

Über die Reaktion von 2,2-Dimethylpropylidiphosphan mit Molybdänpentachlorid; die Kristallstruktur von $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\alpha, \alpha'\text{-Dipyridyl})_3]$

Von E. HEY, F. WELLER, B. SIMON, G. BECKER und K. DEHNICKE

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Inhaltsübersicht. Die Umsetzung zwischen 2,2-Dimethylpropylidiphosphan, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$], und Molybdänpentachlorid in POCl_3 führt unter Oxydation des Phosphors und Reduktion des Molybdäns zum Alkinkomplex $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-H}_9\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OPCl}_2)_2]$. Hieraus entstehen mit α, α' -Dipyridyl¹⁾ oder Methyl-triphenylphosphoniumchlorid in Dichlormethan unter Verdrängung der Liganden POCl_3 und $\text{H}_9\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$ die Komplexe $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{dipy})_3]$ und $[(\text{H}_5\text{C}_6-)_3\text{P}-\text{CH}_3]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$. Zusätzlich lassen sich aus dem Ansatz geringe Mengen an $[(\text{H}_5\text{C}_6-)_3\text{P}-\text{CH}_3]_2[\text{MoCl}_6]$ isolieren.

Der auch auf anderen Wegen zugängliche Komplex $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{dipy})_3]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ mit $\{a = 1612; b = 1848; c = 1296 \text{ pm}; \gamma = 109,3^\circ; Z = 4\}$ bei 20°C . Nach den Ergebnissen einer Kristallstrukturbestimmung ($R = 10,3\%$) ist er aus $[\text{MoCl}_2(\text{dipy})_2]^+$ -Kationen und $[\text{MoCl}_4(\text{dipy})]^-$ -Anionen aufgebaut. Die Molybdänatome sind oktaedrisch koordiniert; die Mo—Cl Bindungslängen im Kation mit cis-ständig angeordneten Chloratomen und im Anion unterscheiden sich mit Mittelwerten von 238 und 243 pm deutlich.

Reaction of 2,2-Dimethylpropylidiphosphine with Molybdenum Pentachloride; Crystal Structure of $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\alpha, \alpha'\text{-dipyridyl})_3]$

Abstract. 2,2-Dimethylpropylidiphosphine and molybdenum pentachloride dissolved in POCl_3 react with oxydation of the phosphorus and reduction of the molybdenum atom to give the alkyne complex $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-H}_9\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OPCl}_2)_2]$. Addition of α, α' -dipyridyl¹⁾ or of methyltriphenylphosphonium chloride in dichloromethane results in a displacement of the ligands POCl_3 and $\text{H}_9\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$ from this complex and in the formation of $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{dipy})_3]$ or $[(\text{H}_5\text{C}_6-)_3\text{P}-\text{CH}_3]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$. Besides the latter compound small amounts of $[(\text{H}_5\text{C}_6-)_3\text{P}-\text{CH}_3]_2[\text{MoCl}_6]$ can be isolated from the reaction mixture.

$[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{dipy})_3]$ which has already been prepared by other methods crystallizes in the monoclinic space group $\text{P}2_1/c$ with $\{a = 1612; b = 148; c = 1296 \text{ pm}; \gamma = 109,3^\circ; Z = 4\}$ at 20°C . As shown by a crystal structure determination the complex is built up from $[\text{MoCl}_2(\text{dipy})_2]^+$ cations and $[\text{MoCl}_4(\text{dipy})]^-$ anions. The molybdenum atoms are both octahedrally surrounded. With average values of 238 and 243 pm the Mo—Cl bond distances in the cation, where a cis-arrangement of the chlorine atoms is observed, and in the anion differ significantly from each other.

¹⁾ α, α' -Dipyridyl (dipy); Pyridin (py); Tetrahydrofuran (THF).

1. Einleitung

In der vorausgehenden Mitteilung [1] haben wir über die Reaktion von 2,2-Dimethylpropylidinphosphan, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ [2], mit Wolframhexachlorid berichtet; unter Oxydation des Phosphors und Reduktion des Wolframs bildet sich neben anderen Verbindungen der Alkin-Komplex $[(\text{Cl}_3\text{PO})\text{WCl}_4(\text{H}_9\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)]$. Zur Prüfung, ob analoge Redox-Reaktionen auch mit Metallhalogeniden in niedrigeren Oxydationsstufen ablaufen, wurde Molybdänpentachlorid in ähnlicher Weise umgesetzt. Beim Versuch einer Charakterisierung der Produkte über die Komplexbildung mit α, α' -Dipyridyl konnten für eine Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle der Verbindung $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{dipy})_3]$ isoliert werden.

