

# Öffnung von Dreikernclustern durch Diphosphinomethan-Liganden

Opening of Trinuclear Clusters by Diphosphinomethane Ligands

Roy P. Planalp und Heinrich Vahrenkamp\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Z. Naturforsch. **44b**, 139–144 (1989); eingegangen am 20. September 1988

Clusters, Metal–Metal Bond Cleavage

The phosphinidene bridged clusters  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\text{PMe})$  and  $\text{FeCoWCp}(\text{CO})_8(\text{PMe})$  add the diphosphinomethane ligands *dmpm* and *dppm* with concomitant opening of two metal–metal bonds. The crystal structure determination of the addition product  $(\text{Me}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PMe}_2)\text{FeCoWCp}(\text{CO})_8(\text{PMe})$  has shown that the Fe–W and Fe–Co bonds have been opened and the chelating diphosphine spans the Co–W bond. This is in contrast to the reaction with monodentate phosphines where the Co–W and Co–Fe bonds are broken. Upon heating the addition products eliminate two moles of CO with formation of the diphosphinomethane substituted starting clusters, which in turn add CO under pressure to re-form the addition products.

## Einleitung

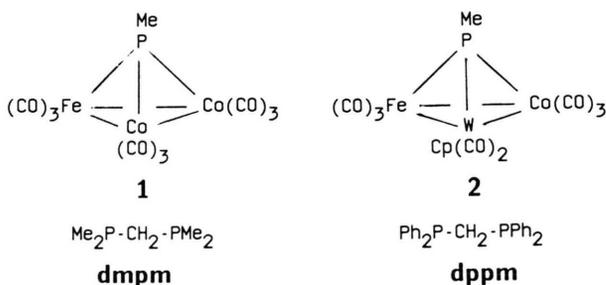
Mehrkernkomplexe heben sich durch die Vielfalt ihrer Reaktionsmöglichkeiten in positiver wie in negativer Weise von den Einkernkomplexen ab. Dies betrifft sowohl die Zahl möglicher Reaktionsstellen durch die Gegenwart mehrerer Metallatome als auch die Tatsache, daß die Metall–Metall-Bindungen als neue Reaktionsorte hinzukommen. Speziell Metall–Metall-Bindungen, an denen die leichteren Übergangsmetalle beteiligt sind, werden unter milden Bedingungen von vielen Reagenzien gespalten [1] und können auch am Aktivierungsschritt katalytischer Reaktionen beteiligt sein [2].

Bei unseren Untersuchungen zur Reaktivität Metall–Metall-gebundener Systeme haben wir uns deshalb auf solche mit verbrückenden Hauptgruppenelement-Liganden konzentriert. Denn diese Liganden sorgen dafür, daß bei Knüpfungen und Spaltungen von Metall–Metall-Bindungen die Organometall-Baugruppen im Molekülverband verbleiben. Für Dreikernkomplexe haben wir so [1, 3, 4] parallel zu Arbeiten von Huttner *et al.* [5] einige reaktionsbestimmende Faktoren und mechanistische Details ermittelt.

Als einer der negativen Aspekte der Reaktivität von Metall–Metall-Bindungen erwies sich dabei der Verlust der optischen Aktivität von  $\text{EM}_3$ -Clustern

mit Gerüst-Chiralität ( $\text{E} = \mu_3$ -verbrückendes Hauptgruppenelement) in Gegenwart von Donorliganden oder Katalyse-Substraten [4, 6]. Die entsprechende mechanistische Untersuchung [4] ergab, daß der durch Addition von zwei einzähnigen Liganden aufgespaltene Cluster die labile, racemisierungs-anfällige Spezies darstellt, die unter Abspaltung von Liganden leicht wieder in das geschlossene  $\text{EM}_3$ -Tetraeder-Gerüst zurückfindet.

