

Addition eines Phospha-alkins an Metall—Metall-Mehrfachbin-  
dungen\*\*

Von Gerd Becker, Wolfgang A. Herrmann\*, Willibald Kalcher, Gangolf W. Kriechbaum, Claudia Pahl, C. Thomas Wagner und Manfred L. Ziegler

Nach der Entdeckung des unsubstituierten Phospha-acetylens (Methylidinphosphans,  $H-C\equiv P$ ) durch G:er /1a/ und der Phospharethincyanine durch Dimroth und Hoffmann /1b/ hat die Chemie des niedervalenten Phosphors mit der erfolgreichen Syn-

\* Prof. Dr. W.A. Herrmann<sup>[+]</sup>, W. Kalcher, G.W. Kriechbaum  
Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. M.L. Ziegler, C. Pahl  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer  
Feld, D-6900 Heidelberg 1

Prof. Dr. G. Becker, C.T. Wagner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart

[+] Korrespondenzautor

\*\* Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, 42. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie großzügig unterstützt. 41. Mitteil.: W.A. Herrmann, M.L. Ziegler, O. Serhadli, *Organometallics*, im Druck.

— 501 —

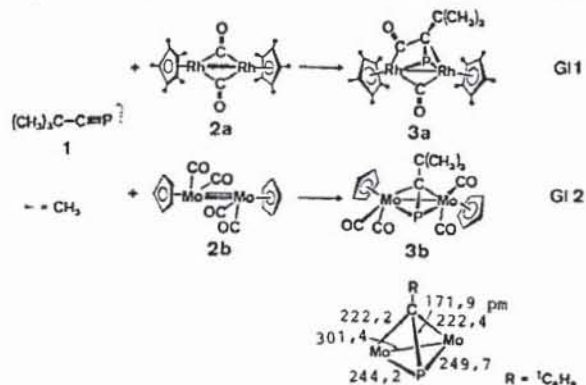
these teils überraschend beständiger Phospha-alkene (A) und Phospha-alkine (B) neue Dimensionen in der Chemie der Hauptgruppenelemente erschlossen /2/. Neuerdings beginnt sich auch



eine reichhaltige Komplexchemie dieser Substanzklassen abzuzeichnen /3,4/. Systematische Untersuchungen über mögliche metallinduzierte Reaktionen von P—C-Mehrfachbindungen sind jedoch nicht erkennbar. So sind bisher weder Voraussagen über den Koordinationsmodus konstitutionell intakter Phospha-alken- bzw. Phospha-alkin-Liganden möglich noch hat man über Folge-reaktionen komplexierter P—C-Liganden berichtet. Ist mit Acetylenen und Nitrilen die metallzentrierte Metathese unter Spaltung der jeweiligen Dreifachbindungen prinzipiell möglich /5/, so hat man die P—C-Dreifachbindung in solche Untersuchungen ebensowenig einbezogen wie die P—C-Doppelbindung als möglichen Analogiefall der Olefin-Metathese.

Im Kontext unserer Arbeiten über die Chemie von Metall—Metall-Mehrfachbindungen haben wir insbesondere im Hinblick auf mögliche Cycloadditions- und/oder Metathese-Reaktionen das nach Becker, Gresser und Uhl bequem zugängliche 2,2-Dimethylpropylidinphosphan (1)/6/ exemplarisch auf sein Verhalten gegenüber Metall—Metall-Mehrfachbindungen geprüft.

Das Phospha-alkin  $\underline{1}$  addiert sich im Temperaturbereich  $-60 \dots +25^\circ\text{C}$  rasch und quantitativ sowohl an die Rhodium—Rhodium-Doppelbindung als auch an die Molybdän—Molybdän-Dreifachbindung der Zweikernkomplexe  $\underline{2a}$  bzw.  $\underline{2b}$  (Gl. 1, 2). In beiden Fällen werden kristalline, luft- und feuchtigkeitsbeständige Produkte  $\underline{3a}$  bzw.  $\underline{3b}$  isoliert, deren Konstitution durch Infrarot- sowie



$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektroskopie gesichert ist (Tab. 6). Die Zusammensetzung der neuen Komplexverbindungen folgt aus den Elementaranalysen sowie den FD-Massenspektren (vgl. Experimenteller Teil). Hinsichtlich der Bildungsweise und des Konstitutionstyps gleichen die Additionsprodukte  $\underline{3a}$  und  $\underline{3b}$  den entsprechenden, auf analoge Weise zugänglichen Alkin-Derivaten /7-9/. Die metallinduzierte Spaltung der Phosphor—Kohlenstoff-Bindung wird nicht beobachtet. Die thermische Eliminierung der intakten Phospha-alkin-Bausteine aus den Komplexderivaten  $\underline{3a}$  und  $\underline{3b}$  ist einer GC-Analyse zufolge nicht möglich.

— 503 —

Mit der Addition des Phospha-alkins an die Rhodium—Rhodium-Doppelbindung von  $\underline{2a}$  geht eine Insertion dieses Liganden in eine der beiden Metall—Carbonyl-Funktionen einher. Dabei bildet sich regio-spezifisch das cyclische Strukturelement der Verbindung  $\underline{3a}$ . Stöchiometrisch und stereochemisch völlig analog war die von uns beschriebene Umsetzung von Phenylacetylen mit der reaktiven Rhodium-Verbindung  $\underline{2a}$  verlaufen /8/. Das metallorganische Phospha-alkin-Derivat  $\underline{3a}$  besitzt nach Ausweis der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eine starre Molekülgeometrie: Die beiden chemisch nichtäquivalenten Carbonylgruppen weisen bei tiefen Temperaturen ebenso wie bei Raumtemperatur getrennte Signalsätze auf (Abb. 2). Bei den analogen Alkin-Komplexen liegen vereinzelt fluktuierende Strukturen vor /7,8/.

