Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, LX [1]. Ferrio-(thiocarbamoyl)phosphane Cp(OC)₂Fe-P(Mes)[C(=S)-N(R)H] (R = Me, Et, *t*-Bu): Aufbau aus dem Ferrio-mesitylphosphan Cp(OC)₂Fe-P(Mes)H und Organoisothiocyanaten sowie Quaternisierung mit Alkylhalogeniden und Oxidation mit Schwefel

Transition Metal Substituted Phosphanes, Arsanes and Stibanes, LX [1]. Ferrio-(thiocarbamoyl)phosphanes Cp(OC)₂Fe-P(Mes)[C(=S)-N(R)H] (R= Me, Et, *t*-Bu):

Build-up from the Ferrio-mesitylphosphane Cp(OC)₂Fe-P(Mes)H and Organoisothiocyanates, Quaternization with Alkyl Halides and Oxidation with Sulfur

Wolfgang Malisch*, Katharina Thirase, Joachim Reising

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,

Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

Z. Naturforsch. 53 b, 1084–1091 (1998); eingegangen am 12. Mai 1998

Metallo-Phosphanes, Insertion, Quaternization, Oxidation

The ferrio-phosphane $Cp(OC)_2Fe-P(Mes)H$ (4), obtained by deprotonation of the mesitylphosphane iron complex { $Cp(OC)_2[H_2(Mes)P]Fe$ }BF₄ (3), reacts with the organoisothiocyanates RNCS (R = Me, Et, Ph) (5a - c) to give the functionalized ferrio-phosphanes $Cp(OC)_2Fe-P(Mes)[C(=S)-N(R)H]$ (6a - c). Quaternization of 6a,b at the phosphorus atom with the alkyl halides R'-Hal (R' = Me, Et, CH₂Ph) (7a - c) yields the complexes { $Cp(OC)_2Fe-P(Mes)(R')[C(=S)-N(H)(R)]$ }Hal (8a - d), whereas oxidation with elemental sulfur affords the ferrio-thiophosphoranes $Cp(OC)_2Fe-P(=S)(Mes)[C(=S)-N(R)H]$ (R = Me, Et) (10a,b). 10b is alkylated with MeI to give { $Cp(OC)_2Fe-P(SMe)(Mes)[C(=S)-N(Et)H]$ }I (11). The structure of 8b has been determined by X-ray analysis.

Einleitung

Unsere Untersuchungen zur Reaktivität von Metallo-diorganophosphanen des Typs $Cp(OC)_2Fe-$ PR₂ mit Heterokumulenen R'NCS haben gezeigt, daß die [3+2]-Cycloaddition unter Bildung von Metallacyclen des Typs $Cp(OC)Fe-PR_2$ -C(S)N(R')-CO die bevorzugte Reaktionsweise dieser beiden Komponenten darstellt [2].

Nach eingehenden Studien dieser [3+2]-Cycloadditionsreaktion und der Reaktivität der dabei gebildeten Produkte gegenüber elektrophilen Reagentien haben wir unsere Untersuchungen nun auf P-H-funktionelle Metallo-phosphane des Typs Cp(OC)₂Fe-P(H)R ausgeweitet, da diese eine zusätzliche Derivatisierung des metallgebundenen Phosphoratoms unter Einbeziehung der P-H-Funktion versprechen. Bislang ist nur eine begrenzte Zahl von Vertretern dieser Verbindungsklasse mit Zirkon, Hafnium oder Rhenium bekannt, die entweder am Phosphoratom der Protonierung, Alkylierung oder Oxidation mit Sauerstoff unterworfen oder zum Aufbau von Phosphiniden-Komplexen genutzt wurden [3].

In dieser Mitteilung berichten wir über die Reaktion des Ferrio-mesitylphosphans $Cp(OC)_2Fe-$ P(Mes)H mit Organoisothiocyanaten und die Folgereaktionen der dabei gebildeten Insertionsprodukte.

Ergebnisse

Das Ferrio-mesitylphosphan **4** ist in einer zweistufigen Synthese aus dem Komplexsalz **1** durch thermisch induzierten CO/Phosphan-Austausch in Acetonitril bei 70 °C und anschließende Deprotonierung des dabei gebildeten kationischen Phosphan-Eisenkomplexes **3** zugänglich (Gl. (1)).

3 wird in Form eines gelben Kristallpulvers in einer Ausbeute von 85% isoliert. Seine einfache Dar-

0932–0776/98/1000–1084 \$ 06.00 © 1998 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · www.znaturforsch.com K

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Malisch; Fax: +49 931 8884618,

E-mail: Wolfgang.Malisch@mail.uni-wuerzburg.de.

(2)



Mos

scheint wenig plausibel, da nach den Erfahrungen mit den primären Phosphanen RPH_2 (R = Cy, Ph) dieser Prozeß erst bei mehrstündigem Erhitzen der Reaktionspartner in Reinsubstanz erfolgt [4]. Denkbar ist vielmehr ein Mechanismus, bei dem primär unter P-C(=S)- und N-C(=O)-Fe-Bindungsknüpfung ein durch [3+2]-Cycloaddition gebildetes Intermediat **A** entsteht, aus welchem **6a - c** durch Verschiebung des P-gebundenen Wasserstoffatoms zum Stickstoffatom hervorgehen.

Die Phosphidofunktion der Thiocarbamoyl-funktionellen Ferrio-Phosphane **6a-c** sollte, wie an Diorgano-Vertretern schon anhand zahlreicher Beispiele belegt [5], eine ausgeprägte Lewis-Basizität am trivalenten Phosphoratom zeigen, die die Möglichkeit einer weiteren Abwandlung der Organophosphorgruppierung böte.

Zur Überprüfung wurde **6a, b** in Acetonitril bei -40 °C mit einer äquimolaren Menge an Methylbzw. Ethyliodid oder Benzylbromid (**7a - c**) versetzt und anschließend bei Raumtemperatur gerührt, wobei innerhalb von 30 min die Komplexsalze **8a - d** in Ausbeuten von 70% als gelbe bis orangefarbene Kristallpulver entstehen (Gl. (3)).

