

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>

DIE PHOSPHONIUM-YLIDSTRUKTUR DER TRICARBONYLCHROMKOMPLEXE VON λ^5 -PHOSPHORINEN

Karl Dimroth^a; Stefan Berger^a; Hans Kaletsch^a

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

To cite this Article Dimroth, Karl , Berger, Stefan and Kaletsch, Hans(1981) 'DIE PHOSPHONIUM-YLIDSTRUKTUR DER TRICARBONYLCHROMKOMPLEXE VON λ^5 -PHOSPHORINEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 10: 3, 295 — 303

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108077380

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077380>

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.

DIE PHOSPHONIUM-YLIDSTRUKTUR DER TRICARBONYLCHROMKOMPLEXE VON λ^5 -PHOSPHORINEN

KARL DIMROTH*, STEFAN BERGER, und HANS KALETSCH

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

(Received November 11, 1980)

Röntgenstrukturanalysen, sowie ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Verschiebungen und ^{31}P -spin-Kopplungskonstanten ergeben im Zusammenhang mit zwei vorausgegangenen Arbeiten^{1,2}, daß die Tricarbonylchrom-Komplexe **4** von λ^5 -Phosphorinen **3** innere Salze vom $\eta^5\pi^6$ Tricarbonyl-Übergangsmetall-VIB Typ sind.

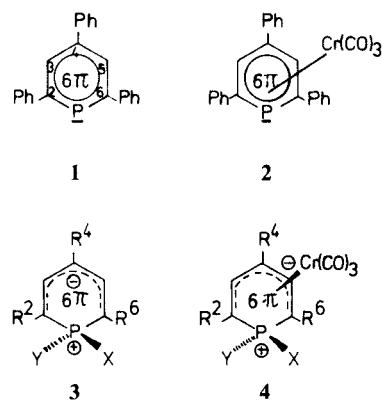
Die sterische Lage der am P-Atom gebundenen Alkylreste X und Y hinsichtlich ihrer "e" (equatorialen) oder "a" (axialen) Position wird durch die Synthese der Komplexe **4** aus λ^5 -Phosphorinen **3** mit Alkylgruppen X und Y verschieden großer Raumerfüllung bestimmt. Durch den Vergleich der ^{13}C -, ^1H - und ^{19}F -NMR Spektren konnte die sterische Anordnung gleicher oder sich voneinander unterscheidender X und Y mit Alkyl, Aryl, OMe, F oder N(Et)₂ am Phosphoratom von vielen Tricarbonylchrom-Komplexen **4** festgelegt werden. Die aus den Spektren getroffenen Voraussagen wurden inzwischen an drei entscheidenden Beispielen **4/3**, **4/6** und **4/16** (Tab. 1) durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt.³

X-Ray analysis as well as ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR shifts and ^{31}P -spin coupling constants—in connection with two preceding papers^{1,2}—provide convincing arguments that the tricarbonylchromium complexes **4** of λ^5 -phosphorines **3** are inner salts of the $\eta^5\pi^6$ -tricarbonyl-transition metal-VIB type.

The steric arrangement of the alkyl groups X and Y at the phosphorus atom with respect to their equatorial ("e") or axial ("a") position could be established by the synthesis of complexes **4** from λ^5 -phosphorines **3** with two alkyl groups of different size. By comparing the ^1H -, ^{13}C - and ^{19}F -NMR spectra the steric relationship of many Cr(CO)₃-complexes **4** with identical or different X and Y, such as alkyl, aryl, OMe, F or N(Et)₂ at the phosphorus atom could be determined. The predictions made by spectroscopic methods could be confirmed by X-ray analysis with the three most important compounds **4/3**, **4/6** and **4/16** (Table 1).³

EINLEITUNG

In der vorangegangenen Mitteilung² konnten wir zeigen, daß λ^5 -Phosphorine keine 6π -delokalisierten Heteroaromaten sondern cyclische Phosphonium-ylide **3** sind, in denen der positive PXY-Teil weitgehend unabhängig vom negativen, in 2,4- und 6-Stellung substituierten Pentadienyl-Teil ist. Je größer die Delokalisierung der Elektronen in jedem der beiden Teile ist, desto beständiger sind die betainartigen λ^5 -Phosphorine. Mit Cr- Mo- oder Wo-Carbonylen liefern sie Tricarbonyl-MVIB- λ^5 -phosphorin Komplexe **4**, deren ^1H und ^{31}P -Spektren bereits in Tab. 4 der Lit.¹ zusammengestellt sind. In dieser Arbeit wird die Konstitution und Stereochemie dieser Komplexe **4** besprochen, wie sie sich aus den Röntgenstrukturanalysen⁶ und insbesondere den NMR-Spektren ergeben.



3a und **4a** ($\sim 4/18$ der Tabelle Ia in¹): $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^6 = \text{Ph}$; $\text{X} = \text{Y} = \text{OCH}_3$.

3b und **4b** ($\sim 4/18$ der Tabelle Ia in¹): $\text{R}^2 = \text{R}^6 = \text{Ph}$; $\text{R}^4 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\text{X} = \text{Y} = \text{F}$.

RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN VON λ^3 - UND VON λ^5 -PHOSPHORIN- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -KOMPLEXEN

Tricarbonyl-MVIB-Komplexe **2** aus 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin **1** sind von Deberitz und Nöth⁴ aus **1** dargestellt, spektroskopisch charakterisiert und röntgenographisch vermessen worden.⁵ Es sind $\eta^6\pi^6$ -Heteroaromaten-Komplexe. Das Cr steht nahezu über der Mitte des ebenen Sechsrings mit einem P-Cr-Abstand von 248 pm und einem mittleren Abstand zu den fünf Ringatomen von 225 pm. Die Carbonylgruppen liegen auf Lücke über den Bindungen P-C-2, C-3-C-4 und C-5-C-6.

Demgegenüber haben die Tricarbonyl-MVIB-Komplexe **4** aus λ^5 -Phosphorinen **3** mit gleichen oder verschiedenen Substituenten R^2 , R^4 und R^6 am Ring und X und Y am Phosphor eine gänzlich andere Struktur. Zwei Beispiele wurden bisher röntgenographisch von Debaerdemaker⁶ vermessen: Tricarbonyl(1,1-dimethoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)chrom (**4/7**) und Tricarbonyl(1,1-difluor-4-tert-butyl-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin)chrom (**4/18**). Die Bezeichnungen der Verbindungen entsprechen denen der Tabelle I dieser und der Tabellen der beiden vorausgegangenen Arbeiten.^{1,2} (Ia in I¹). Beide haben die Form einer Wanne, an deren von den C-Atomen 2,3,5 und 6 gebildeten nahezu ebenem Boden der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest haftet, von dem C-4 mit R^4 wenig, das P-Atom mit den exocyclischen Substituenten X und Y stärker nach oben abgewinkelt sind. Ihre räumliche Struktur ist in den Abb. 1 für **4/7** und **4/18** wiedergegeben.

