

Reaktionen koordinierter Liganden, IV<sup>1)</sup>**Aufbau asymmetrisch substituierter zweizähliger Phosphinliganden in der Koordinationssphäre des Phosphidokomplexes *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPHLi)<sub>2</sub>**

Gerd Johannsen und Othmar Stelzer\*

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

Eingegangen am 29. Dezember 1976

Durch Metallierung von *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (1) mit *n*-Butyl- bzw. Methyl lithium erhält man den Lithiumphenylphosphido-Komplex *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPHLi)<sub>2</sub> (1a). Dessen Umsetzung mit Chlortrimethylsilan, 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan, Bis(cyclopentadienyl)titan- bzw. -zirconiumdichlorid liefert die Komplexe Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPHSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2) bzw. Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPH)<sub>2</sub>Z (3–5) (Z = Me<sub>2</sub>Si–SiMe<sub>2</sub>, TiCp<sub>2</sub>, ZrCp<sub>2</sub>). Die analoge Reaktionsfolge liefert ausgehend von 2 bzw. Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPHSiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>PPhH) (3) Komplexe des Typs *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Z (6–9) (Z = TiCp<sub>2</sub>, ZrCp<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Si, Me<sub>2</sub>Si–SiMe<sub>2</sub>) und *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>PhP(SiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PhP (10). Die Struktur dieser Verbindungen wird auf der Basis ihrer Kernresonanz- und Infrarotspektren diskutiert.

**Reactions of Coordinated Ligands, IV<sup>1)</sup>****Synthesis of Asymmetrically Substituted Bifunctional Phosphine Ligands in the Coordination Sphere of the Phosphido Complex *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPHLi)<sub>2</sub>**

Metalation of *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (1) with *n*-butyl- or methyl lithium affords the lithium phenylphosphido complex *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPHLi)<sub>2</sub> (1a) which with chlorotrimethylsilane, 1,2-dichloro-1,1,2,2-tetramethyldisilane, bis(cyclopentadienyl)titanium or zirconium dichloride gives the complexes *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPHSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2) or *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPH)<sub>2</sub>Z (3–5) (Z = Me<sub>2</sub>Si–SiMe<sub>2</sub>, TiCp<sub>2</sub>, ZrCp<sub>2</sub>). The corresponding reaction succession starting with 2 or *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPHSiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>PPhH) (3) yields the complexes *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Z (6–9) (Z = TiCp<sub>2</sub>, ZrCp<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Si, Me<sub>2</sub>Si–SiMe<sub>2</sub>) and *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>PhP(SiMe<sub>2</sub>–SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PhP (10). The structure of these complexes is discussed on the basis of their NMR and IR spectra.

Durch Reaktionen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallphosphin-Komplexen lassen sich ungewöhnliche Ligandensysteme aufbauen<sup>1–4)</sup>. So lieferte die Umsetzung des Lithiumphosphido-Komplexes *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>PLi)<sub>2</sub> mit bifunktionalen Halogenverbindungen eine Reihe interessanter Komplexe zweizähliger Phosphinliganden<sup>2,3)</sup>.

<sup>1)</sup> III. Mittel.: O. Stelzer, E. Unger und V. Wray, Chem. Ber. 110, 3430 (1977), vorstehend.<sup>2)</sup> O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. 108, 2232 (1975).<sup>3)</sup> O. Stelzer und E. Unger, J. Organomet. Chem. 85, C33 (1975).

Die Übertragung dieses Synthesepinzips auf Komplexe lithierter primärer Phosphine *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(RPHLi)<sub>2</sub> sollte den Aufbau zweizähliger, asymmetrisch substituierter Liganden (RPH)<sub>2</sub>X (X = z. B. TiCp<sub>2</sub>, ZrCp<sub>2</sub>, SiMe<sub>2</sub> etc.) ermöglichen. Die beiden noch vorhandenen PH-Funktionen in diesen Komplexen boten die Möglichkeit zu einer weiteren Abwandlung des ursprünglichen Ligandensystems.

Die Untersuchungen wurden mit dem Phenylphosphinkomplex *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**1**) begonnen, da dieser, ausgehend von (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)tetracarbonylmolybdän(0)<sup>5)</sup> und PhPH<sub>2</sub><sup>6)</sup> gut zugänglich ist.

