

Ir-Komplexe mit P₄-Bicyclotetraphosphan und P₈-Cunean als Liganden – CO-Insertion in eine Ir–P-Bindung[☆]

Manfred Scheer*, Uta Becker und Eberhard Matern

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe,
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe, Germany

Received January 29, 1996

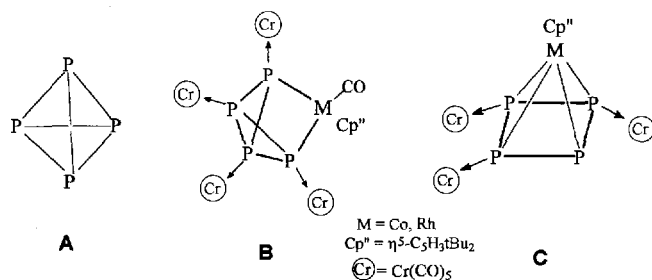
Key Words: P_x Ligands / P₈ Cunean / P₄ Bicyclotetraphosphane / Iridium complexes / CO Insertion

Ir Complexes with P₄ Bicyclotetraphosphane and P₈ Cunean as Ligands – CO Insertion into an Ir–P Bond

The reaction of [Cp*Ir(CO)₂] with white phosphorus under photochemical or thermal conditions produces the bicyclotetraphosphane complexes **1** and **2** and the cunean-type complex **3**. The products were characterized by NMR, IR, and

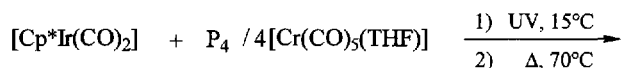
mass spectroscopy as well as by X-ray structure analyses. Complex **1** reacts with CO with insertion into a Ir–P bond to form **2** and finally [Cp*Ir(CO)₂].

Weißer Phosphor wird in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen zu verschiedenen P_x-Liganden umgewandelt^[1]. Zum Studium dieses Umwandlungsweges entwickelten wir das Konzept der Dreikomponentenreaktion^[2]. Durch Zugabe einer Lewis-aciden Verbindung wie [Cr(CO)₅(thf)] zur Reaktionslösung aus P₄-Phosphor und der entsprechenden Koordinationsverbindung wird es möglich, über die Koordination der freien Elektronenpaare der P-Atome an diese Carbonyl-Zwischenstufen auf der Reaktionskoordinate zu stabilisieren. Auf diese Weise gelang die Aufklärung des Transformationsweges des P₄-Tetraeders **A** zum *cyclo*-P₄-Ligandkomplex **C** durch [Cp**M*(CO)₂]-Komplexe [Cp* = η⁵-C₅H₄tBu (Cp'), η⁵-C₅H₃tBu₂ (Cp'')] des Rhodiums^[2a,3] oder Cobalts^[4], der über die Stufe des Bicyclotetraphosphans **B** verläuft. Als wir begannen, unsere Untersuchungen ausgehend von [Cp*Ir(CO)₂] (Cp* = η⁵-C₅Me₅) durchzuführen, rechneten wir zunächst mit einem analogen Reaktionsverlauf und Produktspektrum. Die jedoch überraschenden Ergebnisse werden im folgenden diskutiert.

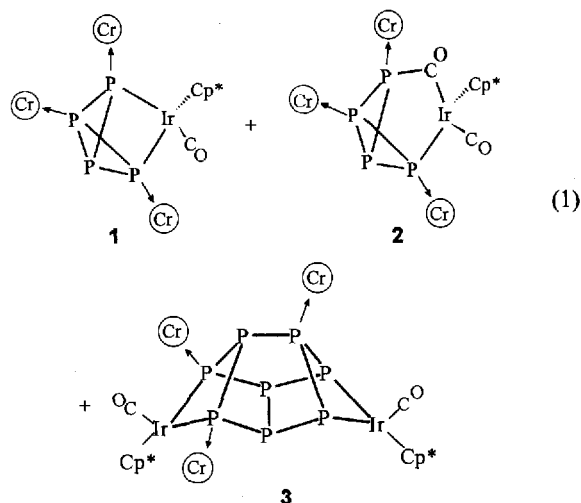


Die Umsetzung äquimolarer Mengen von [Cp*Ir(CO)₂] mit P₄-Phosphor in Gegenwart von [Cr(CO)₅(thf)] verläuft sowohl unter thermischen als auch photochemischen Bedingungen identisch [Gl. (1)]. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung werden die Bicyclotetraphosphan-Kom-

plexe **1** und **2** sowie der Komplex **3** mit einem P₈-Cuneange-rüst isoliert^[5].



