

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE VON λ^5 -PHOSPHORINEN MIT TRICARBONYLCHROM, -MOLYBDÄN UND -WOLFRAM

Karl Dimroth^a; Manfred Lückoff^a; Hans Kaletsch^a

^a Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, Marburg

To cite this Article Dimroth, Karl, Lückoff, Manfred and Kaletsch, Hans (1981) 'ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE VON λ^5 -PHOSPHORINEN MIT TRICARBONYLCHROM, -MOLYBDÄN UND -WOLFRAM', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 10: 3, 285 – 294

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108077379

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077379>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE VON λ^5 -PHOSPHORINEN MIT TRICARBONYLCHROM, -MOLYBDÄN UND -WOLFRAM

KARL DIMROTH, MANFRED LÜCKOFF,¹ und HANS KALETSCH

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg.

(Received November 11, 1980)

Die Synthese und einige physikalische und chemische Eigenschaften von 24 verschiedenen Tricarbonylchrom-, -molybdän- oder wolfram- π -Komplexen **2** aus λ^5 -Phosphorinen **1** werden beschrieben.

Syntheses and some physical and chemical properties of 24 different tricarbonylchromium-, -molybdenum or -tungsten π -complexes **2** of λ^5 -phosphorins **1** are described.

λ^5 -Phosphorine können entweder nach Formel **1a** als ungewöhnlich beständige cyclische Phosphonium-Ylide^{9b} aufgefaßt werden, bei denen die negative Ladung auf die 5 Ring-Kohlenstoffatome und die positive Ladung auf den PXY-Teil delokalisiert ist, oder nach Formel **1b** als "nicht-klassische" 6π -Aromaten, bei denen das vierbindige Phosphoratom mittels von $3d\pi$ - $2p\pi$ -Bindungen an der Delokalisierung der 6π -Elektronen über den gesamten Ring im Sinne von cyclischen Ylenen teilnimmt.² Es gibt zahlreiche Reaktionen, bei denen sich **1** wie ein elektronenreicher Aromat, etwa dem N,N-Dimethylanilin vergleichbar, verhält. So läßt es sich bei geeigneter Substitution mit X, Y und einer elektrofugen Abgangsgruppe an C-4 durch Elektrophile substituieren,³ ist beständig gegen Reduktions- oder Oxidationsmittel und geht Umlagerungen ein, die der Claisen-⁴ oder Fries-Umlagerung⁵ sehr ähnlich sind. Auch der Austausch geeigneter Substituenten X und Y am Phosphoratom, wie Cl oder NR_2 , durch andere Nucleophile gelingt,⁶ ohne daß das ungesättigte 6π -System **1** zerstört wird.

Wie schon kurz berichtet,⁷ lassen sich aus **1** ähnlich wie auch aus isocyclischen Aromaten, mit Hexacarbonylchrom-, -molybdän oder -wolfram oder den Tris(acetonitril)tricarbonylmetallen Tricarbonylmetall-Komplexe **2** herstellen. Es sind sehr beständige, gut kristallisierte Verbindungen, deren Massenspektren und deren chemische Verschiebungen der Protonen an C-3 und C-5 ähnlich wie bei typischen (6π -Aromaten)tricarbonylmetall-VIB-Komplexen sind. Die λ^5 -Phosphorine verhalten sich demnach anders als Triaryl oder Trialkyl-

phosphonium-Ylide, bei denen das α -C-Atom an das Übergangsmetall gebunden wird.⁸

Die Frage, ob die hier beschriebenen Komplexe **2** als $\eta^5\pi^6\text{-M}(\text{CO})_3^{\ominus}\text{PXY}^{\oplus}$ -Betaine **2a** oder als $\eta^6\pi^6$ -Komplexe **2b** zu formulieren sind, soll erst in einer folgenden Arbeit^{9a} besprochen und geklärt werden.

In dieser Arbeit berichten wir über die präparativen Ergebnisse und einige physikalische Eigenschaften von Verbindungen von Typ **2**. Das Formelschema zeigt die bisher von uns synthetisierten Komplexe. Bis auf vier Ausnahmen (**2/2'**, **2/3'** sowie **2/7'** und **2/7''**) haben wir nur die Tricarbonylchrom-Verbindungen hergestellt, da wir bereits an diesen Beispielen gefunden haben, daß die physikalischen Eigenschaften der $\text{Mo}(\text{CO})_3$ - bzw. $\text{W}(\text{CO})_3$ -Verbindungen denen der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe so ähnlich sind, daß wir von einer Ausdehnung der Versuche auf die anderen λ^5 -Phosphorine kaum grundsätzlich Neues erwarteten.

Die in Tab. V (exp. Teil) angegebenen Ausbeuten beziehen sich meist auf die Umsetzung der λ^5 -Phosphorine mit den Tris(acetonitril)tricarbonylmetallen und die dabei durch Chromatographie rein erhaltenen π -Komplexe. Sie sind in keinem Fall optimiert. Variiert wurden einerseits die Substituenten X und Y am Phosphor, andererseits —bei gleichbleibender Substitution an C-2 und C-6 durch Phenyl—der Substituent R^4 am Ring.

Von besonderem Interesse scheint uns die Beobachtung, daß das Tricarbonylmetall immer mit dem elektronenreichen λ^5 -Phosphorinring und nicht mit den ihn substituierenden Phenylgruppen

komplexiert. Das läßt sich unmittelbar im ^1H -NMR-Spektrum an der Hochfeldverschiebung der Protonen des zentralen Ringes an C-3 und C-5 um 1–2 ppm oder auch an der Abnahme der $^3J_{\text{31P}-\text{1H}}$ -Kopplungskonstanten erkennen. Nur im Fall des 1,1-Bis(diethylamino)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorins (1/19) haben wir beobachtet, daß außer dem zentralen λ^5 -Phosphorinring in Nebenprodukten auch noch der Phenylring an C-4 oder der Phenylring an C-2 (dieser mit etwas geringerer Ausbeute, wenn man beachtet, daß er zweimal im Phosphorin vorkommt), von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ komplexiert wird.

