

Reaktionen koordinierter Liganden, III<sup>1)</sup>**Synthese von Heteroatom-Chelatring-Komplexen mit Hilfe des Lithiumphosphido-Komplexes  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{PLi})_2$** 

Othmar Stelzer\* und Eugen Unger

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

Victor Wray

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH,  
Mascheroder Weg, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 29. Dezember 1976

Das durch Deprotonierung von  $cis$ -Tetracarbonylbis(dimethylphosphin)molybdän(0) zugängliche Dilithiumsalz  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{PLi})_2$  (**1**) reagiert mit Dibrommethylstibin bzw. Dichlormethylbismutin unter Bildung der ungewöhnlichen Komplexverbindungen  $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PMe}_2\text{-SbMe-SbMe-PMe}_2)$  (**4**) und  $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PMe}_2\text{-BiMe-BiMe-PMe}_2)$  (**5**). Umsetzung von **1** mit *tert*-Butyldichlorphosphin liefert in geringer Ausbeute den Komplex eines Triphosphins,  $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PMe}_2\text{-PBU}^1\text{-PMe}_2)$  (**6**). Während **1** mit Dichlordimethylsilan nur polymere Produkte uneinheitlicher Zusammensetzung liefert, entstehen mit Bis(cyclopentadienyl)titan- bzw. -zirconiumdichlorid oder 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan die erwarteten Chelatringssysteme  $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PMe}_2\text{-Cp}_2\text{E}^{\text{IVb}}\text{-PMe}_2)$  ( $\text{E}^{\text{IVb}} = \text{Ti, Zr}$ ) (**8, 9**) bzw.  $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PMe}_2\text{-SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{-PMe}_2)$  (**7**) in guten Ausbeuten. Die Struktur der Verbindungen wird auf der Basis ihrer Spektren diskutiert.

**Reactions of Coordinated Ligands, III<sup>1)</sup>****Synthesis of Heteroatom Chelate Complexes via the Lithium Phosphido Complex  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{PLi})_2$** 

The dilithium salt  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{PLi})_2$  (**1**), obtained by deprotonation of  $cis$ -tetracarbonylbis(dimethylphosphine)molybdenum(0), reacts with dibromomethylstibine or dichloromethylbismutine to give the unusual complexes  $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PMe}_2\text{-SbMe-SbMe-PMe}_2)$  (**4**) and  $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PMe}_2\text{-BiMe-BiMe-PMe}_2)$  (**5**), respectively. Reaction of **1** with *tert*-butyldichlorophosphine affords in low yield a complex of a triphosphine,  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_2\text{-PBU}^1\text{-PMe}_2)$  (**6**). While with dichlorodimethylsilane **1** affords only polymeric products of variable composition, with bis(cyclopentadienyl)titanium- or -zirconium dichloride and 1,2-dichloro-1,1,2,2-tetramethyldisilane the expected chelate complexes  $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PMe}_2\text{-Cp}_2\text{E}^{\text{IVb}}\text{-PMe}_2)$  ( $\text{E}^{\text{IVb}} = \text{Ti, Zr}$ ) (**8, 9**) or  $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PMe}_2\text{-SiMe}_2\text{-SiMe}_2\text{-PMe}_2)$  (**7**), respectively, are obtained in good yields. The structure of these compounds is discussed on the basis of their spectra.

Die Reaktion von Dichlormethylphosphin und -arsin mit dem Lithiumphosphido-Komplex  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{PLi})_2$  (**1**) lieferte überraschenderweise anstelle der erwarteten

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. 108, 2232 (1975); J. Organomet. Chem. 85, C 33 (1975).

Komplexe des Triphosphins  $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{PMe}$  bzw. Diphosphinoarsins  $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{AsMe}$  die Chelatringssysteme 2<sup>1)</sup> und 3<sup>1)</sup> des bislang unbekanntes Tetraphosphins  $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}-\text{PMe}-\text{PMe}_2$  bzw. 1,2-Diphosphinodiarsins  $\text{Me}_2\text{P}-\text{AsMe}-\text{AsMe}-\text{PMe}_2$ . Der Aufbau dieser Ligandensysteme läßt sich durch einen partiellen Halogen-Metall-Austausch<sup>2)</sup> in Zwischenprodukten des Typs  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{P}-\text{E}^V\text{MeCl})_2$  unter Bildung von  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{P}-\text{E}^V\text{MeCl})(\text{Me}_2\text{P}-\text{E}^V\text{MeLi})$  und anschließende Lithiumchlorid-Eliminierung plausibel machen.

