

Reaktionen koordinierter Liganden, II¹⁾**Synthese neuartiger Chelatringssysteme: Reaktionen des Dilithiumsals *cis*-Mo(CO)₄(Me₂PLi)₂ mit bifunktionellen Halogenverbindungen**

Othmar Stelzer* und Eugen Unger

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
D-3300 Braunschweig, Pockelsstr. 4

Eingegangen am 17. Dezember 1974

cis-Tetracarbonylbis(dimethylphosphin)molybdän(0) (1) läßt sich mit *n*-Butyllithium deprotonieren. Das dabei gebildete Dilithiumsalz *cis*-Mo(CO)₄(Me₂PLi)₂ (2) reagiert mit α,ω -Dihaloalkanen zu den bislang unbekanntenen Chelatkomplexen zweizähliger Liganden des Typs *cis*-Mo(CO)₄{PMe₂[CH₂]_nPMe₂} (n = 3–6). Überraschenderweise liefert die Reaktion von 2 mit Dichlormethylphosphin bzw. -arsin nicht die erwarteten Komplexe des Triphosphans Me₂P–PMe–PMe₂ bzw. Diphosphinoarsins Me₂P–AsMe–PMe₂, sondern neuartige Chelatringssysteme des bisher unbekanntenen Tetraphosphans Me₂P–PMe–PMe–PMe₂ bzw. 1,2-Diphosphinodiarsans Me₂P–AsMe–AsMe–PMe₂.

Reactions of Coordinated Ligands, II¹⁾**Synthesis of Novel Chelate Ring Systems: Reactions of the Dilithium Salt *cis*-Mo(CO)₄(Me₂PLi)₂ with Bifunctional Halogen Compounds**

cis-Tetracarbonylbis(dimethylphosphine)molybdenum(0) (1) is deprotonated with *n*-butyllithium to give the dilithio salt *cis*-Mo(CO)₄(Me₂PLi)₂ (2). This reacts with α,ω -dihaloalkanes to afford the previously unknown chelate complexes of the type *cis*-Mo(CO)₄{PMe₂[CH₂]_nPMe₂} (n = 3–6). Treatment of the dilithio salt 2 with either dichloromethylphosphine or -arsine yields, instead of the expected complexes of the triphosphane PMe₂–PMe–PMe₂ or of the diphosphinoarsine Me₂P–AsMe–PMe₂, novel chelate ring systems involving the hitherto unknown tetraphosphane Me₂P–PMe–PMe–PMe₂ or 1,2-diphosphinodiarsane Me₂P–AsMe–AsMe–PMe₂.

Im Teil I¹⁾ dieser Serie zeigten wir, daß sich durch Reaktion von Nucleophilen (Alkali-amiden, Hydrazinen und diskundären Aminen) mit Komplexen der Chlorphosphine R_{3–n}PCl_n (R = Me, Ph, n = 1, 2) neue Ligandensysteme in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallatomen aufbauen lassen. Das Phosphoratom war dabei das elektrophile Zentrum. Im Gegensatz dazu weisen die durch Deprotonierung koordinativ gebundener primärer und sekundärer Phosphine gebildeten Phosphidokomplexe²⁾ Phosphoratom

¹⁾ I. Mitteil.: G. Johannsen, O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. 108, 1259 (1975).

²⁾ P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, Inorg. Chem. 11, 1609 (1972); J. Organomet. Chem. 42, 145 (1972); P. M. Treichel, W. M. Douglas und W. K. Dean, Inorg. Chem. 11, 1615 (1972); M. Green, A. Taunton-Rigby und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1969, 1875.

mit stark nucleophilem Charakter auf. Reaktionen dieser Komplexe mit Elektrophilen (z. B. Alkylhalogeniden) wurden bisher nur an sehr wenigen Beispielen untersucht²⁾. So konnte durch Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{Ph}_2\text{PLi})$ mit Methyljodid der Komplex $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{Ph}_2\text{PMe})$ erhalten werden²⁾.

Reaktion von Phosphidokomplexen des Typs $\text{cis-Mo}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{PLi})_2$ mit bifunktionalen Elektrophilen sollte eine gezielte Synthese neuartiger Chelatringssysteme ermöglichen.