Im Gegensatz zu **2** ist in **4** der Abstand Cr-P größer; Er wird und in Richtung nach C-4 des Ringes verschoben. Der Cr-P Abstand beträgt bei **4/7** 277 pm, bei **4/18** 268 pm, ist also erheblich größer als bei **2** (248 pm). Zu C-2 und -6 ist der Cr-Abstand gegenüber **2** etwas vergrößert—bei **4/7**

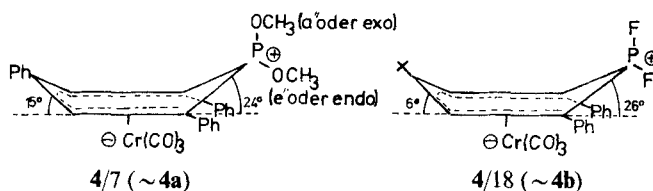


ABBILDUNG 1

z.B. auf 230 pm—dagegen zu C-3 und -5 auf 216 pm, zu C-4 auf 220 pm etwas verkürzt. Die Carbonylgruppen liegen nicht wie in **2** gestaffelt, sondern nahezu ekliptisch über P, C-3 und C-5. Hervorzuheben ist, daß durch die Komplexbildung in **4** die beiden an das P-Atom gebundenen Substituenten X und Y in eine räumlich unterschiedliche Lage gelangen. Während sie im λ^5 -Phosphorin **3** mit seinem ebenen Ring sterisch nicht unterscheidbar sind, liegt in **4** der eine Substituent (X) auf derselben Seite wie das $\text{Cr}(\text{CO})_3$, „e“ (equatorial oder endo), der andere (Y) auf der dem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ abgewandten Seite, „a“ (axial oder exo). Im Gegensatz zu **2** sind demnach aufgrund der Röntgenstrukturanalyse die Komplexe **4** keine $6\eta^6\pi$ -Aromatenkomplexe sondern $5\eta^6\pi$ -Komplexe. Sie müssen betainartig mit einer positiven Ladung am Phosphor und einer negativen Ladung am Pentadienyl- bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest aufgebaut sein.

NMR-UNTERSUCHUNGEN DER RINGATOME DER KOMPLEXE **4**

a) ^1H -NMR

Das einzige der Messung zugängliche H-Atom am Ring ist das an C-3. Dies gilt sowohl für das λ^3 -Phosphorin **1** und seinen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex **2** wie auch für die λ^5 -Phosphorine **3** und ihre $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe **4**. Zum besseren Vergleich wählen wir hier die Verbindungen **3/7** und **4/7** aus, deren Daten den analogen Daten der Verbindungen **1** und **2** gegenübergestellt sind:

	1	2	$\Delta \text{1} \rightarrow \text{2}$	3/7	4/7	$\Delta \text{3/7} \rightarrow \text{4/7}$
δH un C-3 und 5	8.10 ^{8a}	6.00 ⁴	-2.10	7.93 ⁷	6.35 ¹	-1.58
$^3\text{J}_{\text{P-H}}$ (Hz)	6.0 ^{8a,b}	4.5 ⁴	-1.5	36.5 ⁷	28.0 ¹	-8.5
$^1\text{J}_{\text{C-H}}$ (Hz)	156.1	168.6	+12.5	151.3	169.8	+18.5

Wie bei allen $\eta^6\pi^6$ - und $\eta^5\pi$ - $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen liegen die chemischen Verschiebungen der an den Ring gebundenen H-Atome bei höherem Feld als bei den nicht komplexierten Ausgangs-

verbindungen.^{9a} Der Unterschied ist beim Übergang von **1** zu **2** mit $\Delta\delta^1\text{H} = -2,1$ etwas größer als der von **3/7** zu **4/7** mit $\Delta\delta^1\text{H} = -1.5$ ppm. Auch bei den anderen Komplexen **4** (Tab. IV,

Nr. 2-21 in¹) (Tab. Ia) sinde die δ^1 -Werte an C-3 ähnlich wie in dem oben gewählten Beispiel 4/7 Trotz sehr verschiedener Substituenten R², R⁴ und R⁶ am Ring oder X und Y am Phosphor liegen sie meist zwischen den Extremwerten $\delta = 6.0$ – 6.5 . Nur bei den stark polaren Komplexen, dem Tricarbonylchrom(1,1 - dimethoxy - 2,4 - diphenyl - 4 - phenylazo) λ^5 -phosphorin (4/15) und dem Tricarbonyl - chrom(1,1 - difluor - 2,4,6, : triphenyl) λ^5 -phosphorin (4/17) liegt δ^1 H bei etwas tieferem Feld (7.13 bzw. 6.92 ppm).

Auch die $^3J_{P-H}$ -Kopplungskonstanten an C-3, die bei den λ^5 -Phosphorinen 3 im Vergleich zu den λ^3 -Phosphorinen 1 mindestens um den Faktor vier größer sind,² verkleinern sich bei der Komplexbildung zu 4 bzw. 2. Der große Unterschied zwischen 1 und 3 bleibt aber erhalten. Wir schließen aus dem bisherigen Ergebnissen, daß es sich bei λ^3 -Phosphorinen 1 bzw. ihren Cr(CO)₃-Komplexen 2 und den λ^5 -Phosphorinen 3 bzw. ihren Cr(CO)₃-Komplexen 4 um zwei grundsätzlich verschiedene Stoffklassen handelt.

Die $^1J_{C-H}$ -Kopplungskonstanten (an C-3) werden durch die Komplexbildung in beiden Stoffklassen größer. Der Übergang von 1 ($^1J_{C-H} = 156.1$ Hz) zu 2 ($^1J_{C-H} = 168.6$ Hz) ist ähnlich wie der von Benzol ($^1J_{C-H} = 157.6$ Hz) zu seinem Tricarbonylmetallkomplex ($^1J_{C-H} = 174.4$ Hz) oder zu Diphenylchrom ($^1J_{C-H} = 175$ Hz).¹¹ In 3a ist $^1J_{C-H}$, wie in den meisten λ^5 -Phosphorinen, mit 151.3 Hz erheblich kleiner als in 1 und mit $^1J_{C-H} = 153.7$ Hz näher an der $^1J_{C-H}$ -Kopplungskonstanten von Cyclopentadienyl-Lithium.¹² Durch die Komplexbildung zu 4a steigt $^1J_{C-H}$ auf 169.8 Hz. Die Vergrößerung von $^1J_{C-H}$ beobachtet man auch bei $\eta^5\pi^6$ -übergangsmetallkomplexen von Cyclopentadienyl. Beim Ferrocen¹³ z. B. ist $^1J_{C-H} = 174.8$.