Es schien uns daher interessant, zu untersuchen, ob die Umsetzung von 1 mit anderen geminalen Organoelementdihalogeniden  $\text{X}_2\text{ER}_n$  in ähnlicher Weise wie oben berichtet<sup>1)</sup> zu Chelat-Fünfringsystemen zweizähliger Liganden des Typs  $\text{Me}_2\text{P}-\text{ER}_n-\text{ER}_n-\text{PMe}_2$  führt.

## 1. Umsetzung von 1 mit Organoelementdihalogeniden

Der Lithiumphosphido-Komplex 1 reagiert mit Dibrommethylstibin<sup>3)</sup> bzw. Dichlormethylbismutin<sup>4)</sup> analog, wie für Dichlormethylphosphin und -arsin beschrieben<sup>1)</sup>. Man erhält Komplexe des 1,2-Diphosphinodistibins bzw. -dibismutins,  $\text{Me}_2\text{P}-\text{SbMe}-\text{SbMe}-\text{PMe}_2$  bzw.  $\text{Me}_2\text{P}-\text{BiMe}-\text{BiMe}-\text{PMe}_2$ . Setzt man 1 dagegen mit *tert*-Butyldichlorphosphin<sup>5)</sup> um, so kann der Komplex 6 des Triphosphins  $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{PBu}^t$  isoliert werden.

Die in den Komplexen 4 und 5 gebundenen 1,2-Diphosphinoderivate des Distibins und Dibismutins ergänzen die Serie  $\text{Me}_2\text{P}-\text{E}^V\text{Me}-\text{E}^V\text{Me}-\text{PMe}_2$  ( $\text{E}^V = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) ungewöhnlicher Ligandensysteme, die durch Reaktionen in der Koordinationssphäre von Komplexen des Typs *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$  aufgebaut werden konnten<sup>1,6)</sup>.

Die Bildung des Triphosphinkomplexes 6 ist wohl auf den sterischen Effekt der *tert*-Butylgruppe zurückzuführen, der die Bildung des Tetraphosphins  $\text{Me}_2\text{P}-\text{PBu}^t-\text{PBu}^t-\text{PMe}_2$  unterdrückt. Für Triphosphine des Typs  $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}-\text{PR}_2$ <sup>2, 7, 8)</sup> sowie Komplexe<sup>9)</sup> dieser Liganden existieren bisher nur wenige Beispiele in der Literatur.

Die Umsetzung von 1 mit Dichlordimethylsilan sollte in Analogie zu den vorstehenden Ergebnissen Komplexe der Silylphosphine  $\text{Me}_2\text{P}-\text{SiMe}_2-\text{PMe}_2$  oder (unter Halogen-Metall-Austausch)  $\text{Me}_2\text{P}-\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2-\text{PMe}_2$  liefern. Der Komplex des letztgenannten Liganden sollte auch durch Reaktion von 1 mit 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan<sup>10)</sup> zugänglich sein.

Dichlordimethylsilan liefert mit 1 weder den Chelatringkomplex 7a noch 7. Das Infrarotspektrum des in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslichen Reaktionsprodukts weist im CO-Valenzschwingungsbereich zahlreiche Banden auf. Im Massen-

<sup>2)</sup> F. G. Mann und A. J. H. Mercer, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972, 1631; F. G. Mann und M. J. Pragnell, J. Chem. Soc. C 1966, 916.

<sup>3)</sup> G. T. Morgan und G. R. Davies, Proc. R. Soc. London, Ser. A 110, 523 (1926).

<sup>4)</sup> A. Marquardt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20, 1517 (1887).

<sup>5)</sup> M. Fild, O. Stelzer und R. Schmutzler, Inorg. Synth. 14, 4 (1973).

<sup>6)</sup> G. Johannsen, O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. 108, 1259 (1975).