1. NMR-Spektroskopische Untersuchung und Deprotonierung von $\text{cis-Mo}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{PH})_2$ (1)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1**³⁾ in Dichlormethan (Abb. 1a) zeigt neben einem Dublett von Multipletts für die P–H-Protonen ein Dublett von Dubletts für die Methylprotonen. **1** stellt ein $[\text{AMX}_6]$ -Spinsystem dar, das als Sonderfall des von Hägele und Harris⁴⁾ beschriebenen allgemeinen Typs $[\text{A}\Sigma\text{X}_n^i]_2$ betrachtet werden kann. Temperatur- (30 bis

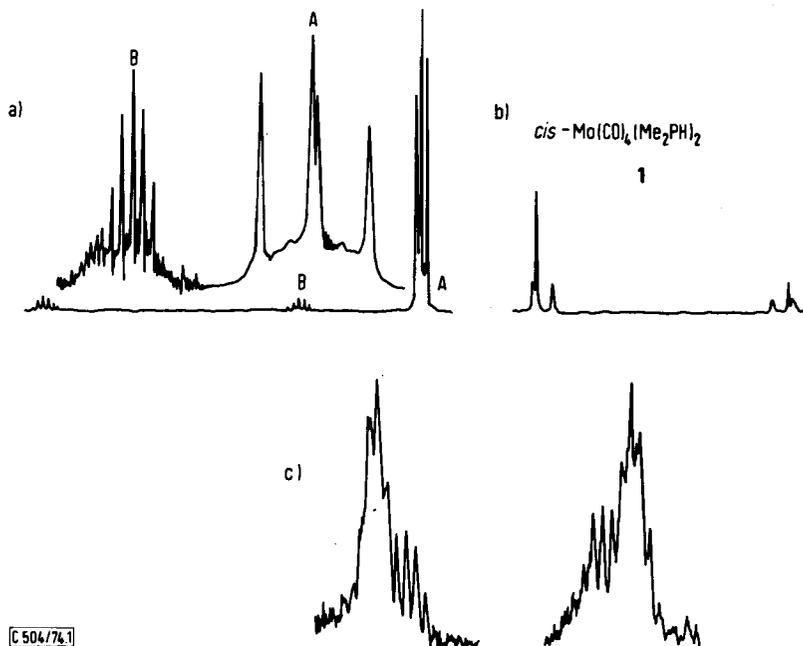


Abb. 1. a) 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1**, gelöst in Dichlormethan, b) wie a), homospinentkoppelte P–H-Protonen, c) 24.3-MHz- $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **1**, gelöst in Dichlormethan

100°C) und Lösungsmittelunabhängigkeit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums schließen die Existenz von Konformeren und Pseudoasymmetrieeffekte⁵⁾ aus. Durch Homospinentkopp-

³⁾ O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. **108**, 1246 (1975).

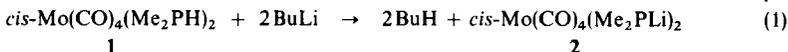
⁴⁾ G. Hägele und R. K. Harris, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 910 (1972).

⁵⁾ L. Frankel, J. Cargioli, H. Klapper und R. Danielson, Can. J. Chem. **47**, 3167 (1969); H. Finegold, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2641 (1960).

lung der Methylprotonen erhält man für den P–H(M)-Teil ein Spektrum vom Typ $[AM]_2$ (Abb. 1b). Die Analyse mit Hilfe des NMR-Programms LAOCOON⁶⁾ liefert (für $^4J_{HH} = 0$) $^1J_{PH} \cong \pm 308$, $^3J_{PH} \cong \pm 8$ und $^2J_{PP} \cong \pm 26$ Hz.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **1** (Abb. 1c) weist ein Dublett mit komplizierter, zu $\delta_p = 46.8$ ppm symmetrischer Feinstruktur auf. Es läßt sich in erster Näherung als der A-Teil des $[AM]_2$ -Spektrums interpretieren, in dem alle Linien durch die Kopplung H–C–P–H ($^3J_{PH}$) in sich teilweise überlagernde Septetts aufgespalten sind.

1 läßt sich mit Methyl- oder n-Butyllithium in glatter Reaktion unter Bildung des Dilithiumsalzes **2** deprotonieren.