Der Molybdän-Komplex  $\underline{3b}$  weist die röntgenstrukturanalytisch ermittelte Geometrie eines metallorganischen Tetrahedrans auf (Abb. 1, Tab. 1-5). Der an die Mehrfachbindung addierte CP-Baustein liegt senkrecht über der Molybdän—Molybdän-Bindung; letztere weist aufgrund des zu 301,4(6) pm gefundenen Metallabstandes den Charakter einer Einfachbindung auf (Formelschema); Vergleichsdaten hierzu finden sich in Lit. /10-13/. Das P(1)—C(5)—C(6)-Skelett ist nicht wie im freien Phospha-alkin linear /16/, sondern infolge seiner Komplexierung über die Dreifachbindung gewinkelt ( $\angle \text{P}(1), \text{C}(5), \text{C}(6) = 127,9(3)^\circ$ ; Tab. 4). Erwartungsgemäß ist die C(5)—C(6)-Bindung von der Komplexierung nicht betroffen (154,5(6) pm).

— 504 —

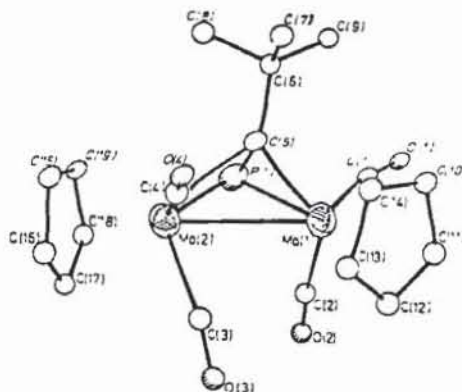


Abb. 1. Struktur des  $\mu, \eta^2$ -Phosphaalkin-Komplexes  $\underline{3b}$ . Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Das Herzstück des Moleküls ist ein Dimetalltetrahedran-Gerüst, welches annähernd  $C_s$ -Symmetrie besitzt; die Spiegelebene ist durch die Ligandatome P(1), C(5) und C(6) definiert. Wie aus dem Formelschema hervorgeht, weisen die beiden Metallatome zum C- bzw. P-Atom jeweils identische Abstände auf (vgl. Tab. 4). Die verbleibenden Liganden (CO,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ) ordnen sich nach sterischen Erfordernissen so an, daß ihre gegenseitigen Abstände möglichst gering werden (Abb. 1). Sämtliche Carbonylgruppen folgen den Anforderungen des streng terminalen Koordinationstypus; alle Molybdän—CO- und C—O-Bindungslängen stimmen miteinander innerhalb der Signifikanzgrenze (3 $\sigma$ ) überein. Keine strukturchemischen Besonderheiten weisen erwartungs-

— 505 —

gemäß die zentrisch gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden auf, die miteinander einen Winkel von  $39,2^\circ$  einschließen (Tab. 5).

Das Phosphoratom P(1) ist pyramidal konfiguriert und weist eine Winkelsumme von  $197,3^\circ$  auf. Die Basizität dieses Atoms konnte unlängst durch Sekundärkomplexierung mit dem Organometallfragment  $\text{W}(\text{CO})_5$  demonstriert werden /4c/. Die Bindungswinkel des Phosphoratoms P(1) sind nicht viel größer als jene in der Struktur des weißen Phosphors ( $\text{P}_4$ ;  $60^\circ$  /14/).

Wie ein Vergleich mit strukturanalogen, ebenfalls dem Tetrahedran-Typ zugehörigen Molekülen zeigt (Tab. 7), hat die Inkorporierung des Phospha-alkins  $\underline{1}$  in die Organometall-Verbindung  $\underline{2b}$  nicht nur mit dem erzielten Strukturtyp  $\underline{c}$ , sondern auch mit dem Ausmaß der dabei erfolgten Geometrieänderungen der Komponenten gleiche Konsequenzen wie die entsprechenden Alkin-Additionen: Die Phosphor—Kohlenstoff-Bindung (P—C-Abstand in  $\underline{1}$ : 153,6(2) pm /16/) erfährt nicht die formal zu erwartende Aufweitung bis zur Einfachbindung (182-187 pm; /2,15,16/),



sondern weist mit einer Länge von 171,9(3) pm den Charakter einer typischen Doppelbindung auf; die zugehörigen Kovalenzradien betragen 100 pm (Phosphor) und 67 pm (Kohlenstoff) /15/. Die P—C-Abstände in authentischen Phospha-alkenen wurden bisher zu 168 bis 172 pm gefunden /2/. Auch bei der Addition von

— 506 —

Alkinen (C≡C), Carbin-Komplexen (M≡C) und analogen Liganden (z.B. As≡As) an die Metall-Metall-Bindungen von **2b** und vergleichbaren Zweikernkomplexen wird übereinstimmend nur eine Doppelbindung erzielt (Tab. 7; /13,17-22/).

Die vorliegende Arbeit weist erstmals auf die enge komplex-chemische Analogie zwischen Alkinen und Phospha-alkinen hin, indem sie über die glatte, unter Bildung eines neuartigen Metallacyclus sowie eines metallorganischen Tetrahedran-Moleküls verlaufende Addition von Neopentylidindi-phosphan (**1**) an reaktive Metall-Metall-Mehrfachbindungen berichtet. Die Ausdehnung dieses offenbar auch in der Chemie der Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen erfolgreichen Synthesepinzips auf Phospha-alkene und Silaolefine bietet sich an und ist Gegenstand künftiger Untersuchungen.

#### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt (Schlenk-Technik; absolutierte, N<sub>2</sub>-gesättigte Lösungsmittel; trockene N<sub>2</sub>-Atmosphäre). Bezüglich der allgemeinen Arbeitstechnik sei auf frühere Experimentalarbeiten dieser Reihe /23,24/ sowie die Vorbemerkungen der Präparatvorschriften in Lit. /25/ verwiesen. Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind nicht korrigiert (Büchi SMP-20). Als stationäre Phase bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung der Komplexe **3a, b** wurde N<sub>2</sub>-gesättigtes Florisil (Merck 12999; 100-200 mesh) verwendet.

- 507 -

Neopentylidindi-phosphan (**1**) wurde nach Becker et al. dargestellt /6/; das Präparat enthielt noch ca. 20 % Hexamethyldisiloxan, welches aber weder mit **2a** noch mit **2b** reagiert und im Hochvakuum oder durch Säulenchromatographie aus den Rohprodukten abgetrennt werden kann.