### 1. Deprotonierung von *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**1**) und Umsetzung von **1a** mit Organoelementhalogeniden

Wird **1** in Tetrahydrofuran oder Diethylether bei -70°C mit zwei Äquivalenten Methyl- oder *n*-Butyllithium umgesetzt, so beobachtet man im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Probe bei δ = 96.4 das der Dilithiumverbindung **1a** entsprechende Sechslinienmuster eines [AX]<sub>2</sub>-Spinsystems<sup>7)</sup>. Die Reprotonierung von **1a** mit Ethanol liefert das „Triplett“ der Ausgangsverbindung **1** (δ<sub>p</sub> = 60, J<sub>PH</sub> ≈ 320 Hz) zurück.

Im <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigen **1** und **1a** jeweils ein Singulett mit den oben angegebenen Werten für δ<sub>p</sub> (Tab. 1). Wie bei *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>PH)<sub>2</sub><sup>2)</sup> verschieben sich die CO-Valenzschwingungsbanden beim Übergang vom Phosphin- zum Phosphido-komplex nach niedrigen Wellenzahlen (**1**: 2031, 1943, 1924 cm<sup>-1</sup>, **1a**: 1975, 1895, 1840, 1795 cm<sup>-1</sup>). *cis-trans*-Isomerisierung wurde weder bei der Protonierung von **1a** noch bei der Deprotonierung von **1** beobachtet.

Für Phosphidokomplexe mit endständigen RPH<sup>-</sup>-Gruppen sind in der Literatur bislang nur wenige Beispiele angegeben. So stellten *Issleib* und *Rettkowski*<sup>8)</sup> die Kaliumphosphidokomplexe K[Ni(CO)<sub>3</sub>(PhPH)] und K<sub>2</sub>[Ni(CO)<sub>2</sub>(PhPH)<sub>2</sub>] dar. *Huttner* und *Müller*<sup>9)</sup> erhielten den Phosphinkomplex MeC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>PhPHLi aus dem entsprechenden Phosphinkomplex mit *n*-Butyllithium. Die Identifizierung erfolgte jedoch nur indirekt über die Umsetzung mit Deuteriumoxid und Charakterisierung des gebildeten PhPHD-Komplexes.

Die Organoelementhalogenide Me<sub>3</sub>SiCl, Me<sub>2</sub>ClSi-SiClMe<sub>2</sub>, Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> und Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> reagieren mit **1a** zu Lithiumchlorid und den Komplexen **2**–**5** (Ausbeuten bis 85%).

Die hier beschriebene Darstellungsmethode für **2** ist der Alternativsynthese, ausgehend von (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)tetracarbonylmolybdän(0)<sup>5)</sup> und Phenyl(trimethylsilyl)-phosphin<sup>10)</sup>, überlegen, da die Darstellung des freien PhPHSiMe<sub>3</sub> umgangen wird. Die in den Komplexen **3**–**5** gebundenen Liganden sind in freiem Zustand nicht bekannt.

**2**–**5** besitzen zwei asymmetrisch substituierte Phosphoratome und sollten daher als Diastereomerenpaare vorliegen. Diastereomere weisen im allgemeinen geringe Unterschiede in ihren NMR-Parametern auf<sup>11)</sup>. Während man für **2** sowie **4** und **5** in den

<sup>4)</sup> G. Johannsen, O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. **108**, 1259 (1975).

<sup>5)</sup> R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1266 (1959).

<sup>6)</sup> L. Maier in Organic Phosphorus Compounds, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, Bd. 1, S. 4, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.

<sup>7)</sup> R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).

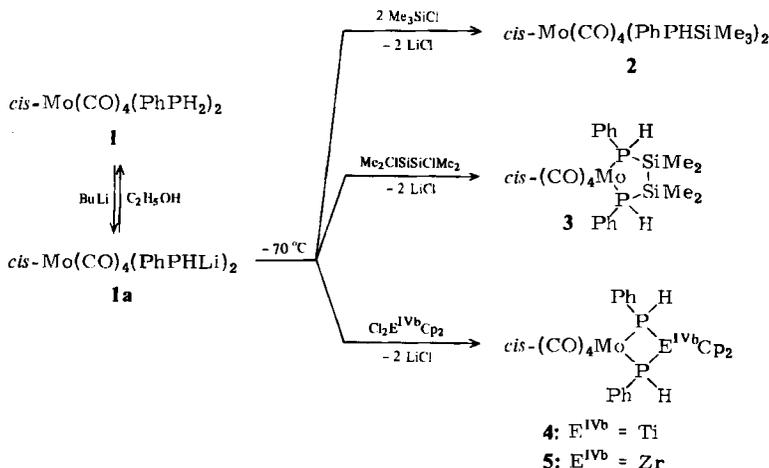
<sup>8)</sup> K. Issleib und W. Rettkowski, Z. Naturforsch., Teil B **21**, 999 (1966).