Beide Verbindungen, 2/20 und 2/21, lassen sich leicht durch ihr ^1H -NMR-Spektrum unterscheiden: Nur in der 4-Phenyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Verbindung 2/20 haben die Protonen an C-3 und C-5 des zentralen Ringes die gleiche chemische Umgebung, so daß sie nur ein Dublett durch Kopplung mit dem Phosphor bilden. Bei der unsymmetrischen Verbindung 2/21 beobachtet man dagegen ein doppeltes Dublett für die 3/5-Protonen durch die zusätzliche Aufspaltung des 3-H mit dem 5-H von 2 Hz. Daß bei dem 1,1-Bis(diethylamino)- λ^5 -phosphorin auch die zweifach komplexierten λ^5 -Phosphorine 2/20 und 2/21 entstehen, spricht dafür, daß die Phenylreste an C-4 bzw. C-2 durch die Diethylaminoreste am Phosphor über mesomere Effekte im Übergangszustand elektronenreicher werden.

Durch die Komplexierung der Phenylringe an C-4 bzw. C-2 mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ enthalten die λ^5 -Phosphorin-Komplexe 2/20 bzw. 2/21 einen Substituenten der stärker elektronenabziehend wirken sollte. Die Komplexierung eines Benzolringes mit Tricarbonylchrom wird in der elektronischen Wirkung meist wie dessen Substitution durch eine Nitro-Gruppe als "elektronenabziehender Substituent" angesehen.¹⁰

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

IR-Spektren

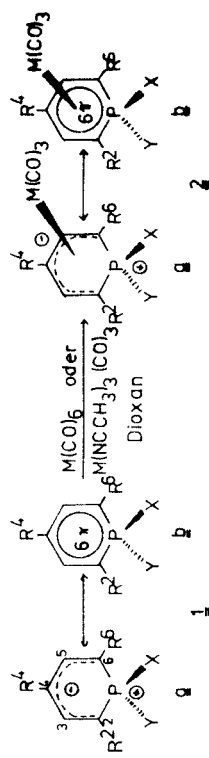
Wir haben die IR-Spektren der Tricarbonyl(λ^5 -phosphorin)chrom-Komplexe in CO-Valenzschwingungsbereich sowohl in Dichlormethan-Lösung als auch als KBr-Preßlinge aufgenommen. Nach Lage und Intensität unterscheiden sich die Spektren bezüglich der Aufnahmetechnik nur wenig, so daß wir in Tabelle Ib stets nur die in KBr aufgenom-

menen Absorptionsbanden angegeben haben. Mit Ausnahme der nicht aufgelösten Bandengruppe bei 2/20 und 2/21 sind bei allen Spektren je drei CO-Valenzschwingungen zu beobachten, was mit der Erwartung für C_s -Symmetrie (2/20 = Symmetrie C_1) übereinstimmt (2 symmetrische Schwingungen der Rasse A' , eine antisymmetrische der Rasse A''). Es läßt sich erkennen, daß mit zunehmender Positivierung des Phosphors die Bandenmaxima nach höheren Wellenzahlen rücken. Besonders deutlich wird dies beim Vergleich der Tricarbonylchrom-Komplexe 2/2 mit 2/7 und 2/17 (Tabelle Ib), wobei man wegen der geringen Kopplungseinflüsse vor allem die höchstfrequente A'' -Schwingung heranzieht.¹¹ Der Effekt läßt sich nach Bodner und Todd¹² verstehen, wenn man annimmt, daß durch die stärkere Donorwirkung der Komplexbase mit dem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ die negative Ladung bis zum Metall delokalisiert wird und sich auf diese Weise die Frequenz der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Schwingung erniedrigt. Diese Auffassung wird durch eine große Zahl ähnlicher Beobachtungen an $\eta^6\pi^6$ - und $\eta^5\pi^6$ -Tricarbonylmetall-Komplexen bestätigt,¹³ von denen die Arbeit am $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^\ominus[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^\oplus$ besonders hervorgehoben sei,¹⁴ zumal hier neben den Schwingungsspektren auch die Kristallstrukturdaten gemessen sind.

In Tabelle II haben wir einige weitere Beispiele aufgeführt. Interessant ist hier vor allem der Tricarbonyl(2,4,6-triphenyl- λ^3 -phosphorin)chrom-Komplex,¹⁵ dessen CO-Frequenzen einerseits zwischen den λ^5 -Phosphorin-Komplexen 2/7 und 2/17 liegen, andererseits auch weitgehend dem Tricarbonyl(1,3,5-trimethylbenzol)chrom-Komplex entsprechen. Man kann hieraus den Schluß ziehen, daß die Donorstärke von 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin kleiner ist als die von 2/7 und größer als die von 2/17 und etwa der vom 1,3,5-Trimethylbenzol($\text{CrCO})_3$ -Komplex entspricht. Die weiteren Beispiele der Tabelle II sprechen für sich selbst und belegen die schon geschilderte Abhängigkeit insbesondere der A'' -Bande von der Donorstärke, d.h. von der Elektronendichte des komplexbildenden 6π -Systems.

Wie Tabelle Ib und II weiterhin zeigen, ändern sich auch die $^{13}\text{C}=\text{O}$ chemischen Verschiebungen; sie rücken um so mehr nach tiefem Feld, je niedriger die Frequenz der A'' -IR-Bande ist. Dies ist zunächst überraschend, da eine höhere negative Ladung am Metall eine Hochfeldverschiebung auch der $^{13}\text{C}=\text{O}$ -Absorption hervorrufen sollte. Bodner und Todd¹⁶ haben in einer grundlegenden Arbeit zeigen können, daß dieser zunächst unerwartete

TABELLE Ia



Nr. ^a	R ² = R ⁶	R ⁴	X	Y	M	2	Nr. ^a	R ² = R ⁶	R ⁴	X	Y	M
2	Ph	Ph	CH ₃	CH ₃	Cr	10	Ph	Ph	CH ₂ Ph	OCH ₃	OCH ₃	Cr
2'	Ph	Ph	CH ₃	CH ₃	Mo	11	Ph	Ph	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	Cr
3	Ph	Ph	CH ₃	C ₂ H ₅	Cr	12	Ph	Ph	OCH ₃	OCH ₃	Ph	Cr
3'	Ph	Ph	CH ₃	C ₂ H ₅	Mo	13	Ph	Ph	NHCOCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	Cr
4	Ph	Ph	CH ₃	C(CH ₃) ₃	Cr	14	Ph	Ph	N-Phthalimid	OCH ₃	OCH ₃	Cr
5	Ph	Ph	CH ₃	Ph	Cr	15	Ph	Ph	-N=N-Ph	OCH ₃	OCH ₃	Cr
6	Ph	Ph	CH ₃	OCH ₃	Cr	16	Ph	Ph	Ph	F	OCH ₃	Cr
7	Ph	Ph	OCH ₃	OCH ₃	Cr	17	Ph	Ph	Ph	F	F	Cr
7'	Ph	Ph	OCH ₃	OCH ₃	Mo	18	Ph	Ph	C(CH ₃) ₃	F	F	Cr
7''	Ph	Ph	OCH ₃	OCH ₃	W	19	Ph	Ph	Ph	N(Et) ₂	N(Et) ₂	Cr
8	Ph	Ph	OCH ₃	OCH ₃	Cr	20	Ph	Ph	C ₆ H ₅ Cr(CO) ₃	N(Et) ₂	N(Et) ₂	Cr
9	Ph	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	Cr	21	Ph	Ph	Ph	N(Et) ₂	N(Et) ₂	Cr
		C(CH ₃) ₃						R ² = C ₆ H ₅ Cr(CO) ₃				
								R ⁶ = Ph				