In Übereinstimmung mit der Ausbildung eines kationischen Komplexsalzes und der dadurch bedingten erniedrigten Elektronendichte am Metall findet sich für **8a**-d gegenüber **6a,b** eine hochfrequente Verschiebung der ν (CO)_{sym}- und ν (CO)_{asym}-Banden um *ca.* 30 cm⁻¹ auf Werte von etwa 2050/ 2005 cm⁻¹; gleichzeitig sind die ³¹P-Resonanzen um *ca.* 95 ppm zu tiefem Feld verschoben.

Ein weiterer Zugang zu kationischen Phosphan-Eisenkomplexen, die im Zusammenhang mit der Ablösung der Organophosphor-Einheit von Interesse sind, ergibt sich aus der konsekutiven Oxidation und Alkylierung des Metallo-phosphans, die zu einer Thioalkyleinheit führt.

stellbarkeit, die hohe Luftstabilität und die nahezu unbegrenzte Lagerfähigkeit machen es zu einer idealen und einfach zu handhabenden Ausgangsverbindung für die Synthese von 4. Das Ferriophosphan 4 entsteht aus 3 in Toluol bei Zusatz von Et₃N innerhalb von 30 min in 83-proz. Ausbeute als extrem luftempfindliches rotes Öl, das auch in hochverdünnter Lösung nur einige Stunden stabil ist. Aufgrund dieser eingeschränkten Beständigkeit wird 4 bei Bedarf frisch aus 3 gemäß Gl. (1) dargestellt, was die höchsten Ausbeuten bei der Weiterreaktion gewährleistet. 4 ist im ³¹P-NMR-Spektrum anhand der für sekundäre Metallo-phosphane typischen Resonanz bei -101.9 ppm und im ¹H-NMR-Spektrum an der Dublettresonanz des P-H-Protons bei 4.03 ppm [${}^{1}J(PH) = 214.1 Hz$] zu identifizieren.

Die weitere Umsetzung von 4 mit den Organoisothiocyanaten 5a - c im Molverhältnis 1:1 bei -78 °C liefert nach Erwärmen auf Raumtemperatur nach 2 h in guten Ausbeuten (69 - 75%) die PH-Insertionsprodukte 6a - c in Form roter Pulver (Gl. (2)).

Die Bildung von **6a - c** folgt aus den NMR-spektroskopischen Daten, die eine Tieffeldverschiebung der Phosphorresonanz auf Werte zwischen –8.15 und 3.20 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum, sowie eine N-H-Resonanz bei 7.03 (**6a**), bei 7.31 ppm (**6b**) und bei 9.09 ppm (**6c**) im ¹H-NMR-Spektrum zeigen.

Demnach resultiert aus der Reaktion von 4 mit Organoisothiocyanaten nicht, wie bei Ferrio-dior-

> Brought to you by | New York University Bobst Library Technical Services Authenticated Download Date L 6/21/15 9:11 PM



Zur Realisierung dieser Reaktion wurden **6a**, **b** zunächst in Toluol mit elementarem Schwefel vereinigt. Innerhalb 24 h tritt quantitative Schwefelung zu den Ferrio-thiophosphoranen **10a**, **b** ein, die in Form orange-gelber, unter Schutzgas unzersetzt lagerbarer Kristallpulver anfallen.

Sie lassen sich, wie anhand der Umsetzung von **10b** mit Methyliodid nachgewiesen, zum Aufbau von kationischen Phosphan-Eisen-Komplexen nutzen. Nach 4 h entsteht hierbei orangefarbenes **11** als Produkt einer Methylierung der PS-Einheit (Gl. (4)).

Röntgenstrukturanalyse von 8b

Zur Absicherung der Struktur von **8b** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1). Sie belegt anhand der Bindungswinkel von 95.2(4)° (C1-Fe1-C2), 89.6(2)° (C1-Fe1-P) und 96.6(3)° (C2-Fe1-P), daß die Liganden in **8b** eine pseudooktaedrische Koordinationssphäre am zentralen Eisenatom ausbilden. Die Abstände vom Eisenzentrum zu den Carbonylkohlenstoffatomen liegen im erwarteten Bereich [Fe1-C1 1.757(9) bzw. Fe1-C2 1.774(9) Å] [5]. Ebenso korreliert der Fe-P-Abstand von 2.227(2) Å mit in der Literatur bekannten Werten [5a].

Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die größten Winkel zum Metallfragment gefunden werden [Fe1-P-C9 115.4(1)°, Fe1-P-C10 114.8(2)°, Fe1-P-C8 113.5(2)°]; der kleinste Winkel tritt zwischen der Methylgruppe und der EtN(H)C(S)-Einheit [C8-P-C9 94.2(3)°] auf. Der Pgebundene Mesitylligand nimmt eine *cis*-Stellung



Abb. 1. ORTEP-Plot von { $Cp(OC)_2Fe-P(Me)(Mes)-[C(=S)N(Et)H]$ }I (**8b**). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Fe1-C1 1.757(9), P-C9 1.873(7), N-C9 1.309(9), N-C20 1.464(9), N-H1 0.87(8), Fe1-P 2.227(2), S-C9 1.650(8), P-C8 1.821(7), P-C10 1.828(7); C1-Fe1-C2 95.2(4), C10-P-Fe1 114.8(2), N-C9-S 126.3(6), C1-Fe1-P 89.6(2), C2-Fe1-P 96.6(3), C9-N-C20 123.0(7), S-C9-P 119.4(4), C8-P-C10 110.5(3), C9-N-H1 121.9(53), C8-P-C9 94.2(3), C20-N-H1 115.1(53), C10-P-C9 106.5(3), C8-P-Fe1 113.5(2); C20-N-C9-S 0.6(11).

zum Cp-Ring ein [Cp(Z)-Fe1-P-C10 35.81°], steht aber aufgrund der sterischen Abschirmung nahezu senkrecht zur Fe1-P-Bindungsachse [Fe1-P-C10-C15–96.1(6)°]. Die beiden restlichen Substituenten am Phosphoratom sind zu den jeweiligen Carbonyl-Liganden hin orientiert [C9-P-Fe1-C2 27.1(4)°, C8-P-Fe1-C1 39.1(4)°] (Abb. 2).

Für die Struktureinheit S-C9-N-C20 belegt der Torsionswinkel von 0.6(11)° Planarität, wobei die



Abb. 2. Blick entlang der P-Fe1-Bindungsachse von 8b.

