}$].

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{PSW}$ (598.3) Ber. C 42.16 H 3.20
Gef. C 42.53 H 3.88
Molmasse 598 (MS; ^{184}W)

6. *Pentacarbonyl[α -(α -mercaptobenzyl)diphenylphosphan]wolframat (5)*: Zu einer Lösung von 650 mg (1.46 mmol) **1** in 30 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -75°C so lange PHPh_2 [ca. 300 mg (1.60 mmol)], bis sich die Lösung gelbbraun gefärbt hat. Das Solvens wird im Hochvak. entfernt, der hellgelbe Rückstand bei -40°C an Kieselgel zunächst mit 250 ml Pentan und dann mit Pentan/ CH_2Cl_2 ($\rightarrow 5:1$ ansteigend) blitzchromatographiert. Das Eluat wird in kurzen Zeitintervallen mittels analytischer Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Aufgefangen wird die **5** (aufgrund des DCs) enthaltende farblose Zone. Nach Umkristallisieren aus Pentan erhält man farblose Kristalle: Ausb. 670 mg (73%, bez. auf **1**), Schmp. $129-131^\circ\text{C}$. — IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 2072\text{ cm}^{-1}$ m, 1982 w, 1953 vs, 1934 s. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.36$ (dd, $J = 5.5\text{ Hz}$, $J_{\text{P,H}} = 7.6\text{ Hz}$, SH); 5.01 (d, $J = 5.5\text{ Hz}$, SCH); 6.8, 7.2, 7.5 und 7.7 (4 m, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 0°C): $\delta = 44.5$ (d, $J_{\text{P,C}} = 10.8\text{ Hz}$, C6), 23 Signale zwischen 128.7 und 139.1 (Ph), 197.1 [d, $J_{\text{P,C}} = 6.9\text{ Hz}$, $J_{\text{W,C}} = 127.0\text{ Hz}$, $\text{CO}(\text{cis})$], 200.0 [d, $J_{\text{P,C}} = 21.7\text{ Hz}$, $\text{CO}(\text{trans})$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -70°C): $\delta = 35.50$ ($J_{\text{W,P}} = 240.2\text{ Hz}$). — MS (FAB): m/z (%) = 632 (5) [M^+]; 604 (38), 548 (39), 492 (43) [$\text{M}^+ - n(\text{CO})$, $n = 1, 3, 5$]; 509 (29) [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{Ph})(\text{SH})\text{H} = \text{M}'^+$]; 453 (14), 369 (13) [$\text{M}'^+ - n(\text{CO})$, $n = 2, 5$]; 309 (43) [$\text{M}^+ - (\text{CO})_5\text{W} + \text{H} = \text{LH}^+$]; 275 (100) [$\text{LH}^+ - \text{SH}_2$].

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{PSW}$ (632.3) Ber. C 45.59 H 2.71
Gef. C 45.83 H 2.77
Molmasse 632 (MS; ^{184}W)

7. *Pentacarbonyl[α -(α -mercaptobenzyl)(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan]wolframat (6/6')*: Wie bei 6. werden 600 mg (1.30 mmol) **1** in 25 ml CH_2Cl_2 bei -75°C mit 220 mg (1.44 mmol) $\text{PH}_2(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ umgesetzt und dann bei -17°C mit Petrolether/ CH_2Cl_2 (5:1) an Kieselgel blitzchromatographiert. Man eluiert zunächst ein Diastereomeregemisch. Dieses wird erneut unter ständiger DC-Kontrolle (siehe 6.) bei -10°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1) an Kieselgel blitzchromatographiert. Es wird eine schwach gelbliche Zone in mehreren Fraktionen eluiert. Die erste Fraktion enthält Isomer 1. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Pentan wird es in reiner Form erhalten. Alle weiteren Fraktionen enthalten beide Diastereomere (Isomer 1 und 2) in wechselnden Mengenanteilen. Isomer 2 konnte daher nicht isomerenrein isoliert werden. Die letzte Fraktion enthält den größten Anteil an Isomer 2 ($>90\%$). Nach Entfernen des Solvens im Hochvak. erhält man ein gelbes Öl.