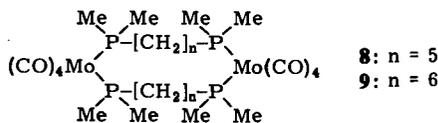
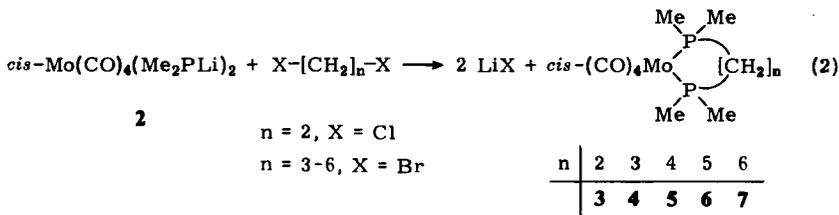


Durch Zugabe eines Protonendonators (z. B. Äthylalkohol) zu Lösungen von **2** wird **1** wieder zurückgebildet. Deprotonierung von **1** und Protonierung von **2** lassen sich im ^{31}P -NMR-Spektrum gut verfolgen. Nach Zugabe einer stöchiometrischen Menge von n-Butyllithium zur Lösung von **1** erhält man im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 94.5$ ppm. Fügt man einige Tropfen Äthylalkohol zu, so erhält man wieder das „Dublett“ von **1** bei $\delta = 46.8$ ppm mit $J_{PH} = 314$ Hz (entsprechend dem Abstand der intensivsten Linien).

Lösungen von **2** in Diäthyläther zeigen im Infrarotspektrum Banden bei 1970, 1887, 1870 und 1850 cm^{-1} in Übereinstimmung mit einer *cis*-ständigen Anordnung der Dimethylphosphido-Anionen. Daneben können noch schwächere Banden bei ca. 1780, 1750 und 1700 cm^{-1} beobachtet werden, die möglicherweise auf die Bildung von Assoziaten von **2** mit brückenartigen CO-Gruppen in rasch sich einstellenden Gleichgewichten zurückzuführen sind. Auf Zusatz von wenig Alkohol treten im Infrarotspektrum nur noch die Banden der Ausgangsverbindung **1**³⁾ (2025, 1930, 1915 und 1905 cm^{-1}) auf.

2. Umsetzung von **2** mit α,ω -Dihalogenalkanen $X-[\text{CH}_2]_n-X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, n = 2-6$)

α,ω -Dihalogenalkane reagieren mit **2** rasch unter Bildung von Komplexen zweizähliger Liganden des Typs $\text{Me}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{PMe}_2$ ($n = 2-6$).



⁶⁾ C. W. Haigh, Annual Reports on NMR Spectroscopy, Bd. 4, S. 346, Academic Press, London, New York 1971.

Polymethylenverbrückte zweizählige Phosphinliganden $\text{Me}_2\text{P} - [\text{CH}_2]_n - \text{PMe}_2$ wurden, ebenso wie ihre Komplexe, für $n > 3$ unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben. Die Übertragung des in Gleichung (2) skizzierten Synthesepinzips auf andere Komplexe des Dimethylphosphins (z. B. $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Me}_2\text{PH})_2$) ist Gegenstand laufender Arbeiten.

Bei der dünn-schichtchromatographischen Reinigung der Rohprodukte der Umsetzung von **2** mit 1,5-Dibrompentan bzw. 1,6-Dibromhexan erhält man neben **6** bzw. **7** in geringer Menge Produkte, die aufgrund ihrer Massenspektren (Molekülpeak, Isotopenverteilung und Fragmentierung) sowie Zahl und relativer Intensität der CO-Valenzschwingungen als Dimere **8** bzw. **9** von **6** bzw. **7** zu formulieren sind. Die konformative Spannung an den 8- bzw. 9-gliedrigen Chelatringssystemen dürfte in erster Linie für die Bildung der zweikernigen makrocyclischen Komplexe **8** bzw. **9** verantwortlich sein.

Durch Umsetzung von **2** mit 1,7-Dibromheptan, 1,8-Dibromoctan und 1,12-Dibromdodecan konnte infrarot- und massenspektroskopisch die Bildung der entsprechenden 10-, 11- und 15-gliedrigen Ringsysteme nachgewiesen werden. Die Isolierung analysenreiner Verbindungen gelang bisher jedoch nicht.