Winkelsumme am sp²-Kohlenstoffatom C9 359.6° beträgt. Der größte Winkel an C9 tritt zwischen der C=S-Einheit und dem Stickstoffatom auf [S-C9-N 126.3(6)°], wodurch der Winkel P-C9-N [113.9(5)°] verkleinert ist. Auffällig ist der für einen beträchtlichen Doppelbindungsanteil sprechende N-C9-Abstand [1.309(9) Å], der zusammen mit der planaren Koordination des Stickstoffatoms (Winkelsumme 360.0°) eine mesomere Wechselwirkung des Elektronenpaars am Stickstoff mit dem Thiocarbonyl-Kohlenstoff nahelegt. Diese Annahme wird zusätzlich gestützt durch die gegenüber einer C=S-Doppelbindung (1.61 Å) [6] leicht verlängerte S-C9-Bindung [1.650(8) Å].

Die in dieser Miteilung beschriebenen Untersuchungen zeigen das synthetische Potential sekundärer Ferrio-phosphane zum einfachen Aufbau funktioneller Phosphanliganden unter Insertion in die P-H-Bindung und nachfolgender Beanspruchung der Phosphidofunktion. Nachdem nun erste Kenntnisse zum Reaktionsverhalten eines sekundären Ferrio-phosphans mit Aryl-substituiertem Phosphor vorliegen, gilt unser Interesse verstärkt einer Variation der sterischen und elektronischen Eigenschaften des P-gebundenen organischen Restes. Über die in diesem Zusammenhang beobachteten abweichenden Kopplungsreaktionen des *tert*-ButylVertreters mit Organoisothiocyanaten werden wir in Kürze berichten.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten in einer Atmosphäre von getrocknetem und gereinigtem Stickstoff in Schlenk-Technik. Lösungsmittel und Glasgeräte waren entsprechend vorbehandelt. – IR: Perkin-Elmer 283. – 1 H-, ${}^{13}C{}^{1}$ H}-, ${}^{31}P{}^{1}$ H}-NMR: Bruker AMX 400. – Schmelzpunkte: Differentielle Thermo-Analyse.

{Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan]eisen(II)}tetrafluoroborat (3)

Eine Lösung von 0.96 g (3.30 mmol) [Cp(OC)₃Fe]BF₄ (1) und 0.55 g (3.30 mmol) MesPH₂ (2) in 20 ml Acetonitril wird 20 h bei 70 °C gerührt, was zu einer Farbänderung von gelb nach orange führt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum auf 5 ml eingeengt, 3 durch Zugabe von 20 ml Ether ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. -Ausbeute 1.17 g (85%). - Gelbes Pulver. - Schmp. 137 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₃]-Acetonitril, 400.1 MHz): δ = 7.05 - 7.03 (m, 2 H, H_2C_6), 6.09 [d, ¹*J*(PH) = 400.4 Hz, 2 H, H-P], 5.49 [d, ${}^{3}J$ (PFeCH) = 2.3 Hz, 5 H, H₅C₅], 2.43 (s, 6 H, 2-H₃C), 2.27 ppm (s, 3 H, 4-H₃C). - ¹³C-NMR ([D₃]-Acetonitril, 100.6 MHz): $\delta = 209.3$ [d, ²J(PFeC) = 24.1 Hz, CO], 143.3 [d, ${}^{4}J(PCCCC) = 1.5$ Hz, C-4], 141.6 [d, ${}^{2}J(PCC) = 8.0$ Hz, C-2/6], 131.9 [d, ${}^{3}J(PCCC)$ = 9.0 Hz, C-3/5], 126.4 [d, ${}^{1}J(PC)$ = 58.4 Hz, C-1], 88.4 $(s, C_5H_5), 21.6 [d, {}^{3}J(PCCC) = 9.7 Hz, 2-CH_3], 20.9 ppm$ (s, 4-CH₃). – ³¹P-NMR ([D₃]-Acetonitril, 162.0 MHz): $\delta = -61.2 \text{ ppm (s)}. - {}^{19}\text{F-NMR} ([D_3]-\text{Acetonitril}, 376.5)$ MHz): $\delta = -150.2$ ppm. – IR (Acetonitril): ν (PH) = 2397 (w); ν (CO) = 2058 (vs), 2015 (vs) cm⁻¹.

C₁₆H₁₈BF₄FeO₂P (415.94) Ber. C 46.20 H 4.36%, Gef. C 46.28 H 4.18%.

[Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio](2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (4)

Eine Suspension von 40 mg (0.18 mmol) {Cp(OC)₂[H₂(Mes)P]Fe}BF₄ (**3**) in 10 ml Toluol wird bei –78 °C unter kräftigem Rühren mit 18 mg (0.18 mmol) Et₃N versetzt. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 30 min auf R. T. erwärmt, Unlösliches wird abfiltriert und das orange Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei **4** als öliger Rückstand verbleibt. – Ausbeute 29 mg (88%). – Dunkelrotes Öl. – ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 400.1 MHz): $\delta = 6.84$ (s, 2 H, H₂C₆), 4.12 (s, 5 H, H₅C₅), 4.03 [d, ¹J(PH) = 214.1 Hz, 1 H, H-P], 2.55 (s, 6 H, 2-H₃C), 2.12 ppm (s, 3 H, 4-H₃C). – ¹³C-NMR ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz): $\delta = 214.5$ (s, CO), 142.7 [d, ²J(PCC) = 5.2 Hz, C-2/6], 139.8 (s, C-4), 128.6 [d, ${}^{3}J(PCCC) = 4.5$ Hz, C-3/5], 126.5 [d, ${}^{1}J(PC) = 24$ Hz, C-1], 85.4 (s, C₅H₅), 23.7 [d, ${}^{3}J(PCCC) = 6.1$ Hz, 2-CH₃], 21.1 ppm (s, 4-CH₃). – ${}^{31}P$ -NMR ([D₆]-Benzol, 162.0 MHz): $\delta = -101.9$ ppm. – IR (Toluol): $\nu(PH) = 2324$ (w); $\nu(CO) = 2000$ (vs), 1956 (vs) cm⁻¹.