^a Die Nummern dieser und der übrigen Tabellen dieser und der beiden folgenden Arbeiten entsprechen jeweils gleichartig im Ring und am Phosphor substituierten λ^5 -Phosphorinen bzw. ihren Metalltricarbyl-Komplexen.

TABELLE Ib

IR-CO-Schwingungsbanden und ¹³C≡O-Resonanzen des Tricarbyl(λ⁵-phosphorin)metall-Komplex 2

2	Nr.	IR(CO) A''	(in KBr) A'	[cm ⁻¹] A'	2	Nr.	δ ¹³ CO	IR(CO) A''	(in KBr) A'	[cm ⁻¹] A'	δ ¹³ CO
2	2	1930	1850	1825	2	10	235.4	1945	1870	1840	234.1
2'	2'	1940	1854	1832		11	—	1950	1885	1845	—
3	3	1925	1845	1825	3	12	235.0	1935	1860	1835	—
3'	3'	1940	1855	1830		13	—	1937	1870	1850	—
4	4	1938	1850	—	4	14	235.2	1942	1870	1850	—
5	5	1940	1865	1848		15	235.3	1948	1888	1854	231.3
6	6	1945	1868	1840	6	16	234.0	1950	1875	1850	232.8
7	7	1935	1870	1830		17	233.0	1985	1925	1890	232.0
7'	7'	1940	1870	1830		18	—	1960	1885	1860	232.6
7''	7''	1935	1865	1825		19	—	1927	1852	1833	—
8	8	1930	1850	1810		20	234.9	—	1960–1820	—	—
9	9	1915	1840	1825		21	235.1	—	1980–1840	—	—

TABELLE II

¹³C=O-Resonanz und IR-CO-Schwingungsbanden einiger isocyclischer $\eta^6\pi^6$ - und $\eta^5\pi^6$ -Tricarbonylchrom-Komplexe

Tricarbonylchrom-Komplex von	$\delta^{13}\text{C}=\text{O}$	A''	IR(CO) A'	(in KBr) [cm ⁻¹] ^a A'
2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin ¹⁵	—	1976	1915	1907 [*]
Cyclopentadienyl \oplus N(CH ₃) ₄ [⊖]	247.5 ^a	1885	1763	1735 ^{14**}
Cyclopentadienyltriphenylphosphoran	241.02 ^b	1900	1805	1785 ^{d**}
N,N-Dimethylanilin	235.0 ^c	1937	1855	1838
Mesitylen	235.1 ^e	1963	1880	1867 ¹¹
Benzol	233.3 ^c	1971	1874	1860
Chlorbenzol	231.9 ^a	1977	1886	1869 ¹¹
Benzoesäure-methylester	231.2 ^c	1998	1898	—

^{*} In Cyclohexan. ^{**} In Nujol.^a R. D. Fisher, *Chem. Ber.*, **93**, 165 (1960); G. M. Bodner und L. Y. Todd, *Inorg. Chem.*, **13**, 360 (1974); L. A. Fedorov, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, G. A. Panosyan, A. A. Tsoi, N. K. Baranetskaya und V. N. Setkina, *J. Organomet. Chem.*, **182**, 499 (1979).^b V. N. Setkina, A. Zh. Zhakaeva, G. A. Panosyan, V. I. Zdanovitch, P. V. Petrovskii und D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.*, **129**, 361 (1977).^c O. A. Gansow und W. D. Vernon, Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy, ed. by G. C. Levy (John Wiley & Sons, New York-London-Sidney-Toronto, 1976), Vol. 2, S. 325.^d J. C. Kotz und D. G. Pedrotty, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 425 (1970).^e B. E. Mann, *J. Chem. Soc., D*, **1971**, 976.

Effekt aus der Ramsay-Gleichung¹⁷ $\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma'$ verständlich wird, in der σ_{dia} den diamagnetischen Einfluß und σ' den Einfluß der Nachbaratome wiedergeben, die hier beide als konstant angesehen werden können, da die nächste Umgebung des betrachteten C-Atoms der C=O-Gruppe gleich ist. So bleibt als entscheidender Term für die chemische ¹³C-Verschiebung σ_{para} . Dieser Term ist umgekehrt proportional der Energiedifferenz ΔE von Grundzustand und erstem angeregten paramagnetischen Zustand der Carbonylgruppe. ΔE wird um so kleiner, je mehr Elektronendichte vom π -Donor an das Metallatom fließt, wodurch dann über die π -Rückbindung der C=O-Gruppe das antibindende Orbital der Carbonylgruppepopuliert und damit auch der C—Cr-Abstand verkürzt wird. Er wird mit steigender Elektronendichte des Donors und des Metallatoms größer, führt also zu einer Vergrößerung von δ , d. h. zu einer Tieffeldverschiebung der ¹³C-Resonanz der C=O-Gruppe. Die Ergebnisse der in Tabelle I und II zusammengefaßten Beispiele lassen dies deutlich erkennen.