Isomer 1: Hellgelbe Kristalle, Ausb. 270 mg (34%, bez. auf **1**), Schmp. $113-116^\circ\text{C}$. — IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$: $\tilde{\nu} = 2073\text{ cm}^{-1}$ m,

1980 w, 1952 vs, 1936 s. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.33$ (s, 3H, CH_3), 2.60 (s, 3H, CH_3), 2.73 (s, 3H, CH_3), 2.78 (dd, 1H, $^3J_{\text{HSH}} = 4.6$ Hz, $^3J_{\text{PSH}} = 7.2$ Hz, SH), 4.92 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HPH}} = 11$ Hz, $^3J_{\text{HSH}} = 4.6$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz, CH), 6.69 (dd, 1H, $^1J_{\text{PH}} = 363.5$ Hz, $^3J_{\text{HPH}} = 11$ Hz, PH), 7.0–7.7 (m, 7H, Aromat). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -5°C): $\delta = 21.0$ (s, Me), 22.5 (d, $J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz, Me), 23.6 (d, $J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, Me), 39.7 (d, $J_{\text{PC}} = 13.8$ Hz, CS), 127.3–141.4 (18 teilweise als Dubletts auftretende Signale, Ph und $\text{C}_6\text{Me}_3\text{H}_2$), 196.1 [d, $J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, $J_{\text{WC}} = 119.1$ Hz, CO(cis)], 199.1 [d, $J_{\text{PC}} = 21.7$ Hz, CO(trans)]. — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -25°C): $\delta = -10.42$ ($J_{\text{WP}} = 225.1$ Hz). — MS (FAB): m/z (%) = 598 (30) [M^+]; 570 (15) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 565 (30) [$\text{M}^+ - \text{SH}$]; 514 (21) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$]; 475 (32) [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{Ph})(\text{SH})\text{H} = \text{M}^+$]; 419 (35), 391 (25), 363 (30), 335 (16) [$\text{M}^+ - n \text{CO}$, $n = 2-5$]; 275 (7) [$\text{M}^+ - (\text{CO})_5\text{W} + \text{H} = \text{LH}^+$]; 241 (100) [$\text{LH}^+ - \text{SH}_2$].

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{PSW} \cdot 0.5 \text{C}_5\text{H}_{12}$ (634.3) Ber. C 44.49 H 3.97
Gef. C 44.44 H 4.09
Molmasse 598 (MS; ^{184}W)

Isomer 2: Gelbes Öl. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.13$ (s, Me), 2.28 (s, Me), 2.66 (s, Me), 3.17 (dd, $J = 10.4$ Hz, $J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz, SH), 4.81 (dd, $2 \times J = 10.4$ Hz, CH), 6.03 und 7.0–7.7 (m, Aromat).

8. Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2a**: Ein Einkristall von **1** bzw. **2a** wurde bei -78°C in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten mit einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Koordinaten der Nichtwasserstoff-Atome sind in Tab. 2 und 3 zusammengestellt. Vollständige Listen der Atomkoordinaten und thermischen Parameter wurden hinterlegt^[18]. Die Strukturen wurden mit Patterson-Methoden unter Verwendung des Programmpakets SHELXTL PLUS gelöst und verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden in idealisierter Geometrie berechnet und verfeinert. **2a** enthielt ein Molekül CH_2Cl_2 pro Formeleinheit. Wegen der starken Fehlordnung wurde dieses in idealer Geometrie berechnet, und die Lagen der Atome wurden nicht mehr frei verfeinert, so daß sich höhere Schwingungsparameter ergaben.

1: $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_5\text{SW}$ (446.1); Kristallgröße: $0.1 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}$ [aus Pentan/ CH_2Cl_2 (5:1) erhalten]; monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 12.995(5)$, $b = 5.772(2)$, $c = 17.852(8) \text{ \AA}$; $\beta = 90.26(3)^\circ$; $V = 1339.1(9) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 2.21 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 8.972 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 832$; $T = -30^\circ\text{C}$; Wyckoff-Scan; 2θ -Bereich: $4.0-54.0^\circ$; Ge-

schwindigkeit: $2.0-29.3^\circ/\text{min}$; 3359 gesammelte, 2921 Symmetrie-unabhängige und 2057 beobachtete Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$; halbempirische Absorptionskorrektur; minimale (maximale) Transmission: 0.2078 (0.3177); 172 verfeinerte Parameter; $R = 0.0481$; $R_w = 0.0433$; Restelektronendichte: 1.37 e \AA^{-3} .