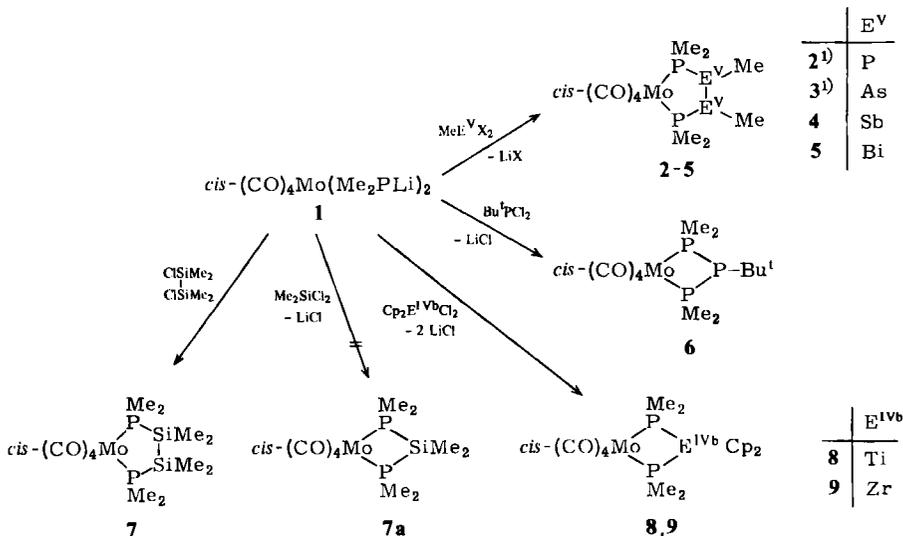
<sup>7)</sup> E. Wiberg, M. Van Ghemen und G. Müller-Schiedmayer, Angew. Chem. 75, 814 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 646 (1963); H. Schumann, A. Roth und O. Stelzer, J. Organomet. Chem. 24, 183 (1970); A. B. Burg und J. F. Nixon, J. Am. Chem. Soc. 86, 356 (1964).

<sup>8)</sup> M. Baudler, J. Vesper und H. Sandmann, Z. Naturforsch., Teil B 27, 1007 (1972).

<sup>9)</sup> H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 105, 3574 (1972); R. B. King und R. H. Reimann, Inorg. Chem. 15, 184 (1976).

<sup>10)</sup> G. R. Wilson und A. G. Smith, J. Org. Chem. 26, 557 (1961); M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima und K. Shina, ebenda 21, 1264 (1956).

spektrum konnten keine molybdänhaltigen Fragmente beobachtet werden. Es zeigt Peaks, die auf das Vorliegen von Polysilanen  $(\text{SiMe}_2)_n$  und  $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_n\text{Me}^{11)}$  ( $n = 5 - 10$ ) schließen lassen. 7 läßt sich jedoch in quantitativer Ausbeute durch Reaktion von 1 mit dem Disilan  $\text{Me}_2\text{ClSi} - \text{SiClMe}_2$  darstellen.



Viergliedrige Chelatkomplexe (8, 9) entstehen, wenn 1 mit Bis(cyclopentadienyl)titanidichlorid<sup>12)</sup> bzw. -zirconiumdichlorid<sup>13)</sup> umgesetzt wird.

Die in den Komplexen 8 und 9 vorliegenden Liganden  $\text{Me}_2\text{P} - \text{E}^{\text{IVb}}\text{Cp}_2 - \text{PMe}_2$  sind in freiem Zustand unbekannt. In diesem Zusammenhang ist das von Ellermann und Poersch<sup>14)</sup> dargestellte Bis(cyclopentadienyl)zirconiumphosphid  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PhPCH}_2)_2 - \text{C}(\text{CH}_2\text{PPh})_2\text{ZrCp}_2$  zu erwähnen, dessen Stabilität wohl in erster Linie auf den Chelat-effekt und die sterische Abschirmung der Phosphoratome durch die Phenylgruppen zurückzuführen ist.

Reaktion von Lithiumorganophosphiden  $\text{LiPR}_2$  mit Bis(cyclopentadienyl)titan- bzw. -zirconiumdichlorid liefert diamagnetische  $\text{Ti}^{\text{III}}$ - bzw.  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Verbindungen  $[\text{E}^{\text{III}}(\text{R}_2\text{P})\text{Cp}_2]_2$  mit Metall-Metall-Bindungen<sup>15)</sup>. Mit überschüssigem Diorganophosphid wird die Bildung paramagnetischer Spezies wie  $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PR}_2)$  und  $[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{R}_2\text{P})_2\text{Cp}_2]^-$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) beobachtet<sup>16)</sup>. Dialkylaminotitan(IV)-halogenide, z. B.  $\text{Ti}(\text{R}'_2\text{N})_3\text{Br}$ , regieren mit organosubstituierten Phosphiden  $\text{R}_2\text{PLi}$  oder  $\text{R}_2\text{PNa}$  unter Abspaltung von Alkali-metallhalogenid und Bildung von Verbindungen des Typs  $(\text{R}'_2\text{N})_3\text{TiPR}_2$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl}$ )<sup>17)</sup>.

<sup>11)</sup> V. Bazant, J. Hetflejš, V. Chvalovský, J. Joklik, O. Kruchua, J. Rathousky und J. Schraml, Handbook of Organosilicon Compounds, Herausg. V. Bazant, V. Chvalovský und J. Rathousky, Bd. 4, S. 873ff, Marcel Dekker Inc., New York 1973.