Die ^1H -NMR-Spektren der $[\text{PMe}_2]_2$ -Gruppierung in den Komplexen **3**–**9** stellen in erster Näherung Beispiele für Spinsysteme des Typs $[\text{AX}_6]_2$ ⁷⁾ dar. Für kleine n ist jedoch als zusätzlicher komplizierender Faktor die Kopplung zwischen den beiden Phosphorkernen über die Methylenbrücken zu berücksichtigen. So weisen die Verbindungen **4**–**9**

Tab. 1. NMR-Daten der Komplexe **1**–**9**, **11** und **12** (in Dichlormethan)

	$-\delta_{\text{H}}(\text{PMe}_2)^{\text{a)}$ [ppm]	$-\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2)^{\text{a)}$ [ppm]	$-\delta_{\text{H}}(\text{EMe})^{\text{a)}$ [ppm]	$J_{\text{PH}}(\text{PMe}_2)^{\text{b)}$ [Hz]	$J_{\text{PH}}(\text{EMe})$ oder $J_{\text{PH}}(\text{CH}_2)$ [Hz]	$\delta_{\text{P}}^{\text{c)}$ [ppm]
1 ^{d)}	1.55	—	—	6.3	e)	+46.8
2	—	—	—	—	—	+94.5
3 ^{h)}	1.46	1.68	—	7.2	16.8	−27.3
4	1.38	1.71	—	6.5	—	+13.0
5	1.38	1.70	—	6.1	—	+2.8
6	1.39	1.66	—	6.0	—	+9.3
7	1.41	1.58	—	6.0	—	+7.6
8	1.35	1.55	—	6.5	—	—
9	1.36	1.52	—	6.0	—	—
11	1.73	—	0.88	f)	9.3 ^{g)}	−57.3 +24.2
12	1.81 1.69	—	0.89	7.5 7.0	8.6	−56.1

a) Relativ zu TMS.

b) Abstand der beiden äußeren Linien (bei „Tripletts“) bzw. Abstand der Dublettlinien (bei Dubletts von Dubletts).

c) Relativ zu 85-proz. Phosphorsäure.

d) Lit.³⁾

e) Weitere Kopplungskonstanten siehe Text.

f) Komplizierte Feinstruktur.

g) Abstand der Linien des Quartetts höherer Ordnung.

h) Eigene Meßdaten, siehe auch *J. A. Connor, J. P. Day, E. M. Jones und G. K. McEwen, J. C. S. Dalton* **1973**, 347.

⁷⁾ R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **42**, 2275 (1964).

für die PMe_2 -Gruppen ein „Triplet“ (Abb. 2b), **3** jedoch ein „Dublett“ höherer Ordnung auf (Abb. 2a, Tab. 1). Für die Protonen der Polymethylenbrücken in den Verbindungen **4–9** erhält man breite unstrukturierte Signale (Abb. 2b), während **3** für die CH_2CH_2 -Brücke ein scheinbar einfaches Dublett zeigt (Abb. 2a).

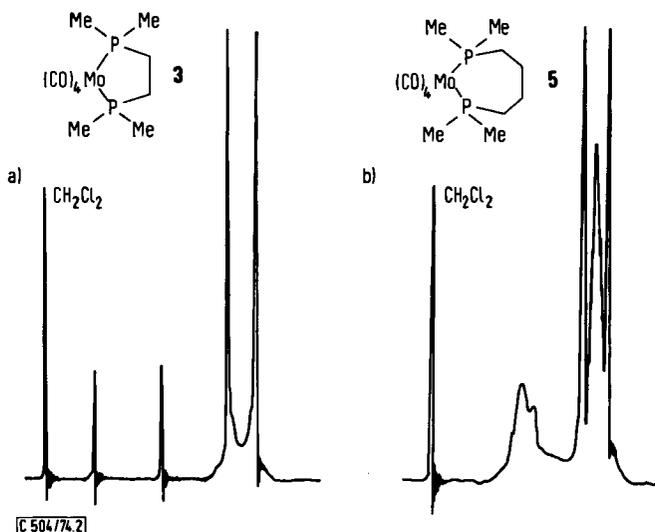


Abb. 2. a) 60-MHz⁻¹H-NMR-Spektrum von **3**, gelöst in Dichlormethan
b) 60-MHz⁻¹H-NMR-Spektrum von **5**, gelöst in Dichlormethan

Die δ_{P} -Werte (siehe Tab. 1) der Komplexe **3–7** nehmen irregulär mit wachsender Länge der Polymethylenkette zu. Bemerkenswert ist die starke Zunahme von δ_{P} beim Übergang von **3** nach **4**, die wohl auf eine parallel laufende Abnahme der Bindungswinkel am Phosphoratom zurückzuführen ist.