Cp* = η⁵-C₅Me₅
 Cr = Cr(CO)₅



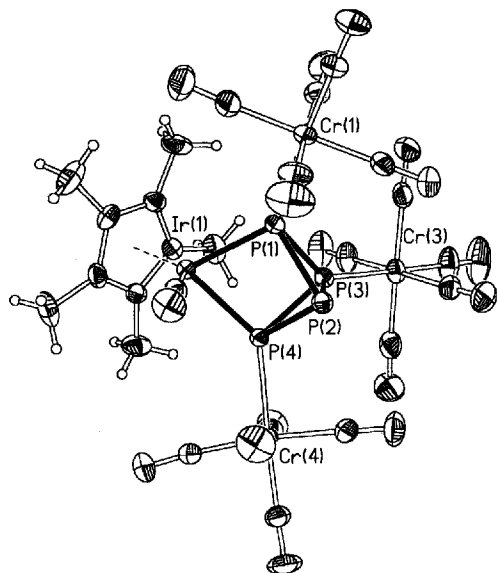
1 und **3** bilden rote, **2** gelbe Kristalle, die an Luft kurzzeitig handhabbar sind. Sie sind in *n*-Hexan mäßig, in Toluol gut und in CH₂Cl₂ sehr gut löslich. In den IR-Spektren werden im Bereich der CO-Valenzschwingungen Banden für die [Cr(CO)₅]-Gruppen beobachtet. Bei **2** tritt zusätzlich eine starke Absorption bei 1749 cm⁻¹ auf, die der CO-Gruppe der [Ir–C(O)–P]-Funktion zuzuordnen ist. In den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren werden für **1** ein AM₂X- und für **2** ein AEMX-Spinsystem beobachtet, während für **3** ein Multikernspinsystem zu detektieren ist.

Die Kristallstrukturanalyse von **1** (Abb. 1) zeigt einen Bicyclotetraphosphan-Liganden, dessen geöffnete Kante an

ein $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})]$ -Fragment fixiert ist. Drei der vier P-Atome koordinieren über ihr freies Elektronenpaar an $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppen. Diese Tatsache unterscheidet **1** von den ansonsten isostrukturellen Rh-Komplexen $[\text{Cp}^o(\text{CO})\text{Rh}(\eta^2\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$ **4a** [$\text{Cp}^o = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu}$ (Cp')] und **4b** [$\text{Cp}^o = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2$ (Cp'')] **B** [2a,3]. Die Koordination einer vierten $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Einheit am P2-Atom von **1** wird offensichtlich auf Grund des Platzbedarfs der Cp^* -Scheibe verhindert, die die $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppe am P3-Atom in Richtung des freien Elektronenpaares des P2-Atoms drückt. Resultierend aus dem relativ kleinen Faltungswinkel des Bicyclotetraphosphan-Gerüsts von **1** mit 92.3° (**4a**: 94° , **4b**: 93°) ist der nichtbindende P...P-Abstand der geöffneten Tetraederkante von **1** mit $2.763(3)$ Å kürzer als in **4a** [$2.815(4)$ Å] bzw. **4b** [$2.796(1)$ Å]. Bis auf die P–P-Bindung der Brückenkopf-Atome P2 und P3 sind alle anderen P–P-Bindungen (Mittelwert: 2.219 Å) gegenüber den Rh-Komplexen **4** (Mittelwert **4a**: 2.222 , **4b**: 2.228 Å) nur geringfügig verkürzt.