<sup>9)</sup> G. Huttner und H. D. Müller, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 235 (1975).

<sup>10)</sup> M. Baudler und A. Zarkadas, Chem. Ber. **104**, 3519 (1971); P. G. Harrison, S. E. Ulrich und J. J. Zuckermann, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2307 (1971).

<sup>11)</sup> W. B. Jennings, Chem. Rev. **75**, 307 (1975).

$^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren jeweils zwei nahe beieinander liegende Signale beobachtet, zeigt **3** ein scharfes Singulett (Tab. 1). Da nur ein Signal für die PH-Protonen im  $^1\text{H}$ - $\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von **3** beobachtet wird, deutet dies auf das Vorliegen nur eines Diastereomeren hin (für eine weitere Diskussion der NMR-Daten siehe Abschnitt 3).



Mit Dichlordimethylsilan liefert **1a** ein Produktgemisch, das im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Dublett ( $\delta_{\text{P}} = 72.7$ ,  $J_{\text{PH}} = 310 \text{ Hz}$ ), im  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jedoch ein Singulett ( $\delta = 72.7$ ) aufweist. Das Massenspektrum des Reaktionsprodukts zeigt neben den für  $\text{cis-Mo(CO)}_4(\text{PhPH})_2\text{SiMe}_2$  zu erwartenden Signalen ( $\text{M}^+ m/e = 486$ ,  $\text{M}^+ - \text{CO} 458$ ,  $\text{M}^+ - 2\text{CO} 430$ ,  $\text{M}^+ - 3\text{CO} 402$  etc.) das Vorliegen von Polysilanen<sup>12)</sup>  $(\text{Me}_2\text{Si})_n$  an. Wir führen deren Bildung auf Halogen-Metall-Austausch-Reaktionen am  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  zurück.  $\text{cis-Mo(CO)}_4(\text{PhPH})_2\text{SiMe}_2$  konnte auch durch wiederholtes Umkristallisieren nicht in analytisch reiner Form erhalten werden.

## 2. Deprotonierung von $\text{cis-Mo(CO)}_4(\text{PhPHSiMe}_3)_2$ (**2**) und $\text{cis-Mo(CO)}_4(\text{PhPHSiMe}_2 - \text{SiMe}_2\text{PhPH})$ (**3**) und Umsetzung der gebildeten Phosphidokomplexe **2a** und **3b** mit Organoelementhalogeniden

Die Komplexverbindung **2** läßt sich wie **1** in Tetrahydrofuran- oder Etherlösung bei  $-70^\circ\text{C}$  mit *n*-Butyl- oder Methyllithium glatt zu **2a** metallieren. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erhält man dabei anstelle des Dubletts von **2** bei  $\delta \approx 67$  ein Singulett bei  $\delta = 128.7$ .

Im Falle von **3** ist eine stufenweise Deprotonierung möglich: Setzt man **3** ( $\delta_{\text{P}} = 67.2$ ) mit einem Äquivalent Methyllithium um, so erhält man ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum vom Typ AMX<sup>13)</sup>.  $^1\text{H}$ -Heterospinentkopplung führt zu einem Dublett von Dubletts, einem Spinsystem AM<sup>13)</sup> ( $\text{A} = \text{P}_a$ ,  $\text{M} = \text{P}_b$ ,  $\text{X} = \text{H}$ ) entsprechend. Nach Zugabe eines weiteren

<sup>12)</sup> V. Bazant, J. Hetflejš, V. Chvalovsky, J. Joklik, O. Kruchua, J. Rathousky und J. Schraml, Handbook of Organosilicon Compounds, Herausg. V. Bazant, V. Chvalovsky und J. Rathousky, Bd. 4, S. 873ff., Marcel Dekker Inc., New York 1973.

<sup>13)</sup> J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 357, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig 1966.