Auf Grund der Erfahrung, daß Chelatliganden vom Diphosphinomethan-Typ Metall–Metall-Bindungen überbrücken und damit stabilisieren können [7], nahmen wir an, daß diese Liganden auch dazu beitragen können, die Gerüst-Inertheit der  $\text{EM}_3$ -Cluster zu erhöhen. Wir setzten daher die Cluster **1** und **2**, die schon Gegenstand der vorhergehenden Untersuchung [4] waren, mit den beiden Liganden *dmpm* und *dppm* um.

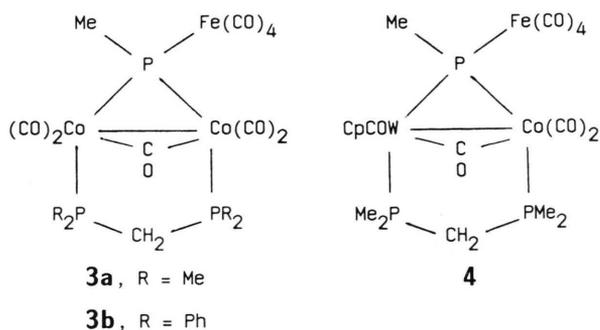


\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Vahrenkamp.

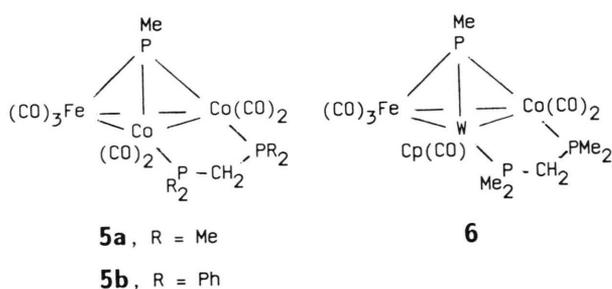
## Umsetzungen

Bei niedrigen Temperaturen und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen war auch für die zweizähnigen

Liganden das erste isolierbare Reaktionsprodukt dasjenige einer Addition beider Donorgruppen an den Cluster. Aus **1** und dmpm bzw. dpmm fielen so die Komplexe **3a** und **3b** an, aus **2** und dmpm der Komplex **4**. Als Ergebnis der Ligand-Addition sind jeweils zwei Metall–Metall-Bindungen geöffnet worden, und der Chelatligand überspannt die verbleibende Co–Co- bzw. Co–W-Bindung. Durch gleichzeitige CO-Wanderung ist eine externe Fe(CO)<sub>4</sub>-Gruppe entstanden.



Erhitzen in Benzol auf 65–70 °C führte für **3a**, **3b** und **4** in sehr guten Ausbeuten zu den Clustern **5a**, **5b** und **6**. Unter Abspaltung von zwei Äquivalenten CO wird also das ursprüngliche Clustergerüst zurückgebildet, wobei der Diphosphinomethan-Ligand in seiner Stellung verbleibt. Die Verbindungen **5** und **6** sind damit CO-Substitutionsprodukte der Cluster **1** und **2**, aus denen sie auch mit dmpm bzw. dpmm in der Hitze hervorgehen.



Um den Öffnungs-Schließungs-Zyklus zu vervollständigen, wurden die Cluster **5a** und **6** unter CO-Druck auf 60 °C erwärmt. Dabei trat in wiederum guten Ausbeuten Rück-Umwandlung in die offenen Verbindungen **3a** und **4** ein. Alle diese Reaktionen sind damit im Prinzip (wenn auch nicht im Detail,

s. u.) analog zu denen bei Anwesenheit einzähliger Phosphanliganden. Sie belegen erneut, daß bei diesen Clustern die nucleophile Spaltung der Metall–Metall-Bindungen leicht und umkehrbar verläuft.