#### 1. Synthese des Cycloaddukts **3a**:

Man kühlt eine Lösung von 226 mg (0.5 mmol) **2a** in 30 ml Tetrahydrofuran in einem Aceton/Trockeneis-Bad auf -60 °C ab und versetzt diese dann mit überschüssigem 2.2-Dimethylpropylidindi-phosphan (**1**; ca. 0.1 ml), das mit Hexamethyldisiloxan verunreinigt sein darf. Dabei schlägt die Lösungsfarbe in Sekundenfrist von violett nach rotbraun um. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 15 min rühren, entfernt das Kühlbad und zieht schließlich die flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum bei +25 °C ab. Der braune Rückstand wird in möglichst wenig Toluol gelöst und über eine mit Florisil/Toluol beschickte Chromatographiesäule (l = 20 cm; Ø = 1.2 cm) bei -20 °C filtriert; die Komplexverbindung **3a** wird dabei mit einem aus Toluol und Diethylether (50/50 Vol.-%) bestehenden Laufmittelgemisch eluiert. Nach dem Einengen des rotbraunen Eluats und Kristallisation des Rückstands aus n-Hexan/Diethylether (1:1; -40 °C) erhält man das analysenreine Produkt **3a**. Ausbeute 270 mg (85 %). Rotbraune, luftstabile Kristalle, die sich ab 180 °C unter Schwarzfärbung allmählich zersetzen und bei 186-188 °C schmelzen. **3a** ist in n-Hexan und Petrolether

- 508 -

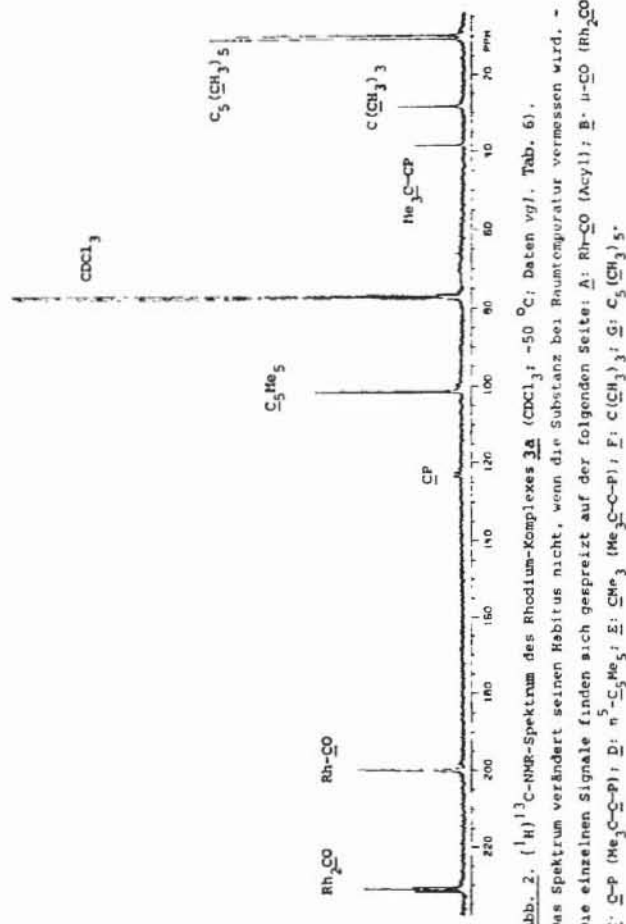
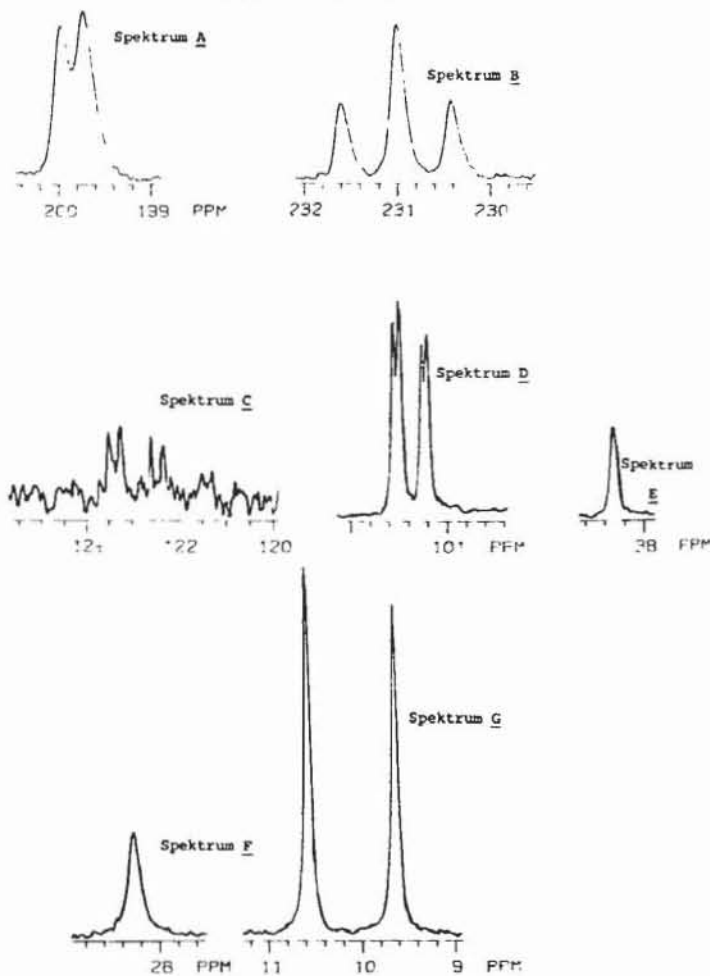


Abb. 2. [<sup>13</sup>C]-NMR-Spektrum des Rhodium-Komplexes **3a** (CDCl<sub>3</sub>; -50 °C; Daten vgl. Tab. 6). Das Spektrum verändert seinen Habitus nicht, wenn die Substanz bei Raumtemperatur vermessen wird. - Die einzelnen Signale finden sich gespreizt auf der folgenden Seite: A: Rh-CO (Acyl); B:  $\mu$ -CO (Rh<sub>2</sub>CO); C: C-P (Me<sub>3</sub>C-P); D: n-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>; E: CMe<sub>3</sub> (Me<sub>3</sub>C-P); F: C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; G: C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>.