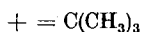
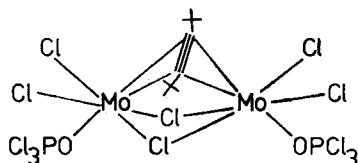
2. Reaktion von 2,2-Dimethylpropylidinphosphan mit Molybdänpentachlorid

Die getrennt in POCl_3 gelösten Verbindungen Molybdänpentachlorid und 2,2-Dimethylpropylidinphosphan reagieren exotherm unter Rotfärbung des Ansatzes. Nach Abdestillieren aller im Vakuum bei $+20^\circ\text{C}$ flüchtigen Anteile bleibt ein teerartiger Rückstand, der anschließend mit Dichlormethan aufgenommen wird. Bei Zugabe von CCl_4 fällt ein dunkelbrauner, äußerst feuchtigkeitsempfindlicher Niederschlag aus, dem nach Elementaranalyse, sowie IR- und Massenspektrum die Zusammensetzung $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\mu-\text{H}_9\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OPCl}_3)_2]$ zukommt. Geringe Mengen des freien Liganden 2,2,5,5-Tetramethylhex-3-in können im farblosen Destillat ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [3].

Der im vorliegenden Alkin-Komplex vermutlich „side-on“ gebundene Acetylenligand zeigt eine IR-aktive $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung, die als schwache Bande bei 1600 cm^{-1} auftritt. Gegenüber freiem 2,2,5,5-Tetramethylhex-3-in ($\nu\text{ C}\equiv\text{C}$ 2027, 2080 cm^{-1} , Raman) ist sie noch langwelliger verschoben als im vergleichbaren $[(\text{Cl}_3\text{PO})\text{WCl}_4(\text{H}_9\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)]$ (1640 cm^{-1} , IR) und weist mit dieser Lage auf eine recht starke Bindung zum Molybdän hin. Ihre geringe Intensität jedoch darf nicht verwundern, zumal $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ im IR-Spektrum der Verbindung $\{\text{Mo}(\text{CO})(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})[\text{S}_2\text{C}-\text{N}(-\text{C}_2\text{H}_5)_2]\}$ nicht beobachtet wird [4].

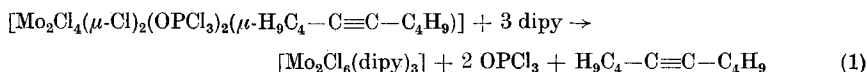
Das koordinierte POCl_3 -Molekül läßt sich im IR-Spektrum an der von 1305 cm^{-1} im freien Liganden langwellig nach $1260, 1205\text{ cm}^{-1}$ (Fermi-Resonanz mit $\nu_{\text{as}}\text{PCl}_3$ bei 622 cm^{-1}) verschobenen PO-Valenzschwingung erkennen [5, 6]. Die im Bereich der Mo-Cl-Valenzschwingungen bei 358 (sst) und 332 cm^{-1} (s) beobachteten Banden werden auf Grund ihrer Lage terminalen Mo-Cl-Gruppen zugeordnet, während die beiden Absorptionen mittlerer Intensität bei 268 und 255 cm^{-1} brückegebundene Chloratome kennzeichnen. Zum Vergleich sei auf das IR-Spektrum des dimeren Molybdänpentachlorids hingewiesen, in dem die entsprechenden Frequenzwerte für $\nu\text{ MoCl}$ bei 340 und 380 cm^{-1} bzw. $\nu\text{ MoCl}_2\text{Mo}$ bei 238 cm^{-1} liegen [7]. Da auch das unter Ionenstoßbedingungen bei 70 eV aufgenommene Massenspektrum als größte Bruchstücke $[\text{MoCl}_3(\text{OPCl}_3)(\text{H}_9\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)]^+$ und $[\text{MoCl}(\text{OPCl}_3)(\text{H}_9\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)]^+$ zeigt [3], sprechen alle

bisher zugänglichen Informationen für folgenden Strukturvorschlag:

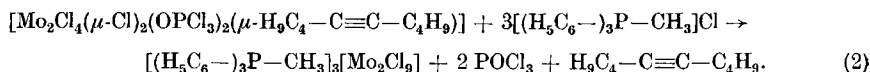


Acetylenliganden, die zwei Übergangsmetalle verbrücken, werden auch in verschiedenen anderen Komplexen angetroffen [8]. Als neuere, röntgenstrukturanalytisch gut charakterisierte Beispiele seien der unserer Verbindung außerordentlich ähnliche Komplex $[\text{Ta}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-H}_9\text{C}_4\text{-C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)(\text{THF})_2]$ ([9], s. auch [10]), sowie $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}[\mu_2\text{-(CH}_3\text{O-CO-C}\equiv\text{C-CO-OCH}_3)]_4\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}$ [11] und $\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu_2\text{-CO})[\mu_2\text{-(CH}_3\text{O-CO-C}\equiv\text{C-CO-OCH}_3)][(\text{H}_5\text{C}_6\text{-})_2\text{P-CH}_2\text{-P(-C}_6\text{H}_5)_2]_2\}$ [12] genannt.