### Produktidentifizierung

Die Zusammensetzung der offenen Verbindungen **3** und **4** ergab sich aus dem FD-Massenspektrum von **3a** und der Strukturbestimmung von **4**. Die IR-Spektren (Tab. I) belegen im wesentlichen die Verwandtschaften **3a/3b** und **5a/5b**. Durch die typische enge Bandenverteilung für die Cluster **5** und **6** heben sie diese von den offenen Verbindungen **3** und **4** ab. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. II) treten zwar alle Signale mit den erwarteten Intensitäten auf. Detaillierte Konstitutionsaussagen, speziell zum Vorliegen von Fe–P-, Co–P- oder W–P-Verknüpfungen, sind aber nicht möglich, da zu oft unaufgelöste oder uneindeutige Multipletts vorliegen. Informativer sind hier die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren (Tab. III). Sie zeigen durch die sehr breiten Signale (Quadrupolwechselwirkung mit Co, I = 7/2) in charakteristischer Lage für **3a** und **5a** an, daß beide Phosphoratome des dmpm-Liganden an Cobalt gebunden sind. Gleichermaßen legen sie für **4** und **6** die Bindung des Cobalts an den dmpm-Liganden fest. Für **4** belegen sie in Übereinstimmung mit der Kristallstrukturanalyse die dmpm-Anbindung an das Wolfram dadurch, daß das entsprechende <sup>31</sup>P-NMR-Signal Wolfram-Satelliten hat. Für **6** wird allerdings die in Analogie zu **4** vorgenommene W–P-Zuordnung nicht durch die Wolfram-Satelliten gestützt. Sehr typisch sind beim Übergang **3a/5a** und **4/6** die starken Tieffeldverschiebungen des μ<sub>3</sub>-P-Signals, die der Stellung des Phosphoratoms über drei Metall–Metall-Bindungen entsprechen. Wie in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren verhindert

Tab. I. IR-Daten (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, cm<sup>-1</sup>) der neuen Komplexe.

Nr.	ν(CO)
<b>3a</b>	2060 m, 2030 st, 1992 st, 1950 m, 1916 st, 1765 m, br
<b>3b</b>	2056 m, 2028 st, 2004 m, 1957 s, 1920 m, 1770 s, br
<b>4</b>	2030 st, 1993 m, 1960 st, 1935 m, 1910 st, 1895 Sch, 1718 m, br
<b>5a</b>	2056 st, 2024 s, 2006 st, 1997 st, 1990 Sch
<b>5b</b>	2060 st, 2052 Sch, 2030 s, 2006 sst, 1998 sst, 1965 s, 1920 s
<b>6</b>	1985 m, 1945 st, 1930 Sch, 1890 s, br

auch in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren die Linienverbreiterung durch das Cobalt das vollständige Auftreten aller erwarteten Spin–Spin-Kopplungen.

Tab. II.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ , int. TMS, ppm, Hz) der neuen Komplexe<sup>a</sup>.

<b>3a</b>	2,14 (q, $\text{PMe}$ ) 1,70 (m, $\text{CH}_2$ ), 1,35 (m, $\text{PMe}_2$ )
<b>3b</b>	7,35 (m, $\text{PPh}_2$ ), 2,58 (q, $\text{PMe}$ ) 3,32 (t, $J = 10,8$ , $\text{CH}_2$ )
<b>4</b>	5,18 (s, Cp), 2,31 (d, $J = 13,2$ , $\text{PMe}$ ) 2,78 (t, $J = 11,2$ , $\text{CH}_2$ ), 1,28 (m, $\text{PMe}_2$ )
<b>5a</b>	2,98 (d, $J = 13,6$ , $\text{PMe}$ ) 2,40 (t, $J = 10,5$ , $\text{CH}_2$ ), 1,50 (m, $\text{PMe}_2$ )
<b>5b</b>	7,35 (m, $\text{PPh}_2$ ), 2,40 (d, $J = 13,2$ , $\text{PMe}$ ) 1,55 (m, $\text{CH}_2$ )
<b>6</b>	5,24 (s, Cp), 2,92 (d, $J = 12,0$ , $\text{PMe}$ ) 2,22 (t, $J = 7,9$ , $\text{CH}_2$ ), 1,49 (d, $J = 6,8$ , $\text{PMe}_2$ )

<sup>a</sup> q = 5-Linien-Muster über 15–17 Hz, m = breites, un aufgelöstes Multipllett, t = Tripllett, d = Dublett, s = Singulett.