- 509 -

Abb. 2 (Fortsetzung). Detailspektren



- 510 -

mäßig, in Toluol gut und in stärker polaren organischen Solventien (z.B. Methylchlorid, Tetrahydrofuran) sehr gut löslich. Die Lösungen sind an Luft nur kurzzeitig haltbar.

$C_{27}H_{39}O_2PRh_2$  (632.39)  
Ber. C 51.28 H 6.22 P 4.90  
Gef. C 51.58 H 6.39 P 5.00

Molmasse 632 (FD-Massenspektrum; Toluol-Lösung)

2.  $(\mu, \eta^2\text{-Neopentylidiphosphan})\text{bis}[\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{molybdän}](\text{Mo}-\text{Mo})$  **3b** :

Eine Lösung von 434 mg (1.0 mmol) des Molybdän-Komplexes **3b** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei  $-78^\circ\text{C}$  (Trockeneis/Aceton-Kühlbad) mit überschüssigem 2.2-Dimethylpropylidiphosphan (**1**) versetzt (ca. 0.4 ml). Unter magnetischem Rühren läßt man die tiefrote Lösung sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt nach 2 h das Solvens im Wasserstrahlvakuum. Den öligen, roten Rückstand trocknet man zur Beseitigung von überschüssigem **2** sowie von Hexamethyldisiloxan im Hochvakuum, um ihn schließlich als n-Hexan-Suspension einer mit Florisil/n-Hexan beschickten wassergekühlten Chromatographiesäule aufzutragen ( $l = 60\text{ cm}$ ;  $\varnothing = 1.8\text{ cm}$ ). Der Phospha-alkin-Komplex **3b** wird mit Toluol/n-Hexan (1:2) als rote Zone eluiert. Mit Tetrahydrofuran als Laufmittel erhält man anschließend noch geringe Mengen ( $< 10\text{ mg}$ ) einer grünen, carbonylhaltigen Verbindung, deren Zusammensetzung bisher nicht geklärt werden konnte. Der feste, rote Rückstand des Toluol/n-Hexan-Eluats

- 511 -

liefert bei der Umkristallisation aus Diethylether/n-Hexan (1:4;  $-40^\circ\text{C}$ ) analysenreines **3b**. Ausb. 430 mg (81 %). Die Verbindung ist in kristalliner Form luftbeständig, ihre Lösungen zersetzen sich jedoch an der Luft rasch. Zers.  $247^\circ\text{C}$  unter heftiger Gasentwicklung.

$C_{19}H_{19}Mo_2O_4P$  (534.06)  
Ber. C 42.73 H 3.56 Mo 35.93 P 5.80  
Gef. C 42.63 H 3.46 Mo 35.70 P 5.96

Molmasse 526 (FD-Massenspektrum; Toluol-Lösung; Bezugsisotop  $^{92}\text{Mo}$ )

3. Röntgenstrukturanalyse

Ein Kristall der Verbindung **3b** wurde in der üblichen Weise auf einem Goniometerkopf befestigt; er war kleiner ( $0.5 \times 0.2 \times 0.3\text{ mm}$ ) als die optimale Kristalldicke ( $t_{\text{opt}} = \frac{2}{\mu} = 0.15\text{ cm}$ ). Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate /29/ aus diffraktometrisch bestimmten  $\theta$ -Werten von 60 ausgewählten Reflexen. Die Intensitäten wurden ebenfalls mit dem AED-Siemens (0-20-Abtastung, 5-Wert-Methode) gemessen; dabei wurden lediglich Reflexe mit  $I > 2.5\sigma(I)$  berücksichtigt. Diese wurden LP-korrigiert; eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

Die Lageparameter der Mo-Atome wurden einer 3d-Pattersonsynthese, die der restlichen Atome (außer H) 3d-Fourier- bzw. Differenzfouriersynthesen entnommen. Die Wasserstoffatome wurden mit dem Programm H-FIX /26/ erhalten. Dabei wurden die Methylgruppen als starre Gruppen ( $dC-H = 96\text{ pm}$ ) angesehen und alle Wasserstoffatome isotrop mit einem gemeinsamen U-Wert ( $U = B/8\pi^2$ ) verfeinert. Die H-Atome der Cyclopentadienylringe wurden in einem Zyklus individuell mit isotropen U-Werten verfeinert, wobei letztere

- 512 -

das 1.2-fache der U-Werte der korrespondierenden Kohlenstoffatome waren.

Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL /26/, die Atomformfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography /27/ entnommen. Die isotrope Verfeinerung ergab  $R = 0.060$ , die anisotrope mit Gewichtung der Strukturamplituden  $R_w = 0.027$

( $R_w = \frac{\sum |F_{\text{obs}} - F_{\text{c}}| \sqrt{\text{wght}} / \sum F_{\text{obs}} \sqrt{\text{wght}}}{\sum F_{\text{obs}} \sqrt{\text{wght}}}$ ;  $\text{wght} = 1/\sigma^2(F)$ ). Der "Goodness-of-fit"-Wert ( $(\frac{\sum (|F_{\text{obs}} - F_{\text{c}}|)^2 / (n-p)}{n})^{1/2}$ ) beträgt 2.548 ( $n = 3484$ ,  $p = 245$ ).

Die Atomkoordinaten sind in Tab. 2, Temperaturfaktoren in Tab. 3, Abstände und Winkel in Tab. 4 enthalten. Daten zu einigen besten Ebenen sind in Tab. 5 aufgeführt. Die Atombezeichnungen beziehen sich auf Abb. 1.