<sup>12)</sup> L. Summers, R. Uloth und A. Holmes, J. Am. Chem. Soc. 77, 3604 (1955).

<sup>13)</sup> E. Samuel und R. Setton, C. R. Acad. Sci., Ser. C 254, 308 (1962).

<sup>14)</sup> J. Ellermann und F. Poersch, Angew. Chem. 79, 380 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 355 (1967).

<sup>15)</sup> K. Issleib und H. Häckert, Z. Naturforsch., Teil B 21, 519 (1966).

<sup>16)</sup> J. G. Kenworthy, J. Myatt und P. F. Todd, Chem. Commun. 1969, 263.

<sup>17)</sup> H. Bürger und H. J. Neese, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 299 (1970).

## 2. Spektren der Verbindungen 2–9

Das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **2** zeigt, wie bereits berichtet<sup>1)</sup>, ein kompliziertes Multiplett für alle Protonen der  $\text{PMe}_2$ -Einheiten und ein Quartett höherer Ordnung für die  $\text{PMe}$ -Gruppen (Abb. 1a).  $^{31}\text{P}$ -Entkopplungsexperimente führen zu einer starken Vereinfachung des  $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ . Wird die Resonanzfrequenz der Phosphorkerne  $\text{P}_a/\text{P}_d$  eingestrahlt, so erhält man zwei Triplets für die  $\text{PMe}_2$ -Protonen, ein weiteres für die  $\text{PMe}$ -Protonen. Bestrahlung der Probe mit der Resonanzfrequenz von  $\text{P}_b/\text{P}_c$  ergibt jeweils Dubletts anstelle der Triplets (Abb. 1b, c).

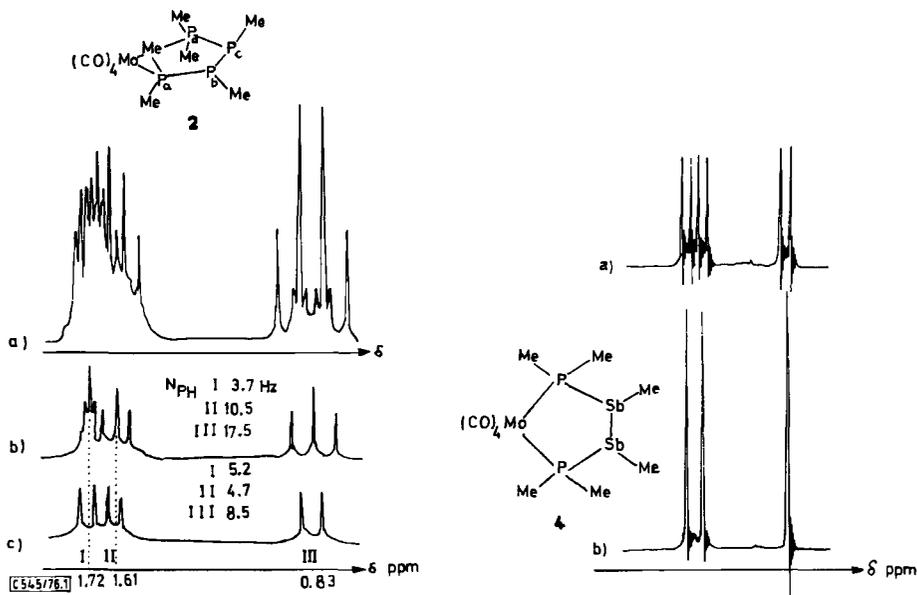


Abb. 1. 100-MHz- $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **2** gelöst in Dichlormethan  
a) 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$ , b) 100-MHz- $^1\text{H}-\{^{31}\text{P}_{a,d}\}$ -NMR, c) 100-MHz- $^1\text{H}-\{^{31}\text{P}_{b,c}\}$ -NMR

Abb. 2.  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **4** gelöst in Dichlormethan  
a) nicht entkoppelt, b)  $^{31}\text{P}$ -heterospinentkoppelt

Ein dieser Situation entsprechendes Bild zeigt das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  der Verbindung **4** (Abb. 2a). Das  $^{31}\text{P}$ -heterospinentkoppelte  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  weist zwei Singuletts für die  $\text{PMe}_2$ -Einheiten und je eines für die  $\text{E}^{\text{V}}\text{Me}$ -Gruppierungen auf (Abb. 2b). Entsprechendes gilt auch für die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  von **3** und **5**.

**6** zeigt im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  für die Protonen der  $\text{PMe}_2$ -Gruppen ein Dublett und ein Triplett höherer Ordnung, während man für die *tert*-Butylgruppe ein Dublett beobachtet.