Die Infrarotspektren der Verbindungen **5–7** zeigen im Bereich zwischen 2100 und 1800 cm^{-1} in Übereinstimmung mit der für die Lokalsymmetrie C_{2v} am Molybdän zu erwartenden Zahl⁸⁾ vier CO-Valenzschwingungsbanden der Rassen 2A_1 , B_1 und B_2 . Zufällige Entartung zweier Schwingungen in **3, 4, 8** und **9** bedingt, daß trotz C_{2v} -Symmetrie nur drei Banden beobachtet werden. Wie aus Tab. 2 zu entnehmen, unterscheiden sich die CO-Valenzschwingungsfrequenzen von **3–9** nur wenig voneinander. Die Ringgröße übt offensichtlich nur einen geringen Einfluß auf die Ligandeneigenschaften der zweizähligen Phosphine $\text{Me}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{PMe}_2$ ($n = 2-6$), gemessen an der Lage der CO-Valenzschwingungsbanden, aus.

In den Massenspektren von **3–7** tritt stets das Molekülion mit der zu erwartenden Isotopenverteilung auf, das stufenweise vier CO-Gruppen abspaltet. Das weitere Fragmentierungsverhalten dieser Molekülionen ist kompliziert. In allen Fällen beobachtet man das dem Liganden entsprechende Ion. Einzelheiten des Fragmentierungsverhaltens dieser Komplexe werden zusammenfassend veröffentlicht werden⁹⁾.

⁸⁾ D. M. Adams, Metal Ligand and Related Vibrations, S. 130, Edward Arnold, Ltd., London 1967.

⁹⁾ H. M. Schiebel, G. Johannsen, G. V. Rösenthaler, O. Stelzer und E. Unger, Veröffentlichung in Vorbereitung.

mit mehr als drei Phosphoratomen zu synthetisieren, scheiterten an rasch ablaufenden Disproportionierungsreaktionen^{11, 12, 13}. 1,2-Diphosphinodiarsane wurden bisher noch nicht beschrieben.

Die Stabilität von **11** und **12** stellt ein weiteres Beispiel für die von uns bereits für Komplexe¹⁾ des instabilen Me_2PNH_2 ^{14, 15} gemachte Beobachtung dar, daß sich labile Organophosphorverbindungen durch Koordination stabilisieren lassen.

Chelatringssysteme mit vier Phosphoratomen und einem Übergangsmetall wurden bislang noch nicht beschrieben. Eine vorläufige Mitteilung über die Synthese solcher Ringssysteme¹⁶⁾ erwies sich bei genauerer Überprüfung¹⁷⁾ als irrtümlich.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **11** (Abb. 3a) zeigt bei $\delta = 1.73$ ppm ein kompliziertes Multiplett und bei $\delta = 0.88$ ppm ein „Quartett“ höherer Ordnung mit dem zu erwartenden Integrationsverhältnis 2 : 1 (Tab. 1). Die komplizierte Struktur des ¹H-NMR-Spektrums für die PMe_2 -Protonen erklärt sich durch die zahlreichen Kopplungen [² J_{PH} , ³ J_{PH} , ⁴ J_{PH} ($\text{H}-\text{C}-\text{P}-\text{Mo}-\text{P}$), ⁴ J_{PH} ($\text{H}-\text{C}-\text{P}-\text{P}-\text{P}$), zwei verschiedene ¹ J_{PP} , ² J_{PP} und ³ J_{PP}]. Das unsymmetrische Erscheinungsbild ist auf die unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Methylgruppen einer PMe_2 -Einheit zurückzuführen.