Die Ursache für die Vergrößerung von $^1J_{C-H}$ durch Komplexbildung wird sehr unterschiedlich gedeutet,¹⁴ da es mehrere einander entgegenwirkende Effekte gibt, welche die Größe der $^1J_{C-H}$ -Kopplung beeinflussen. Zunehmender s-Charakter am C-Atom,¹⁵ d.h. Änderung der Hybridisierung von sp³ in Richtung auf sp² und sp ist nur ein Faktor, der zur Zunahme von $^1J_{C-H}$ führt. Dagegen ist man offensichtlich verschiedener Meinung, ob eine Erhöhung der π -Elektronendichte im Ring am sp²-C-Atom zu einer Erhöhung oder zu einer Ermiedrigung der $^1J_{C-H}$ führt.¹⁶ Daher kann auch aus der Erhöhung der $^1J_{C-H}$ bei der Komplexbildung von 1 \rightarrow 2 oder von 3/7 \rightarrow 4/7 nicht mit Sicherheit geschlossen werden, daß durch die

Rückbindung des Cr(CO)₃ die Elektronendichte an den komplexbildenden Ring-C-Atomen erhöht wird.¹¹

³¹P-NMR

1 absorbiert bei $\delta^{31}P = 178.8^c$ der Komplex 2 bei $\delta^{31}P = 4.5.5$ Ganz anders fällt dagegen der Vergleich der $\delta^{31}P$ aus wenn man die λ^5 -Phosphorine 3 ihren Cr(CO)₃-Komplexen 4 einander gegenüberstellt (siehe Tab. IV in¹). Während 1,1-Dimethyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin 3/2 bei $\delta = -8$ absorbiert, liegt $\delta^{31}P$ des Cr(CO)₃-Komplexes 4/2 bei +5 ppm. Entgegengesetzte ³¹P-Verschiebungen nach höherem Feld finden wir dagegen beim Vergleich der 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorins 3/7 ($\delta = 65$) mit seinem Komplex 4/7 ($\delta = 37$) oder der 1,1-Difluor-Verbindung 3/17 ($\delta = 73$) mit 4/17 ($\delta = 36$). In Anbetracht der großen δ -Skala für ³¹P-Verbindungen und der verschiedenen einander entgegengesetzt gerichteten Effekte,¹⁷ welche für die ³¹P-Verschiebungen verantwortlich sind, läßt sich aus den gemessenen $\delta^{31}P$ -Werten nur erkennen daß die Komplexbildung von 1 nach 2 die ³¹P-Verschiebung erheblich, von 3 nach 4 dagegen nur geringfügig beeinflusst. Das steht in guter Übereinstimmung mit unserer Vorstellung, daß beim Übergang von 3 nach 4 das P-Atom nicht wesentlich an der Komplexbildung beteiligt ist.

¹³C-NMR

Auch hier scheint es sinnvoll, die $\delta^{13}C$ - und J_{P-C} der vier Verbindungen 1, 2, 3 und 4 zu vergleichen, wobei wir wieder 3a und 4a L(S.S 295) als Beispiel für die verschiedenen 3 und 4 ausgewählt haben:

	$\delta C-2/6$ ($^1J_{P-C}$) (Hz)	$\delta C-3/5$ ($^2J_{P-C}$) (Hz)	$\delta C-4$ ($^3J_{P-C}$) (Hz)
1	171.6 (51.8)	132.4 (12.2)	145.2 (14.2)
2	122.4 (65.9)	96.6 (6.4)	108.2 (5.4)
$\Delta\delta$	-49.2	-35.8	-37.0
ΔJ	(+14.1)	(-5.8)	(-8.8)
3a	93.7 (135.5)	139.1 (10.2)	115.5 (17.0)
4a	60.0 (127.9)	103.5 (13.3)	95.5 (12.8)
$\Delta\delta$	-33.7	-35.6	-20.0
ΔJ	(-7.6)	(+3.1)	(-4.2)

TABLE I
¹³C-NMR-Daten der Cr(CO)₃-Komplexe und sterische Zuordnung von X und Y der λ⁵-Phosphorine 4

4 Nr. ^a	X (endo)	Y (exo)	δC-2/6 (¹ J _{P-C})	δC-3/5 (² J _{P-C})	δC-4 (³ J _{P-C})	X = equatorial δ ¹³ C(F) (J _{P-C})	δ ¹ H(F) (J _{P-H})	Y = axial δ ¹³ C (J _{P-H})	δ ¹ H (J _{P-H})	¹ J _{C-H}
2	Me	Me	47.6 (85.2)	102.6 (6.4)	102.5 (6.5)	11.0 (78.6)	2.07 (12)	22.8 (22.5)	1.33 (12)	170.0
3	Me	Et	46.0 (80.6)	103.5 (5.6)	98.7 (10.3)	10.3 (74.4)	1.98 (12.6)	24.6* (24.7)	0.69* (—)	167.5
4	Me	tBu	47.0 (74.2)	102.9 (6.4)	100.8 (8.8)	7.0 (71)	2.35 (12)	26.7* (43.7)	(—)	—
5	Me	Ph	49.3 (83.7)	102.8 (6.0)	99.4 (11.2)	8.6 (82.3)	2.35 (12)	—	—	—
6	Me	OMe	61.5 (94.1)	104.3 (4.8)	96.8 (12.8)	10.5 (112)	2.0 (14)	52.4 (—)	3.24 (13)	170.3
7	OMe	OMe	60.0 (127.9)	103.5 (13.3)	95.5 (12.8)	58.5 (6.6)	3.75** (10)	52.3 (5.7)	3.6** (14)	169.8
8	OMe	OMe	61.0 (127.8)	100.9 (13.1)	91.7 (13.4)	58.8 (6.9)	3.68 (10)	53.0 (—)	3.57 (14)	—
9	OMe	OMe	60.4 (127.1)	102.4 (13.0)	106.9 (11.7)	58.9 (7.9)	3.77 (11)	53.1 (—)	3.64 (14)	—
10	OMe	OMe	60.4 (127.7)	104.6 (12.9)	95.6 (13.4)	59.0 (2.2)	3.76 (11)	—	3.52 (14)	—
15	OMe	OMe	59.9 (127.9)	99.9 (11.8)	109.9 (10.3)	58.6 (8.8)	3.87 (11)	52.5 (—)	3.76 (14.5)	—
16	F	OMe	52.9 (128.4)	103.8 (14.4)	97.0 (14.4)	F: -104.8 (880)	—	54.7 (—)	3.14 (14)	171.9
17	F	F	59.7 (139.5)	102.5 (15.5)	97.9 (17.1)	F: 108 (954)	—	F: -2.93 (1344)	—	—
18	F	F	58.8 (139.6)	100.6 (16.1)	108.4 (11.6)	F: -109 (955)	—	F: -2.32 (1346)	—	—
19	N(Et) ₂	N(Et) ₂	—	—	—	—	CH ₃ : 0.42 (—)	—	CH ₃ : 1.17 (—)	—
20	N(Et) ₂	N(Et) ₂	—	—	—	—	CH ₃ : 0.42 (—)	—	CH ₃ : 1.22 (—)	—
21	N(Et) ₂	N(Et) ₂	—	—	—	—	CH ₃ : 0.67 (—)	—	CH ₃ : 1.20 (—)	—
22	***OCH ₃	OCH ₃	65.7 (122.8)	98.3 (12.8)	103.9 (12)	56.4 (6.4)	3.12 (12.5)	51.3 (—)	3.91 (10.5)	167.5 δ ³¹ P 12.75