Tab. III.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten ( $^1\text{H}$ -entkoppelt, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ , ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ppm, Hz) der neuen Komplexe<sup>a</sup>.

<b>3a</b>	291 (br, $\mu_3\text{-P}$ ),	26 (br, Co–P)
<b>4</b>	114,8 (d, $J = 511$ , $\mu_3\text{-P}$ ), –12,3 (d, $J = 104$ , $J_{\text{W-P}} = 214$ , W–P)	29 (br, Co–P)
<b>5a</b>	407 (br, $\mu_3\text{-P}$ ),	10 (br, Co–P)
<b>6</b>	340 (br, $\mu_3\text{-P}$ ), 35,7 (dd, $J = 73,5/30,9$ , W–P)	19 (br, Co–P)

<sup>a</sup> br = Signale mit Halbwertsbreiten von 150–700 Hz, d = Dublett, dd = Doppeldublett.

Tab. IV. Wichtigste Abstände (pm) und Winkel (Grad) in **4**.

Abstände			
W–Co	278,6(4)	Co–C102	208(1)
W–P1	246,9(5)	Co–C21	179(1)
W–P2	248,3(3)	Co–C22	179(1)
Co–P1	223,7(3)	Fe–C31	177(2)
Co–P3	218,8(3)	Fe–C32	179(2)
Fe–P1	231,8(3)	Fe–C33	175(2)
W–C( $\text{C}_5\text{H}_5$ )	232±2(2)	Fe–C34	176(2)
W–C1	196(1)	P1–C4	185(1)
W–C102	204(1)		
Winkel			
W–P1–Co	72,4(1)	Co–P1–C4	113,6(5)
W–P1–Fe	128,2(2)	Fe–P1–C4	103,7(4)
W–P1–C4	115,0(4)	P1–W–P2	134,4(2)
Co–P1–Fe	121,9(1)	P1–Co–P3	159,0(2)

Um Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den entsprechenden Komplexen mit einzähnigen Liganden [4] herauszubringen, wurde für die offene Verbindung **4** die Molekülstruktur bestimmt. Abb. 1 zeigt das Ergebnis, Tab. IV faßt die wichtigsten molekularen Parameter zusammen. Die bei der Strukturlösung und in der Abbildung vorgenommene Zuordnung von Fe und Co, die kristallographisch hier nicht möglich ist, beruht auf den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten (s. o.).

Das Schweratomgerüst von **4**, speziell in seiner verzerrt tetraedrischen Geometrie um das zentrale Phosphoratom, ist fast deckungsgleich mit dem im Komplex  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W} - \text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3) - \mu\text{-}[\text{P}(\text{Me}) - \text{Co}(\text{CO})_3\text{PMe}_3]$  (**7**), der sich aus **2** und  $\text{PMe}_3$  bildet [4]. Der sichtbarste Unterschied besteht darin, daß die W–Co-Bindung in **4** (279 pm) deutlich kürzer ist als die ihr entsprechende W–Fe-Bindung in **7** (296 pm). Dies dürfte auf den Klammer-Effekt des Diphosphinomethanliganden in **4** zurückzuführen sein, evtl. auch auf die Gegenwart der (unsymmetrisch) verbrückenden CO-Gruppe. Letztere wiederum bestätigt die getrennte Zuordnung der Fe- und Co-Atome in **4**, denn durch sie kommt man zwanglos zur Abzählung einer 18-Elektronenkonfiguration für alle drei Metallatome. Die Koordinationsgeometrie aller Metallatome ist normal, wenn man berücksichtigt, daß man