$[\text{Cp}^o(\text{CO})\text{Rh}(\eta^2\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$ **4a**: $\text{Cp}^o = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu}$
b: $\text{Cp}^o = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2$

Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (ORTEP mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Schwingungsellipsoiden). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: P1–P3 $2.219(2)$, P1–P2 $2.226(3)$, P2–P3 $2.200(3)$, P2–P4 $2.218(3)$, P3–P4 $2.214(2)$, Ir–P1 $2.372(2)$, Ir–P4 $2.380(2)$, Cr1–P1 $2.386(2)$, Cr3–P3 $2.351(2)$, Cr4–P4 $2.383(2)$; P1–Ir–P4 $71.56(6)$



Der wesentliche Strukturteil von **2** (Abb. 2) ist ein in die Ir–P-Bindung eingeschobenes CO-Molekül. Dadurch wird eine Verzerrung des Bicyclotetraphosphan-Gerüsts verursacht, die sich im Vergleich mit **1** in der Verkürzung der Ir–P1-Bindung [**1**: $2.372(2)$, **2**: $2.338(2)$ Å] und dreier P–P-Bindungen [**1**: $2.214(2)$ – $2.219(2)$ Å, **2**: $2.179(3)$ – $2.194(3)$ Å] äußert. Lediglich die P–P-Bindungen zwischen P1 und P2 [**1**: $2.226(3)$, **2**: $2.228(3)$ Å] und die P2–P3-Brückenkopfbindung [$2.200(3)$ Å] bleiben mit denen in **1** fast identisch. Auch in **2** sind drei $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Gruppen an freie Elektronenpaare der P-Atome gebunden. Der Faltungswinkel im Bicyclotetraphosphan-Gerüst beträgt hier 108.6° , ist also infolge

der Fünfringstruktur deutlich größer als in **1**. Die Ir–C1-Bindungslänge ist mit $2.040(8)$ Å im Vergleich zum Abstand des Ir-Atoms zum C2-Atom [$1.885(9)$ Å] der terminalen CO-Gruppe verlängert.

Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall (ORTEP mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Schwingungsellipsoiden). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: P1–P3 $2.191(3)$, P1–P2 $2.228(3)$, P2–P4 $2.179(3)$, P2–P3 $2.200(3)$, P3–P4 $2.194(3)$, Ir–P1 $2.338(2)$, Ir–C1 $2.040(8)$, Ir–C2 $1.885(9)$, C1–P4 $1.946(9)$, C1–O1 $1.190(9)$, C2–O2 $1.119(10)$, Cr1–P1 $2.399(3)$, Cr3–P3 $2.335(3)$, Cr4–P4 $2.330(2)$; P1–Ir–C1 $87.1(3)$, Ir–C1–P4 $120.2(4)$

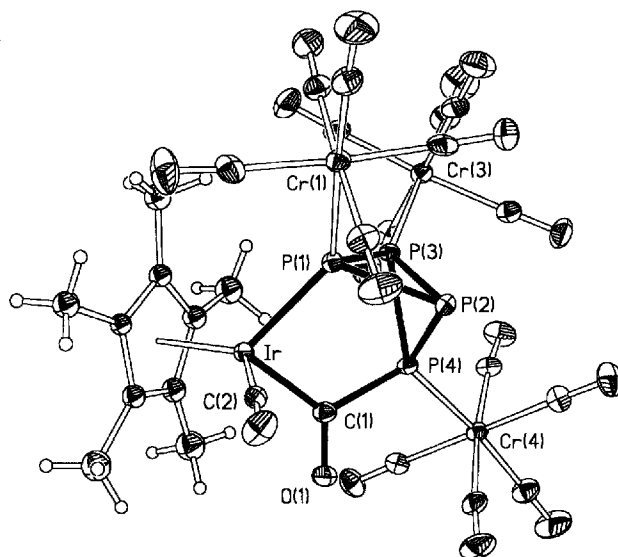
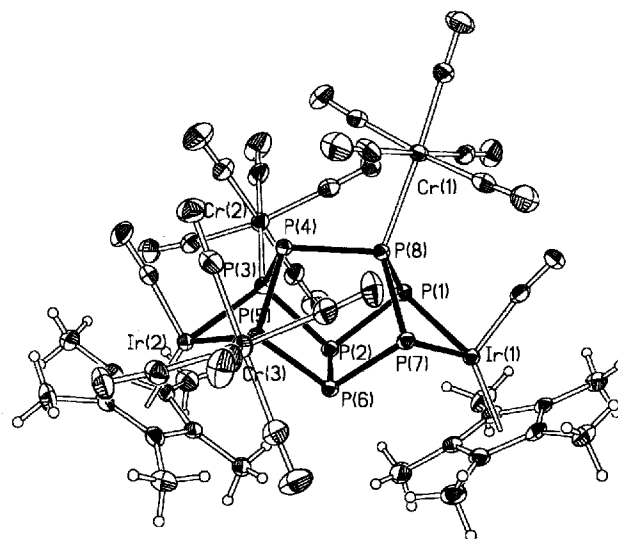