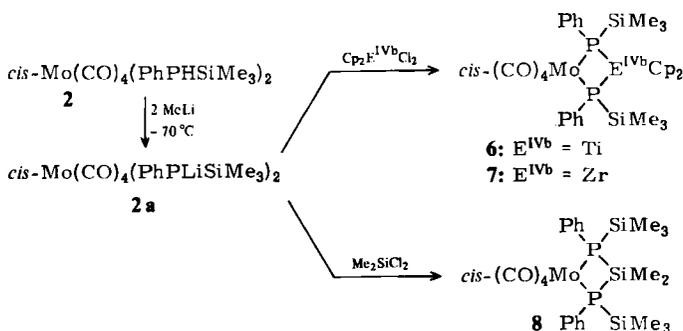
Äquivalents Methylolithium zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\delta = 138,7$ , das der Dilithiumverbindung **3b** zuzuordnen ist.

Wird diese Lösung mit CH-aciden Verbindungen geeigneten  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werts (z. B. Inden)<sup>14)</sup> umgesetzt, so erhält man die Monolithiumverbindung **3a** zurück.

**2a**, **3a** und **3b** reagieren mit Ethanol unter Bildung der Ausgangsverbindung *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PhPH}_2)_2$  (**1**). An die Protonierung der Phosphidokomplexe schließt sich offensichtlich eine rasche solvolytische Spaltung der Si–P-Bindung in den Komplexen **2** und **3** an.

Die Metallierung freier Silylphosphine wurde von Fritz et al.<sup>15,16)</sup> sowie Baudler et al.<sup>17)</sup> beschrieben. Eine Spaltung der Si–P-Bindung, wie sie z. B. bei der Umsetzung von  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  mit *n*-Butyllithium beobachtet wurde<sup>15)</sup>, trat bei den entsprechenden Reaktionen von **2** und **3** nicht ein.

Dichlordimethylsilan, Bis(cyclopentadienyl)titan-<sup>18)</sup> und -zirconiumdichlorid<sup>19)</sup> setzen sich mit **2a** in glatter Reaktion unter Bildung der Komplexe **8** bzw. **6** und **7** um.



Die Reaktion von **2a** mit Dichlordimethylsilan verläuft im Gegensatz zu der entsprechenden Reaktion von **1a** glatt und ohne Bildung von Polysilanen. Wir führen dies auf die vermutlich höhere Nucleophilie der Phosphoratome in **2a** zurück. **2a** reagiert mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  rasch unter Bildung von **8**. Ein Halogen-Metall-Austausch unterbleibt, da die stationäre Konzentration von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  in der Reaktionslösung gering ist.

Der Phosphidokomplex **3b** reagiert mit Chlortrimethylsilan unter Abspaltung von Lithiumchlorid zu **9**, während mit 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan<sup>20)</sup> der bicyclische Komplex **10** (Ausb. 80%) gebildet wird.

Die Komplexe **6**, **7** und **9** fallen als Diastereomergemische an, wie die  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen (Tab. 1). **8** weist im  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal auf. Diese Beobachtung sowie die Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (siehe Abschnitt 3)

<sup>14)</sup> H. F. Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, S. 32, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969.

<sup>15)</sup> G. Fritz und W. Hölderich, Z. Anorg. Allg. Chem. **422**, 104 (1976).

<sup>16)</sup> G. Fritz, H. Schäfer und W. Hölderich, Z. Anorg. Allg. Chem. **407**, 266 (1974).

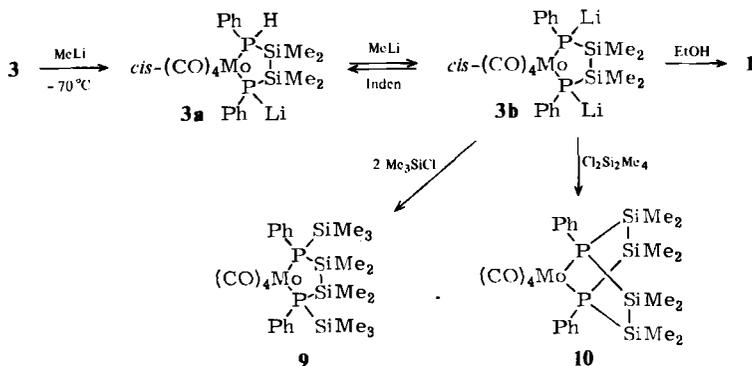
<sup>17)</sup> M. Baudler, M. Hallab, A. Zarkadas und E. Tolls, Chem. Ber. **106**, 3962 (1973); M. Baudler und A. Zarkadas, Chem. Ber. **104**, 3519 (1971).