Durch Reaktion des Komplexes $\{\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{OPCl}_3)_2[\mu\text{-H}_9\text{C}_4\text{-C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9]\}$ mit α, α' -Dipyridyl oder Methyl-triphenylphosphoniumchlorid lassen sich unter Ablösung der Liganden Phosphoroxidtrichlorid und 2, 2, 5, 5-Tetramethylhex-3-in die Verbindungen $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{dipy})_3]$ (1)



bzw. $[(\text{H}_5\text{C}_6\text{-})_3\text{P-CH}_3]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ (2) erhalten.



Der nach (1) gebildete α, α' -Dipyridyl-Komplex ist seit längerer Zeit bekannt. Obwohl bereits mehrere Darstellungsmöglichkeiten publiziert worden sind [13–16], besteht noch keine Klarheit über seine Konstitution. Da auch von anderen Übergangsmetall-(α, α' -Dipyridyl)-Komplexen gleicher Zusammensetzung keine sicheren Strukturinformationen vorliegen, haben wir $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{dipy})_3]$ mit Röntgenbeugungsmethoden untersucht.

Auch das nach (2) gebildete $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Anion ist in Verbindung mit verschiedenen anderen Kationen bereits seit mehreren Jahren bekannt; die von uns synthetisierte Verbindung und $[(n\text{-H}_7\text{C}_3\text{-})_4\text{N}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ [17] zeigen hinsichtlich der Mo-Cl-Valenzschwingungen [3] nur sehr geringfügige Abweichungen.

Bei Zugabe von Methyl-triphenylphosphoniumchlorid in Dichlormethan zu der von MoCl_5 und $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ gebildeten Reaktionslösung lassen sich neben der soeben beschriebenen roten Verbindung $[(\text{H}_5\text{C}_6\text{-})_3\text{P-CH}_3]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ auch gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[(\text{H}_5\text{C}_6\text{-})_3\text{P-CH}_3]_2[\text{MoCl}_6]$ isolieren. Die F_{1u} -Valenzschwingung des $[\text{MoCl}_6]^{2-}$ -Anions tritt im IR-Spektrum bei 304 cm^{-1} auf; in guter Übereinstimmung hierzu wird die entsprechende Bande des Tetraethylammonium-Derivates bei 308 cm^{-1} beobachtet [18].

Wie bei der Umsetzung von 2,2-Dimethylpropylidiphosphan mit Wolframhexachlorid [1] weist auch hier das Auftreten von Verbindungen des Molybdäns der Oxydationsstufen (+IV) und (+III) auf einen komplizierten Redox-Prozeß hin. Dieser spiegelt sich auch in der Bildung von vier verschiedenen, bei Zimmertemperatur im Vakuum flüchtigen Phosphorverbindungen wider, die wir zwar ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen, aber bisher nicht näher charakterisieren konnten.

3. Kristallstruktur von $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{dipy})_3]$

Die in Tab. 1 wiedergegebene Zusammenstellung unterrichtet über die Gitterkonstanten, die Intensitätsmessung und über Einzelheiten zur röntgenographischen Strukturbestimmung. Tab. 2 enthält die Ortskoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren, in Tab. 3 sind charakteristische Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.

Tabelle 1 Angaben zur Kristallstrukturbestimmung am $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{dipy})_3]$