^a Die Nr. entsprechen denen der nicht komplexierten λ⁵-Phosphorine in Tab. Ia der vorstehenden Arbeiten ^{1,2} (Ia in ¹).

* Berechnet mit Inkrementen.

** Zugehörigkeit bestimmt durch selektive Entkopplung.

*** 2,4,6-Tri-*t*-butyl-tricarbenzyl-chrom-1,1-dimethoxy

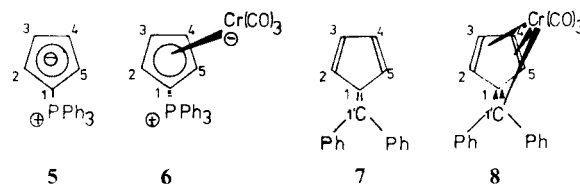
Aus den $\delta^{13}\text{C}$ von **1** ergibt sich sofort die Ähnlichkeit mit 6π -Heteroaromaten, wobei erwartungsgemäß durch die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexierung zu **2** an allen Ringatomen eine Verschiebung zu höherem Feld (im Mittel 40 ppm) eintritt.^{9b} Bei **3a** ist $\delta^{13}\text{C}$ von C-2/6 und C-4 bei wesentlich höherem Feld als bei **1**, wie dies nach² für den anionischen Pentadienyl-Teil des λ^5 -Phosphorins zu erwarten ist, während $\delta^{13}\text{C}$ von C-3/5, wie schon in² besprochen, der MO-Theorie entsprechend, bei tieferem Feld liegt. Wieder findet man nach der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexierung zu **4a** die Verschiebung aller fünf Ringatome nach höherem Feld^{9b} (im Mittel 30 ppm). Die aus den $\delta^{13}\text{C}$ für die Ylidstruktur von **3** gezogenen Schlüsse,² lassen sich daher auf die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe **4** übertragen. Gleiches gilt auch für die $^1\text{J}_{\text{P-C}}$ -Kopplungskonstante, die bei der Komplexbildung von **3** zu **4** (im Gegensatz von **1** zu **2**) etwas kleiner wird.

Wie **4/7** verhalten sich nach Tab. 1 mit meist höherem Hochfeldverschiebungen der C-2/6 und -4 auch die anderen Komplexe **4**. So absorbiert die Tricarbonylchrom(1,1-dialkyl-2,4,6-triphenyl) λ^5 -phosphorine **4** /2-4 an C-2/6 bei $\delta = 46.0$ –47.6 mit etwas kleinerem $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 74.2$ –85.2 Hz. Befinden sich elektronenanziehende Substituenten X und Y am Phosphor, liegt $\delta^{13}\text{C}$ -2/6 bei 58.8–61.5 mit größerem $^1\text{J}_{\text{P-C}}$ nahe bei 127–128 Hz (4/6–18) mit Extremwerten bei 4/16 von 94.1 und bei 4/17 von 139.5 Hz.

VERGLEICH MIT ÄHNLICHEN TRICARBONYLCHROM-KOMPLEXEN

In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich der λ^5 -Phosphorine **3** und ihrer $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex **4**

mit dem Cyclopentadienyltriphenylphosphonium-Ylid **5**¹⁸ und seinem $\eta^5\pi^6$ -Tricarbonylchrom-Komplex **6**¹⁹ nützlich, zumal dort auch in beiden Fällen die $\delta^1\text{H}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verschiebungen, $\text{J}_{\text{P-C}}$ -Kopplungskonstanten²⁰ und die Röntgenstrukturen²¹ bekannt sind. Weiterhin sei auch der Vergleich mit dem 1'-1'-Diphenylfulven (**7**)²² und dem Tricarbonylchrom-Komplex **8**²³ angeführt.



In beiden Cyclopentadien-Komplexen **6** und **8** befindet sich der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest über dem Cyclopentadienring. Während aber **6** der PPh_3 -Substituent auf der vom Cr abgewandten (*exo*) Seite des Ringes²¹ liegt, befindet sich im $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex **8** der CPh_2 -Rest auf der gleichen (*endo*) Seite.²³ Bereits Panosyan und Mitarbb.²⁴ haben auf den großen Unterschied des typischen Ylid-Komplexes **6**, dessen Betaincharakter sich durch die Komplexierung gegenüber der Ausgangsverbindung erhöht, und das verschiedene Verhalten des nicht oder nur wenig polaren Fulvens **7** und dessen Komplex **8** hingewiesen. In völliger Übereinstimmung mit den dort geäußerten Ansichten meinen auch wir, daß die größere Stabilität der $\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe **4** durch die Erhöhung des Betaincharakters gegenüber den λ^5 -Phosphorinen **3** bedingt wird.

In Tab. 2 sind die wichtigsten NMR- und Röntgendaten zusammengestellt.