<sup>18)</sup> L. Summers, R. Uloth und A. Holmes, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3604 (1955).

<sup>19)</sup> E. Samuel und R. Setton, C. R. Acad. Sci., Ser. A **254**, 308 (1942).

<sup>20)</sup> R. Wilson und A. G. Smith, J. Org. Chem. **26**, 557 (1961); M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima und K. Shina, J. Org. Chem. **21**, 1264 (1956).

lassen auf das Vorliegen nur eines der beiden möglichen Diastereomeren (Racemat) schließen.



### 3. NMR-Spektren und Struktur der Verbindungen 1–10

Von den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (Tab. 1) sollen nur einige Daten im Zusammenhang mit der Stereochemie dieser Verbindungen diskutiert werden.

Komplex 3 zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts höherer Ordnung<sup>7)</sup> für die  $\text{SiMe}_2$ - $\text{SiMe}_2$ -Protonen und ein Dublett für die  $\text{PH}$ -Protonen. Bei  $^{31}\text{P}$ -Heterospinentkopplung erhält man drei Singulets. Zusammen mit der Beobachtung nur eines scharfen Signals im  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum deutet dies auf das Vorliegen nur eines der beiden möglichen Diastereomeren hin. Da im Falle der *meso*-Verbindung die axialen  $\text{CO}$ -Gruppen der  $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Einheit diastereotop<sup>11)</sup>, im Falle des Racemats enantiotop<sup>11)</sup> sind, sollte das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Information über die Stereochemie des Chelatrings in 3 liefern. Die zu geringe Löslichkeit von 3 und die ungünstigen Relaxationszeiten der  $^{13}\text{C}$ -Kernspins (der  $\text{CO}$ -Gruppen) vereitelten die Aufnahme gut aufgelöster  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in dem für Carbonylkomplexe typischen Bereich von  $\delta = 180$ – $250$ <sup>21)</sup>. Die vorläufigen Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von 3 zeigen das Vorliegen des Racemats an<sup>22)</sup>. Die Zuordnung der Cp-Resonanzsignale der Verbindungen 4–7 soll am Beispiel des NMR-Spektrums von 4 aufgezeigt werden. Das mit a gekennzeichnete Signal (Abb. 1a, 1b) entspricht dem Racemat (mit äquivalenten  $\pi$ -Cp-Gruppen), während das Dublett b der *meso*-Form (mit nicht-äquivalenten  $\pi$ -Cp-Gruppen) zuzuordnen ist.

Die  $^1\text{H}$ - bzw.  $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren der Diastereomerenmischung von 4 und 5 zeigen für die  $\text{PH}$ -Protonen zwei Dubletts höherer Ordnung bzw. zwei Singulets (Abb. 1). Entsprechendes gilt für die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Protonen der silylsubstituierten Derivate 6 und 7.

8 liegt in der Racemat-Form vor ( $\delta_p = 108.8$ ). Für die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen und die  $\text{SiMe}_2$ -Brücke weist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum je ein Triplett höherer Ordnung auf. Bei  $^{31}\text{P}$ -Heterospinentkopplung erhält man zwei Singulets mit dem erwarteten Integrationsverhältnis 3:1.

Die Verbindung 9 fällt als Diastereomerenmischung an, wie das Auftreten zweier nahe beieinander liegender Signale im  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-

<sup>21)</sup> J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Organic Chemistry, Bd. 24, Herausg. A. T. Blomquist und H. Wasserman, S. 190, Academic Press, New York, London 1972.

<sup>22)</sup> W. S. Sheldrick, Privatmitteilung.