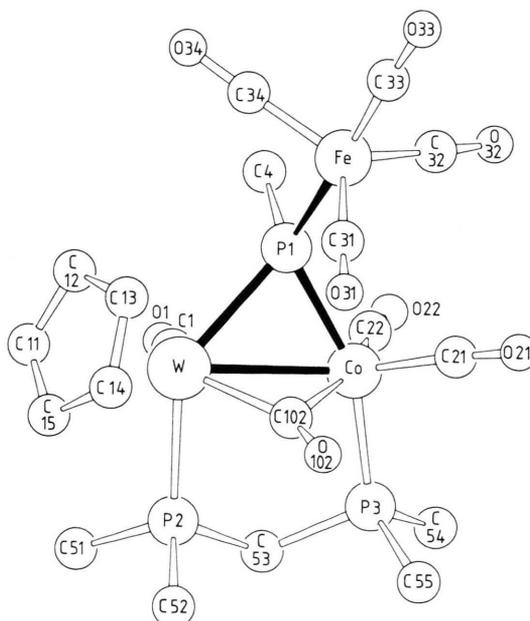


Abb. 1. Molekülstruktur von **4**.

den W–Co-Molekülteil als einen einfach phosphido-verbrückten Zweikernkomplex auffassen kann [8]. Die Konformation des Chelatrings, der durch den dmpm-Liganden aufgespannt wird, entspricht der üblichen für solche Verbindungen [7]. Über die Bestätigung der Tatsache hinaus, daß in **4** das Eisenatom beide Metall–Metall-Bindungen verloren hat, während dies in **7** für das Cobaltatom gilt, ergibt die Strukturbestimmung von **4** damit keine neuartigen Informationen.

### Diskussion

Die hier beschriebenen Umsetzungen demonstrieren erneut, wie leicht es ist, Metall–Metall-Bindungen zu spalten, an denen leichte Übergangsmetalle beteiligt sind. Die Diphosphinomethan-Liganden, die dies tun, finden sich zwar in den offenen Komplexen über einer Metall–Metall-Bindung wieder, aber sie vermögen dem Ausgangscluster keine zusätzliche Stabilisierung zu geben. Selbst die nach CO-Abspaltung entstehenden dmpm- bzw. dpmm-substituierten Cluster sind labil: mit CO unter Druck werden sie in guten Ausbeuten wieder geöffnet. Der Öffnungs-Schließungs-Zyklus ist mit den Phosphanliganden als Nucleophilen in summa eine Substitutionsreaktion, für CO als Nucleophil liefert er die Ausgangsverbindungen zurück. Es ist nicht von der Hand zu weisen, daß die für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie übliche Anreicherung mit  $^{13}\text{CO}$  für manche Cluster auch nach diesem Muster verläuft.

Die Konstitution der hier erhaltenen offenen Komplexe entsprach nicht der Erwartung. Denn die zur Öffnung der Cluster **1** und **2** verwendeten einzähligen Phosphanliganden fanden sich jeweils an dem Eisen- und Cobaltatom wieder. Da diese beiden Atome im offenen Komplex sehr weit voneinander entfernt sind, können sie nicht gleichzeitig an einen Diphosphinomethanliganden gebunden sein. Dies war die Basis unserer Vermutung, daß ein solcher Ligand die Öffnung des Clusters unterbindet. Daß er sie trotzdem erlaubt und dabei mit einem Phosphoratom an das elektronenreiche Wolframatom angeknüpft wird, unterstreicht die Öffnungs-Tendenz der Cluster.

Mechanistisch kann auf Grund der Erfahrungen mit diesen [4] und anderen [9] Clustern davon ausgegangen werden, daß der erste nucleophile Angriff an einem Cobaltatom erfolgt und daß dabei die Co–Fe-Bindung gelöst wird, die zumindest für **2** die schwächste Metall–Metall-Bindung ist. Während

ein zweiter einzähliger Phosphanligand danach ohne weiteres als nächst labile Stelle das Eisenatom angreifen kann, ist dieses für einen Diphosphinomethan-Liganden schon zu weit entfernt. Der einzig mögliche, obgleich elektronisch ungünstige Angriff ist der am Wolframatom. Die Öffnungstendenz der Cluster und die vorteilhafte Konformation des Chelatrings lassen ihn zu. Formal ist dann das vom Wolfram auf das Eisen übergehende CO-Molekül das Nucleophil, das die Wolfram–Eisen-Bindung öffnet.