12 weist im ¹H-NMR-Spektrum ein Dublett von Dubletts für die PMe_2 -Protonen auf, während die AsMe -Protonen als einfaches Dublett erscheinen (Abb. 3b, Tab. 1). Das Auftreten eines Dubletts von Dubletts für die PMe_2 -Protonen deuten wir in ähnlicher Weise wie bei **11** mit der chemischen Nichtäquivalenz dieser Methylgruppen.

Die Röntgenstrukturanalyse von **11**¹⁸⁾ (**12** ist isomorph zu **11**) scheint diese Interpretation zu stützen. Auch in festem Zustand zeigt die Struktur von **11** die chemische Inäquivalenz der Methylgruppen jeder PMe_2 -Gruppe an.

Im ³¹P-NMR-Spektrum von **11** (Dichlormethan) findet man zwei Quartetts bei $\delta = -57.3$ und $+24.2$ ppm (Abb. 3c, Tab. 1) etwa gleicher Fläche. Jede der Quartettlinien im nicht entkoppelten ³¹P-NMR-Spektrum ist durch verschiedene P-H-Kopplungsvorgänge weiter aufgespalten. **12** zeigt erwartungsgemäß lediglich ein Singulett ($\delta_{\text{P}} = -56.1$ ppm).

Eine detaillierte Analyse der ¹H-, ³¹P- und ¹³C-Spektren von **11**, **12** sowie des Stickstoffanalogen *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{P}-\text{NMe}-\text{NMe}-\text{PMe}_2)$ ¹⁾ und einiger verwandter Verbindungen ist in Vorbereitung¹⁹⁾.

Im Infrarotspektrum von **11** bzw. **12** werden im CO-Valenzschwingungsbereich vier bzw. drei Banden beobachtet, entsprechend der Lokalsymmetrie C_{2v} am Molybdänatom (wegen zufälliger Entartung zweier Schwingungen B_1 und B_2 zeigt **12** nur drei Banden).

¹¹⁾ K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber. **98**, 2545 (1965); ebenda **99**, 1310 (1966).

¹²⁾ E. Wiberg, M. Van Ghemen und G. Müller-Schiedemayer, Angew. Chem. **75**, 814 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 646 (1963); Hooker Chemical Co. (Erf. M. van Ghemen und E. Wiberg), U.S. Pat. 3471568 (7. Okt. 1969) [C. A. **71**, 124660a (1969)].

¹³⁾ L. Maier in Organic Phosphorus Compounds, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, Bd. 1, S. 338, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.

¹⁴⁾ L. A. Hamilton und P. S. Landis, Organic Phosphorus Compounds, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, Bd. 4, S. 463, 505, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.

¹⁵⁾ A. B. Burg und P. J. Slota, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1107 (1958).

¹⁶⁾ H. Köpf, Angew. Chem. **83**, 914 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 921 (1971).

¹⁷⁾ K. Issleib, G. Wille und F. Krech, Angew. Chem. **84**, 582 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 527 (1972).

¹⁸⁾ W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **108**, 2242 (1975), nachstehend.

¹⁹⁾ E. Wray, D. N. Lincoln, E. Unger und O. Stelzer, in Vorbereitung.

Die Molekülionen ($m/e = 424$ bei **11**, 512 bei **12**) treten in den Massenspektren beider Verbindungen auf. In Übereinstimmung mit dem Fragmentierungsverhalten anderer Verbindungen des Typs *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ¹⁾ spalten die Molekülionen stufenweise bis zu vier CO-Gruppen ab. Weder bei **11** noch bei **12** beobachtet man die den Liganden $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}-\text{PMe}-\text{PMe}_2$ bzw. $\text{Me}_2\text{P}-\text{AsMe}-\text{AsMe}-\text{PMe}_2$ entsprechenden Peaks, sondern lediglich Bruchstücke (z. B. für **11** $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMeH}^+$, $m/e = 108$).