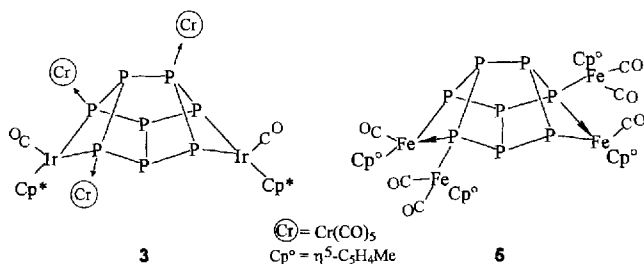
Abb. 3. Molekülstruktur von **3** im Kristall (ORTEP mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Schwingungsellipsoiden). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: P1–P2 $2.188(3)$, P1–P8 $2.245(3)$, P2–P3 $2.201(3)$, P2–P6 $2.242(3)$, P3–P4 $2.202(3)$, P4–P5 $2.208(2)$, P4–P8 $2.218(3)$, P5–P6 $2.192(3)$, P6–P7 $2.203(3)$, P7–P8 $2.234(2)$, Ir1–P1 $2.419(2)$, Ir1–P7 $2.394(2)$, Ir2–P3 $2.407(2)$, Ir2–P5 $2.408(2)$, Cr1–P8 $2.410(2)$, Cr2–P3 $2.413(2)$, Cr3–P5 $2.418(2)$



Verbindung **3** enthält ein P₈-Cunean-Gerüst, in dem zwei P–P-Bindungen durch überbrückende $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})]$ -Fragmente geöffnet sind (Abb. 3). Die bisher einzigen P₈-Cu-

nean-Komplexe [Cp^{*}₂Fe₄(CO)₆P₈] (**5**) und [Cp^{*}₂Fe₆(CO)₁₃P₈] (**6**) (Cp^{*} = η⁵-C₅H₄Me) konnten Dahl und Mitarbeiter über die Photoreaktion von [Cp^{*}Fe(CO)₂] mit P₄ bzw. durch die Umsetzung von **5** mit Fe₂(CO)₉ erhalten^[6]. Die elektronischen Verhältnisse in **3** sind jedoch wesentlich von denen in **5** verschieden (Abb. 4). Während in **3** jeweils zwei 16-Valenzelektronen(VE)-[Cp^{*}Ir(CO)]-Fragmente die P–P-Bindungen öffnen und die freien Elektronenpaare dreier P-Atome (P3, P5, P8) an 16-VE-[Cr(CO)₅]-Einheiten koordinieren, werden in **5** die P–P-Kanten jeweils durch eine verbrückende 15-VE-[Cp^{*}Fe(CO)]-Gruppe und ein terminales 17-VE-[Cp^{*}Fe(CO)₂]-Fragment geöffnet. **3** weist gegenüber **5** zwei kürzere P–P-Bindungen zwischen den Atomen P1P2 und P5P6 von 2.188(3) bzw. 2.192(3) Å auf [**5**: 2.231(2) bzw. 2.216(2) Å], während die übrigen P–P-Bindungslängen mit im Mittel 2.219 Å denen in **5** (2.220 Å) entsprechen. Dieser Fakt ist auf die unsymmetrische Substitution des P₈-Liganden durch [Cr(CO)₅]-Gruppen zurückzuführen. Ab initio-SCF- und MP2-Berechnungen ergaben, daß unter den möglichen „nackten“ P₈-Clustern das Cunean (C_{2v}) energetisch bevorzugt ist [Δ*E* pro P₄(T_d)-Einheit: P₈(C_{2v}) = +21, P₈(D_{2h}) = +62, P₈(O_h) = +75 kJ mol^{−1}]^[7]. Der präparative Zugang zu den Verbindungen **3** und **5**, in denen das P₈-Gerüst durch Metallkomplex-Fragmente fixiert ist, belegt diese besondere Stabilität.