Die Elektronenbilanz der offenen Komplexe **3** und **4** ist insofern ungewöhnlich, als die verbrückende RP-Einheit zusammen mit den beiden an der Metall–Metall-Bindung beteiligten Atomen als ein Dimetalloorganophosphan zu betrachten ist. Sie zählt damit über der Metall–Metall-Bindung als Zweielektronen-Ligand, während wir in allen vorhergehenden Fällen [2, 3, 4, 8] die entsprechende Gruppe als  $\mu$ -Phosphido-Liganden, der über der Metall–Metall-Bindung als Dreielektronen-Ligand wirkt, gefunden haben. Für **4** z. B. ist damit der PCoW-Molekülteil mit seinen Liganden als eine isolierte Einheit denkbar, die gegenüber dem Eisenatom als Ligand wirkt. Wie oben erwähnt, sorgt die CO-Brücke über der W–Co-Bindung dann dafür, daß die hiermit verbundene Elektronen-Zählweise für alle drei Metallatome zwanglos zur 18-Elektronen-Konfiguration führt.

Mit den hier beschriebenen Ergebnissen kommen unsere Untersuchungen zur nucleophilen Öffnung von Metall–Metall-Bindungen zu einem vorläufigen Abschluß. Es ist vorgesehen, die dabei gewonnenen Erfahrungen jetzt zur Aktivierung ungesättigter Substrate zu nutzen.

### Experimenteller Teil

Die experimentellen Arbeitstechniken waren wie beschrieben [10]. Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die neuen Komplexe werden in Tab. V charakterisiert.

#### Cluster-Öffnungen

**3a:** a) Zu einer Suspension von 0,130 g (0,27 mmol) **1** in 70 ml Hexan wurden bei 0 °C 0,044 g (0,054 ml, 0,32 mmol) dmpm gegeben. Nach 14 h Rühren bei 0 °C hatte sich ein rotbrauner Niederschlag gebildet, der abfiltriert und in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wieder aufgelöst wurde. Nach 1 h bei R.T. wurde vorsichtig mit 20 ml Hexan überschichtet und auf –30 °C gekühlt, wobei 0,121 g (74%) **3a** auskristallisierten.

Nr.	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel Molmasse	Analyse [%]			Tab. V. Charakterisierung der neuen Komplexe.
				C	H	Fe	
<b>3a</b> <sup>a</sup>	orange	88 Zers.	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Co <sub>2</sub> FeO <sub>9</sub> P <sub>3</sub> 607,9	Ber. 29,64 Gef. 29,59	2,82 2,69	9,19 8,67	
<b>3b</b>	rot	130 Zers.	C <sub>35</sub> H <sub>25</sub> Co <sub>2</sub> FeO <sub>9</sub> P <sub>3</sub> 856,2	Ber. 49,10 Gef. 48,94	2,94 2,62	6,52 6,49	
<b>4</b>	rotorange	153 Zers.	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> CoFeO <sub>8</sub> P <sub>3</sub> W 769,9	Ber. 29,64 Gef. 29,88	2,88 2,80	7,25 6,24	
<b>5a</b>	schwarzgrün	182	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> Co <sub>2</sub> FeO <sub>7</sub> P <sub>3</sub> 551,9	Ber. 28,29 Gef. 28,40	3,10 3,06	10,12 9,68	
<b>5b</b>	dunkelgrün	170	C <sub>33</sub> H <sub>25</sub> Co <sub>2</sub> FeO <sub>7</sub> P <sub>3</sub> 800,2	Ber. 49,53 Gef. 50,79	3,15 3,34	6,98 6,19	
<b>6</b>	schwarzgrün	128 Zers.	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> CoFeO <sub>6</sub> P <sub>3</sub> W 713,9	Ber. 28,60 Gef. 28,80	3,11 2,86	7,82 7,45	

<sup>a</sup> Molmasse 608 (FD-MS).

b) 0,066 g (0,12 mmol) **5a** in 8 ml Benzol wurden in einem 0,25-l-Hochdruckautoklaven für 12 h bei 60 °C mit 120 bar CO behandelt. Nach Öffnen des Autoklaven wurden 8 ml Hexan zugegeben. Kühlen auf 0 °C ergab 0,055 g (76%) **3a**.