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für **2a**; $U_{\text{eq}} = (U_{11}U_{22}U_{33})^{1/3}$, wobei U_{ij} die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

	x	y	z	U(eq)
W(1)	0.0864(1)	0.2843(1)	0.1558(1)	0.024(1)
C(1)	0.1449(7)	0.3367(7)	0.3555(6)	0.033(2)
O(1)	0.1674(6)	0.3596(6)	0.4653(5)	0.049(2)
C(2)	-0.0333(8)	0.4205(7)	0.1708(7)	0.039(2)
O(2)	-0.1036(7)	0.4949(6)	0.1792(8)	0.063(3)
C(3)	0.0157(7)	0.2312(7)	-0.0398(6)	0.032(2)
O(3)	-0.0334(8)	0.1988(6)	-0.1482(5)	0.053(2)
C(4)	-0.2117(7)	0.1510(6)	0.1419(6)	0.031(2)
O(4)	-0.2808(7)	0.0778(6)	0.1353(6)	0.051(2)
C(5)	-0.0925(7)	0.1380(6)	0.1616(6)	0.032(2)
O(5)	-0.1985(6)	0.0503(5)	0.1641(5)	0.048(2)
S(1)	0.3323(2)	0.4594(1)	0.1395(1)	0.027(1)
C(6)	0.3264(6)	0.6278(5)	0.2239(5)	0.022(2)
C(61)	0.3337(7)	0.6551(5)	0.3672(5)	0.024(2)
C(62)	0.4538(8)	0.6378(6)	0.4495(6)	0.032(2)
C(63)	0.4594(8)	0.6677(7)	0.5823(6)	0.038(2)
C(64)	0.3455(9)	0.7114(7)	0.6342(7)	0.043(3)
C(65)	0.2291(9)	0.7301(8)	0.5535(7)	0.043(3)
C(66)	0.2234(7)	0.7007(7)	0.4202(6)	0.032(2)
P(1)	0.4765(2)	0.7551(2)	0.1860(2)	0.026(1)
C(7)	0.4929(9)	0.9200(7)	0.2873(8)	0.042(3)
C(8)	0.6568(7)	0.7238(8)	0.2067(8)	0.039(2)
C(9)	0.4243(9)	0.7568(8)	0.0214(7)	0.045(3)
Cl(100)	-0.1400(7)	-0.0718(53)	-0.5909(5)	0.407(30)
Cl(1)	-0.2022(5)	-0.0512(6)	-0.4428(5)	0.138(2)
Cl(2)	0.0604(6)	-0.0097(7)	-0.5731(7)	0.178(3)

2a: $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{PSW}$ (607.1); Kristallgröße: $0.3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}$ (aus CH_2Cl_2 erhalten); triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 9.288(4)$, $b = 10.584(5)$, $c = 10.847(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 102.80(4)$, $\beta = 97.63(4)$, $\gamma = 105.65(3)^\circ$; $V = 979.9(7) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $d_{\text{ber.}} = 1.99 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 6.433 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 580$; $T = -50^\circ\text{C}$; Wyckoff-Scan; 2θ -Bereich: $4.0-54.0^\circ$; Geschwindigkeit: $2.0-29.3^\circ/\text{min}$; 4572 gesammelte, 4272 Symmetrie-unabhängige und 3959 beobachtete Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$; halbempirische Absorptionskorrektur; minimale (maximale) Transmission: 0.1836 (0.2655); 220 verfeinerte Parameter; $R = 0.0367$; $R_w = 0.0500$; Restelektronendichte: 1.24 e \AA^{-3} .