Kristallgröße	0,35 mm \times 0,5 mm bei nicht meßbarer Dicke	Scan-Modus	ω -Scan
Raumgruppe	$P2_1/c$	Rechenanlage	TR 440 im Rechenzentrum der Universität Marburg
Gitterkonstanten	a = 1612(1); b = 1848(3); c = 1296(1) pm $\gamma = 109,34(6)^\circ$	Programme	CADLP [19], MULTAN 80 [20], SHELX [21], STRUX [22]
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4	Anstellung des Modells	Direkte Methoden (MULTAN 80)
Meßbereich	$2^\circ < \theta < 15^\circ$	Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate-summe; Atomformfaktorkurven für Neutralatome [23]; Berücksichtigung der anomalen Dispersion [24]; Gewichtung der Reflexintensitäten durch die Funktion $w = 1/[\sigma(\text{F}_o)]^2$. Alle Atome wurden isotrop behandelt; die Wasserstoffatome blieben unberücksichtigt. Die C ₅ N-Ringe wurden unabhängig voneinander als starre Gruppen mit $r_{\text{NC}} = r_{\text{CC}} = 139,5$ pm] verfeinert
Meßzeit	max. 180 s		$R = (\Sigma \text{F}_o - \text{F}_c) / (\Sigma \text{F}_o) = 10,3\%$
Reflexzahl	insgesamt 1643; davon unabhängig 1476; mit $\text{F}_o > 2\sigma(\text{F}_o)$ beobachtet 871 Alle unbeobachteten Reflexe (605) blieben bei den Verfeinerungen unberücksichtigt		
Gerät	automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius); MoK α -Strahlung; Graphitmonochromator		

Da zur Ermittlung der Struktur nur sehr dünne Blättchen zur Verfügung standen, war wegen der daraus folgenden sehr geringen Reflexintensitäten der Datensatz trotz langer Meßzeiten (Tab. 1) mit großen Fehlern behaftet. Die Strukturbestimmung erreichte deshalb lediglich einen Gütefaktor R von 10,3%; eine sichere Identifizierung und genaue Lokalisierung von in Hohlräume des Gitters eingelagerten und zugleich fehlgeordneten Fremdmolekülen war nicht möglich. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um vier Dichlormethan-Moleküle pro Elementarzelle; die Beobachtung von intensiven IR-Absorptionen bei 1260 und 808 cm^{-1} steht mit dieser Annahme in Einklang (Einzelheiten in [3]). Die geringe Anzahl von beobachteten Reflexen ließ eine Verfeinerung der Atomlagen mit anisotropen Temperaturfaktoren nicht sinnvoll erscheinen.

Wegen der im Exp. Teil angegebenen, unbefriedigenden Ergebnisse aus den Elementaranalysen, die zum Teil auf wechselnden Einbau von Lösungsmittelmolekülen wie Dichlormethan in den Festkörper zurückzuführen sind, haben wir den Komplex $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{dipy})_3]$ auch nach einer Literaturvorschrift [13] aus MoCl_3 [25] und α, α' -Dipyridyl im geschlossenen Rohr aus der Schmelze dargestellt und die IR-Spektren beider Präparate miteinander verglichen. Mit Ausnahme von Banden, die dem Gastmolekül zuzuordnen sind, ergaben sich keine Unterschiede. Geeignete Einkristalle ließen sich aber auf diesem Weg nicht erhalten.

Tabelle 2 Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{u} \cdot 10^{-4} \text{pm}^2$)