In allen Verbindungen sind die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  täuschend einfach<sup>18)</sup>. Die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  von **3–5**, **7–9** und die selektiv  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  von **2** stellen  $\text{X}_n\text{AA}'\text{X}'_n$ -Spinsysteme dar. Die Analyse dieser und verwandter Spinsysteme

<sup>18)</sup> R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964); G. Hägele und R. K. Harris, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 910 (1972).

wurde von Harris und Hägele<sup>18)</sup> beschrieben. Danach können nur die Summen ( $N$ ) der verschiedenen Kopplungskonstanten  $J_{AX}$  aus den Linienabständen der oben erwähnten Dubletts und Triplets erhalten werden. Diese sind zusammen mit den chemischen Verschiebungen  $\delta_H$  und  $\delta_P$  in Tab. 1 aufgenommen.

Tab. 1. <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Komplexe 2–9 und von *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>PH)<sub>2</sub> (Lösungsmittel Dichlormethan)

	<sup>1</sup> H-NMR		<sup>31</sup> P-NMR	
	$\delta_H$ [ppm]	$N_{PH}$ [Hz]	$\delta_P$ [ppm]	${}^nJ_{PP}$ [Hz]
Mo(CO) <sub>4</sub> - (Me <sub>2</sub> PH) <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	1.55 (PMe <sub>2</sub> ) 5.10 (PH)	6.3 308 ( <sup>1</sup> $J_{PH}$ ) 8.0 ( <sup>3</sup> $J_{PH}$ ) 26 ( <sup>2</sup> $J_{PP}$ )	+ 46.8	
2 <sup>1)</sup>	1.61 (PMe <sub>2</sub> ) 1.71 (PMe <sub>2</sub> ) 0.83 (PMe)	a) a) 9.5 <sup>b)</sup>	- 56.6 (P <sub>a,d</sub> ) + 23.6 (P <sub>b,c</sub> )	196.6 ( <sup>1</sup> $J_{P_aP_b}$ ) 3.7 ( <sup>2</sup> $J_{P_aP_c}$ ) - 4.6 ( <sup>3</sup> $J_{P_aP_d}$ ) + 297.0 ( <sup>1</sup> $J_{P_bP_c}$ )
3 <sup>1)</sup>	1.69 (PMe <sub>2</sub> ) 1.81 (PMe <sub>2</sub> ) 0.89 (AsMe)	7.0 7.5 8.6	- 56.0	
4	1.80 (PMe <sub>2</sub> ) 1.95 (PMe <sub>2</sub> ) 0.80 (SbMe)	10.0 10.5 7.0	- 49.5	
5	2.10 (PMe <sub>2</sub> ) 1.70 (PMe <sub>2</sub> ) 1.23 (BiMe)	5.9 5.5 5.4	- 1.9	
6	1.85 (PMe <sub>2</sub> ) 1.30 (PBu <sup>1</sup> )	13.8	- 47.7 (P <sub>a,c</sub> ) + 23.7 (P <sub>b</sub> )	220.8 ( <sup>1</sup> $J_{P_aP_b}$ )
7	1.42 (PMe <sub>2</sub> ) 0.35 (SiMe <sub>2</sub> )	6.8 3.5	+ 70.6	
8	1.75 (PMe <sub>2</sub> ) 4.72 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	9.0 4.3	- 84.2	
9	1.78 (PMe <sub>2</sub> ) 5.10 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	7.8 2.6	- 109.3	

a) Siehe Abb. 1.

b) Abstand der Quartettlinien.

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung bestätigen die Ringstrukturen für 2–9 und die Nicht-Äquivalenz der PMe<sub>2</sub>-Methylgruppen in den Verbindungen 2–6.

Für die PMe<sub>2</sub>-Gruppen in den Verbindungen 7–9 erhält man jeweils nur ein Dublett höherer Ordnung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, das bei <sup>31</sup>P-Heterospinentkopplung in ein Singulett übergeht. Die symmetrische Substitution an den Brückengliedern Me<sub>2</sub>Si–SiMe<sub>2</sub> TiCp<sub>2</sub> bzw. ZrCp<sub>2</sub> und die offensichtlich planare Anordnung der die Chelatringe von 7–9 konstituierenden Atome bedingt die chemische Äquivalenz der Methylgruppen der PMe<sub>2</sub>-Einheiten. Die Me<sub>2</sub>Si–SiMe<sub>2</sub>-Gruppe in 7 weist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

ein Dublett auf, die Cp-Gruppen in **8** und **9** zeigen jeweils ein Triplet.  $^{31}\text{P}$ -Heterospin-entkopplung liefert für die Brückenglieder  $\text{Me}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2$  und  $\text{TiCp}_2$  bzw.  $\text{ZrCp}_2$  Singuletts.