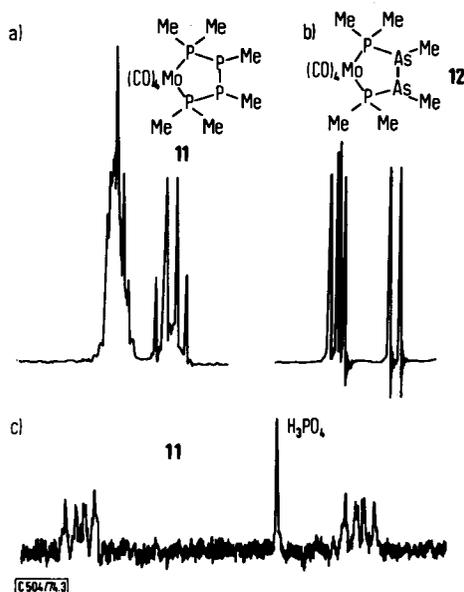


Abb. 3. 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum von a) **11** und b) **12**, jeweils in Dichlormethan, c) 24.3 MHz-³¹P-NMR-Spektrum von **11**, gelöst in Dichlormethan

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, Herrn Dr. R. Schliebs, Bayer AG, Herrn Dr. G. Wunsch, BASF-AG, Herrn Dr. H. Habel, Metallgesellschaft AG, Hans Heinrich Hütte, Langelsheim, Harz, sowie Herrn Dr. H. Jenkner, Chemische Fabrik Kalk, für die kostenlose Überlassung von Chemikalien. Herrn Prof. R. Schmutzler danken wir für sein Interesse.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte s. l. c.¹⁾. Die Mol.-Massen wurden massenspektroskopisch ermittelt und beziehen sich auf ⁹⁸Mo.

Deprotonierung von 1 mit n-Butyllithium unter Bildung von cis-Tetracarbonylbis(lithiodimethylphosphin)molybdän(0) (2): In eine Lösung von 2.20 g (6.6 mmol) **1**³⁾ in 20 ml Tetrahydrofuran wurden unter Rühren in N₂- oder Argon-Atmosphäre bei -78°C langsam 0.85 g (13 mmol) einer Butyllithiumlösung (15proz. in n-Hexan) getropft. Nach kurzer Zeit fiel das Lithiumsalz als intensiv gelber Niederschlag aus. Diese Suspension bzw. Lösung wurde bei -78°C für die im folgenden beschriebenen Umsetzungen verwendet.

Umsetzung von **2** mit α,ω -Dihalogenalkanen: Bei etwa -78°C (Trockeneis/Methanol) wurde zur Suspension von **2** in Tetrahydrofuran die in Tab. 3 angegebene Menge des entsprechenden α,ω -Dihalogenalkans in 5 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurde noch ca. 30 min weitergerührt, dann wurden das Lösungsmittel sowie alle flüchtigen Anteile i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde mit etwa 150 ml Äther extrahiert und der nach Abziehen des Äthers verbleibende Rückstand dünnschichtchromatographisch aufgetrennt (PSC-Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator, Merck, Laufmittel Dichlormethan/Petroläther 1:3 für **3**–**6**, 2:3 für **7**). Die langsamer laufende der beiden Zonen enthielt bei **3** und **4** die gewünschten Produkte, während **5**, **6** und **7** sich in der am raschesten laufenden Zone befanden. Bei der Dünnschichtchromatographie der Rohprodukte der Umsetzung von **2** mit 1,5-Dibrompentan und 1,6-Dibromhexan enthielt die untere der beiden Zonen die dimeren Produkte **8** und **9**.

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten für die Darstellung der Verbindungen **3**–**9**

Verb.	1 ^{a)}	Reaktanten α,ω -Dihalogenalkan	Ausbeute ^{b)}
3	1.1 g (3.3 mmol)	2.0 g (20 mmol) 1,2-Dichloräthan	0.40 g (34%)
4	3.0 g (9.0 mmol)	3.0 g (15 mmol) 1,3-Dibrompropan	0.85 g (25%)
5	2.3 g (6.9 mmol)	1.8 g (8.3 mmol) 1,4-Dibrombutan	0.60 g (22.5%)
6	2.2 g (6.6 mmol)	1.65 g (7.2 mmol) 1,5-Dibrompentan	0.33 g (13%)
7	2.2 g (6.6 mmol)	1.7 g (7.0 mmol) 1,6-Dibromhexan	0.16 g (6%)
8	siehe Ansatz für 6		
9	siehe Ansatz für 7		

^{a)} Aus den angegebenen Mengen an **1** wurde **2** entsprechend der Vorschrift dargestellt.