- $\begin{array}{l} C_{16}H_{17}FeO_2P~(328.13)\\ \text{Ber. C}~58.57~H~5.22\%,\\ \text{Gef. C}~59.14~H~5.64\%. \end{array}$
- [Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio][(2,4,6trimethylphenyl)(N-methyl-thioformamido)]phosphan (6a)

Eine Suspension von 170 mg (0.40 mmol) $\{Cp(OC)_2[H_2(Mes)P]Fe\}BF_4$ (3) in 8 ml Toluol wird unter kräftigem Rühren mit 41 mg (0.40 mmol) Et₃N versetzt und 10 min bei R. T. gerührt. Unlösliches wird abfiltriert, das Filtrat auf -78 °C abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 29 mg (0.40 mmol) Methylisothiocyanat (5a) versetzt. Nach Erwärmen auf R. T. wird weitere 2 h gerührt und 6a anschließend mit 5 ml Pentan ausgefällt, abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. - Ausbeute 112 mg (69%). - Rotes Pulver. – Schmp. 40 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 400.1 MHz): δ = 7.03 (s, 1 H, H-N), 6.83 (s, 2 H, H_2C_6 , 4.45 [d, ³J(PFeCH) = 2.8 Hz, 5 H, H_5C_5], 2.74 [d, ${}^{4}J(PCNCH) = 5.6 \text{ Hz}, 3 \text{ H}, \text{H}_{3}\text{C-N}], 2.52 (s, 3 \text{ H}, 4-\text{H}_{3}\text{C}),$ 2.10 (s, 3 H, 2-H₃C), 2.08 ppm (s, 3 H, 2-H₃C) - ¹³C-NMR ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz): $\delta = 225.3$ [d, ¹J(PC)] = 67.4 Hz, C(=S)], 219.9 [d, ²J(PFeC) = 32.2 Hz, CO], 219.7 [d, ${}^{2}J(PFeC) = 31.2$ Hz, CO], 142.9 [d, ${}^{4}J(PCCCC)$ = 1.5 Hz, C-4], 139.7 [d, ${}^{1}J(PC)$ = 43.3 Hz, C-1], 137.9 $[d, {}^{3}J(PCCC) = 9.1 \text{ Hz}, C-3/5], 128.9 [d, {}^{2}J(PCC) = 14.1$ Hz; C2/6], 83.5 (s, C₅H₅), 41.1 [d, ${}^{3}J(PCNC) = 4.0$ Hz, CH_3 -N], 21.0 (s, 4-CH₃), 20.1 [d, ³J(PCCC) = 7.8 Hz, 2-CH₃], 19.7 ppm [d, ${}^{3}J(PCCC) = 7.8$ Hz, 2-CH₃]. – ${}^{31}P$ -NMR ([D₆]-Benzol, 162.0 MHz): $\delta = -8.15$ ppm. – IR (Toluol): ν (CO) = 2011 (s), 1973 (s) cm⁻¹.

- C₁₈H₂₀FeNO₂PS (401.25) Ber. C 53.88 H 5.02 N 3.49 S 7.99%, Gef. C 52.60 H 5.46 N 3.21 S 6.48%.
- [Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio][(2,4,6trimethylphenyl)(N-ethyl-thioformamido)]phosphan (**6b**)

Analog 3. aus 170 mg (0.40 mmol)

 ${Cp(OC)_2[H_2(Mes)P]Fe}BF_4$ (3), 41 mg (0.40 mmol) Et₃N und 34 mg (0.40 mmol) Ethylisothiocyanat (5b) nach 2 h Rühren. – Ausbeute 125 mg (75%). – Rotes Pulver. – Schmp. 58 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 400.1 MHz): δ = 7.31 (s, 1 H, H-N), 7.11 (s, 2 H, H₂C₆), 4.55 [d, ³*J*(PFeCH) = 2.0 Hz, 5 H, H₅C₅], 3.61 [qd, ³*J*(HCCH) = 7.2 Hz, ⁴*J*(PCNCH) = 0.4 Hz, 2 H, H₂C-N], 2.64 (s, 3 H, 4-H₃C), 2.19 (s, 6 H, 2-H₃C), 0.78 ppm [t, ³*J*(HCCH) = 7.2 Hz, 3 H, H₃C]. – ¹³C-NMR ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz): δ = 222.0 [d, ¹*J*(PC) = 69.4 Hz, C=S], 215.2 [d, ²*J*(PFeC) = 23.0 Hz, CO], 144.3 [d, ²*J*(PCC) = 15.1 Hz, C-2/6], 139.1 (s, C-4), 136.9 [d, ¹*J*(PC) = 49.3 Hz, C-1], 128.5 (d, ³*J*(PCCC) = 9.2 Hz, C-3/5), 87.2 [d, ²*J*(PFeC) = 2.8 Hz, C₅H₅], 41.5 [d, ³*J*(PCNC) = 3.6 Hz, CH₂-N], 23.7 (s, 4-CH₃), 21.7 [d, ³*J*(PCCC) = 16.1 Hz, 2-CH₃], 20.4 [d, ³*J*(PCCC) = 12.0 Hz, 2-CH₃], 13.4 ppm (s, CH₃). – ³¹P-NMR ([D₆]-Benzol, 162.0 MHz): δ = -8.09 ppm. – IR (Toluol): ν (CO) = 2009 (s), 1970 (s) cm⁻¹. C₁₉H₂₂FeNO₂PS (415.25)

Ber. C 54.95 H 5.34 N 3.37 S 7.72%, Gef. C 54.23 H 5.49 N 3.42 S 7.49%.

 [Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio][(2,4,6trimethylphenyl)(N-phenyl-thioformamido)]phosphan (6c)

Analog 3. aus 230 mg (0.54mmol)

{Cp(OC)₂[H₂(Mes)P]Fe}BF₄ (**3**), 107 mg (1.04 mmol) Et₃N und 73 mg (0.54 mmol) Phenylisothiocyanat (**5c**) nach 20 min. – Ausbeute 174 mg (69%). – Rotes Öl. – ¹H-NMR ([D₆]-Benzol, 400.1 MHz): δ = 9.09 (s, 1 H, H-N), 7.69 - 6.58 (m, 5 H, H₅C₆), 6.81 (s, 2 H, H₂C₆), 4.43 (s, 5 H, H₅C₅), 2.55 (s, 3 H, 4-H₃C), 2.11 (s, 3 H, 2-H₃C), 2.07 ppm (s, 3 H, 2-H₃C). – ¹³C-NMR ([D₆]-Benzol, 100.6 MHz): δ = 225.1 [d, ¹*J*(PC) = 50.2 Hz, C=S], 213.4 [d, ²*J*(PFeC) = 22.8 Hz, CO], 143.0-121.3 [m, C₆H₅, *C*₆H₂(CH₃)₃], 87.1 (s, C₅H₅), 23.6 (s, 4-CH₃), 21.2 [d, ³*J*(PCCC) = 15.5 Hz, 2-CH₃], 20.8 ppm [d, ³*J*(PCCC) = 13.7 Hz, 2-CH₃]. – ³¹P-NMR ([D₆]-Benzol, 162.0 MHz): δ = 3.2 ppm. – IR (Toluol): ν (CO) = 2012 (s), 1975 (s) cm⁻¹.