Abb. 4. Vergleich der P₈-Cuneankomplexe **3** und **5**. Zur Verdeutlichung der elektronischen Unterschiede werden die koordinativen Bindungen der freien Elektronenpaare der entsprechenden P-Atome und die formalen 2e[−]-2z-Bindungen in einer bewußt formalisierten Darstellung hervorgehoben



Die Bildung von **1** erfolgt durch Öffnen einer P–P-Kante des P₄-Tetraeders durch ein [Cp^{*}Ir(CO)]-Fragment, erzeugt aus [Cp^{*}Ir(CO)₂] durch photochemisch oder thermisch initiierten CO-Verlust unter Beteiligung von [Cr(CO)₅(thf)]. Drei der vier P-Atome des entstandenen Bicyclotetraphosphan-Liganden sind dann in der Lage, über ihr freies Elektronenpaar an [Cr(CO)₅]-Einheiten zu koordinieren. Zwischen [Cp^{*}Ir(CO)₂] und P₄-Phosphor wird in einer entsprechenden Zweikomponentenreaktion unter gleichen Bedingungen keine Umsetzung beobachtet, was die Rolle von [Cr(CO)₅(thf)] in der Reaktion (1) als CO-Akzeptor unterstreicht. Unsere Vermutung, daß **2** durch CO-Insertion in eine Ir–P-Bindung von **1** erfolgt, konnte experimentell bestätigt werden. So reagiert **1** bereits ab 0°C mit CO unter Bildung von **2**. Ein Überschuß an CO führt zur Zersetzung, wobei [Cp^{*}Ir(CO)₂] entsteht. Damit wird ein Einschub eines CO-Moleküls in die Metall–P-Bindung unter milderen Bedingungen realisiert, als sie Bercaw und Mitarbeiter für eine Insertion von CO in die Hf–P-Bindung von [Cp^{*}

HfCl₂PtBu₂] bei 25°C und einem Druck von 2 atm^[8] benötigten. Die vorgestellte CO-Insertion in **1** eröffnet beträchtliche Perspektiven hinsichtlich der Einschlebung anderer reaktiver Moleküle in die Ir–P-Bindung, was gegenwärtig von uns bearbeitet wird.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie umfassend gefördert. Der Degussa AG sei für die Spende von Edelmetallen gedankt. Herrn Prof. Dr. D. Fenske danken wir für die Aufnahme eines Datensatzes.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N₂ in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – NMR: Bruker AC 250 (¹H: 250.13 MHz; ³¹P: 101.256 MHz). Standard Me₄Si (¹H), 85% wäßrige H₃PO₄ (³¹P). – MS: Finnigan MAT 311 ADF bei 70 eV. – IR: Perkin-Elmer PE 883.