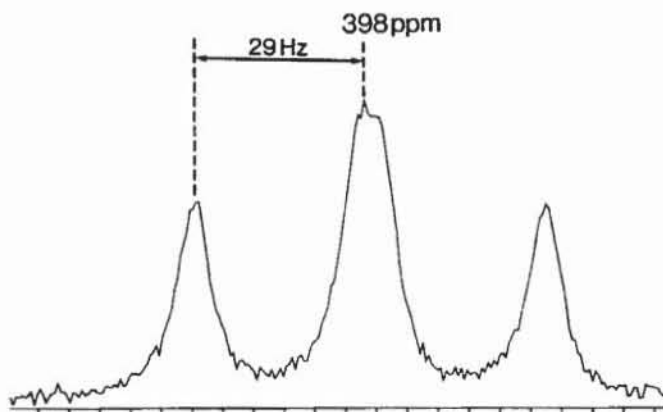


Abb. 3.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Rhodium-Komplexes **3a** (Daten vgl. Tab. 6).

- 513 -

Tab. 1. Kristallographische Daten des  $\mu, \eta^2$ -Phosphaacetylen-Komplexes **3b**

Summenformel:  $C_{19}H_{19}Mo_2O_4P$

Molmasse: 534.2 a.m.u.

Kristallgröße:  $0.5 \times 0.2 \times 0.3\text{ mm}$

Farbe: rot

Präp. =  $1.81\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Kristallsystem (Raumgruppe): monoklin (C 2/c);  $Z = 8$

Zellkonstanten:  $a = 2702(9)\text{ pm}$

$b = 882.9(5)\text{ pm}$   $c = 103.37(2)^\circ$

$c = 1695(5)\text{ pm}$

Zellvolumen:  $V = 3934.8 \cdot 10^6\text{ pm}^3$

$F_{000} = 2111$

Lin. Absorptionskoeffizient<sup>a)</sup>:  $\mu = 13.45\text{ cm}^{-1}$ ;  $t_{\text{opt.}} = 0.15\text{ cm}$

System. Auslöschungen: h00, 0k0, h0l, hk1

Strahlung:  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 71.069\text{ pm}$ )

Meßbereich:  $2^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$  (Siemens AED)

Reflexdaten: 3570

R-Werte<sup>b)</sup>:  $R(\text{isotrop}) = 0.060$ ;  $R(\text{anisotrop}) = 0.031$ ;  $R_w = 0.027$

a) Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen.

$$b) R_w = \frac{\sum |F_{\text{c}} - F_{\text{obs}}| \sqrt{\text{wght}}}{\sum F_{\text{obs}} \sqrt{\text{wght}}}; \text{wght} = \frac{1}{\sigma^2(F)}$$

- 514 -

Tab. 2. Atomkoordinaten (in Bruchteilen der Zellkonstanten,  $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\times 10^2$ ) des  $\mu, \eta^2$ -Phosphaacetylen-Komplexes **3b**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{equiv.}} (U_{\text{H}})^a$
Mo(1)	1626(1)	323(1)	790(1)	35(1)
Mo(2)	1094(1)	-2241(1)	-241(1)	35(1)
P(1)	693(1)	-97(1)	276(1)	43(1)
O(1)	1116(1)	2932(4)	1561(2)	93(2)
O(2)	1382(1)	2450(4)	-708(2)	85(1)
O(3)	1903(1)	-901(4)	-1092(2)	64(1)
O(4)	1906(1)	-4366(4)	813(2)	70(1)
C(1)	1286(2)	1931(5)	1281(3)	59(2)
C(2)	1459(2)	1633(5)	-164(2)	52(1)
C(3)	1622(1)	-1313(4)	-719(2)	45(1)
C(4)	1611(1)	-3521(4)	449(2)	47(1)
C(5)	1043(1)	-1347(4)	963(2)	38(1)
C(6)	908(2)	-2018(5)	1729(2)	52(2)
C(7)	1309(2)	-3069(6)	2202(3)	93(3)
C(8)	416(2)	-2914(8)	1473(3)	121(3)
C(9)	830(2)	-742(5)	2290(3)	70(2)
C(10)	2254(2)	507(6)	1978(3)	70(2)
C(11)	2363(2)	1549(5)	1395(3)	65(2)
C(12)	2477(1)	696(6)	773(3)	63(2)
C(13)	2440(1)	-827(6)	949(3)	64(2)
C(14)	2303(2)	-944(6)	1679(3)	72(2)
C(15)	613(2)	-4391(5)	-593(3)	71(2)
C(16)	902(2)	-4167(5)	-1176(3)	69(2)
C(17)	718(2)	-2851(6)	-1600(3)	74(2)
C(18)	333(2)	-2266(6)	-1281(3)	80(2)
C(19)	271(2)	-3236(7)	-653(3)	76(2)
H(7A)	1362	-3936	1890	97(6)
H(7B)	1210	-3397	2684	97(6)
H(7C)	1618	-2494	2349	97(6)

- 515 -

Fortsetzung Tab. 2.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{H}}$
H(8A)	426	-3723	1099	97(6)
H(8B)	162	-2190	1225	97(6)
H(8C)	333	-3315	1953	97(6)
H(9A)	569	-93	1986	97(6)
H(9B)	1141	-183	2453	97(6)
H(9C)	728	-1107	2762	97(6)
H(10)	2163	759	2477	85
H(11)	2359	2634	1428	77
H(12)	2566	1095	298	76
H(13)	2500	-1658	618	78
H(14)	2250	-1874	1941	86
H(15)	649	-5218	-216	86
H(16)	1173	-4799	-1264	82
H(17)	839	-2422	-2041	91
H(18)	142	-1363	-1457	97
H(19)	30	-3101	-322	92

a)  $U_{\text{equiv.}} = \frac{1}{3} \tilde{U}$ , mit  $\tilde{U}$  = Spur der diagonalisierten U-Matrix; die P-Atome wurden mit dem Programm H-FLX<sup>26</sup> festgelegt; sie wurden isotrop mit einem gemeinsamen  $U_{\text{H}}$ -Wert ( $U_{\text{H}} = B/8\pi^2$ ) verfeinert.