TABLE II

^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen (δ -Werte), $\text{J}_{\text{P-C}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) und einige Bindungsabstände (in pm) und -winkel (in°) von **5**, **6**, **7** und **8**

	^1H -2/5	$\delta^{13}\text{C}$ -1 ($^1\text{J}_{\text{P-C}}$)	$\delta^{13}\text{C}$ -2/5 ($^2\text{J}_{\text{P-C}}$)	$\delta^{13}\text{C}$ -3/4 ($^3\text{J}_{\text{P-C}}$)	$\delta^{13}\text{C}$ -1'	P-C-1 bzw. C-1-C-1'	P-Cr bzw. C-1'-Cr	Winkel der Ringebene gegen PPh_3^\oplus bzw. gegen $\text{C}^{1'}(\text{CH}_3)_2$ bzw. C^1Ph_2
5	6.3(m)	78.3 (131.1)	117 (15.7)	114.6 (18.6)	—	172	—	—
6	4.6 u. 4.9	67.0 (112)	89.7 (13)	82.2 (13)	—	175	395	–8.4
7	6.56 u. 6.80 ^a	144.0	124.4	128.9	152.2	134*	—	0*
8	—	107.5	93.9	89.4	126.2	140	253	+31

* Von 1', 1'-Dimethylfulven (**7**, CH_3 anstatt Ph).

^a H. Alper und Hang Nam-Paik, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 508 (1978).

STERISCHE ZUORDNUNG DER SUBSTITUENTEN X UND Y AM P-ATOM IN DEN TRICARBONYLCHROM-KOMPLEXEN 4

Gleiche oder verschiedene X und Y am P-Atom, die bei den ebenen λ^5 -Phosphorinen 3 nicht zu Stereoisomeren führen und nur im Fall $X \neq Y$, $R^2 \neq R^6$ ein Enantiomerenpaar bilden würden, werden durch die $M(CO)_3$ -Komplexbildung in eine unterschiedliche Umgebung gebracht: Sowohl für $X = Y$ als auch für $X \neq Y$ gibt es jeweils zwei Diastereoisomere, worauf bereits bei der Besprechung der Röntgenstrukturanalysen von 4 und den auf S. 2 stehenden Abbildungen von 4a und 4b hingewiesen wurde.

Um für Tricarbonyl(1,1-dialkyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)chrom-Komplexe die sterische Zuordnung treffen zu können, haben wir eine *chemische Synthese* versucht. Hierfür haben wir die λ^5 -Phosphorine 3/3, 4 und 5 hergestellt, bei denen $X = CH_3$ und Y der größere Rest C_2H_5 , $C(CH_3)_3$ oder Ph ist und hieraus mit $Cr(CO)_6$ die Tricarbonylchrom-Komplexe 4/3, 4 und 5 (bei 3/3 und 4 auch mit $Mo(CO)_6$ die Tricarbonylmolybdän-Komplexe 4/3' und 4/4' synthetisiert. Dabei konnten wir immer nur *ein* Diastereoisomeres isolieren. Im 1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes läßt sich gerade noch eine Spur eines Nebenproduktes erkennen, das möglicherweise dem zweiten Diastereoisomeren entspricht. Nimmt man an, daß das Tricarbonylmethyl an der sterisch weniger gehinderten Seite von 3 angreift, muß im Komplex 4 stets die kleinere Methylgruppe die "e"- der größere Alkyl- bzw. Arylrest dagegen die "a"-Position einnehmen. Dieses entspricht den in den Tab. 4¹ und Tab. I dieser Arbeit getroffenen Zuordnungen für 4/3, 4 und 5.

Dieser Schluß wird dadurch gefestigt, daß man im 1,1-Dimethyl-Komplex 4/2 mit einer großräumigen Base wie Triphenylmethyl-Lithium nur eine der beiden Methylgruppen zu 9 deprotonieren und mit Methyljodid in eine Ethylgruppe überführen kann. Hier sollte nur die sterisch weniger gehinderte "a"-Methylgruppe reagieren. Tatsächlich erhält man auch aus 4/2 den mit 4/3 identischen

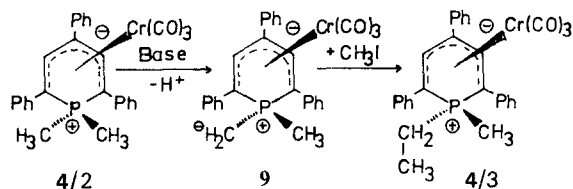
Tricarbonyl-komplex dessen Ethylrest in "a"-Stellung liegt.

Diese "Seitenkettenreaktion" hat ihr Vorbild in Untersuchungen von Weber²⁵ über Perireaktionen der Methylgruppe von Tricarbonyl-MVI-Komplexen des 1-Methyl-3,5-diphenyl-thiabenzol-1-oxids. Doch sind hier die sterischen Verhältnisse am Heteroring nicht ganz mit denen von 4 vergleichbar. Man erhält daher dort auch *beide* Stereoisomeren. Obwohl ihre Strukturen röntgenographisch bestimmt und die NMR-Spektren gemessen wurden, lassen sich die dort gefundenen Resultate bei der Verschiedenheit der Heteroringe und ihrer Substituenten nicht auf unsere Verbindungen 4 übertragen.

Ähnliches gilt auch für die Untersuchungen an Tricarbonylchrom-aromaten-Komplexen oder denen von Siebenringen und anderen π -Übergangsmetall-Komplexen,²⁶ da die Geometrie der Additionsverbindungen nicht mit 4 übereinstimmt. In Tab. I sind die sterischen Positionen für die Substituenten X und Y aufgeführt, wie sie sich aus den ^{13}C - und 1H -NMR-Spektren ergeben. Ausgangsverbindung ist das Tricarbonylchrom(1-methyl-1-ethyl-2,4,6-triphenyl) λ^5 -phosphorin 4/3.

Damit sind alle 1- CH_3 mit bei hohem Feld liegendem $\delta^{13}C$ und großen $^1J_{P-C}$, ebenso wie die bei tieferem Feld liegenden δ^1H equatorial. Dies trifft für die Verbindungen 4/3, 4, 5 und 6 zu. In 4/6, der 1-Methoxyl-1-methyl-Verbindung, muß dann die OCH_3 -Gruppe mit $\delta^{13}C = 52.4$ und sehr kleiner bzw. nicht mehr beobachtbarer $^2J_{P-C}$ axial liegen. Auch dies wurde inzwischen durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.³ Damit ist für 4/7 bis 4/15 die "a" und "e"-Position jeder der beiden OCH_3 -Gruppen festgelegt. In 4/16, dem Komplex mit OCH_3 und F am Phosphoratom muß aufgrund der vorausgegangenen Messungen, bei denen die OCH_3 -Gruppe nur eine kleine $^2J_{P-C}$ -Kopplung aufweist, das F-Atom mit der starken Hochfeldverschiebung und $^1J_{P-F} = 880$ Hz equatorial liegen. Dies wurde wiederum inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse gesichert.³ Hiermit ist dann für 4/17 und 18 jeweils das F-Atom bei höherem Feld und der kleineren $^1J_{P-F}$ das equatoriale und das bei tieferem Feld mit der größeren $^1J_{P-F}$ das axiale.