**3b**: Eine Lösung von 0,110 g (0,23 mmol) **1** und 0,097 g (0,25 mmol) dppm in 150 ml Hexan wurde für 12 h bei 0 °C und für 1 h bei 25 °C gerührt. Nach Einengen i.Vak. zur Trockne wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan bei –30 °C kristallisiert, wobei 0,120 g (59%) **3b** anfielen.

**4**: a) Zu einer auf 60 °C erwärmten Lösung von 17 mg (0,020 ml, 0,13 mmol) dmpm in 10 ml Hexan wurde im Verlauf von 30 min eine Lösung von 0,080 g (0,13 mmol) **2** in 100 ml Hexan unter Rühren getropft. Der entstandene braune Niederschlag wurde abfiltriert und dann mit 30 ml Chlorbenzol extrahiert. Zu dem filtrierten Extrakt wurden 10 ml Hexan gegeben und dann bei –30 °C kristallisiert. Erneutes Umkristallisieren aus Chlorbenzol/Hexan ergab 0,064 g (66%) **4**.

b) Eine Suspension von 0,070 g (0,10 mmol) **6** in 5 ml Benzol wurde in einem 0,25-l-Hochdruckautoklaven für 48 h bei 60 °C mit 50 bar CO behandelt. Nach Öffnen des Autoklaven, Zugabe von 10 ml Hexan und Kühlen auf –5 °C kristallisierten 0,064 g (85%) **4**.

#### Cluster-Rückbildungen

**5a**: Eine Lösung von 0,153 g (0,25 mmol) **3a** in 15 ml Benzol wurde für 2 h auf 70 °C erhitzt. Einengen i.Vak. zur Trockne und Umkristallisation aus Hexan/Benzol (10:1) ergab 0,116 g (84%) **5a**.

**5b**: Wie **5a** aus 0,049 g (0,06 mmol) **3b**. Ausbeute 0,042 g (91%).

**6**: Eine Lösung von 0,093 g (0,13 mmol) **4** in 15 ml Benzol wurde für 14 h auf 65 °C erhitzt, wobei der Kolben mehrfach evakuiert und wieder mit Stickstoff

gefüllt wurde. Nach Einengen i.Vak. zur Trockne wurde in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgelöst und durch eine 3-cm-Schicht von Kieselgel filtriert. Zugabe von 15 ml Hexan und Kühlen auf –30 °C führten zur Kristallisation von 0,074 g (80%) **6**.

Tab. VI. Atomparameter von **4**.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
W	0,1411(1)	0,0088(1)	0,2500(0)	0,0377(2)
Co	0,2030(1)	–0,1483(1)	0,1121(3)	0,0384(6)
Fe	0,3740(1)	0,0975(2)	0,1401(3)	0,0507(9)
P1	0,2413(2)	0,0440(3)	0,1223(4)	0,042(1)
C4	0,2069(8)	0,138(1)	0,020(1)	0,062(7)
P2	0,0429(2)	–0,1529(3)	0,2835(4)	0,047(1)
P3	0,1312(2)	–0,3100(3)	0,1361(4)	0,048(2)
C51	–0,0604(7)	–0,103(1)	0,294(1)	0,073(8)
C52	0,0572(8)	–0,239(1)	0,396(1)	0,073(8)
C53	0,0337(7)	–0,267(1)	0,188(1)	0,054(6)
C54	0,100(1)	–0,396(1)	0,032(1)	0,08(1)
C55	0,1722(8)	–0,428(1)	0,214(1)	0,066(8)
C1	0,0700(7)	0,026(1)	0,138(1)	0,051(6)
O1	0,0233(6)	0,040(1)	0,077(1)	0,070(6)
C11	0,0810(9)	0,165(1)	0,336(1)	0,079(9)
C12	0,1536(9)	0,205(1)	0,299(1)	0,069(8)
C13	0,214(1)	0,137(1)	0,345(1)	0,076(9)
C14	0,176(1)	0,056(1)	0,409(1)	0,08(1)
C15	0,092(1)	0,075(1)	0,400(1)	0,08(1)
C102	0,2147(6)	–0,1367(8)	0,2615(8)	0,042(5)
O102	0,2532(5)	–0,1992(8)	0,3141(7)	0,061(5)
C21	0,2989(7)	–0,2173(8)	0,1008(7)	0,049(6)
O21	0,3564(5)	–0,2647(9)	0,0956(8)	0,073(6)
C22	0,1631(8)	–0,128(1)	–0,007(1)	0,060(7)
O22	0,1409(8)	–0,128(1)	–0,085(1)	0,105(9)
C31	0,3871(7)	0,015(1)	0,249(2)	0,058(6)
O31	0,3990(7)	–0,037(1)	0,317(1)	0,083(7)
C32	0,3840(9)	0,021(1)	0,027(1)	0,063(8)
O32	0,3918(8)	–0,026(1)	0,046(1)	0,085(7)
C33	0,4730(9)	0,147(1)	0,138(1)	0,077(8)
O33	0,5397(6)	0,175(1)	0,134(1)	0,101(8)
C34	0,3407(9)	0,247(1)	0,145(1)	0,075(9)
O34	0,3231(8)	0,347(1)	0,151(1)	0,106(9)