Tab. 1. 60-MHz-<sup>1</sup>H- und 24.3-MHz-<sup>31</sup>P-NMR-Spektren von 1–10 (Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>)

Komplex	δ <sub>H</sub> <sup>a)</sup>	N <sub>PH</sub> [Hz]	δ <sub>P</sub> <sup>b)</sup>	J <sub>PX</sub> [Hz]
1	5.3 (PH) 7.5 (Ph)	328	+60.0	
1a			+96.4	89 ( <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> ) 128 ( <sup>1</sup> J <sub>PH</sub> ) 7 ( <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> )
2	0.33 (SiMe <sub>3</sub> ) 3.93 (PH) 7.23 (Ph)	7.8 297	+67.37 <sup>c)</sup> +67.44	
2a			+128.7	
3	0.23 (SiMe <sub>2</sub> ) 0.54 (SiMe <sub>2</sub> ) 4.95 (PH) 7.45 (Ph)	7.4 4.3 304.4	+67.2	303 (J <sub>PH</sub> )
3a			+61.2 (P <sub>a</sub> ) +137.6 (P <sub>b</sub> )	9.0 ( <sup>2</sup> J <sub>P<sub>a</sub>P<sub>b</sub>}) 292 (J<sub>PH</sub>) 9.0 (<sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>P<sub>b</sub>})</sub></sub>
3b			+138.7	
4	4.75 (Cp) 5.00 (Cp) 5.32 (Cp) 6.02 (PH) 6.08 (PH) 7.45 (Ph)	4.5 5.3 5.3 328.5 324	-144.62 <sup>c)</sup> -143.95	
5	5.10 (Cp) 5.27 (Cp) 5.52 (Cp) 5.65 (PH) 5.75 (PH) 7.42 (Ph)	3.0 3.8 3.5 331.5 333	-99.19 <sup>c)</sup> -98.90	
6	0.25 (SiMe <sub>3</sub> ) 0.30 (SiMe <sub>3</sub> ) 4.62 (Cp) 5.10 (Cp) 5.42 (Cp) 7.37 (Ph)	4.8 4.5 3.8 5.3 5.3	-134.9 -137.4	
7	0.31 (SiMe <sub>3</sub> ) 0.36 (SiMe <sub>3</sub> ) 4.85 (Cp) 5.32 (Cp) 5.67 (Cp) 7.35 (Ph)	5.3 4.5 2.3 3.0 3.8	-76.0 -75.5	
8	0.06 (SiMe <sub>3</sub> ) 0.76 (SiMe <sub>2</sub> ) 7.42 (Ph)	6.8 9.8	+108.8	
9	0.21 (SiMe <sub>3</sub> ) 0.35 (SiMe <sub>2</sub> ) 0.43 (SiMe <sub>2</sub> ) 7.35 (Ph) 0.30 (SiMe <sub>3</sub> ) 0.57 (SiMe <sub>2</sub> ) 7.35 (Ph)	5.7 7.0 4.9 4.5 7.0	Isomeres I +111.7 Isomeres I +110.6 Isomeres II	I
		4.5 7.0		
10	0.30 (SiMe <sub>2</sub> ) 0.50 (SiMe <sub>2</sub> ) 7.37 (Ph)	8.3 5.4	+95.3	

<sup>a)</sup> Relativ zu TMS. — <sup>b)</sup> Relativ zu 85proz. Phosphorsäure. — <sup>c)</sup> 40.5-MHz-<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum.

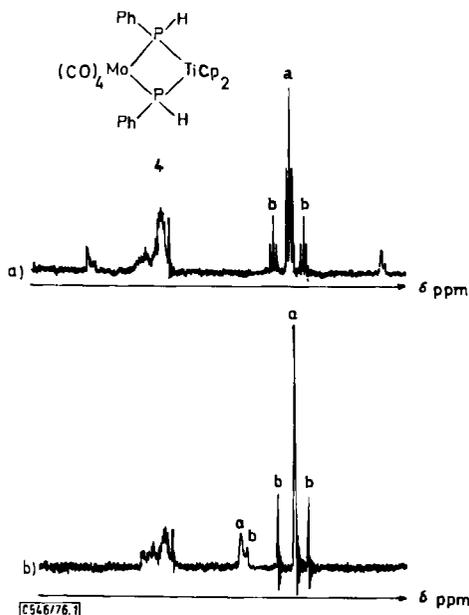


Abb. 1a.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum  
Abb. 1b.  $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von **4**