Atom	x	y	z	u	Atom	x	y	z	u
Kation									
Mo1	0,5446(3)	0,1671(2)	0,5207(3)	0,039(2)	Cl2	0,6010(9)	0,2248(7)	0,3950(10)	0,058(5)
Cl1	0,6062(10)	0,0531(8)	0,4985(11)	0,074(5)					
N1	0,654(2)	0,184(1)	0,668(2)	0,013(11)	N3	0,502(2)	0,127(1)	0,654(2)	0,060(14)
C12	0,647(2)	0,137(1)	0,756(2)	0,047(17)	C32	0,414(2)	0,094(1)	0,642(2)	0,034(16)
C13	0,727(2)	0,145(1)	0,843(2)	0,037(15)	C33	0,399(2)	0,071(1)	0,738(2)	0,075(20)
C14	0,808(2)	0,178(1)	0,854(2)	0,033(15)	C34	0,473(2)	0,058(1)	0,828(2)	0,032(15)
C15	0,805(2)	0,215(1)	0,755(2)	0,039(16)	C35	0,554(2)	0,083(1)	0,836(2)	0,038(16)
C16	0,731(2)	0,225(1)	0,668(2)	0,049(17)	C36	0,569(2)	0,113(1)	0,749(2)	0,011(13)
N2	0,421(2)	0,151(2)	0,397(2)	0,034(12)	N4	0,471(2)	0,267(1)	0,530(3)	0,055(14)
C22	0,358(2)	0,215(2)	0,373(2)	0,089(22)	C42	0,516(2)	0,322(1)	0,611(3)	0,027(14)
C23	0,273(2)	0,203(2)	0,292(2)	0,115(26)	C43	0,458(2)	0,378(1)	0,607(3)	0,055(18)
C24	0,247(2)	0,154(2)	0,220(2)	0,085(21)	C44	0,384(2)	0,381(1)	0,529(3)	0,112(25)
C25	0,309(2)	0,088(2)	0,252(2)	0,089(22)	C45	0,346(2)	0,339(1)	0,453(3)	0,055(17)
C26	0,394(2)	0,098(2)	0,333(2)	0,040(16)	C46	0,392(2)	0,266(1)	0,445(3)	0,042(16)
Anion									
Mo2	0,8450(3)	0,4645(2)	0,6795(4)	0,037(2)					
Cl3	0,8820(10)	0,3491(8)	0,6198(11)	0,069(5)	Cl5	0,6897(9)	0,4380(7)	0,6182(11)	0,061(5)
Cl4	0,8390(9)	0,5210(8)	0,5103(11)	0,067(5)	Cl6	0,8229(10)	0,5799(8)	0,7597(11)	0,065(5)
N5	0,986(2)	0,480(2)	0,759(3)	0,034(12)	N6	0,868(2)	0,419(1)	0,838(2)	0,019(11)
C52	1,014(2)	0,451(2)	0,858(3)	0,006(13)	C62	0,809(2)	0,385(1)	0,877(2)	0,044(16)
C53	1,104(2)	0,453(2)	0,920(3)	0,030(15)	C63	0,825(2)	0,348(1)	0,977(2)	0,081(21)
C54	1,163(2)	0,488(2)	0,874(3)	0,026(15)	C64	0,925(2)	0,354(1)	1,044(2)	0,057(18)
C55	1,131(2)	0,518(2)	0,764(3)	0,107(25)	C65	0,976(2)	0,382(1)	1,006(2)	0,044(17)
C56	1,039(2)	0,503(2)	0,718(3)	0,057(19)	C66	0,952(2)	0,419(1)	0,900(2)	0,008(13)
Dichlormethan^{a)}									
C7	1,094	0,204	0,923	0,066	Cl7'	1,175	0,268	1,015	0,141
					(Cl8)				
Cl7	1,052	0,253	0,815	0,173	Cl7''	1,044	0,194	1,002	0,227
(Cl8'')					(Cl8')				

^{a)} Für die Verfeinerung der Atomlagen in den Hohlräumen des Gitters wurde angenommen, daß sie mit Dichlormethan-Molekülen besetzt sind. Diese liegen in drei Positionen C7, Cl7, Cl8 und C7', Cl7', Cl8' sowie C7, Cl7'', Cl8'' mit unterschiedlicher Besetzung vor, wobei die Koordinaten der Paare Cl7/Cl8', Cl7'/Cl8 und Cl7''/Cl8' jeweils gleich gesetzt wurden.

Tabelle 3 Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in der Verbindung $[\text{MoCl}_4(\text{dipy})_2]^+[\text{MoCl}_4(\text{dipy})_2]^-$

Kation									
Cl1—Mo1	238,9(16)	Cl2—Mo1—Cl1	92,5(6)	N4—Mo1—Cl1	172,8(8)				
Cl2—Mo1	237,1(16)	N1—Mo1—Cl1	89,2(8)	N4—Mo1—Cl2	89,6(10)				
N1—Mo1	215,3(21)	N1—Mo1—Cl2	99,1(8)	N2—Mo1—N1	168,4(12)				
N2—Mo1	213,1(23)	N2—Mo1—Cl1	96,0(10)	N2—Mo1—N3	95,1(12)				
N3—Mo1	220,0(35)	N2—Mo1—Cl2	91,1(9)	N3—Mo1—N1	74,2(11)				
N4—Mo1	221,9(29)	N3—Mo1—Cl1	92,6(9)	N4—Mo1—N1	97,2(10)				
		N3—Mo1—Cl2	171,5(8)	N4—Mo1—N2	77,2(12)				
				N4—Mo1—N3	86,1(12)				
Anion									
Cl3—Mo2	241,2(16)	Cl16—Mo2—Cl3	173,2(4)	N5—Mo2—Cl6	87,6(8)				
Cl4—Mo2	240,9(16)	Cl15—Mo2—Cl3	93,1(5)	N5—Mo2—Cl5	171,1(9)				
Cl5—Mo2	241,4(15)	Cl5—Mo2—Cl6	92,1(5)	N5—Mo2—Cl4	95,3(9)				
Cl6—Mo2	245,2(16)	Cl4—Mo2—Cl3	91,7(5)	N6—Mo2—Cl3	88,7(8)				
N5—Mo2	218,9(22)	Cl4—Mo2—Cl6	92,5(5)	N6—Mo2—Cl4	172,3(10)				
N6—Mo2	214,3(23)	Cl4—Mo2—Cl5	93,6(5)	N6—Mo2—Cl5	94,1(10)				
		N5—Mo2—Cl3	86,6(8)	N6—Mo2—Cl6	86,5(8)				
				N6—Mo2—N5	77,0(12)				