Für die Tricarbonylchrom(1,1-diethyl-2,4,6-triphenyl) λ^5 -phosphorine 4/19-21 haben wir die sterischen Zuordnungen aus den 1H -NMR-Verschiebungen der endständigen CH_3 -Gruppen geschlossen, die bei axialer Lage über das 6π -System des anionischen Pentadienyl-Teiles des zentralen



Ringes gelangen und daher nach hohem Feld verschoben sein sollten. Hier scheint uns die Zuordnung noch nicht völlig gesichert.

DISKUSSION DER BINDUNGSVERHÄLTNISSE DER KOMPLEXE 4

Durch die Komplexbildung von **3** mit Cr(CO)₃ zu **4** wird die Delokalisierung der π -Elektronen begünstigt. Die Komplexe **4** verhalten sich ähnlich wie viele andere Tricarbonylchrom-Komplexe des Benzols und seiner Derivate, aber auch vieler anderer Übergangsmetall-VIB oder VIIB-tricarbonyl-Komplexe von 5 oder 6-Ringen mit 6π -Elektronen.²⁸ So finden wir, wie bereits erwähnt eine starke Hochfeldverschiebung der Ring¹³-C- und der am Ring gebundenen H-Atome, eine Erhöhung der ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten und eine durch Donor-Substituenten am 6π -System bedingte Erniedrigung der C \equiv O-Frequenz bei gleichzeitiger Tieffeldverschiebung der ¹³C \equiv O-Resonanz.²⁹ Als Donor-Substituent sind in den λ^5 -Phosphorin-Komplexen **4** z.B. zwei exocyclische Methylgruppen X, Y am Phosphor in **4/2**, als Acceptor-Substituent zwei Fluoratome (**4/17** der Tab. 1) anzusehen (siehe Tab. Ib in¹). Auch die chemischen ¹³C- und ¹H-C-Verschiebungen der an C-4 gebundenen Methylgruppe im λ^5 -Phosphorinkomplex rücken wie beim Toluol durch die Cr(CO)₃-Komplexierung nach höherem Feld, während entfernter stehende CH₃-Gruppen, wie die Protonen einer *t*-Butylgruppe am Ring, bei der Komplexierung eine Tieffeldverschiebung erfahren.³⁰ Da in den λ^5 -Phosphorinen Ringstromeffekte so gut wie keine Bedeutung haben, können sie auch in ihren Komplexen **4** für die Deutung der massiven NMR-spektroskopischen Änderungen keine Rolle spielen und sind daher für alle Diskussionen über den Bindungszustand auszuschließen.

Die Komplexierung führt besonders bei den elektronenreichen λ^5 -Phosphorinen zu einer deutlich erkennbaren Stabilisierung, so daß diese leichter als die λ^5 -Phosphorine rein dargestellt werden können. Daher lassen sich, wie oben bereits erwähnt, aus den exocyclischen Methylgruppen z. B. der Komplexe **4/2** oder **4/2'** auch leicht Protonen abspalten, und dann die Anionen mit Elektrophilen umsetzen. Wir haben hieraus den gleichen Schluß gezogen, der auch für die leichte Additionsfähigkeit von Nucleophilen an Tricarbonylchrom-Komplexe des Benzols gezogen

wird,³¹ daß das 6π -System an das Chrom *Elektronen abgibt*, d.h. die negative Ladung im Ylid durch die Cr(CO)₃-Gruppe delokalisiert und der Betaincharakter verstärkt wird—oder wie in der Benzolchemie—daß die Cr(CO)₃-Gruppe wie ein elektronenanziehender Substituent, etwa eine Nitrogruppe, wirkt. Dieses Modell, bei dem also das 6π -System der Donor und Cr(CO)₃ der Acceptor sind, wird von vielen Chemikern akzeptiert.³² Es "erklärt" die stärkere Acidität des komplexierten Phenols oder der Benzoesäure verglichen mit Phenol und Benzoesäure, bzw. die schwächere Basizität von komplexiertem Anilin gegenüber Anilin.³³ Es bestimmt auch mit den gemessenen Dipolmomenten überein³⁴ und mit vielen anderen Beobachtungen.³¹ Doch gibt es vorwiegend von physikalisch-chemischer Seite auch schwerwiegende Bedenken gegen dieses Modell. Danach wäre der Grundzustand durch eine entgegengesetzt gerichtete Polarisierung zu beschreiben, bei dem das Cr der Donor und das 6π -System der Acceptor ist, die Komplexbildung also die *Elektronendichte im 6π -System* durch Rückbindung vom Cr *erhöht*. Diese Argumente stützen sich beim Benzol-tricarbonylchrom-Komplex auf eine sehr exakte Röntgen- und Elektronenbeugungsanalyse,³⁵ auf ab initio-Rechnungen aufgrund von He-I- und He-II-Photoelektronenspektren,³⁶ auf die Deutung der starken Hochfeldverschiebung der ¹³C-Ringatome und der mit ihnen verbundenen Wasserstoffatome und auf die größeren ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten³⁷ in den Komplexen, wie sie auch bei den λ^5 -Phosphorin-Komplexen **4** beobachtet werden. Nach diesem Modell müßte also der Betaincharakter durch die Komplexierung (wie auch die Verkleinerung von ¹J_{PC} besagen würde) *verkleinert* werden, was hier, wie bei den Aromaten-tricarbonylchrom-Komplexen, mit einer Erniedrigung der C \equiv O-Frequenz (bzw. Kraftkonstanten) verglichen mit Cr(CO)₆ im Einklang stünde.³⁸

Das Dilemma, welches der beiden Modelle den Grundzustand von **4** richtig wiedergibt, kann hier nur herausgestellt, nicht aber gelöst werden. Eines allerdings ist zu beachten: Die Cr(CO)₃-Gruppe darf nicht einer Nitrogruppe gleichgesetzt werden die eindeutig zu einem Abzug von Elektronen aus dem 6π -System führt. Sie könnte eher mit einem Chlorsubstituenten verglichen werden, bei dem je nach der chemischen Reaktion d. h. im Übergangszustand, der induktive, elektronenabziehende oder der mesomere, elektronenliefernde Effekt überwiegt. Die Cr(CO)₃-Gruppe führt, wie viele

chemische Untersuchungen zeigen, zu einer ungleich größeren "Pufferung der π -Elektronen,"³⁹ wodurch der Komplex je nach dem angreifenden Agens ambivalent reagieren kann. So addiert Benzoltricarbonylchrom nicht nur Nucleophile, sondern, wie der allerdings 10^6 mal langsamere saure H/D-Austausch zeigt,⁴⁰ auch Elektrophile, was mit einer Donor-Wirkung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ in Einklang stünde.⁴¹