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für **1**; $U_{\text{eq}} = (U_{11}U_{22}U_{33})^{1/3}$, wobei U_{ij} die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

	x	y	z	U(eq)
W(1)	0.2655(1)	0.0962(1)	0.0644(1)	0.029(1)
C(1)	0.1705(9)	-0.0969(25)	-0.0007(6)	0.047(4)
O(1)	0.1190(8)	-0.2019(19)	-0.0413(5)	0.076(4)
C(2)	0.2971(9)	0.3022(24)	-0.0260(7)	0.043(4)
O(2)	0.3161(8)	0.4137(19)	-0.0768(5)	0.067(4)
C(3)	0.3632(9)	0.3000(21)	0.1271(6)	0.038(4)
O(3)	0.4163(7)	0.4197(17)	0.1598(5)	0.056(3)
C(4)	0.2396(8)	-0.1053(22)	0.1575(6)	0.035(3)
O(4)	0.2300(7)	-0.2162(16)	0.2086(4)	0.050(3)
C(5)	0.3832(9)	-0.1092(23)	0.0370(6)	0.039(4)
O(5)	0.4491(7)	-0.2330(17)	0.0221(5)	0.061(4)
S(1)	0.1221(2)	0.3641(5)	0.0939(2)	0.039(1)
C(6)	0.0678(8)	0.3319(20)	0.1744(6)	0.034(3)
C(61)	-0.0116(8)	0.4806(20)	0.2052(6)	0.033(3)
C(62)	-0.0486(9)	0.6712(21)	0.1664(7)	0.043(4)
C(63)	-0.1195(10)	0.8181(27)	0.1993(7)	0.054(5)
C(64)	-0.1541(9)	0.7727(23)	0.2707(7)	0.043(4)
C(65)	-0.1219(9)	0.5809(24)	0.3101(6)	0.044(4)
C(66)	-0.0488(9)	0.4368(23)	0.2780(6)	0.043(4)

[1] [1a] H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede, R. Benn, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 78. — [1b] H. Fischer, U. Gerbing, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299, C7. — [1c] H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 155. — [1d] H. Fischer, K. Treier, U. Gerbing, J. Hofmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 667. — [1e] H. Fischer, U. Gerbing, K. Treier, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 725. — [1f] H. Fischer, A. Fröh, C. Troll, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 415, 211.

[2] [2a] H. Fischer, A. Tiriliomis, U. Gerbing, B. Huber, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 559. — [2b] H. Fischer, I. Pashalidis, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 348, C1. — [2c] H. Fischer, U. Gerbing, A. Tiriliomis, G. Müller, B. Huber, J. Riede, J. Hofmann, P. Burger, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 2095. — [2d] H. Fischer, J. Hofmann, U. Gerbing, A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 229. — [2e] H. Fischer, K. Treier, J. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 384, 305.

[3] H. Fischer, C. Kalbas, U. Gerbing, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 563.

[4] H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 345, 65.

[5] H. Fischer, U. Gerbing, A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 332, 105.

[6] H. Fischer, A. Ruchay, unveröffentlichte Untersuchungen.

- [17] Vergleiche hierzu: F. Duus in *Comprehensive Organic Chemistry* (Ed.: D. N. Jones), Pergamon Press, Oxford, **1979**, Kapitel 11.22.
- [18] V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. Van Wazer in *Topics in Phosphorus Chemistry* (Ed.: M. Grayson, E. J. Griffith), Vol. 5, Interscience, New York, **1967**, S. 227.
- [19] L. S. Bartell, L. O. Brockway, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 512.
- [10] B. A. Karcher, R. A. Jacobson, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 387.
- [11] W. A. Schenk, T. Stur, E. Dombrowski, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 723.
- [12] T. Kojima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1960**, *15*, 1284.
- [13] J. A. Gladysz, R. W. Avakian, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1975**, *5*, 247.
- [14] W. E. Buhro, M. C. Etter, S. Georgiou, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, *Organometallics* **1987**, *6*, 1150.
- [15] H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1985**, *40B*, 954.
- [16] P. W. Morgan, B. C. Herr, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4526.
- [17] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *443*, 42.
- [18] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56365, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[218/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 101075-65-4 / **2a**: 142895-74-7 / **2a** · CH₂Cl₂: 142928-61-8 / **2b**: 142895-75-8 / **2c**: 142895-76-9 / **2d**: 142895-77-0 / **3**: 58153-30-3 / **4**: 142895-78-1 / **5**: 142928-60-7 / **6**: 143004-98-2 / **6'**: 142895-79-2 / PMe₃: 594-09-2 / PEt₃: 554-70-1 / PPh₃: 603-35-0 / P(4-MeC₆H₄)₃: 1038-95-5 / PPh₂: 829-85-6 / PH₂(2,4,6-Me₃C₆H₃): 68357-98-2