Spektrum eines durch Umkristallisieren in reiner Form erhaltenen Diastereomeren weist für die  $\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$ -Einheit zwei Dubletts, für die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen ein Dublett höherer Ordnung auf.  $^{31}\text{P}$ -Heterospinentkopplung ergibt drei Singulets (Integrationsverhältnis 1:1:3). Durch Vergleich dieses Spektrums mit dem des Diastereomeren gemisches lassen sich dem zweiten Diastereomeren zwei Signale zuordnen. Deren Integrationsverhältnis von 1:4 legt nahe, daß eines der beiden für die  $\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$ -Brücke zu erwartenden Signale mit dem der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen zusammenfällt. Da die Substituentenanordnung in der Racemat-Form ( $\text{SiMe}_3$ -Gruppen „*trans*“-ständig) im Vergleich zur *meso*-Form ( $\text{SiMe}_3$ -Gruppen „*cis*“-ständig) geringere Unterschiede in der chemischen Umgebung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen der  $\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$ -Einheit erwarten läßt (vgl. Tab. 1), ordnen wir dem in reinem Zustand isolierten Diastereomeren die Struktur des Racemats zu.

Eine Zuordnung der Dubletts im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bzw. Singulets im  $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum zu den axialen bzw. äquatorialen Methylgruppen von **10** ist auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich.

#### 4. Infrarot- und UV/VIS-Spektren

Die Verbindungen **1–10** sollten im CO-Valenzschwingungsbereich des Infrarotspektrums aufgrund der Lokalsymmetrie  $C_{2v}$ <sup>23)</sup> am Molybdän vier Banden ( $2A_1, B_1, B_2$ ) aufweisen. Diese werden für **2, 6, 7** und **8** beobachtet. Zufällige Entartung zweier CO-

<sup>23)</sup> D. M. Adams, Metal Ligand and Related Vibrations, S. 130, Edward Arnold Ltd., London 1967.

Valenzschwingungen in den anderen Komplexen reduziert die Bandenzahl auf drei (Tab. 2).

Tab. 2. Infrarotdaten der Komplexverbindungen 1–10 ( $\text{cm}^{-1}$ )

Komplex	CO-Valenzschwingungsfrequenzen <sup>a)</sup>				PH-Valenzschwingungsfrequenzen <sup>b)</sup>
<b>1</b>	2031	1943	1924		2310
<b>1a</b>	1975	1895	1840	1795	
<b>2</b>	2018	1921	1912	1890	2312
<b>3</b>	2016	1934	1912		2310
<b>4</b>	2018	1946	1914		2320
<b>5</b>	2018	1947	1914		2315
<b>6</b>	2008	1927	1917	1910	
<b>7</b>	2008	1929	1915	1909	
<b>8</b>	2009	1916	1906	1886	
<b>9</b>	2011	1916	1896		
		1904	1874		
<b>10</b>	2005	1914	1894		

<sup>a)</sup> n-Hexanlösung, 0.1-mm-KBr-Küvetten.

<sup>b)</sup> Nujolverreibung.

Fortschreitende Substitution der H-Atome an den P-Atomen in **1** durch Organoelementgruppen (z. B.  $\text{Me}_3\text{Si}$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{Ti}$  etc.) verschiebt die CO-Valenzschwingungsbanden bis zu  $30\text{ cm}^{-1}$  (**10**) nach niedrigen Wellenzahlen. Wir führen dies auf die mit der Substitution verbundene Erhöhung der  $\sigma$ -Donatoreigenschaften der Phosphinliganden in den Komplexen **2**–**10** zurück. So ergibt sich z. B. für das in **10** vorliegende Silylphosphin  $\text{PhP}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{PPh}$  unter Verwendung der von uns aufgestellten Korrelation zwischen CO-Valenzschwingungsfrequenzen von Komplexen *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$  und dem ersten vertikalen Ionisierungspotential des Liganden  $\text{L}^{24)}$  ein Wert von etwa 7.5 eV, der nahe bei dem für Tri-*tert*-butylphosphin gefundenen (7.70 eV)<sup>25)</sup> liegt.

**1** weist gegenüber dem freien  $\text{PhPH}_2$ <sup>26)</sup> eine um ca.  $20\text{ cm}^{-1}$  höhere P–H-Valenzschwingungsfrequenz auf. Entsprechendes wurde auch für die zu **1** analogen Komplexe  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{Me}_2\text{PH}$ ,  $\text{Bu}^t_2\text{PH}$ ,  $\text{MePH}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{PD}$ ) gefunden<sup>27)</sup>.