Ein sehr überzeugender Hinweis auf die ambielektronische Wirkung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe bei Aromaten-tricarbonylkomplexen sehen wir in den kürzlich veröffentlichten Versuchen von Jaoen,⁴² der aus Bis(tricarbonylchrom)diphenylmethan sowohl das Carbokation als auch das Carbanion herstellen und in seinen NMR-spektroskopischen Eigenschaften untersuchen konnte. In beiden Fällen führt die Komplexbildung mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ gegenüber dem aus Diphenylmethan erzeugten Kation bzw. Anion zu einer Stabilisierung, im ersten Fall durch Elektronenaufnahme aus den bzw. in die Tricarbonylchromarylringe. Die Beobachtung am Anion stimmen vollständig mit unseren Ergebnissen bei den Komplexen **4** überein, wo auch wir einen Abzug von Elektronen aus dem Pentadienyl-Anion-Teil der λ^5 -Phosphorine zum $\text{Cr}(\text{CO})_3$ bei der Komplexbildung zu **4** angenommen haben ($\text{C}\equiv\text{O}$ Frequenz und $^{13}\text{C}\equiv\text{O}$ siehe Tab. Ib in¹). Diese Untersuchungen bestärken uns in der Annahme, daß in **4** die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe im wesentlichen als Elektronenacceptor wirkt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG, Ludwigshafen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke danken wir für wertvolle Diskussionen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines: Siehe Lit.¹⁻³ Alle Versuche wurden unter Argon ausgeführt.

1-Ethyl-1-methyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**3/2**) wurde aus 2,4,6-Triphenyl- λ^4 -phosphorin nach Märkl⁴³ in Benzol entweder mit CH_3Li und EtI oder mit EtMgBr in Ether und CH_3I hergestellt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels nimmt man in Dioxan auf und setzt sofort mit $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NC})_3(\text{CO})_3$ nach Lit.¹ zu dem Tricarbonylchrom-Komplex **4/3** bzw. mit $\text{Mo}(\text{CH}_3\text{NC})_3(\text{CO})_3$ zu dem Tricarbonylmolybdän-Komplex **4/3'** um, deren Analysen, Ausbeuten (10 bzw. 2%) sowie spektroskopische Daten in Lit.¹ aufgeführt sind.

Tricarbonyl(1-ethyl-1-methyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)chrom (**4/3**) wird auch aus Tricarbonyl(1,1-dimethyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)chrom (**4/2**) erhalten, indem man unter Argon zu 80 mg (0.16 mmol) **4/2** in 30 ml THF 2 ml (0.4 mmol) Triphenylmethylolithium in THF zutropft. Nach 30 min gibt man 2 ml CH_3I zu, rührt 10 min, dampft das Lösungsmittel ab und reinigt durch Chromatographie an einer Silicasäule in CH_2Cl_2 , dann über eine Siliciumoxid-Dünnschicht-Platte (CH_2Cl_2 /Petrolether 60–80°C = 1:1). Aus Ethanol 45 mg (50%) Kristalle, die sich ab 220°C zersetzen. Analyse und ^1H -NMR siehe Lit.¹, ^{13}C -NMR-Tab. I Die Verbindung ist identisch mit dem aus 1-Ethyl-1-methyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin und $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NC})_3(\text{CO})_3$ gewonnenen Komplex.

Tricarbonyl(1-ethyl-1-methyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin-molybdän (**4/3'**) erhält man auch in 30% Ausbeute aus Tricarbonyl(1,1-dimethyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin)-molybdän, das man in THF mit tert-Butyllithium oder Triphenylmethyl-Lithium und dann mit CH_3I umsetzt und chromatographisch reinigt. Die Verbindung ist identisch mit dem aus 1-Ethyl-1-methyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin und $\text{Mo}(\text{CH}_3\text{NC})_3(\text{CO})_3$ gewonnenen Komplex. Analyse und ^1H -NMR siehe Lit.¹

LITERATUR

1. K. Dimroth, M. Lückoff und Hans Kaletsch, *Phos. and Sulf.*, **10**, 285 (1981).
2. K. Dimroth, St. Berger und H. Kaletsch, *Phos. and Sulf.*, **10**, 305 (1981).
3. T. Debaerdemaeker, noch nicht veröffentlicht.
4. J. Deberitz und H. Nöth, *Chem. Ber.*, **103**, 2541 (1970); *Chem. B.*, **106**, 2222 (1973); *J. Organomet. Chem.*, **49**, 453 (1973).
5. H. Vahrenkamp und H. Nöth, *Chem. Ber.*, **105**, 1148 (1972).
6. T. Debaerdemaeker, *Acta Cryst. Sec.*, **B**, **35**, 1686 (1979).
7. K. Dimroth und W. Städe, *Angew. Chem.*, **80**, 966 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 881 (1968).
8. (a) G. Märkl, *Angew. Chem.*, **78**, 907 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **5**, 346 (1966); (b) K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.)*, **38**, 1 (1973).
9. (a) z.B. R. V. Emanuel und E. W. Randall, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 3002 und dort zit. Lit. (b) z.B. G. M. Bodner und L. J. Todd, *Inorg. Chem.*, **13**, 360 (1974).
10. Siehe z.B. R. P. A. Sneed, *Organochromium Compounds* (Academic Press, New York–San Francisco–London, 1975) und Lit.³⁰
11. R. Aydin, H. Günther, J. Runsink, H. Schmickler und H. Seel, *Organ. Magn. Reson.*, **13**, 210 (1980).
12. H. Spiesecke und W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.*, **1961**, 468 und eigene Messung am Cyclopentadienyllithium.
13. P. C. Lauterbur und R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3266 (1965); R. W. Crecely, K. M. Crecely und J. H. Goldstein, *Inorg. Chem.*, **8**, 252 (1969).
14. z.B. J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy* (Academic Press, New York und London, 1972); G. C. Levy und G. L. Nelson, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists* (Wiley-Interscience, New York–London–Sydney–Toronto, 1972); H. Günther, *NMR-Spektroskopie* (G. Thieme, Stuttgart, 1973).
15. J. N. Shoolery, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1427 (1959); M. Muller und D. Pritchard, *J. Chem. Phys.*, **31**, 769, 1471 (1959); W. McFarlane, *Rev. Chem. Soc.*, **23**, 187 (1969); C. E. Maciel, J. W. McIwyr, N. S. Osthund und J. A. Pople, *J. Am. Chem.*