^{b)} Bezogen auf eingesetztes **1**, berechnet für die chromatographisch gereinigten Produkte.

3–**9** sind durchwegs luftstabile, farblose Substanzen, die sich in Dichlormethan gut, in gesättigten Kohlenwasserstoffen (z. B. n-Hexan, n-Pentan) nur sehr wenig lösen.

cis-Tetracarbonyl[äthylenbis(dimethylphosphin)]molybdän(0) (**3**)

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{MoO}_4\text{P}_2$ (358.1) Ber. C 33.54 H 4.50
Gef. C 32.87 H 4.60 Mol.-Masse 360

cis-Tetracarbonyl[trimethylenbis(dimethylphosphin)]molybdän(0) (**4**)

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{MoO}_4\text{P}_2$ (372.1) Ber. C 35.50 H 4.78
Gef. C 34.86 H 4.78 Mol.-Masse 374

cis-Tetracarbonyl[tetramethylenbis(dimethylphosphin)]molybdän(0) (**5**)

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{MoO}_4\text{P}_2$ (386.1) Ber. C 37.31 H 5.22
Gef. C 37.68 H 5.42 Mol.-Masse 388

cis-Tetracarbonyl[pentamethylenbis(dimethylphosphin)]molybdän(0) (**6**)

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{MoO}_4\text{P}_2$ (400.2) Ber. C 39.02 H 5.54
Gef. C 38.93 H 5.47 Mol.-Masse 402

cis-Tetracarbonyl[hexamethylenbis(dimethylphosphin)]molybdän(0) (**7**)

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{MoO}_4\text{P}_2$ (414.2) Ber. C 40.60 H 5.84
Gef. C 39.18 H 5.90 Mol.-Masse 416

Bis[μ-pentamethylenbis(dimethylphosphin)]bis[tetracarbonylmolybdän(0)] (8)

$C_{26}H_{44}Mo_2O_8P_4$ (800.3) Ber. C 39.02 H 5.54
Gef. C 38.75 H 5.76 Mol.-Masse 800

Bis[μ-hexamethylenbis(dimethylphosphin)]bis[tetracarbonylmolybdän(0)] (9)

$C_{28}H_{48}Mo_2O_8P_4$ (828.4) Ber. C 40.60 H 5.84
Gef. C 39.83 H 6.27 Mol.-Masse 828

Reaktion von **2** mit Dichlormethylphosphin bzw. -arsin: 0.8 g (7 mmol) Dichlormethylphosphin bzw. 1.1 g (7 mmol) Dichlormethylarsin in 5 ml Tetrahydrofuran wurden unter Rühren langsam bei $-78^\circ C$ zu einer Suspension von **2** [aus 2.2 g (6.6 mmol) **1**] in Tetrahydrofuran gegeben. Nach ca. 30 min wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt und noch etwa 1 h weitergerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und aller flüchtigen Anteile und Aufnehmen mit Dichlormethan wurde von abgeschiedenem Lithiumchlorid und unlöslichen Reaktionsprodukten durch Zentrifugieren abgetrennt. Aus der klaren Lösung wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. Zur weiteren Reinigung eignet sich die präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgelplatten (PSC-Platten mit Fluoreszenzindikator, Laufmittel Dichlormethan/Petroläther 1:2). Man erhielt **11** und **12** als blaßgelbe Kristalle, die wenig luftempfindlich und in einer Reihe organischer Lösungsmittel (z. B. Dichlormethan, n-Hexan, Benzol) gut löslich sind.

cis-Tetracarbonyl(hexamethyltetraphosphan- P^1, P^4)molybdän(0) (**11**): Ausb. 550 mg (20%).

$C_{10}H_{18}MoO_4P_4$ (422.0) Ber. C 28.44 H 4.30 P 29.36
Gef. C 28.32 H 4.38 P 28.62 Mol.-Masse 424

cis-Tetracarbonyl[1,2-dimethyl-1,2-bis(dimethylphosphino)diarsan- P, P']molybdän(0) (**12**): Ausb. 1.0 g (30%).

$C_{10}H_{18}As_2MoO_4P_2$ (509.9) Ber. C 23.56 H 3.56 P 12.15
Gef. C 23.50 H 3.52 P 12.15 Mol.-Masse 512

[504/74]