Nach den Ergebnissen der Kristallstrukturbestimmung ist der Komplex $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{dipy})_3]$ aus $[\text{MoCl}_2(\text{dipy})_2]^+$ -Kationen und $[\text{MoCl}_4(\text{dipy})]^-$ -Anionen aufgebaut; beide Ionen sind in Abb. 1 getrennt wiedergegeben. Mit zwei cis-ständigen Chlorliganden und vier Stickstoffatomen aus zwei chelatisierenden α, α' -Dipyridyl-Molekülen im Kation sowie vier Chlorliganden und zwei Stickstoffatomen des dritten α, α' -Dipyridyl-Moleküls im Anion weisen beide Molybdänatome eine leicht verzerrte oktaedrische Koordination auf. Die hier mit 241 bzw. 217 pm beobachteten mittleren Mo—Cl- und Mo—N-Bindungsängen entsprechen zwar den an anderen (α, α' -Dipyridyl)-Komplexen des Molybdäns bestimmten Werten (Tab. 4); der Unterschied in den mittleren Mo—Cl-Abständen von Kation und Anion liegt aber mit 238 und 243 pm außerhalb der Fehlergrenze und dürfte auf den bindungsverstärkenden bzw. -lockernden Einfluß der unterschiedlich geladenen Ionen zurückzuführen sein.

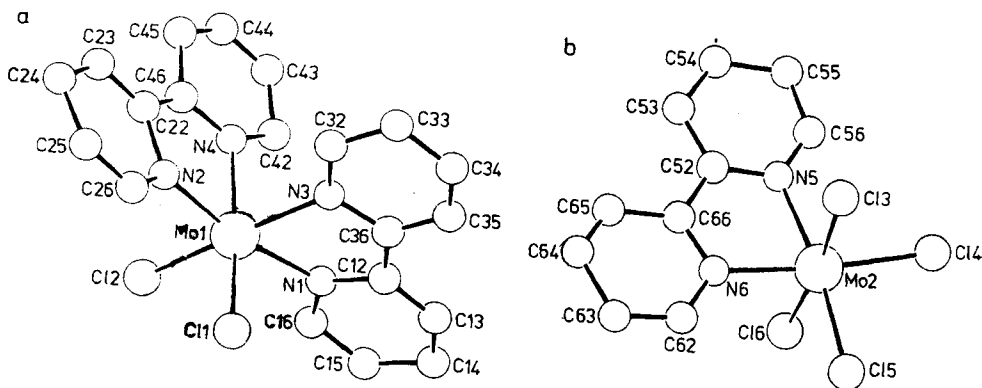


Abb. 1 Kation und Anion der Verbindung $[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{dipy})_3]$ in getrennter Darstellung

a) $[\text{MoCl}_2(\text{dipy})_2]^+$ -Kation

b) $[\text{MoCl}_4(\text{dipy})]^-$ -Anion

Tabelle 4 Vergleich einiger Mo—Cl- und Mo—N_{dipy}-Bindungslängen

Verbindung	Mo—N _a ^{b)} [pm]	Mo—N _b ^{b)} [pm]	Mo—Cl [pm]	Lit.
$[\text{Mo}(\text{py})(\text{dipy})(\text{CO})_3]^{\text{a)}}$	224	231	—	[26]
$[\text{MoOBr}_3(\text{dipy})]$	245	226	—	[27]
$[\text{MoN}(\text{N}_3)_3(\text{dipy})]$	242	224	—	[28]
$[\text{MoCl}(-\text{HgCl})(\text{dipy})(\text{CO})_3]$	224	233	251	[29]
$[\text{MoCl}(\text{SnCl}_2\text{CH}_3)(\text{dipy})(\text{CO})_3]$	223	223	256	[30]
$[\text{trans-MoCl}_3(\text{py})_3]$	—	—	244, 242, 242	[31]
$\{\text{MoCl}_2(\text{NO})_2[(\text{H}_5\text{C}_6-)_3\text{P}]_2\}$	—	—	242, 248	[32]

a) α, α' -Dipyridyl (dipy); Pyridin (py)

b) Die beiden Stickstoffatome des α, α' -Dipyridyl-Liganden werden mit N_a und N_b gekennzeichnet