- Soc., **92**, 1 (1970); K. A. Ostaja Starzewski und M. Feigel, *J. Organomet. Chem.*, **93**, C 20 (1975); D. M. Grant und W. M. Litchman, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3994 (1965); W. M. Litchman und D. M. Grant, ebenda **89**, 6775 (1967); Lit.¹⁰
16. M. Coletta, G. Granozzi und G. Rigatti, *Inorg. Chim. Acta*, **24**, 195 (1977); dort weitere Lit.
17. M. M. Crutchfield, C. H. Dungen, J. H. Letcher, V. Mark und J. R. van Wazer, ³¹P-Nuclear Magnetic Resonance Interscience Publ. John Wiley and Sons, New York, London-Sydney, 1967). (Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5).
18. F. Ramirez und S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 67, 6167 (1957); Zen-ichi Yoshida, S. Yoneda und Y. Murata, *J. Org. Chem.*, **38**, 3537 (1973); Röntgenstruktur: H. L. Ammon, G. L. Wheeler und P. H. Watts Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6158 (1973).
19. E. W. Abel, A. Singh und G. Wilkinson, *Chem. Ind. (London)* **1959**, 1067; J. C. Kotz und D. G. Pedrotty, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 425 (1970); D. Cashman und F. L. Lalor, ebenda, **32**, 351 (1971); und dort zit. Lit.: A. Nesmeyanov, N. A. Ustynyuk, L. N. Novikova und T. N. Rybina, Y. u. A. Ustynyak, V. u. F. Oprunkenko und O. I. Trifonova ebenda, **184**, 63 (1980), und dort zit. Lit.
20. G. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5092, 7736 (1973), und Lit.¹³ 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).
21. T. Debaerdemaeker, z.f. *Kristallogr.*, **153**, 224 (1980).
22. Kristallstruktur des Dimethylfulvens: N. Norman und B. Post, *Acta Crystallogr.*, **14**, 503 (1961).
23. R. L. Cooper, E. O. Fischer und W. Semmlinger, *J. Organomet. Chem.*, **9**, 333 (1967); Röntgenstruktur: V. G. Andrianov, Y. T. Struchkov, V. N. Setkina, V. I. Zdanovich, A. Zh. Zhakaeva und D. N. Kursanov, *J. Chem. Soc.*, D **1975**, 117.
24. G. A. Panosyan, P. V. Petrovskii, A. Zh. Zhakaeva, V. N. Setkina, V. I. Zdanovitch und D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.*, **146**, 253 (1978).
25. L. Weber, *Chem. Ber.*, **112**, 3828 (1979); L. Weber, C. Krüger und Yi-Hung Tsay, ebenda, **111**, 1709 (1978).
26. z.B. I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc., C*, **1969**, 116, 2024; P. L. Pauson und J. A. Segal, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1977**, 1677; D. A. Sweigart und L. A. P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. D*, **1976**, 13; M. F. Semmelhack, H. T. Hall, Jr., und M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6387 (1976); M. F. Semmelhack, H. T. Hall, Jr., R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, H. Hirotsu und J. Clardy, ebenda **101**, 3535 (1979) und dort zit. Lit.
27. D. Seyfarth, M. Eisert und J. Heeren, *J. Organomet. Chem.*, **2**, 101 (1964); C. E. Griffin und M. Gordon, ebenda **3**, 414 (1965); D. Howells und St. Warren, *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1973**, 1472; T. A. Albright, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, **40**, 3437 (1975); *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 940 (1975); T. A. Albright, M. D. Gordon, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, ebenda **98**, 6249 (1976); G. A. Gray, ebenda **93**, 2132 (1971); K. O. Ostoja Starzewski und H. tomDieck, *Phosphorus*, **6**, 177 (1976).
28. L. A. Fedenov, 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) und Lit.²⁶
29. E. O. Fischer und H. P. Fritz, *Angew. Chem.*, **73**, 353 (1961); P. G. Sennikov, V. A. Kuznetsov, A. N. Egorochkin, N. I. Sirotkin, R. G. Nazarova und G. A. Razuvaev, *J. Organomet. Chem.*, **190**, 167 (1980) und Lit.^{9a}
30. C. Segard, B. Roques, C. Pommier und G. Guiodon, *Analyt. Chem.*, **43**, 1147 (1971) und dort zit. Lit.
31. (a) Zusammenfassung: G. Jaouen in H. Alper, *Transition Organometallic in Organic Synthesis* (Academic Press, New York-San Francisco-London, 1978), Vol 2; (b) Lit.²⁶ (c) P. C. J. Walker und R. D. Mawby, *Inorg. Chim. Acta*, **7**, 621 (1973); (d) H. P. Fritz und C. G. Greiter, *J. Organomet. Chem.*, **7**, 427 (1967).
32. Lit.^{31a} Seit 69.
33. B. Nicholls und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. (London)*, **1959**, 551; E. O. Fischer, K. Ofele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen und W. Semmlinge, *Chem. Ber.*, **91**, 2763 (1958); M. Ashraf und W. R. Jackson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1972**, 103.
34. E. O. Fischer und S. Schreiner, *Chem. Ber.*, **92**, 938 (1959); W. Strohmeier und H. Hellmann, *Ber. Bunsenges*, **68**, 481 (1964).
35. S. Castellano und A. A. Bodner-By, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3863 (1964).
36. M. F. Guest, I. H. Hiller, B. R. Higginson und D. R. Lloyd, *Mol. Physics*, **29**, 113 (1975).
37. S. P. Gubin und V. S. Khandkarova, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 449 (1970); Lit.³⁹ siehe dagegen Lit.^{9a}
38. G. Klopman und K. Noak, *Inorg. Chem.*, **7**, 579 (1967).
39. W. McFarlane und S. O. Grim, *J. Organomet. Chem.*, **5**, 147 (1966); Lit.³⁸
40. D. N. Kursanov, V. N. Setkina, N. K. Baranetskaya, V. I. Zdanovitch und K. N. Anisomov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **190**, 1103 (1970); engl. Übersetzung: *Doklay Chem.*, **190**, 127 (1970); M. Ashraf, *Can. J. Chem.*, **50**, 118 (1972); B. Nicholls und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. (London)*, **1959**, 551.
41. D. N. Kursanov, V. N. Setkina, P. V. Petrovskii, V. I. Zdanovich, N. K. Baranetskaya und I. D. Rubin, *J. Organomet. Chem.*, **37**, 339 (1972); G. Olah und S. H. Yu, *J. Org. Chem.*, **41**, 717 (1976).
42. G. Jaouen, S. Top und M. J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.*, **195**, C5 (1980).
43. G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.*, **79**, 59 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **6**, 87 (1967); G. Märkl und A. Merz, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 1215.