Kristallstrukturanalysen von 1–3: Übereinstimmende Angaben: STADI 4 der Firma Stoe (1 und 2), Stoe IPDS (3); Mo-K_α (λ = 0.71069 Å), T = 200(1) K; Lösung mit direkten Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadrate, die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (nicht für die C-Atome der Cp^{*} in **2** getan). Die Wasserstoff-Atome wurden in idealisierte Positionen fixiert und als Reitermodell isotrop verfeinert. – **1**: C₂₆H₁₅Cr₃IrO₁₆P₄, M = 1055.46, Kristallgröße 0.56 × 0.45 × 0.3 mm, monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15); a = 27.417(3), b = 9.502(2), c = 27.412(3) Å, β = 91.680(10)°, Z = 8, V = 7138(2) Å³, D_c = 1.964 Mg m^{−3}, 4430 unabhängige Reflexe (2Θ_{max} = 45°; hkl-Bereich ±29, +8, +29), davon 3345 beobachtet mit F_o ≥ 4σ(F_o); 456 Parameter, R₁ = 0.0297, wR₂ = 0.0606; P_{fin} (max/min) 0.688/−0.963 eÅ^{−3}; **2**: C₂₇H₁₅Cr₃IrO₁₇P₄, M = 1083.47, Kristallgröße 0.35 × 0.3 × 0.2 mm, monoklin, Raumgruppe P2(1)/c (Nr. 14); a = 14.839(7), b = 9.980(6), c = 25.41(2) Å, β = 101.63(4)°, Z = 4, V = 3686 Å³, D_c = 1.952 Mg m^{−3}, 7495 unabhängige Reflexe (2Θ_{max} = 54°; hkl-Bereich ±18, +10, +32), 5091 beobachtete Reflexe mit F_o ≥ 4σ(F_o); 424 Parameter, R₁ = 0.0392, wR₂ = 0.0989; P_{fin} (max/min) 1.857/−2.034 eÅ^{−3}; **3**: C₃₇H₂₆Cr₃Ir₂O₁₇P₈ · 2 CH₂Cl₂, M = 1700.59, Kristallgröße 0.25 × 0.15 × 0.1 mm³, monoklin, Raumgruppe P2(1)/n; a = 11.423(4), b = 24.092(7), c = 20.283(7) Å, β = 91.81(3)°, Z = 4, V = 5579 Å³, D_c = 2.025 Mg m^{−3}, 7377 unabhängige Reflexe (2Θ_{max} = 48°; hkl-Bereich −15 ≤ h ≤ 9, −31 ≤ k ≤ 30, −17 ≤ l ≤ 26), 6666 beobachtete Reflexe mit F_o ≥ 4σ(F_o); 638 Parameter, R₁ = 0.0400, wR₂ = 0.1127; P_{fin} (max/min) 2.038/−1.759 eÅ^{−3}. – Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den Programmen SHELXS-86, SHELXL-93 und Schakal-92. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404840 (1), -404841 (2) und -404842 (3), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Darstellung der Komplexe 1–3: 383 mg (1 mmol) [Cp^{*}Ir(CO)₂]^[9], 124 mg (1 mmol) P₄ und eine Lösung von 6 mmol [Cr(CO)₅(thf)] in 20 ml THF werden in 250 ml THF bei 18°C 2 h mit UV-Licht (Quecksilberdampflampe TQ 150 der Firma Hanau) bestrahlt (bei der thermischen Umsetzung wird 30 min unter Rückfluß erhitzt). Das Lösungsmittel wird i. Vak. vollständig entfernt und der braune Rückstand mittels Sublimation im Hochvakuum (10^{−3} Torr) bei 50–60°C von unumgesetztem P₄ und [Cr(CO)₅] befreit. Danach wird in CH₂Cl₂ aufgenommen, ca. 5 g Kieselgel (Merck 60, Aktivitätsstufe II) werden hinzugegeben, und es wird bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die säulenchromatographische Trennung erfolgt

auf einer mit Kieselgel in Hexan gepackten Säule (30×1.5 cm). Mit Hexan/Toluol (5:1) erhält man 105 mg **1** (10% Ausb. nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2) als rote, quaderförmige Kristalle. Mit Hexan/Toluol (1:1) bzw. Toluol eluiert man **2** bzw. **3**. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bilden sich gelbe Nadeln von **2** (52 mg, 5%) bzw. wenige rote Kristalle der Verbindung **3**.

Umsetzung von 1 mit CO: 300 mg (0.28 mmol) **1** werden bei -70°C zu 100 ml THF gegeben, das bei dieser Temp. mit CO gesättigt wurde. Die Lösung wird auf Raumtemp. erwärmt, wobei eine Verfärbung von rot nach gelb auftritt. Die Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht, wobei lediglich $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2$ nachzuweisen ist.

In einem gasdichten NMR-Rohr (5 mm mit Teflonhahn, Aldrich) wird bei -100°C die Atmosphäre über einer mit **1** gesättigten Lösung von 1 ml $[\text{D}_8]\text{THF}$ durch CO ausgetauscht. Im NMR-Spektrometer werden die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von -70°C bis Raumtemp. in 10-Grad-Schritten aufgenommen. Ab 0°C ist eine zunehmende Bildung von **2** festzustellen.