- 516 -

Tab. 3. Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\times 10^3$ ) des  $\mu, \eta^2$ -Phosphaalkin-Komplexes **3b**<sup>a)</sup>

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mo(1)	36(1)	32(1)	35(1)	0(1)	7(1)	-3(1)
Mo(2)	39(1)	31(1)	34(1)	-3(1)	10(1)	1(1)
P(1)	35(1)	42(1)	51(1)	-7(1)	9(1)	5(1)
O(1)	122(3)	56(2)	118(3)	-34(2)	61(2)	1(2)
O(2)	114(3)	63(2)	73(2)	31(2)	13(2)	5(2)
O(3)	65(2)	72(2)	64(2)	9(2)	39(2)	-2(2)
O(4)	65(2)	62(2)	84(2)	19(2)	18(2)	24(2)
C(1)	74(3)	42(2)	65(3)	-8(2)	25(2)	-8(2)
C(2)	60(3)	42(2)	53(2)	4(2)	12(2)	0(2)
C(3)	48(2)	41(2)	46(2)	-2(2)	11(2)	6(2)
C(4)	51(2)	44(2)	50(2)	2(2)	19(2)	3(2)
C(5)	42(2)	35(2)	39(2)	-7(2)	13(2)	-6(2)
C(6)	63(3)	55(2)	46(2)	-4(2)	28(2)	-16(2)
C(7)	152(6)	74(4)	71(3)	37(3)	62(4)	26(4)
C(8)	139(6)	172(7)	66(3)	-13(4)	50(4)	-102(5)
C(9)	97(4)	73(3)	50(3)	-5(2)	38(3)	7(3)
C(10)	61(3)	99(4)	44(2)	-6(3)	-1(2)	-19(3)
C(11)	52(3)	60(3)	75(3)	-12(3)	-3(2)	-18(2)
C(12)	37(2)	77(3)	73(3)	11(3)	11(2)	8(2)
C(13)	36(2)	65(3)	85(4)	3(3)	0(2)	6(2)
C(14)	53(3)	72(3)	76(3)	25(3)	-16(2)	-7(2)
C(15)	88(4)	52(3)	68(3)	-8(2)	7(3)	-32(3)
C(16)	85(3)	54(3)	67(3)	-29(2)	18(3)	-1(3)
C(17)	101(4)	71(3)	41(2)	-5(2)	2(3)	-25(3)
C(18)	74(3)	65(3)	79(4)	-25(3)	-30(3)	8(3)
C(19)	57(3)	94(4)	75(3)	-33(3)	11(3)	-21(3)

a) Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als  $T = \exp(4(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}lc^{*2} + 2U_{12}hka^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}hka^*b^*))$

- 517 -

Tab. 4. Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **3b**

A) Bindungslängen [pm]			
Mo(1)-Mo(2)	301.4(0)	C(5)-C(6)	154.5(6)
Mo(1)-P(1)	249.7(1)	C(6)-C(7)	150.8(6)
Mo(2)-P(1)	244.2(1)	C(6)-C(8)	152.2(7)
Mo(1)-C(5)	222.4(4)	C(6)-C(9)	152.0(6)
Mo(2)-C(5)	222.2(4)	Mo(1)-C(10)	231.8(4)
P(1)-C(5)	171.9(3)	Mo(1)-C(11)	228.9(4)
Mo(1)-C(1)	197.5(4)	Mo(1)-C(12)	232.9(4)
Mo(1)-C(2)	195.5(4)	Mo(1)-C(13)	238.1(4)
Mo(2)-C(3)	197.5(4)	Mo(1)-C(14)	236.5(4)
Mo(2)-C(4)	195.9(4)	Mo(2)-C(15)	229.9(5)
C(1)-O(1)	114.9(6)	Mo(2)-C(16)	230.0(5)
C(2)-O(2)	115.1(5)	Mo(2)-C(17)	235.5(4)
C(3)-O(3)	115.3(5)	Mo(2)-C(18)	237.8(5)
C(4)-O(4)	116.0(5)	Mo(2)-C(19)	234.1(5)
C(10)-C(11)	142.9(7)	C(15)-C(16)	140.7(8)
C(11)-C(12)	138.7(7)	C(16)-C(17)	139.7(7)
C(12)-C(13)	138.5(7)	C(17)-C(18)	137.8(8)
C(13)-C(14)	137.5(8)	C(18)-C(19)	140.6(8)
C(14)-C(10)	139.5(8)	C(19)-C(15)	136.5(7)

B) Winkel [grad]			
Mo(1), P(1), Mo(2)	75.2(0)	Mo(1), C(1), O(1)	175.2(4)
Mo(1), C(5), Mo(2)	85.3(1)	Mo(1), C(2), O(2)	176.4(4)
Mo(1), P(1), C(5)	60.4(1)	Mo(2), C(3), O(3)	170.2(3)
Mo(2), P(1), C(5)	61.7(1)	Mo(2), C(4), O(4)	174.7(3)
Mo(1), C(5), P(1)	77.4(1)	P(1), Mo(1), C(1)	74.0(1)

- 518 -

Mo(2), C(5), P(1)	75.4(1)	P(1), Mo(1), C(2)	77.2(1)
Mo(1), Mo(2), P(1)	53.2(0)	P(1), Mo(2), C(3)	104.4(1)
Mo(1), Mo(2), C(5)	47.4(1)	P(1), Mo(2), C(4)	123.1(1)
Mo(2), Mo(1), P(1)	51.6(0)	C(1), Mo(1), C(5)	90.5(2)
Mo(2), Mo(1), C(5)	47.3(1)	C(3), Mo(2), C(4)	90.1(2)
P(1), C(5), C(6)	127.9(3)	C(4), Mo(2), C(5)	81.0(1)
Mo(1), C(5), C(6)	132.5(2)	C(5), C(6), C(8)	108.7(3)
Mo(2), C(5), C(6)	135.4(2)	C(5), C(6), C(9)	109.6(3)
P(1), Mo(2), C(5)	42.9(1)	C(8), C(6), C(9)	109.0(4)
P(1), Mo(1), C(5)	42.2(1)	C(5), C(6), C(7)	113.7(4)
		C(7), C(6), C(8)	107.7(4)
		C(7), C(6), C(9)	108.0(3)

Die C,C,C-Winkel der zentrisch gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden liegen im Bereich 106.7 - 109.0°.