Massenspektren

Die Massenspektren der Komplexe 2/2 – 2/21 sind in Tabelle III zusammengestellt. In jedem Fall findet man den Molekülpeak, nur einmal den Peak unter Abspaltung von 1 CO, in den meisten

Fällen den unter Abspaltung von 2 CO, manchmal mit hoher Intensität, sowie—bis auf 2 Ausnahmen—den unter Abspaltung des gesamten M(CO)₃-Restes. Die weiteren Zuordnungen entsprechen den zu erwartenden Abspaltungen. Die Peaks mit niedriger Masse werden normalerweise auch unmittelbar bei der Massenspektroskopie der λ^3 -Phosphorine gefunden. Die Abspaltung der PXY-Gruppe unter Bildung eines Cyclopentadienylkations ist hierbei besonders häufig. Insgesamt liefern die Massenspektren der M(CO)₃-Komplexe sehr ähnliche Muster wie die der analogen Komplexe des Benzols und seiner Derivate.¹⁸

¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren

Zwei am Phosphor befindliche gleiche Reste (X = Y), die sich im ebenen λ^5 -Phosphorinring wegen ihrer symmetrischen, tetraedrischen Anordnung am Phosphor NMR-spektroskopisch nicht unterscheiden, gelangen durch die Komplexbildung in eine unterschiedliche Position: Der eine Substituent befindet sich auf derselben, der andere auf der entgegengesetzten Seite des M(CO)₃-Teiles. Sie haben daher auch im ¹H-, ¹⁹F- und (wie später ausgeführt^{9a}) im ¹³C-NMR-Spektrum verschiedene chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten.

Die sterische Zuordnung, ob der eine Substituent X sich auf der gleichen Seite wie die Cr(CO)₃-Gruppe, also endo oder equatorial ("e"), und der

TABELLE III
Massenspektren der Tricarbonyl (λ^5 -phosphorin)metall-Komplexe 2

Verb. 2	M ⁺	[M-2CO] ⁺	[M-3CO] ⁺	[M-M(CO) ₃] ⁺ = λ^5 -Phosphorin	[λ^3 -PhosM] ⁺	λ^4 -Phos ⁺	λ^3 -Phos ⁺	Weitere Peaks
2	490(12,3)	434(27)	406(100)	354(15)	376(37)	339(33)	—	—
2'	536(2,4) ^a	508(23)(-1CO) 480(5)	452(56)	355(17) 354(12)	416(50) 419(36)	339(12)	324(5,1) 325(10)	536(2,4), 535(2,5), 431(50), 298(26), 218(39), 215(29) u.a.
3	504(14,4)	448(39,5)	420(100)	368(19)	376(53)	339(44)(-C ₂ H ₅)	—	346(11)
3'	550(41) ^a	494(27)	466(42)	368(30)	466(41) 464(50,5)	339(61,5)(-C ₂ H ₅)	—	522(13), 494(27), 432(62,6), 391(16), 368(3,0)
4	532(17)	476(27)	448(100)	396(9)	376(39)	339(61)(-C(CH ₃) ₃)	—	348(8)
5	552(12)	496(19)	468(100)	416(10)	376(44)	401(8)(-CH ₃)	—	390(6)
6	506(26)	450(54)	422(100)	370(43)	376(98)	339(33)(-OCH ₃)	324(4)	422(15), 407(70), 299(45)
7	522(20)	466(43)	438(100)	386(6,2)	376(90)	355(1,2)	324(2,9)	293(1,5)
7'	568(14) ^a	—	484(33)	386(100)	442(7)	355(3,4)	324(13)	293(24)
7''	654(100) ^b	—	570(95)	386(15)	—	—	324(45)	293(18), 291(12)
8	460(18,5)	404(35)	376(87)	324(5)	314(100)	539(26)(+W) 344(8,5)(+Cr) 345(5,1)(+Cr)	262(2) 247(2)(-CH ₃)	361(4), 344(8,5), 238(4), 231(2)
9	502(15)	446(25)	418(100)	366(2)	356(66)	335(1,5) 387(8)(+Cr)	304(1,5)	—
10	536(11,3)	—	452(100)	400(3)	390(49)	—	300(3)(+Cr-t-but) 338(1)	359(20)
11	476(9,6)	420(21)	392(59)	—	298(4)(-CHPh) 330(100)	—	247(2)(-CH ₂ Ph)	114(8)
12	522(7,2)	466(5)	438(59)	386(10)	330(97)	355(10)(=-OCH ₃)	278(1,5)	105(13)
13	503(5)	447(19)	419(100)	367(14)	357(89)	—	305(3)	—
14	591(1)	—	387(45)(-CH ₃ O) 507(13)	455(100)	326(58)(-CH ₃ O)	—	—	—
15	550(12)	494(11)	362(27)(-Phthalimid) 466(70)	414(45)	445(9)	424(1)	—	227(16), 215(35)
16	510(27)	445(46)	426(100)	309(37)(-N ₂ Ph) 374(92)	404(12) 376(9)(-N ₂)	383(1)	—	—
17	498(8)	442(2)	414(25)	362(7)	—	355(13)-OCH ₃	324(18)	293(12)(=324-P), 291(12), 215(21)
18	478(15)	422(30)	394(57)	—	356(1)	343(4) 323(2,5)	324(100) 304(100)	293(1,5), 291(8,5) 248(13)(=304-tBu)
19	604(10)	548(21)	520(51)	468(6)	376(28)	396(12) 448(5)+Cr 449(17)+Cr-H	289(50)(-CH ₃) 324(1)	194(100)

^a Bezogen auf ⁹⁸Mo.

^b Bezogen auf ¹⁸⁴W.

TABELLE IV

¹H- und ³¹P-NMR-Daten (δ-Werte, J in Hz)