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **2**<sup>19)</sup>, **3**<sup>20)</sup>, **6**<sup>21)</sup> bestätigt die aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **2** und **3** sowie den  $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren von **2** und **6** abgeleiteten Ergebnisse.

**2** und **3** weisen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die C-Atome der  $\text{PMe}_2$ -Einheiten je zwei Multipletts ( $\delta = 21.62$  und  $17.66$  für **2**,  $22.14$  und  $18.65$  für **3**, interner Standard Tetramethylsilan) auf. Für die Methylgruppen der  $\text{PMe}-\text{PMe}$ -Brücke in **2** erhält man ein Quartett bei  $\delta = 4.58$ , **3** weist eine Resonanz für  $\text{AsMe}-\text{AsMe}$  bei  $2.10$  auf.

Das  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** stellt ein Beispiel für Spinsysteme des Typs  $\text{XAA}'\text{X}'$ <sup>22)</sup> ( $\text{X} = \text{P}_{\text{b,c}}$ ,  $\text{A} = \text{P}_{\text{a,d}}$ ) dar. Die Analyse dieses Spektrums mit Hilfe des Programms LAOCOON III<sup>23)</sup> ergab mit den in Tab. 1 aufgeführten Werten für die Kopplungskonstanten  $J_{\text{pp}}$  und chemischen Verschiebungen eine gute Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Linienpositionen und -intensitäten.

Die Zunahme von  $^1J_{\text{pp}}$  um etwa  $100$  Hz beim Übergang von der endständigen zur mittelständigen P-P-Bindung des Tetraphosphinliganden  $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}-\text{PMe}-\text{PMe}_2$  in **2** wird von einer Abnahme des P-P-Bindungsabstandes von  $2.200$  auf  $2.142$  Å begleitet<sup>19)</sup>.  $^1J_{\text{pp}}$  liegt mit  $297$  Hz im Bereich der für Pentamethylcyclopentaphosphin,  $(\text{MeP})_5$ , gefundenen Werte<sup>24)</sup>. Partielle Analyse und Integration des  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **6** zeigt das Vorliegen eines  $\text{A}_2\text{M}$ -Spinsystems<sup>25)</sup> mit  $^1J_{\text{pp}} = 220.8$  Hz an.

In den IR-Spektren liegen die CO-Valenzschwingungsfrequenzen der Komplexe in einem relativ engen Bereich. In einigen Fällen (**2**, **6**, **7**, **9**) werden vier Banden ( $2\text{A}_1, \text{B}_1, \text{B}_2$ )<sup>26)</sup> beobachtet. **3**, **4**, **5** und **8** zeigen nur drei Banden. Die Komplexe **7-9** weisen um ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  niedrigere CO-Valenzschwingungsfrequenzen im Vergleich zu den anderen Verbindungen auf (Tab. 2).

Die Substitution von Wasserstoff in der Ausgangsverbindung  $\text{cis-Mo}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{PH})_2$  durch weniger elektronegative Substituenten, wie z.B.  $\text{Me}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}$ , bedingt ein Anwachsen des  $\sigma$ -Donatorvermögens<sup>27)</sup> und eine Abnahme der  $\pi$ -Acceptor-eigenschaften<sup>27)</sup> der Phosphinliganden. Beide Effekte wirken gleichsinnig und erniedrigen die CO-Valenzschwingungsfrequenzen.

Die Massenspektren weisen alle Peaks der jeweiligen Molekül-Ionen  $\text{M}^+$  auf. Die anhand der Zusammensetzung der Komplexe errechnete Isotopenhäufigkeitsverteilung

<sup>19)</sup> W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **108**, 2242 (1975).

<sup>20)</sup> W. S. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 1789 (1975).

<sup>21)</sup> W. S. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. B **32**, 308 (1976).

<sup>22)</sup> J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe in High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 280, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig 1965.

<sup>23)</sup> C. W. Haigh in Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Bd. 4, S. 346, Academic Press, London, New York 1971.

<sup>24)</sup> J. P. Albrand und J. B. Robert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 644; J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6498 (1973).

<sup>25)</sup> R. J. Abraham und H. J. Bernstein, Can. J. Chem. **39**, 216 (1961).

<sup>26)</sup> D. M. Adams, Metal Ligand and Related Vibrations, S. 130, Edward Arnold Ltd., London 1967.