- 519 -

Tab. 5. Geraden, beste Ebenen und Schnittwinkel des  $\mu, \eta^2$ -Phospha-acetylen-Komplexes **3b**

## A) Geraden und beste Ebenen

Gerade a: Mo(1)-Mo(2)	Ebene A: Mo(1)-Mo(2)-P(1)
Gerade b: Mo(1)-P(1)	Ebene B: Mo(1)-Mo(2)-C(5)
Gerade c: Mo(2)-P(1)	Ebene C: P(1)-C(5)-C(6)
Gerade d: P(1)-C(5)	Ebene D: C(5)-C(6)-C(7)-C(8)-C(9)
Gerade e: C(5)-C(6)	Ebene E: C(10)-C(11)-C(12)-C(13)-C(14)
	Ebene F: C(15)-C(16)-C(17)-C(18)-C(19)

B) Schnittwinkel [grad] <sup>a)</sup>

	b	c	d	e	A	B	C	D	E	F
a	51.6	126.8	91.5	91.4	90.0	90.0	178.4	56.3	124.4	162.8
b		75.3	119.5	79.7	90.0	130.7	128.0	147.5	167.7	142.6
c			118.1	77.6	90.0	131.8	52.9	136.5	107.6	68.5
d				51.8	37.4	19.0	90.0	58.5	48.5	77.8
e					14.5	70.8	90.0	110.0	89.2	64.2
A						56.3	51.6	95.8	78.2	81.6
B							91.2	39.5	38.8	72.9
C								83.9	56.4	100.3
D									33.7	69.9
E										39.2

a) Winkel zwischen den Normalen der Ebenen.

- 520 -

Tab. 6. Spektroskopische Daten der neuen Phospha-alkin-Komplexe **3a** und **3b**

RHODIUM-KOMPLEX **3a**

IR ( $\nu_{\text{CO}}$ ;  $\text{cm}^{-1}$ ): 1965 s, 1800 sst ( $\text{Rh}_2\text{CO}$ ), 1755 Sch, 1657 st-sst (Acyl-CO), 1646 Sch (KBr)  
1805 sst, 1680 m-st, br (n-Hexan)  
1792 sst, 1657 Sch, 1640 st, br ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ; 25 °C;  $\text{CHCl}_3$ -Standard):  $\delta_{\text{C}_5\text{Me}_5}$  1.84 [s, 15H], 1.92 [s, 15H];  $\delta_{\text{CMe}_3}$  0.83 [s, 9H]

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 28 °C;  $\frac{1}{2}$  als ext. Standard,  $\delta=0$  ppm):  $\delta^{\text{P}}$  398 ppm (t,  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P})=29$  Hz; Abb. 3).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.4 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ; -50 °C; Probe  $\approx 50\%$   $^{13}\text{C}$  angereichert):  $\delta_{\text{Rh}_2\text{CO}}$  231.01 [t,  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})=44$  Hz];  $\delta_{\text{RhCO}}$  199.84 [d,  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})=18$  Hz];  $\delta_{\text{CP}}$  122.8 [dd,  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C}) \approx 18$  Hz,  $^1\text{J}(\text{C}, ^{13}\text{C}) \approx 70$  Hz];  $\delta_{\text{C}_5\text{Me}_5}$  101.51 [d,  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})=4$  Hz], 101.21 [d,  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})=4$  Hz];  $\delta_{\text{C}^t\text{But}}$  38.30 [s];  $\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_3}$  28.26 [s];  $\delta_{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5}$  10.56 [s], 9.61 [s] (Abb. 2).

MOLYBDÄN-KOMPLEX **3b**

IR ( $\nu_{\text{CO}}$ ;  $\text{cm}^{-1}$ ): 1995 sst, 1963 sst, 1941 sst, 1921 sst, 1912 st, 1864 sst (n-Hexan)  
1987 sst, 1959 sst, 1925 sst, 1850 sst ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  
1980 sst, 1918 sst, br, 1848 sst (KPr)

- 521 -

Fortsetzung Tab. 6

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ; 25 °C;  $\text{CHCl}_3$ -Standard):  $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}$  5.33 [s, 10H],  $\delta_{\text{CMe}_3}$  1.20 [s, 9H]

$^{31}\text{P-NMR}$  (121.46 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 25 °C;  $\text{Me}_3\text{C-C}\equiv\text{P}$  als int. Standard,  $\delta=0$  ppm):  $\delta_{\text{P}}$  -42.5 [s, br]

$^{13}\text{C-NMR}$  (67.9 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 25 °C; int. TMS):  $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5}$  89.67;  $\delta_{\text{CH}_3}$  38.80 und 38.87;  $\delta_{\text{Me}_3\text{C}}$  42.99;  $\delta_{\text{CO}}$  232.01, 231.96, 231.45, 231.37

- 522 -

Tab. 7. Strukturdaten metallorganischer Tetrahedran-Derivate vom Typ C

Die Bindungslängen  $d$  sind in pm angegeben; Standardabweichungen in Klammern;  $cp = n^5 - C_5H_5$ ;  $R = C, H, S$

M	X	Y	$d(M-X)$	$d(X-Y)$	$d(M-Y)$	Lit.
$CpMo(CO)_2$	H-C	C-H	298.0(1) 217.2(3)	133.7(5)	212.2(3) 220.3(3)	/13/ /13/
$CpMo(CO)_2$	H-C	C-R	295.6(1) 219.2(4)	132.9(6)	220.3(4) 218.5(4)	/13/ /13/
$CpMo(CO)_2$	<sup>t</sup> But-C	P	301.4(0)	171.9(3)	222.4(4) 222.2(4)	diese Arbeit /22/
$CpMo(CO)_2$	R-C	$W(CO)Br_3$	276.6(3)	215(2)	198(1)	/21/
$CpMo(CO)_2$	As	As	303.9(2)	231.1(3)	267.6(2)	/21/
$CpW(CO)_2$	H-C	C-H	298.7(1)	133(3)	212(3) 221( )	/10/ /21/
$CpW(CO)_2$	As	As	302.6(2)	232.6(5)	268.2(3)	/21/
$Co(CO)_3$	<sup>t</sup> But-C	$P-W(CO)_5$	a)	169.5(6)	a)	/4c/
$Co(CO)_4$	$Co(CO)_3$ (RR <sub>3</sub> )	As	259.4(3)	227.3(3)	238.6(3) (Mittelwert)	/28/
$Co(CO)_3$	R-C	C-R	247	137	196 (Mittelwert)	/19/

a) Daten nicht mitgeteilt; b) Stöchiometrie der Verbindung:  $(n^5-C_5H_5)_2Mo_2W(CO)_6Br_3(C-C_6H_5)_3$