- C₂₃H₂₂FeNO₂PS (463.32) Ber. C 59.62 H 4.79 N 3.02 S 6.92%, Gef. C 60.59 H 5.01 N 3.27 S 7.24%.
- {Dicarbonyl)(η⁵-cyclopentadienyl)[(2,4,6-trimethylphenyl)(methyl)(N-methyl-thioformamido)phosphan]eisen(II)}iodid (8a)

Eine Lösung von 220 mg $(0.55 \text{ mmol}) \text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-P(\text{Mes})-[C(=S)-N(\text{Me})\text{H}]$ (**6a**) in 5 ml Acetonitril wird bei –40 °C mit 114 mg (0.81 mmol) MeI (**7a**) versetzt und dann innerhalb von 20 min auf R. T. erwärmt. Nach 30 min Rühren wird die Reaktionsmischung im Vakuum bis auf 1 ml eingeengt und **8a** durch Zugabe von 5 ml Diethylether ausgefällt. **8a** wird abfiltriert, zweimal mit je 2 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Ausbeute 197 mg (66%) – Gelbes Pulver. – Schmp. 134 °C

(Zers.). – ¹H-NMR ([D₃]-Nitromethan, 400.1 MHz): δ = 8.67 (s, 1 H, H-N), 7.12 [d, ${}^{4}J(PCCCH) = 3.2$ Hz, 2 H, H_2C_6], 5.27 [d, ³J(PFeCH) = 1.6 Hz, 5 H, H_5C_5], 3.17 $[dd, {}^{3}J(HCNH) = 4.8 Hz, {}^{4}J(PCNCH) = 1.2 Hz, 3 H,$ H_3C-N], 2.51 [d, ${}^4J(PCCCH) = 4.8$ Hz, 6 H, 2- H_3C], 2.28 $[d, {}^{2}J(PCH) = 14.0 \text{ Hz}, 3 \text{ H}, \text{H}_{3}C-P], 2.13 \text{ ppm} (s, 3 \text{ H}, 100 \text{ Hz})$ 4-H₃C). $-{}^{13}$ C-NMR ([D₃]-Nitromethan, 100.6 MHz): $\delta =$ $211.9 \text{ [d, }^{2}J(\text{PFeC}) = 21.1 \text{ Hz, CO}, 210.9 \text{ [d, }^{2}J(\text{PFeC}) =$ 22.1 Hz, CO], 203.6 [d, ${}^{1}J(PC) = 32.2$ Hz, C=S], 144.9 $[d, {}^{4}J(PCCCC) = 3.0 \text{ Hz}, \text{ C-4}], 143.2 [d, {}^{3}J(PCCC) = 8.1$ Hz, C-3/5], 133.5 [d, ${}^{2}J(PCC) = 8.1$ Hz, C-2/6], 126.6 [d, ${}^{1}J(PC) = 27.2 \text{ Hz}, C-1$], 89.0 (s, C₅H₅), 35.8 [d, ${}^{3}J(PCNC)$ = 18.6 Hz, CH₃-N], 24.8 [d, ${}^{3}J(PCCC) = 6.2$ Hz, 2-CH₃], 21.1 (s, 4-CH₃), 9.1 ppm [d, ${}^{1}J(PC) = 54.0$ Hz, CH₃-P]. – ³¹P-NMR ([D₃]-Nitromethan, 162.0 MHz): δ = 83.3 ppm. - IR (Acetonitril): ν (CO) = 2049 (s), 2008 (s) cm⁻¹.

C₁₉H₂₃FeINO₂PS (543.18)

Ber. C 42.01 H 4.27 N 2.58 S 5.90%, Gef. C 42.00 H 4.42 N 2.54 S 5.89%.

 {Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl([(2,4,6-trimethylphenyl)(methyl)(N-ethyl-thioformamido)phosphan]eisen(II)}iodid (8b)

Analog 6. aus 150 mg (0.36 mmol) Cp(OC)₂Fe-P(Mes)-[C(=S)-N(Et)H] (6b) und 57 mg (0.40 mmol) MeI (7a). - Ausbeute 139 mg (69%). - Gelbes Pulver. - Schmp. 76 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₃]-Acetonitril, 400.1 MHz): $\delta = 8.83$ (s, 1 H, H-N), 7.08 [d, ⁴J(PCCCH) = 3.2 Hz, 2 H, H₂C₆], 5.17 [d, ${}^{3}J$ (PFeCH) = 1.6 Hz, 5 H, H₅C₅], 3.74-3.68 [m, 1 H, H₂C-N], 3.62-3.58 [m, 1 H, H₂C-N], 2.45 [d, ${}^{2}J(PCH) = 9.6$ Hz, 3 H, H₃C-P], 2.37 (s, 3 H, 4-H₃C), 2.31 (s, 6 H, 2-H₃C), 1.10 ppm $[t, {}^{3}J(HCCH) = 7.2 \text{ Hz}, 3 \text{ H}, H_{3}CH_{2}C-N]. - {}^{13}C-NMR$ ([D₃]-Acetonitril, 100.6 MHz): $\delta = 211.1$ [d, ²J(PFeC) = 21.1 Hz, CO], 210.1 [d, ${}^{2}J(PFeC) = 22.1$ Hz, CO], 201.3 $[d, {}^{1}J(PC) = 31.2 \text{ Hz}, C=S], 143.4 [d, {}^{4}J(PCCCC) = 3.0$ Hz, C-4], 142.1 [d, ${}^{3}J(PCCC) = 8.0$ Hz, C-3/5], 132.5 [d, ${}^{2}J(PCC) = 9.1$ Hz, C-2/6], 126.2 [d, ${}^{1}J(PC) = 28.2$ Hz, C-1], 88.5 (s, C₅H₅), 43.2 (s, CH₂-N), 24.8 [d, ³*J*(PCCC) = 5.8 Hz, 2-CH₃], 20.5 (s, 4-CH₃), 11.7 (s, CH₃), 8.6 ppm $[d, {}^{1}J(PC) = 48.7, CH_{3}-P]. - {}^{31}P-NMR ([D_{3}]-Acetonitril,$ 162.0 MHz): δ = 84.7 ppm. – IR (Acetonitril): ν (CO) = 2052 (s), 2012 (s) cm⁻¹. C₂₀H₂₅FeINO₂PS (557.21)

Ber. C 42.65 H 4.67 N 2.45 S 5.96%, Gef. C 43.11 H 4.52 N 2.51 S 5.75%.