1: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 2054 (m), 2036 (vs), 2007 (m), 1943 (vs). — ^1H -NMR (250.13 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 1.78 (s). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, C_6D_6 , 283 K): AM_2X Spinsystem^[10] (A = P3; M = P1, P4; X = P2): δ = -30.2 (P_A), -126.1 (P_M), -256.53 (P_X); $J(\text{AX})$ = 120.1, $J(\text{AM})$ = -174.4 , $J(\text{MX})$ = -114.6 Hz. — EI-MS (130°C), m/z (%): 1056 (2) [M^+], 836 (1.5) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_6$], 384 (32) [$\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2^+$], 220 (6.2) [$\text{Cr}(\text{CO})_6^+$], 28 (100) [CO]. — $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{Cr}_3\text{IrO}_{16}\text{P}_4$ (1055.5): ber. C 29.59, H 1.43; gef. C 28.92, H 1.35.

2: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 2070 (m), 2036 (m), 2012 (s), 1997 (s), 1977 (vs), 1945 (vs), 1749 (vs). — ^1H -NMR (250.13 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 2.11 (s). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, C_6D_6 , 283 K): AEMX Spinsystem^[10] (A = P4, E = P1, M = P3, X = P2): δ = 170.4 (P_A), 92.6 (P_E), -249.8 (P_M), -283.3 (P_X); $J(\text{AE})$ = 38.1, $J(\text{AM})$ = -276.3 , $J(\text{AX})$ = -258.8 , $J(\text{EM})$ = -233.8 , $J(\text{EX})$ = -231.6 , $J(\text{MX})$ = 73.0 Hz. — EI-MS (130°C), m/z (%): 892 (2.2) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_6$], 384 (7.1) [$\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2^+$], 220 (12.4)

[$\text{Cr}(\text{CO})_6^+$], 28 (100%) [CO]. — $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{Cr}_3\text{IrO}_{17}\text{P}_4$ (1083.5): ber. C 29.93, H 1.40; gef. C 29.41, H 1.23.

3: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, C_6D_6 , 283 K): δ = 20–200 (verschiedene unaufgelöste Multipletts). — $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{Cr}_3\text{Ir}_2\text{O}_{17}\text{P}_8$ (1534.85): ber. C 28.95, H 1.97; gef. C 28.54, H 1.67.

* Herrn Professor Kurt Dehnicke zum 65. Geburtstag gewidmet.

- [1] Übersichten: M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, 29, 41–55; O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1104–1122.
- [2] [2a] M. Scheer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1395–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1377–1379. — [2b] M. Scheer, U. Becker, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1994**, 93–94, 391–392.
- [3] M. Scheer, C. Troitzsch, L. Hilfert, M. Dargatz, E. Kleinpeter, P. G. Jones, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 251–257.
- [4] M. Scheer, U. Becker, J. C. Huffman, M. H. Chisholm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 461, C1–C3; M. Scheer, U. Becker, J. Maggull, Publikation in Vorbereitung.
- [5] Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösungen zeigt eine identische Produktverteilung bei thermischer und photochemischer Reaktion. **1** tritt als Hauptprodukt (ca. 60 Mol.-% P) auf, gefolgt von einem bisher nicht näher identifizierten Produkt mit einem AEMX-Spinsystem (ca. 20 Mol.-% P), welches nach der Säulenchromatographie nicht mehr gefunden wird, und **2** (ca. 8 Mol.-% P). **3** wird in Spuren beobachtet, wobei noch eine weitere, im Vergleich mit **3** wahrscheinlich unterschiedlich mit $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen substituierte Verbindung nachzuweisen ist. Ein möglicher *cyclo-P*₄-Ligandkomplex deutet sich in geringen Mengen als Singulett bei δ = 87.4 an. Nach der Säulenchromatographie ist er nicht mehr enthalten.
- [6] M. E. Barr, B. R. Adams, R. R. Weller, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3052–3060.
- [7] M. Häser, U. Schneider, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9551–9559.
- [8] D. M. Roddick, B. D. Santarsiero, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4670–4678.
- [9] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5970–5977.
- [10] Iteration mit dem Programm PANIC für Aspect 3000, Firma Bruker, Rheinstetten.

[96021]