<sup>27)</sup> W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **7**, 315 (1968); M. F. Lappert, B. Pedley, B. T. Wilkins, O. Stelzer und E. Unger, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1207; O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. **108**, 1246 (1975).

Tab. 2. CO-Valenzschwingungsfrequenzen der Komplexe 2–9 und von *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>PH)<sub>2</sub> in cm<sup>-1</sup> (in n-Hexanlösung)

<i>cis</i> -Mo(CO) <sub>4</sub> (Me <sub>2</sub> PH) <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	2024	1931	1912	1909
2 <sup>1)</sup>	2021	1933	1914	1908
3 <sup>1)</sup>	2021	1932	1910	
4	2022	1928	1909	
5	2021	1929	1910	
6	2023	1934	1915	1908
7	2012	1924	1903	1897
8	2011	1928	1900	
9	2013	1928, 1925	1905	1900

stimmt in allen Fällen hervorragend mit der experimentell beobachteten überein. Das Fragmentierungsmuster läßt die sukzessive Abspaltung von vier CO-Gruppen aus dem Molekül-Ion erkennen.

Im Falle des 1,2-Bis(dimethylphosphino)-1,2-dimethyldibismutin-Komplexes 5 erfolgt die Eliminierung von vier CO-Gruppen auch aus einem Fragment-Ion ( $M^+ - 15$ ). Ein weiteres Fragment wird bei  $m/e = 556$  beobachtet, das formal aus  $M^+$  durch Verlust einer BiMe-Einheit entstanden ist. Ausgehend von  $m/e = 556$  ( $[(CO)_4\text{-Mo}(\text{Me}_2\text{PBiMePMe}_2)]^+$ ) erfolgt erneute Abspaltung von 15 bzw. 28 Masseneinheiten. Weitere charakteristische Fragmente werden bei  $m/e = 418$  ( $\text{Bi}_2^+$ ) und 209 ( $\text{Bi}^+$ ) gefunden. Das Auftreten des Molekül-Ions von Trimethylbismutin,  $\text{BiMe}_3$  ( $m/e = 254$ ), und seiner Fragmente läßt sich durch eine Methylgruppenwanderung unter den Bedingungen der Aufnahme des Massenspektrums erklären.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. H. Harnisch, Hoechst AG, Herrn Dr. G. Wunsch, BASF AG, Herrn Dr. R. Schliebs, Bayer AG, sowie Herrn Dr. H. Habel, Metallgesellschaft AG, Hans Heinrich Hütte, Langelsheim (Harz), danken wir für die kostenlose Überlassung von Chemikalien. Herrn Dr. D. Lincoln gilt unser Dank für die Hilfe bei der Analyse der NMR-Spektren, Herrn Dr. M. Schiebel für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren. Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler sei für sein Interesse an dieser Arbeit gedankt.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte s. Lit.<sup>1)</sup>. – Molmassen: massenspektroskopisch, bezogen auf <sup>98</sup>Mo. – <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren: JEOL C 60 HL (60 bzw. 24.3 MHz) oder Varian XL 100 (100 bzw. 40.5 MHz). <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian CFT 20 (20 MHz) bzw. XL 100 (25.16 MHz). Standard für <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR TMS intern, für <sup>31</sup>P-NMR externe 85proz. Phosphorsäure.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 4–9: Je 10.0 mmol 1 (dargestellt durch Umsetzen von Mo(CO)<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>PH)<sub>2</sub><sup>1)</sup> mit äquivalenten Mengen Butyllithium oder Methyl-lithium) wurden bei –70°C mit äquivalenten Mengen (oder geringem Überschuß) der Dihalogenide (gelöst bzw. suspendiert in 15 ml Diethylether) versetzt. Nach ca. 2 h Rühren bei –70°C ließ man im Verlauf von 2–3 h auf Raumtemp. erwärmen und rührte bei dieser Temp. noch 4–5 h. Nach Abziehen des Lösungsmittels und der flüchtigen Anteile i. Vak. wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, und unlösliche Anteile wurden abzentrifugiert. Aus dem nach Einengen des Zentrifugats verbleibenden Rückstand ließen sich die Verbindungen 4–9 ent-

weder dünn-schichtchromatographisch (PSC-Kieselgelplatten der Fa. Merck, Laufmittel Pentan/Dichlormethan-Gemische) oder durch mehrmaliges Umkristallisieren in reiner Form gewinnen. Die in Tab. 3 angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf analytisch und spektroskopisch reine Produkte.