λ^2 -Phosphorine 1						λ^2 -Phosphorine-M(CO) ₃ 2					
1	δ (H an C-3/5) ($^1J_{P-H(3/5)}$)	δ (H(F) von X) ($J_{P-H(F)}$)	δ (H(F) von Y) ($J_{P-H(F)}$)	$\delta^{31}P$	δ (H von R ⁴)	2	δ (H an C-3/5) ($^1J_{P-H(3/5)}$)	δ (H(F) von X) (equatorial) ($J_{P-H(F)}$)	δ (H(F) von Y) (axial) ($J_{P-H(F)}$)	$\delta^{31}P$	δ (H von R ⁴)
2	im Aromaten- multiplett	1.73 (12)	1.73 (12)	-8		2	6.15 (20)	2.07 (12)	1.33 (12)	5	
2'	im Aromaten- multiplett	1.73 (12)	1.73 (12)	-8		2'	6.53 (20)	2.02 (12)	1.43 ^a (12)	12.7	
3	—	—	—	—		3	6.05 (20)	1.98 (12.6)	CH ₃ : 1.05(18) ^b CH ₃ : 1.49(—)	13	
3'	—	—	—	—		3'	6.31 (19.5)	1.92 (12.5)	CH ₃ : 1.0-1.45 ^a tBu: 0.75 ^a	—	
4	—	—	—	—		4	6.28 (19)	2.35 (12)	—	23.5	
5	7.4 (37)	2.1 (13.2)	—	-6.5		5	6.12 (20)	2.35 (12)	unter Lösungs- mittel	0.0	
6	7.67 (30)	CH ₃ : 1.62 (13)	OCH ₃ : 3.1 (13)	37		6	6.1 (20)	CH ₃ : 2.0 (14)	OCH ₃ : 3.24 ^c (13)	18	
7	7.93 (36.5)	3.36 (14)	3.36 (14)	65		7	6.35 (28)	3.75 (10)	3.6 ^a (14)	37	
7'	7.93 (36.5)	3.36 (14)	3.36 (14)	65		7'	6.72 (26)	3.78 (9.5)	3.75 (13.5)	—	
7''	7.93 (36.5)	3.36 (14)	3.36 (14)	65		7''	6.5 (23)	3.85 (14.8)	3.74 ^a (12.3)	—	
8	7.14 (37)	3.24 (11.5)	3.24 (11.5)	65	CH ₃ : 2.18	8	6.03 (28)	3.68 (10)	3.57 ^a (14)	34.5	CH ₃ : 2.0
9	7.86 (37)	3.42 (14)	3.42 (14)	64	tBu: 1.35	9	6.02 (28)	3.77 (11)	3.64 ^a (14)	35	tBu: 1.46
10	7.5 (35)	3.38 (14)	3.38 (14)	65	CH ₃ : 3.80	10	6.12 (28)	3.76 (11)	3.52 ^a (14)	35	CH ₃ : 3.95
11	7.65 (36)	3.37 (14)	3.37 (14)	67	OCH ₃ : 3.67	11	6.03 (27)	3.67 (11.5)	3.60 ^a (13.5)	—	OCH ₃ : 3.73
12	7.35 (36)	3.34 (14)	—	—	OCH ₃ : 3.67	12	6.18 (20)	3.70 (12)	unter H von Aromaten	—	OCH ₃ : 3.87
13	8.17 (36)	3.03 (14)	3.03 (14)	64	NH: im m _{1/2} bei 6.9-7.9 COCH ₃ : 1.87	13	6.37 (28)	3.71 (11)	3.63 ^a (14)	63.5	NH: 8.85 COCH ₃ : 2.08
14	7.70 (37)	3.48 (14)	3.48 (14)	—		14	6.28 (27)	3.76 (10)	3.70 ^a (14)	32	
15	8.51 (39)	3.57 (13.6)	3.57 (13.6)	67		15	7.13 (30)	3.87 (11)	3.76 ^a (14.5)	36	
16	8.5 (—)	3.53 (14)	F: -29.4 (1022)	70		16	6.1 (32)	F: -104.85 (880)	3.14 ^c (14)	43	
17	7.43 (46)	F: -47 (1044)	F: -47 (1044)	73		17	6.92 (35)	F: -108 (954)	F: -2.93 ^a (1344)	36	
18	7.68 (46.5)	F: -50.6 (1040)	F: -50.6 (1040)	71		18	6.48 (36)	F: -109 (955)	F: -2.32 ^a (1346)	35.5	tBu: 1.52
19	7.78 (33)	CH ₃ : 0.48 CH ₃ : 2.70(11)	CH ₃ : 0.48 CH ₃ : 2.70(11)	42		19	5.97 (22)	CH ₃ : 0.42(—) CH ₃ : 2.8-3.7(m)	CH ₃ : 1.17(—) ^a CH ₃ : 2.8-3.7(m)	—	
20	—	—	—	—		20	6.06 (22)	CH ₃ : 0.42(—) CH ₃ : 2.8-3.7(m)	CH ₃ : 1.22(—) ^a CH ₃ : 2.8-3.7(m)	—	
21	—	—	—	—		21	6.50 u. 6.15 (22 u. 21)	CH ₃ : 0.67(—) CH ₃ : 3.1-3.6(m)	CH ₃ : 1.20(—) ^a CH ₃ : 3.1-3.6(m)	—	

^a Sterische Zuordnung — durch Röntgenstrukturanalyse nicht gesichert.^b Durchselektive Kopplung gesichert.^c Durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

andere Substituent Y "a" (axial oder exo) befindet, ist allein auf Grund der ¹H-NMR-Spektren ohne Röntgenstrukturbestimmung problematisch, da nicht nur das π -System des zentralen Ringes sondern auch die Phenylreste an C-2 und C-6 zu einer Hochfeldverschiebung der über diese Ringe gelangenden Protonen führen. Mittels der ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Daten konnten wir aber das Problem lösen.^{9a} In dieser Arbeit werden nur die $\delta^1\text{H}$ - und $\delta^{19}\text{F}$ -Werte sowie die $J_{\text{P-H}}$ und $J_{\text{P-F}}$ -Kopplungskonstanten der nicht komplexierten λ^5 -Phosphorine und ihrer Tricarbonyl-Cr(Mo, W)-Komplexe unter Vorwegnahme der später zu beweisenden^{9a} sterischen Anordnung von X und Y in Tabelle IV registriert.