 {Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[(2,4,6-trimethylphenyl)(ethyl)(N-ethyl-thioformamido)phosphan]eisen(II)}iodid (8c)

Analog 6. aus 150 mg (0.36 mmol) $Cp(OC)_2Fe-P(Mes)-[C(=S)-N(Et)H]$ (6b) und 57 mg (0.36 mmol)

EtI (7b). - Ausbeute 176 mg (86%). - Oranges Pulver. - Schmp. 104 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₃]-Acetonitril, 400.1 MHz): $\delta = 8.83$ (s, 1 H, H-N), 7.10 [d, ${}^{4}J$ (PCCCH) $= 2.8 \text{ Hz}; 2 \text{ H}, \text{H}_2\text{C}_6], 5.17 \text{ (s, 5 H, H}_5\text{C}_5), 3.75-3.55 \text{ (m,}$ 2 H, H₂C-N), 3.24-3.12 (m, 2 H, H₂C-P), 2.46 (s, 6 H, 2-H₃C), 2.31 (s, 3 H, 4-H₃C), 1.18 [t, ${}^{3}J$ (HCCH) = 7.2 Hz, 3 H, H₃C], 1.09 ppm [t, ${}^{3}J(\text{HCCH}) = 7.2$ Hz, 3 H, H₃C]. – ¹³C-NMR ([D₃]-Acetonitril, 100.6 MHz): δ = 211.1 [d, ${}^{2}J(PFeC) = 20.1$ Hz, CO], 210.3 [d, ${}^{2}J(PFeC) =$ 22.1 Hz, CO], 198.0 [d, ${}^{1}J(PC) = 27.2$ Hz, C=S], 142.9 $[d, {}^{4}J(PCCCC) = 2.0 \text{ Hz}, \text{ C-4}], 132.8 [d, {}^{3}J(PCCC) =$ 10.0 Hz, C-3/5], 125.3 [d, ${}^{2}J(PCC) = 24.2$ Hz, C-2/6], 121.9 [d, ${}^{1}J(PC) = 50.3$ Hz, C-1], 88.3 (s, C₅H₅), 45.2 (s, CH₂-N), 32.2 [d, ${}^{1}J(PC) = 23.8$ Hz, CH₂-P], 24.2 [d, ${}^{3}J(PCCC) = 4.9 \text{ Hz}, 2-CH_{3}, 20.6 \text{ (s, } 4-CH_{3}), 15.0 \text{ (s, }$ CH₃), 10.8 ppm [d, ${}^{2}J(PCC) = 7.6$ Hz, CH₃CH₂-P]. – ³¹P-NMR ([D₃]-Acetonitril, 162.0 MHz): $\delta = 93.2 \text{ ppm}$. - IR (Acetonitril): ν (CO) = 2044 (s), 2005 (s) cm⁻

C₂₁H₂₇FeINO₂PS (570.23) Ber. C 44.23 H 4.60 N 2.46 S 5.62%, Gef. C 44.59 H 4.49 N 2.38 S 5.78%.

{Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)[(2,4,6-trimethylphenyl)(benzyl)(N-ethyl-thioformamido)phosphan]eisen(II)}bromid (8d)

Analog 6. aus 150 mg (0.36 mmol) Cp(OC)₂Fe-P(Mes)-[C(=S)-N(Et)H] (6b) und 70 mg (0.47 mmol) Benzylbromid (7c). – Ausbeute 119 mg (56%). – Oranges Pulver. – Schmp. 76 °C (Zers.). – ¹H-NMR ($[D_3]$ -Acetonitril, 400.1 MHz): δ = 9.11 (s, 1 H, H-N), 7.29-7.08 (m, 5 H, H_5C_6), 6.98 [d, ⁴*J*(PCCCH) = 1.2 Hz, 2 H, H₂C₆], 5.26 (s, 5 H, H₅C₅), 3.67-3.54 (m, 2 H, H₂C-N), 2.53 (s, 6 H, 2-H₃C), 2.35 (s, 3 H, 4-H₃C), 1.31 ppm [t, ${}^{3}J(\text{HCCH}) = 7.2 \text{ Hz}, 3 \text{ H}, \text{H}_{3}\text{C}]. - {}^{13}\text{C-NMR} ([D_{3}]-\text{Ace})$ tonitril, 100.6 MHz): $\delta = 211.2 \text{ [d, }^2 J(\text{PFeC}) = 33.4 \text{ Hz},$ CO], 209.6 [d, ${}^{2}J(PFeC) = 23.7$ Hz, CO], 197.3 [d, ${}^{1}J(PC)$ = 57.0 Hz, C=S], 143.5-128.2 [m, C_6H_5 , $C_6H_2(CH_3)_3$], 88.3 (s, C_5H_5), 43.5 [d, ³J(PCNC) = 2.5 Hz, CH_2 -N], 42.7 [d, ${}^{1}J(PC) = 22.3$ Hz, CH₂-P], 21.2 (s, 2-CH₃), 15.4 (s, 4-CH₃), 12.4 ppm (s, CH₃CH₂-N). – ³¹P-NMR ([D₃]-Acetonitril, 162.0 MHz): $\delta = 97.7$ ppm. – IR (Acetonitril): ν (CO) = 2044 (s), 2003 (s) cm⁻¹.