Tab. 3. Ansätze, Ausbeuten und Eigenschaften der Komplexe 4–9

	Ansatz <sup>a)</sup>	Aufarbeitung (Verhältnis Pentan/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Ausb. (Farbe der Kristalle)
4	3.18 g (10.7 mmol) MeSbBr <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	Dünn-schichtchromatographie (1 : 3)	1.2 g (20%) (orangefarben)
5	3.15 g (10.7 mmol) MeBiCl <sub>2</sub> <sup>4)</sup>	Dünn-schichtchromatographie (1 : 3)	0.225 g (ca. 3%) (orangerot)
6	1.68 g (10.6 mmol) Bu <sup>t</sup> PCl <sub>2</sub> <sup>5)</sup>	Dünn-schichtchromatographie (1 : 3)	0.15 g (ca. 4%) (gelblich-weiß)
7	1.87 g (10.0 mmol) Me <sub>2</sub> ClSi–SiClMe <sub>2</sub> <sup>10)</sup>	Umkristallisation aus CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /n-Pentan	4.03 g (90%) (gelblich-weiß)
8	2.63 g (10.6 mmol) Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> <sup>12)</sup>	Umkristallisation aus CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /n-Hexan	1.89 g (37%) (tiefrot)
9	2.92 g (10.0 mmol) Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>13)</sup>	Umkristallisation aus CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /n-Hexan	3.0 g (54%) (gelb)

<sup>a)</sup> Es wurden jeweils 10.0 mmol **1** eingesetzt.

*cis*-Tetracarbonyl[1,2-bis(dimethylphosphino)-1,2-dimethyldistibin-*P, P'*]molybdän(0) (**4**)

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>MoO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> (603.6) Ber. C 19.90 H 3.01 P 10.26

Gef. C 20.02 H 3.03 P 10.38 Molmasse 606

*cis*-Tetracarbonyl[1,2-bis(dimethylphosphino)-1,2-dimethyldibismutin-*P, P'*]molybdän(0) (**5**): MS: *m/e* (%) = 780 (52, M<sup>+</sup>), 765 (5, – CH<sub>3</sub>), 752 (7, – CO), 737 (25, – CH<sub>3</sub>, – CO), 709 (12, – CH<sub>3</sub>, – 2CO), 694 (4, – 2CH<sub>3</sub>, – 2CO), 681 (28, – CH<sub>3</sub>, – 3CO), 666 (9, – 2CH<sub>3</sub>, – 3CO), 653 (53, – CH<sub>3</sub>, – 4CO), 556 (38, – BiMe), 528 (22, – BiMe, – CO), 513 (22, – BiMe, – CO, – CH<sub>3</sub>), 500 (11, – BiMe, – 2CO), 485 (22, – BiMe, – 2CO, – CH<sub>3</sub>), 472 (13, – BiMe, – 3CO), 457 (17, – BiMe, – 3CO, – CH<sub>3</sub>), 442 (27, – BiMe, – 3CO, – 2CH<sub>3</sub>), 418 (24, Bi<sub>2</sub>), 254 (28, BiMe<sub>3</sub>), 239 (48, BiMe<sub>2</sub>), 224 (48, BiMe), 209 (100, Bi).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>Bi<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (778.1) Ber. C 15.44 H 2.33 P 7.96

Gef. C 15.82 H 2.65 P 7.96 Molmasse 780

*cis*-(2-*tert*-Butyl-1,1,3,3-tetramethyltriphosphin-*P*<sup>1</sup>,*P*<sup>3</sup>)tetracarbonylmolybdän(0) (**6**)

C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>MoO<sub>4</sub>P<sub>3</sub> (418.2) Ber. C 34.47 H 5.06 P 22.22

Gef. C 34.54 H 5.02 P 21.90 Molmasse 420

*cis*-Tetracarbonyl[1,2-bis(dimethylphosphino)-1,1,2,2-tetramethyldisilan-*P, P'*]molybdän(0) (**7**)

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>MoO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (446.4) Ber. C 32.28 H 5.42 P 13.88

Gef. C 32.87 H 5.26 P 13.81 Molmasse 448

*cis*-Tetracarbonyl[bis(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)bis(dimethylphosphino)titan-*P, P'*]molybdän(0) (**8**)

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>MoO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ti (508.2) Ber. C 42.55 H 4.36 P 12.19

Gef. C 42.18 H 4.48 P 12.14 Molmasse 510

*cis*-Tetracarbonyl[bis(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)bis(dimethylphosphino)zirconium-*P, P'*]-molybdän(0) (**9**)

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>MoO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Zr (551.5) Ber. C 39.20 H 4.02 P 11.23

Gef. C 38.53 H 4.03 P 11.81 Molmasse 552