Bemerkenswerterweise können sich auch die Mo—N-Bindungslängen innerhalb eines Chelatrings merklich voneinander unterscheiden. Dies wird besonders am Kation deutlich, wo die den beiden Chloratomen gegenüberliegenden, zu verschiedenen Chelatrings gehörenden Stickstoffatome N3 und N4 Mo—N-Bindungslängen von 220 und 222 pm aufweisen, während die zueinander trans-angeordneten Stickstoffatome N1 und N2 entsprechende Abstände von nur 215 und 213 pm zeigen (Tab. 3). Noch größere Unterschiede in den Mo—N-Bindungslängen zu chelatisierten α, α' -Dipyridyl-Molekülen treten dann auf, wenn eines der beiden Stickstoffatome einem stark π -bindenden Atom wie dem Oxo- oder Nitridoliganden gegenübersteht. Als Beispiele seien die Verbindungen $[\text{MoOBr}_3(\text{dipy})]$ [27] und $[\text{MoN}(\text{N}_3)_3(\text{dipy})]$ [28] angeführt (Tab. 4).

Experimenteller Teil

Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit aller Präparate und der Oxydationsempfindlichkeit verschiedener Verbindungen mußten die Experimente unter Reinstargon durchgeführt werden. Molybdänpentachlorid haben wir aus den Elementen, 2,2-Dimethylpropylidiphosphan aus [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]-trimethylsilylphosphan [2] und Methyl-triphenylphosphoniumchlorid aus Triphenylphosphan und Chlormethan [33] dargestellt. Phosphoroxidtrichlorid, Dichlormethan und Tetrachlorkohlenstoff wurden vor Gebrauch über P_4O_{10} destilliert, die IR-Spektren als Nujolverreibungen zwischen CsI-Scheiben am Perkin-Elmer-Gerät 577 aufgenommen.

$[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-H}_9\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OPCl}_2)_2]$. Zur gelbbraunen Lösung von 1,40 g (5,12 mmol) MoCl_5 in 8 ml POCl_3 tropft man langsam 0,51 g (5,09 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ in 5 ml des gleichen Lösungsmittels. Unter Erwärmen schlägt die Farbe des Ansatzes nach rot um. Nach beendeter Reaktion wird überschüssiges POCl_3 zusammen mit geringen Mengen an gleichfalls gebildetem 2,2,5,5-Tetramethylhex-3-in im Vakuum bei Zimmertemperatur abdestilliert und der rote, teerartige Rückstand in Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe einiger Milliliter CCl_4 fällt ein feiner, brauner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit CCl_4 gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute 1,7 g, entsprechend 82% d. Th., bez. auf MoCl_5 . Elementaranalysen: C 13,37 (ber. 14,14); H 2,46 (2,14); P 6,74 (7,29); Cl 48,66 (50,08)%.

$[\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{dipy})_3]$. Tropft man zu einer aus 2,11 g (7,72 mmol) MoCl_5 in 10 ml POCl_3 und 0,77 g (7,69 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ in 8 ml POCl_3 dargestellten Reaktionslösung 1,24 g (7,94 mmol) α, α' -Dipyridyl in 8 ml CH_2Cl_2 , so fällt sofort ein rotbrauner Niederschlag aus. Dünne, dunkelviolette, blättchenförmige Einkristalle scheiden sich ab, wenn die Mutterlauge nach der Filtration längere Zeit bei $+5^\circ\text{C}$ im Kühlschrank aufbewahrt wird. Ausbeute 2,1 g, entsprechend 90% d. Th., bez. auf α, α' -Dipyridyl. Elementaranalysen (s. Text): C 37,69 (ber. 41,27); H 2,91 (2,77); N 8,41 (9,62); Cl 22,61 (24,36)%.

$(\text{H}_5\text{C}_6-)_3\text{P}-\text{CH}_3)_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$. Tropft man zu einer aus 1,44 g (5,27 mmol) MoCl_5 in 8 ml POCl_3 und 0,54 g (5,39 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ in 3 ml POCl_3 dargestellten Reaktionslösung 1,66 g (5,31 mmol) Methyltriphenylphosphoniumchlorid in 10 ml CH_2Cl_2 , so fällt ein hellroter, feinkristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 2,1 g, entsprechend 87% d. Th., bez. auf $[\text{PPh}_3\text{Me}]\text{Cl}$.