- C₂₆H₂₉BrFeNO₂PS (586.33) Ber. C 53.26 H 4.99 N 2.39 S 5.47%, Gef. C 52.74 H 5.02 N 2.51 S 5.39%.
- [Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio][(2,4,6trimethylphenyl)(N-methyl-thioformamido)thiophosphoran] (10a)

Eine Lösung von 200 mg $(0.50 \text{ mmol}) \text{ Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-P}(\text{Mes})[C(=S)-N(\text{Me})H]$ (6a) in 10 ml Toluol wird mit

17 mg (0.54 mmol) Schwefel (9) versetzt und 24 h bei R. T. gerührt. Die entstandene orangefarbene Lösung wird i. Vak. bis auf 2 ml eingeengt und 10a durch Zugabe von 5 ml Pentan ausgefällt, abfiltriert und nach zweimaligem Waschen mit je 3 ml Pentan im Vakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird 10a in 5 ml Acetonitril aufgenommen, die erhaltene Suspension im Vakuum auf 2 ml eingeengt und mit 5 ml Diethylether quantitativ ausgefällt. Das Produkt wird nach zweimaligem Waschen mit je 3 ml Diethylether im Vakuum getrocknet. - Ausbeute 201 mg (93%). – Oranges Pulver. – Schmp. 80 °C (Zers.). $-{}^{1}$ H-NMR ([D₁]-Chloroform, 400.1 MHz): $\delta = 10.54$ (s. 1 H, H-N), 6.81 [d, ${}^{4}J(PCCCH) = 3.6$ Hz, 2 H, H₂C₆]; 5.06 (s, 5 H, H_5C_5), 3.35 [d, ³J(HCNH) = 4.8 Hz, 3 H, H₃C-N], 2.66 (s, 6 H, 2-H₃C), 2.25 ppm (s, 3 H, 4-H₃C). -¹³C-NMR ([D₁]-Chloroform, 100.6 MHz): δ = 211.3 [d, 2 *J*(PFeC) = 12.4 Hz, CO], 167.7 (s, C=S), 130.8 - 127.6 $[m, C_6H_2(CH_3)_3], 88.8 (s, C_5H_5), 38.7 (s, CH_3-N), 29.7$ (s, 2-CH₃), 23.7 ppm (s, 4-CH₃). - ³¹P-NMR ([D₁]-Chloroform, 162.0 MHz): δ = 81.9 ppm. – IR (Toluol): ν (CO) $= 2018 \text{ (vs)}, 1988 \text{ (vs)} \text{ cm}^{-1}.$

C₁₈H₂₀FeNO₂PS₂ (433.31)

Ber. C 49.89 H 4.65 N 3.23 S 14.80%, Gef. C 49.02 H 4.47 N 3.04 S 15.32%.

[Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)ferrio][(2,4,6-trimethylphenyl)(N-ethyl-thioformamido)thiophosphoran] (10b)

Analog 10. aus 210 mg (0.51 mmol) Cp(OC)₂Fe-P(Mes)[C(=S)-N(Et)H] (6b) und 17 mg (0.54 mmol) Schwefel (9) in 10 ml Toluol nach 24 h bei R.T. Die erhaltene Reaktionslösung wird im Vakuum auf 2 ml eingeengt, 10b mit 5 ml Pentan ausgefällt, abfiltriert und nach zweimaligem Waschen mit je 3 ml Pentan im Vakuum getrocknet. – Ausbeute 207 mg (91%). – Gelbes Pulver. – Schmp. 113 °C (Zers.). ¹H-NMR ([D₁]-Chloroform, 400.1 MHz): $\delta = 10.47$ (s, 1 H, H-N), 6.78 [d, ${}^{4}J(\text{PCCCH}) = 2.8 \text{ Hz}, 2 \text{ H}, \text{H}_{2}\text{C}_{6}], 5.03 \text{ (s, 5 H, H}_{5}\text{C}_{5}),$ 3.80-3.74 [m, 2 H, H₂C-N], 2.65 (s, 6 H, 2-H₃C), 2.22 (s, 3 H, 4-H₃C), 1.37 ppm [t, ${}^{3}J(\text{HCCH}) = 7.2$ Hz, 3 H, H_3C]. – ¹³C-NMR ([D₁]-Chloroform, 100.6 MHz): δ = $211.6 \text{ [d, }^{2}J(\text{PFeC}) = 22.1 \text{ Hz, CO]}, 211.2 \text{ [d, }^{2}J(\text{PFeC}) =$ 23.0 Hz, CO], 207.4 [d, ${}^{1}J(PC) = 17.1$ Hz, C=S], 141.7 $[d, {}^{1}J(PC) = 15.1 \text{ Hz}, \text{ C-1}], 139.3 [d {}^{4}J(PCCCC) = 1.2$ Hz, C-4], 130.5 [d, ${}^{3}J(PCCC) = 9.0$ Hz, C-3/5], 129.6 [d, $^{2}J(PCC) = 12.1 \text{ Hz}, \text{ C-}2/6], 88.6 (s, C_{5}H_{5}), 40.9 (s, CH_{2}-$ N), 23.7 [d, ${}^{3}J(PCCC) = 7.2 \text{ Hz}$, 2-CH₃], 20.7 (s, 4-CH₃), 12.6 ppm (s, CH_3CH_2 -N). $-^{31}$ P-NMR ([D₁]-Chloroform, 162.0 MHz): δ = 80.7 ppm. – IR (Toluol): ν (CO) = 2029 (vs), 1994 (vs) cm⁻¹.

C₁₉H₂₂FeNO₂PS₂ (447.34) Ber. C 51.01 H 4.96 N 3.13 S 14.34%, Gef. C 51.01 H 4.88 N 3.89 S 13.81%.

{[Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)][(2,4,6-trimethylphenyl)(N-ethyl-thioformamido)(S-methylthio)-λ-3-phosphan] eisen(II)} iodid (11)