Es fällt auf, daß die Protonen der beiden direkt an das Phosphoratom gebundenen CH₃-Gruppen des λ^5 -Phosphorins 1/2 bei der Komplexbildung zu 2/2 einerseits eine Tieffeld-, andererseits eine Hochfeldverschiebung erfahren, ohne daß sich $^3J_{\text{P-H}}$ wesentlich ändert. Die Protonen der beiden in gleicher chemischer Umgebung befindlichen OCH₃-Gruppen X und Y der beiden λ^5 -Phosphorine 1 (z.B. 1/7) werden bei der Komplexbildung (2/7) in beiden Fällen, wenn auch verschieden stark, tieffeldverschoben. Bei allen Tricarbonylchrom-Komplexen ist $^3J_{\text{P-H}}$ der bei höherem Feld absorbierenden OCH₃-Protonen größer als der bei niedrigem Feld absorbierenden OCH₃-Gruppe. Besonders auffällig werden die Änderungen der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der beiden F-Atome der 1,1-Difluor- λ^5 -phosphorine 1/17 und 1/18 bei der Komplexbildung zu 2/17 und 2/18. Das eine Fluoratom absorbiert bei höherem Feld mit einer kleineren $^1J_{\text{P-F}}$, das andere bei tieferem Feld als das Fluoratom des λ^5 -Phosphorins, wobei auch $^1J_{\text{P-F}}$ größer als in den 1,1-Difluor- λ^5 -phosphorin-Derivaten wird.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Signal der Protonen an C-3 und C-5 des zentralen Ringes durch die Komplexbildung um 1–2 ppm nach höherem Feld rückt, wobei $^3J_{\text{P-H}}$ in allen Fällen geringer wird. Man beobachtet diese Hochfeldverschiebung der Ringprotonen (und ebenso der Ring-¹³C-Resonanz^{9a}) bei allen π -Übergangsmetall-Komplexbildungen,¹⁹ doch ist die theoretische Deutung dieses Abschirmeffekts noch umstritten.²⁰ Für die Praxis stellt diese Beobachtung der 3,5-Protonen im ¹H-Spektrum, die in den λ^5 -Phosphorinen um $\delta = 6 - 7$ mit $^3J_{\text{P-H}} = 20-35$ Hz liegen, das einfachste Mittel dar, um die Komplexbildung in Experiment zu verfolgen.

Keine einheitliche Verschiebung zeigen die Protonen einer CH₃-, CH₂Ph-, C(CH₃)₃- oder OCH₃-Gruppe an C-4 bei der Komplexbildung. Dies dürfte mit einer verschiedenen sterischen Lage dieser Substituenten zusammenhängen, da sich herausgestellt hat, daß der Phosphorinring in den Komplexen nicht, wie zuerst gefunden,²¹ eben, sondern *wannenförmig* ist,^{22†} wobei der Cr(CO)₃-Rest am Boden der Wanne haftet, während C-4 mit seinem Rest R⁴ und PXY von den nahezu eine Ebene bildenden C-Atom 2, 3, 5 und 6 nach oben abgewinkelt sind.^{9a}

³¹P-NMR-Spektren

In Tabelle IV sind auch die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte für die λ^5 -Phosphorine und ihre Komplexe mit Cr(Mo, W)-CO₃ aufgeführt.

Es fällt auf, daß die ³¹P-Absorptionen der λ^5 -Phosphorine mit zwei Alkyl- oder einer Alkyl- und einer Phenyl-Gruppe am Phosphor (1/1–5) bei höherem Feld liegen als bei den Komplexen (2/1–5), daß dagegen in allen anderen Fällen mit elektronenanziehenden Resten X und Y am Phosphor, unabhängig von den Ringsubstituenten, die Komplexbildung zu einer Verschiebung der $\delta^{31}\text{P}$ -Werte nach höherem Feld führt. In Anbetracht der großen Skala der ³¹P-Verschiebungen sind die Differenzen relativ gering. Trotzdem wird man bei den Verbindungen mit koordinativ vierbindigem Phosphor und sehr ähnlichem sterischen Bau die Größe der $\delta^{31}\text{P}$ -Verschiebungen als ungefähres Maß für die positive Ladung am P-Atom heranziehen können. So liegt $\delta^{31}\text{P}$ von 1,1-Dimethyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (1/2) bei -8, von 1,1-Difluor-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (1/17) dagegen bei +73 ppm.

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte: Unkorrigiert, Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien. — ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR-, ¹⁹F: Varian XL-100-15, T-60 und CFT-20. Positive δ -Werte liegen stets bei tieferem Feld als der Standard (TMS für ¹H- und ¹³C-, 85proz. H₃PO₄ für ³¹P-, CCl₄ für ¹⁹F-NMR. -IR: Beckman IR-33. — UV/VIS: Beckman ACTA III. — MS: Atlas CH 7 (IE = 70 eV). — Quantitative Verbrennungsanalysen von der Zentralen Routineanalytik des Fachbereichs Chemie, Marburg. — MS: Varian MAT 711. — Reinigung der Lösungsmittel sowie Chromatographie wie in früherer Arbeit.^{6b} — Ausbeuten beziehen sich auf isolierte reine Verbindungen und sind nicht optimiert. Alle Versuche zur Bildung der Tricarbonylmetall-Komplexe wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

† Siehe Figure 4a und b in Ref. 9a.

TABELLE V

Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysendaten der λ^5 -Phosphorin-M(CO)₃-Komplexe (2)