- /9/ Übersicht: W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.* **250** (1983), im Druck.
- /10/ W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, M.L. Ziegler, H. Pfisterer, *Angew. Chem.* **94** (1982) 713; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.* **21** (1982) 707; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1575-1604; s.a. die dort zitierte Literatur.
- /11/ L.K. Bell, W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, H. Pfisterer, M.L. Ziegler, *J. Organometal. Chem.* **240** (1982) 381.
- /12/ R.J. Klingler, W.M. Butler, M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** (1975) 3535.
- /13/ W.I. Bailey jr., M.H. Chisholm, F.A. Cotton, L.A. Rankel, *J. Amer. Chem. Soc.* **100** (1978) 5764.
- /14/ A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Auflage, S. 234 ff., S. 674 und S. 679, Clarendon Press, Oxford 1975.
- /15/ Aufgrund der entsprechenden Kovalenzradien sind für P-C-Bindungen die folgenden Atomabstände zu erwarten: Einfachbindung 187 pm, Doppelbindung 167 pm, Dreifachbindung 153 pm; L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Auflage, S. 214 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1976; vgl. D.E.C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1974.
- /16/ P-C-Einfachbindungslängen wurden experimentell zu 182-186 pm gefunden /14/. Die Struktur des freien Liganden ist bekannt: H. Oberhammer, G. Becker, G. Gresser, *J. Mol. Spectrosc.* **75** (1981) 283.
- /17/ Neuere Zusammenfassung mit theoretischen Betrachtungen über die Stereochemie von Acetylen-Komplexen: D.M. Hoffmann, R. Hoffmann, C.R. Fisel, *J. Amer. Chem. Soc.* **104** (1982) 3858.

Literatur

- /1/ a) T.E. Gier, *J. Amer. Chem. Soc.* **83** (1961) 1769; b) K. Dimroth, P. Hoffmann, *Progr. Chem.* **76** (1964) 433; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.* **3** (1964) 384; *Chem. Ber.* **99** (1966) 1325.
- /2/ *Zusammenfassende Darstellungen*: a) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.* **20** (1981) 731; b) G. Becker, W. Becker, O. Mandt, *Phosphorus and Sulfur* (1983), im Druck; c) E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* **10** (1980) 193; d) K. Dimroth, *Top. Curr. Chem.* **38** (1973) 1.
- /3/ *Phospha-alken-Komplexe*: a) Th.C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C.H. Stam, A. van Herk, *J. Organometal. Chem.* **210** (1981) 211; b) H. Eshtiagh-Hosseini, K.W. Kroto, J.F. Nixon, M.J. Maah, M.J. Taylor, *J. Chem. Soc. Commun.* **1981**, 199; c) Th.C. van der Knaap, F. Bickelhaupt, H. van der Poel, G. van Koten, C.H. Stam, *J. Amer. Chem. Soc.* **104** (1982) 1756; d) H.W. Kroto, J.F. Nixon, M.H. Taylor, A.A. Frew, K.W. Muir, *Polyhedron* **1** (1982) 89.
- /4/ *Phospha-alkin-Komplexe*: a) D. Seyferth, R.S. Henderson, *J. Organometal. Chem.* **162** (1978) C 35; b) J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, P.W. Hitchcock, H.W. Kroto, J.F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1141; c) J.C.T.R. Burckett-St. Laurent, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, M.F. Meidine, J.F. Nixon, *J. Organometal. Chem.* **238** (1982) C 82.
- /5/ R.R. Schrock, M.L. Listemann, L.G. Sturgeoff, *J. Amer. Chem. Soc.* **104** (1982) 4291.
- /6/ G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **36b** (1981) 16.
- /7/ R.S. Dickson, G.S. Evans, G.D. Fallon, *J. Organometal. Chem.* **236** (1982) C 49.
- /8/ W.A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Weichmann, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- /18/ D.S. Ginley, C.R. Bock, M.S. Wrighton, B. Fischer, D.L. Tipton, R. Ban, *J. Organometal. Chem.* **157** (1978) 41.
- /19/ W.G. Sly, *J. Amer. Chem. Soc.* **81** (1959) 18; D.A. Brown, *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 1037.
- /20/ D. Seyferth, J.S. Merola, *J. Amer. Chem. Soc.* **100** (1978) 6783; D. Seyferth, J.S. Merola, R.S. Henderson, *Organometallics* **1** (1982) 859.
- /21/ P.J. Sullivan, A.L. Rheingold, *Organometallics* **1** (1982) 1547.
- /22/ F.A. Cotton, W. Schwotzer, *Angew. Chem.* **94** (1982) 652; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.* **21** (1982) 629.
- /23/ W.A. Herrmann, H. Biersack, *Chem. Ber.* **110** (1977) 896.
- /24/ W.A. Herrmann, H. Biersack, K.K. Mayer, B. Reiter, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2655.
- /25/ W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann, K. Öfele, "Metallorganische Komplexverbindungen" in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsgb.), 3. Auflage, 3. Band, S. 1799, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- /26/ G.M. Sheldrick, SHELXTL Programm, Version 1980, Anorganisch-chemisches Institut, Universität Göttingen.
- /27/ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, S. 99, Kynoch Press, Birmingham (Großbritannien) 1974.
- /28/ A.S. Foust, M.S. Foster, L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** (1969) 5633; A.S. Foust, C.F. Campana, J.D. Sinclair, L.F. Dahl, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3047.
- /29/ W. Berdesinski, B. Nuber, *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.* **104** (1966) 113.