Eine Lösung aus 200 mg (0.45 mmol) Cp(OC)₂Fe-P(=S)(Mes)[C(=S)N(H)Et] (10b) in 10 ml Toluol wird bei -78 °C mit 83 mg (0.58 mmol) MeI (7a) versetzt und 4 h bei R. T. gerührt. Die erhaltene dunkelbraune Reaktionslösung wird im Vakuum bis auf 2 ml eingeengt, das Produkt mit 5 ml Pentan ausgefällt, abfiltriert und nach zweimaligem Waschen mit je 3 ml Pentan im Vakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird 11 mit 5 ml Acetonitril versetzt, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Die Lösung wird zur quantitativen Abtrennung von 11 bis auf 2 ml im Vakuum eingeengt, das Produkt mit 5 ml Diethylether ausgefällt und nach zweimaligem Waschen mit je 3 ml Diethylether im Vakuum getrocknet wird. - Ausbeute 223 mg (84%). - Oranges Pulver. - Schmp. 142 °C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₃]-Acetonitril, 400.1 MHz): $\delta = 8.64$ (s, 1 H, H-N), 7.05 [d, ⁴J(PCCCH) = 3.6 Hz, 2 H, H₂C₆], 5.06 [d, ${}^{3}J$ (PFeCH) = 1.6 Hz, 5 H, H₅C₅], 3.77-3.40 (m, 2 H, H₂C-N), 2.75 (s, 3 H, H₃C-S), 2.61 (s, 6 H, 2-H₃C), 2.28 (s, 3 H, 4-H₃C), 1.13 ppm [t, ${}^{3}J(\text{HCCH}) = 7.2 \text{ Hz}, 3 \text{ H}, \text{H}_{3}\text{C}]. - {}^{13}\text{C-NMR} ([D_{3}]-\text{Ace})$ tonitril, 100.6 MHz): $\delta = 209.0 \, [d, {}^{2}J(PFeC) = 21.9 \, Hz$, CO], 206.5 [d, ${}^{2}J(PFeC) = 18.1 \text{ Hz}$, CO], 193.8 [d, ${}^{1}J(PC)$ = 24.9 Hz, C=S], 142.00 (d, ¹*J*(PC) = 14.8 Hz, C-1), 140.6 $[d, {}^{3}J(PCCC) = 10.1 \text{ Hz}, C-3/5], 131.8 [d {}^{4}J(PCCCC) =$ 8.0 Hz, C-4], 129.4 [d, ${}^{2}J(PCC) = 12.1$ Hz, C-2/6], 87.5 (s, C_5H_5), 42.1 (s, CH_2 -N), 21.9 [d, ${}^3J(PCCC) = 6.0$ Hz, 2-CH₃], 19.3 (s, 4-CH₃), 13.6 [s, CH₃-S-P], 10.5 ppm (s, *C*H₃CH₂-N). – ³¹P-NMR ([D₃]-Acetonitril, 162.0 MHz): $\delta = 112.5 \text{ ppm.} - \text{IR} \text{ (Acetonitril): } \nu(\text{CO}) = 2046 \text{ (vs)},$ $2001 (s) cm^{-1}$.

C₂₀H₂₅FeINO₂PS₂ (589.28) Ber. C 40.77 H 4.28 N 2.38 S 10.88%, Gef. C 40.23 H 4.01 N 2.26 S 10.37%.

13. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 8b

Geeignete Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Ether in eine gesättigte Lösung von **8b** in Acetonitril erhalten. Summenformel: C₂₀H₂₅FeINO₂PS, Molekulargewicht: 557.19, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2₁/n (Nr. 1014), a = 8.264(2), b = 18.9478(15), c = 15.292(3) Å, $\alpha = \gamma = 90.00^{\circ}$, $\beta = 105.15(2)^{\circ}$, V = 2311.4(8) Å³, Z = 4, Absorptionskoeffizient μ (Mo-K_{α}): 2.150 mm⁻¹, Dichte_{ber}.: 1.601 g·cm⁻³, Kristallgröße: 0.30 × 0.30 × 0.20 mm, Intensitätsänderung: -0.3%, Transmissionsfaktoren: 90.13 - 99.87%, Meßbereich: $1.75^{\circ} < \Theta < 21.91^{\circ}$, Gesamtelektronenzahl F(000): 1112, Meßtemperatur: 293(2) K, gemessene Reflexe: 3052, unabhängige Reflexe: 2819, beobachtete Reflexe [I > 2.0 σ (I)]: 2145, Strukturlösung mit SHELXS-96 [7] und Verfeinerung mit SHELXL-96 [8] (253 Parameter) liefert $R_1 = 0.0432$, $wR_2 = 0.0947$ [9].

Dank

Diese Untersuchung wurde von der *Deutschen For*schungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 347 ("Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle") und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- W. Malisch, A. Spörl, K. Thirase, O. Fey, Z. Naturforsch. 53b, 1077 (1998).
- [2] W. Malisch, A. Spörl, H. Pfister, J. Organomet. Chem., eingereicht.
- [3] a) U. Segerer, E. Hey-Hawkins, Polyhedron **16**, 2537 (1997);

b) E. Hey-Hawkins, S. Kurz, Z. Naturforsch. **50b**, 239 (1995);

c) E. Hey-Hawkins, S. Kurz, J. Sieler G. Baum, J. Organomet Chem. **486**, 229 (1995);

d) B. D. Zwick, M. A. Dewey, D. A. Knight, W. E. Buhro, A. M. Arif, J. A. Gladysz, Organometallics **11**, 2673 (1992);

e) H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **467**, 105 (1981);

f) T. L. Breen, D. W. Stephan, J. Am. Chem. Soc. **117**, 11914 (1995);

g) Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, Organometallics **12**, 3158 (1993).

[4] a) W. Wolfsberger, Chem. Ztg. 109, 317 (1985);
b) W. Wolfsberger, Chem. Ztg. 112, 53 (1988);
c) W. Wolfsberger, Chem. Ztg. 112, 215 (1988);
d) A. N. Pudovik, I. V. Konovalova, Synthesis 81 (1979);

e) L. R. Frank, I. Jibril, L. Zsolnai, G. Huttner, J. Organomet. Chem. **336**, 337 (1987);

f) H. Oehme E. Leißring, A. Zschunke, Phosphorus, Sulfur **4**, 59 (1978);

- g) R. B. King, A. Efatry, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1371 (1974).
- [5] a) M. T. Ashby, J. H. Enemark, Organometallics 6, 1323 (1987);

b) W. Angerer, W. S. Sheldrick, W. Malisch, Chem Ber. **389**, 1261 (1985);

c) W. Angerer, W. Malisch, A. Cowley, N. C. Norman, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 1811 (1985);
d) R. C. Dobbie, P. R. Mason, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2439 (1974);

e) I.-P. Lorenz, P. Mürschel, W. Pohl, K. Polborn, Chem. Ber. **128**, 413 (1995);

f) L. Weber, M. Frebel, R. Boese, New J. Chem. 13, 303 (1989).

- [6] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 213, VCH, Weinheim (1962).
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXS-96, Program for Structure Solution, Universität Göttingen (1996).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXL-96, Program for Structure Refinement, Universität Göttingen, (1996).
- [9] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als "supplementary publication no. CCDC-101513" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos unter folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: +44 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).