2 Nr.	Schmp. (Zers.) [°C]	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
2	276–277	57	C ₂₈ H ₂₃ CrO ₃ P (490.5)	Ber. 68.56 Gef. 68.43	4.72 4.75	—
2'	217–219	65	C ₂₈ H ₂₃ MoO ₃ P (534.4)	Ber. 62.92 Gef. 63.10	4.33 4.43	—
3	235–237	10/50 ^a	C ₂₉ H ₂₅ CrO ₃ P (504.4)	Ber. 69.03 Gef. 68.85	5.0 5.0	—
3'	220	2/30 ^a	C ₂₉ H ₂₅ MoO ₃ P (548.5)	Ber. 63.50 Gef. 62.79	4.59 4.63	—
4	205–207	19	C ₃₁ H ₂₉ CrO ₃ P (532.6)	Ber. 69.92 Gef. 69.20	5.49 5.48	—
5	262–263	35	C ₃₃ H ₂₅ CrO ₃ P (552.6)	Ber. 71.73 Gef. 72.09	4.56 5.11	—
6	251–253	36	C ₂₈ H ₂₃ CrO ₄ P (506.4)	Ber. 66.40 Gef. 65.71	4.58 4.65	—
7	193–196	52	C ₂₈ H ₂₃ CrO ₅ P (522.4)	Ber. 64.37 Gef. 64.31	4.44 4.41	—
7'	197–203	6	C ₂₈ H ₂₃ MoO ₅ P (566.4)	Ber. 59.38 Gef. 59.43	4.09 4.10	—
7''	213	7	C ₂₈ H ₂₃ O ₅ PW (654.3)	Ber. 51.40 Gef. 51.39	3.54 3.48	—
8	190–193	62	C ₂₃ H ₂₁ CrO ₅ P (460.4)	Ber. 60.00 Gef. 59.88	4.59 4.47	—
9	185–189	58	C ₂₆ H ₂₇ CrO ₅ P (502.5)	Ber. 62.14 Gef. 61.41	5.41 5.36	—
10	192–195	60	C ₂₉ H ₂₅ CrO ₅ P (536.5)	Ber. 64.92 Gef. 65.05	4.70 4.68	—
11	118–120	—	C ₂₃ H ₂₃ CrO ₆ P (476.4)	Ber. 57.99 Gef. 57.83	4.44 4.40	—
12	213	—	C ₂₈ H ₂₃ CrO ₅ P (522.5)	Ber. 64.37 Gef. 64.51	4.44 4.40	—
13	Zers.	39	C ₂₄ H ₂₂ CrNO ₆ P (503.4)	Ber. 57.26 Gef. 57.04	4.41 4.14	2.78 2.43
14	150–155	55	C ₃₀ H ₂₂ CrNO ₇ P (591.5)	Ber. 60.92 Gef. 60.90	3.75 3.70	2.37 2.42
15	Zers.	11	C ₂₈ H ₂₃ CrN ₂ O ₅ P (550.4)	Ber. 60.70 Gef. 61.09	4.24 4.21	5.02 5.09
16	155–157	55	C ₂₇ H ₂₀ CrFO ₄ P (510.4)	Ber. 63.53 Gef. 63.49	3.95 4.83	—
17	152–156	53	C ₂₆ H ₁₇ CrF ₂ O ₃ P (498.4)	Ber. 62.66 Gef. 62.49	3.43 3.36	—
18	123–125	45	C ₂₄ H ₂₁ CrF ₂ O ₃ P (478.4)	Ber. 60.25 Gef. 60.31	4.53 4.48	—
19	195–199	34	C ₃₄ H ₃₇ CrN ₂ O ₃ P (604.7)	Ber. 67.54 Gef. 67.26	6.17 6.15	4.63 4.70
20	113–117	8	C ₃₇ H ₃₇ Cr ₂ N ₂ O ₆ P (740.7)	Ber. 59.99 Gef. 59.95	5.04 5.09	3.78 3.85
21	115–118	9	C ₃₇ H ₃₇ Cr ₂ N ₂ O ₆ P (740.7)	Ber. 59.99 Gef. 60.13	5.04 5.07	3.78 3.68

^a 10 bzw. 2 % aus dem λ^5 -Phosphorin, 50 bzw. 30 % aus λ^3 -Phosphorinetricarbonyl-M-Komplexen siehe exp. Teil in Lit.^{9a}

λ^3 -Phosphorine wurden aus den entsprechenden Pyryliumsalzen nach Märkl²³ mit Phosphoniumiodid in einer Druckbirne dargestellt. Die λ^5 -Phosphorine sind bis auf die folgenden in der Literatur beschrieben:

1-tert-Butyl-1-methyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (1/4): Zu 0.32 g (1.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin in 70 ml Tetrahydrofuran gibt man bei -77°C einen Überschuß (2.0 mmol) tert-Butyllithium, läßt 10 min. rühren und versetzt dann mit überschüssigem Methyljodid, wobei man innerhalb 1 h auf Raumtemp. erwärmen läßt. Die Lösung wird, da sowohl das 1-tert-Butyl-methyl- λ^5 - als auch das 1-tert-Butyl-2-methyl- λ^4 -1,2-dihydrophosphorin entstehen kann, unmittelbar durch Zugabe von 1.0 g Cr(NCCH₃)₃(CO)₃ durch 1 stdg. Kochen unter Rückfluß in den Tricarbonylchrom-Komplex 2/4 übergeführt. Nach Abkühlen zieht man das Lösungsmittel ab und chromatographiert in Dichlormethan über Kieselgel (Akt.-Stufe III). Ausb. des aus Aceton/Ethanol kristallisierten Komplexes 0.10 g (19%). Mit Iod in [D₆]Aceton entsteht hieraus wieder das in 2- und 4-Stellung protonierte λ^5 -Phosphorin, wie sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum schließen läßt.

4-tert-Butyl-1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (1/9): wird aus 6.5 g (21 mmol) des λ^3 -Phosphorins mit 6.7 g (21 mmol) Quecksilber(II)-acetat und 50 ml Methanol in 50 ml Benzol in grünfluoreszierenden Kristallen vom Schmp. 120–122°C erhalten. Ausb. 6.0 g (88%). —¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.86 (2H, d, ³J_{P-H} = 37 Hz); 7.1–7.9 (10H, m, arom. H); 3.42 (6H, d, ³J = 14 Hz); 1.35 (9H, s). —³¹P(C₆D₆) (protonenentkoppelt): δ = 63.7 (s). —MS: m/e = 366 (M⁺, 47%), 351 (100). C₂₃H₂₇O₂P (366.4) Ber. C 75, 39 H 7.44 Gef. C 75.26 H 7.36.

1-Fluor-1-methoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (1/16): wird nach Heide²⁴ aus 1-Chlor-1-fluor-2,4,6-triphenyl- λ^3 -phosphorin²⁴ durch Umsetzen mit Natriummethylat in Methanol hergestellt: Schmp. 129–131°C. Ausb. 40%. —¹H-NMR: siehe Tabelle IV. —IR (KBr): 3060–3000 (w); 3000–2920 (w); 1570 (s); 810 cm⁻¹ (s). —UV(C₆H₁₂): λ_{max} = 396 (ϵ = 21100), 248 nm. (15700). —MS: m/e = 374 (100); 293 (16); 186 (23). C₂₄H₂₀FOP (374.4) Ber. C 76.99 H 5.38 Gef. C 76.14 H 5.17.

4-tert-Butyl-1,1-difluor-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (1/18): 1.0 g (3.0 mmol) des entsprechenden λ^3 -Phosphorins wird analog Lit. 6a mit 0.62 g (3.0 mmol) PCl₅ 45 min bei 60°C in 30 ml Benzol gerührt. Das Lösungsmittel dampft man i. Vak. ab, nimmt den Rückstand erneut mit Benzol auf und versetzt mit 0.97 g (5.0 mmol) AgBF₄. Nach 30 min Rühren filtriert man über eine kleine Kieselgel-Säule (Akt.Stufe V), dampft i. Vak. das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Methanol: Ausb. 1.0 g (88%), Schmp. 86–88°C. —¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.67 (2H, sext, ³J_{P-H} = 46.5, ⁴J_{F-H} = 8 Hz); 7.6–6.8 (10H, m, arom. H); 0.95 (9H, s). —¹⁹F-NMR (protonenentkoppelt): δ = 50.62 (2F, sext). —³¹P-NMR (C₆D₆) (protonenentkoppelt): δ = 70.98 (t). —MS: m/e = 342 (M⁺, 41%), 327 (100). C₂₁H₂₁F₂P (342.4) Ber. C 73.67 H 6.18 Gef. C 73.00 H 6.41.