$(\text{H}_5\text{C}_6-)_3\text{P}-\text{CH}_3)_2[\text{MoCl}_6]$. Bei vorsichtiger Zugabe einiger Milliliter CCl_4 zum Filtrat des soeben beschriebenen Ansatzes kann ein feinkristalliner gelber Niederschlag erhalten werden, der in gleicher Weise abfiltriert, mit wenig CCl_4 gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 0,3 g, entsprechend 13% d. Th., bez. auf $[\text{PPh}_3\text{Me}]\text{Cl}$. Elementaranalysen: C 52,87 (ber. 52,87); H 4,20 (4,20); P 7,17 (7,18); Cl 23,25 (24,64)%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemie, Frankfurt/Main, für die Unterstützung durch Personal- (B. S.) und Sachmittel.

Literatur

- [1] G. UHL, E. HEY, G. BECKER, F. WELLER u. K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* **497**, 213 (1983).
- [2] G. BECKER, G. GRESSER u. W. UHL, *Z. Naturforsch.* **36b**, 16 (1981).
- [3] E. HEY, Diplomarbeit Universität Marburg 1982.
- [4] L. RICARD, R. WEISS, W. E. NEWTON, G. J.-J. CHEN u. J. W. McDONALD, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 1318 (1978).
- [5] E. W. WARTENBERG u. J. GOUBEAU, *Z. anorg. allg. Chem.* **329**, 269 (1964).
- [6] J. WEIDLEIN, U. MÜLLER u. K. DEHNICKE, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1981.
- [7] U. KYNAST, Diplomarbeit Universität Marburg 1982.
- [8] W. HÜBEL, in I. WENDER u. P. PINO (Hrsg.): *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Vol. 1, 273 (1968).
- [9] F. A. COTTON u. W. T. HALL, *Inorg. Chem.* **19**, 2354 (1980).
- [10] F. A. COTTON u. R. A. WALTON, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley Interscience, New York 1982.
- [11] A. M. BOILEAU, A. GUY ORPEN, R. F. D. STANSFIELD u. P. WOODWARD, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 187.
- [12] M. COWIE u. T. G. SOUTHERN, *Inorg. Chem.* **21**, 246 (1982).
- [13] W. M. CARMICHAEL, D. A. EDWARDS u. R. A. WALTON, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 97.
- [14] R. A. WALTON, W. M. CARMICHAEL u. D. A. EDWARDS, *Mol. Phys.* **10**, 205 (1966).
- [15] D. W. DUBOIS, R. T. IWAMOTO u. J. KLEINBERG, *Inorg. Chem.* **8**, 815 (1969).
- [16] C. MINISCLoux, G. MARTINO u. L. SAJUS, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2179.
- [17] W. H. DELPHIN, R. A. D. WENTWORTH u. M. S. MATSON, *Inorg. Chem.* **13**, 2552 (1974).
- [18] J. A. CREIGHTON u. T. J. SINCLAIR, *Spectrochim. Acta* **35A**, 507 (1979).
- [19] U. MÜLLER, R. SCHMITT u. W. MASSA, CADLP, Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten. Marburg 1979.
- [20] P. MAIN, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, York 1980.
- [21] G. M. SHELDRIK, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- [22] R. SCHMITT, M. BIRKHAHN u. W. MASSA, STRUX, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Marburg 1980.
- [23] D. T. CROMER u. J. B. MANN, *Acta Crystallogr. A* **24**, 321 (1968).
- [24] D. T. CROMER u. D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, 1981 (1970).
- [25] A. K. MALLOCK u. D. A. EDWARDS, *Inorg. Synth.* **12**, 178 (1970).
- [26] A. GRIFFITHS, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1**, 75 (1971).
- [27] R. H. FENN, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1764.
- [28] E. SCHWEDA u. J. STRÄHLE, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1146 (1980).
- [29] P. D. BROTHERTON, J. M. EPSTEIN, A. H. WHITE u. S. B. WILD, *Aust. J. Chem.* **27**, 2667 (1974).
- [30] M. ELDER u. D. HALL, *Inorg. Chem.* **8**, 1268 (1969).
- [31] J. V. BRENČIČ, *Z. anorg. allg. Chem.* **403**, 218 (1974).
- [32] M. O. VISSCHER u. K. G. CAULTON, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5923 (1972).
- [33] *Organikum*, 15. Aufl., S. 261, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juli 1982.

Anschr. d. Verf.: Dipl.-Chem. EVAMARIE HEY, Dr. FRANK WELLER u. Prof. Dr. KURT DEHNICKE,
Fachbereich Chemie der Univ., Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Cand. chem. BIRGIT SIMON u. Prof. Dr. GERD BECKER, Inst. f. Anorg. Chemie
d. Univ., Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80