*Strukturbestimmung [11]*

Ein Kristall von **4** der ungefähren Größe  $0,32 \times 0,23 \times 0,40$  mm wurde an  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , überschichtet mit Pentan, erhalten: Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$ ,  $a = 1678,7(2)$ ,  $b = 1111,5(2)$ ,  $c = 1381,7(3)$  pm,  $Z = 4$ ,  $V = 2,578 \text{ nm}^3$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1,98$ ,  $d_{\text{gef.}} = 1,97 \text{ g cm}^{-3}$ . Im  $2\theta$ -Bereich  $2-44^\circ$  wurden 2526 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  erhalten, einer Absorptionskorrektur unterworfen ( $\mu = 29,8 \text{ cm}^{-1}$  für  $\text{Ag-K}_\alpha$ -Strahlung) und zur Strukturlösung mit Patterson- und Fouriermethoden verwendet. Bei anisotroper Verfeinerung mit 298 Variablen ergab sich ein  $R$ -Wert (Einheitswichtung) von 0,036 mit Restelektronendichte-Maxi-

ma von  $-0,9$  und  $+3,0$  (in der Nähe des Wolframatoms). Die verwendeten Rechenprogramme waren von G. M. Sheldrick [12] und E. Keller [13]. Tab. VI gibt die Atomparameter wieder.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn J. L. Richert, Straßburg, für  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für FD-Massenspektren und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg für Rechenzeit.

- 
- [1] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22**, 169 (1983).
- [2] H. J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **171**, 259 (1979).
- [3] M. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **116**, 2311 (1983); P. Gusbeth und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118**, 1758 (1985), sowie darin zitierte Arbeiten.
- [4] R. P. Planalp und H. Vahrenkamp, *Organometallics* **6**, 492 (1987).
- [5] J. Schneider, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.* **115**, 989 (1982); K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril und M. Wasiucionek, *J. Organomet. Chem.* **294**, 91 (1985), sowie darin zitierte Arbeiten.
- [6] M. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **116**, 2748 (1983); D. Mani und H. Vahrenkamp, *J. Mol. Cat.* **29**, 305 (1985).
- [7] G. B. Jacobsen, B. L. Shaw und M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 3079, sowie vorhergehende Arbeiten dieser Serie.
- [8] Vgl. E. Keller und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.* **33b**, 537 (1978) und darin zitierte Arbeiten.
- [9] H. Bantel, W. Bernhardt, A. K. Powell und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **121**, 1247 (1988).
- [10] W. Deck, M. Schwarz und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120**, 1515 (1987).
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53286, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] SHELXS-86, G. M. Sheldrick, Göttingen (1986).
- [13] CADSEX, LISA, SCHAKAL, E. Keller, Freiburg (1980–88).