Darstellung der Tricarbonyl(λ^5 -phosphorin)metall - (VIB) - Komplexe

Methode 1: Die λ^5 -Phosphorine werden mit dem 2fach molaren Überschuß des Hexacarbonylmetalls 12–14 h in Toluol unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen filtriert man durch ein Glasfritte, engt die orangerote Lösung ein und chroma-

tographiert mit Petrolether (60–70°C)/Aceton (2:1) auf einer Kieselgel-Säule (Akt.-Stufe III). Das Ausgangsphosphorin läuft hierbei an der Front, die orangerote Lösung wird eingedampft und aus Ethanol kristallisiert.

Methode 2: Günstiger arbeitet man, indem man das λ^5 -Phosphorin mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom (bzw. -wolfram) (in 2–3fachem Überschuß) in absol. Dioxan 3–5 h erhitzt und dann analog Methode 1 aufarbeitet.

Für alle Komplexe sind die Ausbeuten, Schmp. und Analysen in Tabelle V — soweit nicht in Lit.⁷ veröffentlicht — aufgenommen.

DANKSAGUNG

Herrn Dr. Klaus Steinbach danken wir für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren, Herrn Prof. K. Dehnicke für die Diskussion der IR-Spektren und Herrn Dr. St. Berger für die NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für ein Stipendium für Dr. M. Lückoff, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein, für ihre finanzielle Hilfe zu großem Dank verpflichtet.

REFERENCES AND NOTES

1. M. Lückoff, Dissertation, Univ. Marburg 1977; jetzige Anschrift: Lingner-Fissan Produktion, Am Trippelsberg 100, 4000 Düsseldorf.
2. Zusammenfassung: K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.)*, **38**, 1 (1973).
3. W. Schäfer und K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 843; *Angew. Chem.*, **85**, 815 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 753 (1973).
4. O. Schäfer und K. Dimroth, *Angew. Chem.*, **87**, 136 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 112 (1975); K. Dimroth, O. Schäfer und G. Weiershäuser, *Chem. Ber. im Druck*.
5. M. Constenia und K. Dimroth, *Chem. Ber.*, **109**, 3099 (1976).
6. a) K. Dimroth, A. Hettche, H. Kanter und W. Städe, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 835, 829. —b) H. Kanter, W. Mach und K. Dimroth, *Chem. Ber.*, **110**, 395 (1977). —c) K. Dimroth, H. H. Pohl und K. H. Wichmann ebenda, **112**, 1272 (1979).
7. M. Lückoff und K. Dimroth, *Angew. Chem.*, **88**, 543 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 503 (1976).
8. Übersicht: H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 62 (1975); Y. Yamamoto und H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.*, **96**, 133 (1975); L. Knoll, ebenda, **182**, 77 (1979); **186**, siehe auch Lit.¹ und G. Jaouen, S. Top und M. J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.*, **195**, C5 (1980).
9. (a) K. Dimroth, St. Berger und H. Kaletsch, *Phos. and Sul.* b) nachstehend.
10. (a) Zusammenfassung: H. Alper, *Transition Metal Organometallics in Organic Syntheses* (Academic Press, New York-San Francisco-London, 1978), Vol. II by G. Jaouen, p. 65. —b) B. Nicholls und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 551; J. F. Bunnett und H. Hermann, *J. Org. Chem.*, **36**, 4081 (1971). —c) M. F. Semmelhack, H. T. Hall, M. Yoshifuji und G. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1247 (1975). —d) M. F. Semmelhack, H. T. Hall und M. Yoshifuji, ebenda, **98**, 6387 (1976). —e) M. F. Semmelhack, G. R. Clark, R. Farina und M. Saeman, ebenda, **101**, 217 (1979). —f) M. F. Semmelhack, H. T. Hall, R. Farina, M. Yoshifuji,

- G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu und J. Clardy, *ebenda*, **101**, 3535 (1979).
11. R. D. Fischer, *Chem. Ber.*, **93**, 165 (1960); D. A. Brown und J. R. Raju, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1617.
12. G. E. Bodner und L. J. Todd, *Inorg. Chem.*, **13**, 360 (1974).
13. Zusammenfassung der älteren Literatur: D. M. Adams, *Metal Ligand and Related Vibrations* (Edw. Arnold Publ., London 1967); P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, (Academic Press, London-New York-San Francisco, 1975).
14. R. Feld, E. Hellner, A. Klopsch und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **442**, 173 (1978).
15. J. Deberitz und H. Nöth, *Chem. Ber.*, **103**, 2541 (1970).
16. G. E. Bodner und L. J. Todd, *Inorg. Chem.*, **13**, 1335 (1974), dort weitere Literatur.
17. M. Karplus und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **38**, 3803 (1963); siehe auch Lit.¹ und G. Jaouen, S. Top und M. J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.*, **195**, C5 (1980).
18. C. Eaborn, H. L. Hornfeld und D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, **10**, 529 (1967); M. M. Bursey, F. E. Tiblets und W. F. Little, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 3469.
19. Z. B., R. V. Emanuel und E. W. Randall, *J. Chem. Soc., A*, **1969**, 3002; R. Aydin, H. Günther, J. Runsink, H. Schmickler und H. Seel, *Org. Magn. Reson.*, **13**, 210 (1980).
20. M. M. Maricq, J. S. Waugh, H. J. L. Fletcher und M. J. McGlinchey, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6902 (1978); siehe die Bemerkung S. 6904 unten.
21. T. Debaerdemaker, *Angew. Chem.*, **86**, 544 (1976); *ebenda*, *Int. Ed. Engl.*, **15**, 544 (1976).
22. T. Debaerdemaeker, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35**, 1686 (1979).
23. G. Märkl, *Angew. Chem.*, **78**, 907 (1966); *ebenda*, *Int. Ed. Engl.*, **5**, 846 (1966).
24. W. Heide, Dissertation, Univ. Marburg, 1979; K. Dimroth und W. Heide, *Chem. Ber.* im Druck.