Die Titanverbindungen **4**, **6** und *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_2\text{TiCp}_2\text{PMe}_2)^{1)}$  weisen, wie  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCN})_2$ <sup>28)</sup>, vier Banden im UV/VIS-Spektrum auf (Tab. 3). Für die Zirkoniumverbindungen **5**, **7** und *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_2\text{ZrCp}_2\text{PMe}_2)^{1)}$  beobachtet man zwei Banden, die gegenüber denen von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  und  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCN})_2$ <sup>28)</sup> deutlich langwellig verschoben sind. Die in Tab. 3 aufgeführten Daten zeigen an, daß die tetraedrische Koordination sowie die Oxidationsstufe +4 des Titans bzw. Zirkoniums bei der Bildung der Verbindungen **4**, **6** bzw. **5** und **7** aus den entsprechenden Phosphidokomplexen und  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  bzw.  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  erhalten bleibt.

<sup>24)</sup> O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. **108**, 1246 (1975).

<sup>25)</sup> M. F. Lappert, J. B. Pedley, B. T. Wilkins, O. Stelzer und E. Unger, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1207.

<sup>26)</sup> J. H. S. Green, D. J. Harrison und H. A. Lauwers, Bull. Soc. Chim. Belg. **79**, 567 (1970).

<sup>27)</sup> O. Stelzer und E. Unger, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>28)</sup> J. L. Burmeister, E. A. Deardorf, A. Jensen und V. H. Christiansen, Inorg. Chem. **9**, 58 (1970).

Tab. 3. UV/VIS-Spektren der Komplexe 4–7 sowie von  $Cp_2MX_2$  mit  $M = Ti, Zr$ ;  $X = Cl, OCN$  (Werte in nm, Extinktionskoeffizienten in Klammern)<sup>a)</sup>

M	$Cp_2MX_2$ X <sub>2</sub>				
Ti	Cl <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	255 (21400)	310 (5610)	389 (2100)	524 (192)
Ti	(OCN) <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	235 (28100)	279 (17800)	377 (4670)	490 (295)
Ti	(PMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	260 (31800)	295 (Sch)	360 (6320)	470 (4060)
Ti	(PhPH) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>4</sub> (4)	245 (45600)	300 (Sch)	367 (12285)	490 (7885)
Ti	(PhPSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>4</sub> (6)	245 (47200)	300 (Sch)	382 (10550)	497 (8140)
Zr	Cl <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	235 (5830)	291 (3010)		
Zr	(OCN) <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	230 (7460)	280 (5160)	336 (764)	
Zr	(PMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	262 (31580)	312 (14290)	350 (Sch)	408 (3760)
Zr	(PhPH) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>4</sub> (5)		314 (25200)	360 (Sch)	420 (7820)
Zr	(PhPSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mo(CO) <sub>4</sub> (7)		313 (24890)	365 (Sch)	430 (8590)

<sup>a)</sup> Dichlormethanolösung, 0,1-cm-Quarz-Küvetten, Beckman Acta III Spektralphotometer.

<sup>b)</sup> Lit. <sup>28)</sup>.

<sup>c)</sup> Lit. <sup>1)</sup>.

Sch = Schulter.

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. M. Schiebel gilt unser Dank 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>. Die Molmassen wurden massenspektroskopisch ermittelt und beziehen sich auf <sup>98</sup>Mo.

*cis*-Tetracarbonylbis(phenylphosphin)molybdän(0) (1)<sup>29)</sup>: Zu einer Suspension von 45,0 g (0,15 mol) (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)tetracarbonylmolybdän(0)<sup>5)</sup> in 200 ml n-Hexan wurden im Verlauf von 1 h unter Eiskühlung 38,5 g (0,35 mol) Phenylphosphin<sup>6)</sup> getropft. Dabei fiel 1 in Form gelblicher Kristalle an. Aus Petrolether (Siedebereich 40–60°C) Ausb. 60 g [93%, bezogen auf C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Mo(CO)<sub>4</sub>].

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>MoO<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (428,2) Ber. C 44,88 H 3,30 P 14,47

Gef. C 45,08 H 3,27 P 14,29 Molmasse 430

<sup>29)</sup> Diese Verbindung wurde von R. Stolz (Dissertation, Univ. Halle 1968) auf anderem Weg dargestellt und lediglich infrarotspektroskopisch charakterisiert.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Komplexe 2–10:* Die in Tab. 4 angegebenen Mengen der Ausgangskomplexe wurden in trockenem Diethylether mit der entsprechenden Menge Methyllithiumlösung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  versetzt. Nach 2–3 h wurden die Organoelementhalogenide, gelöst (bzw. suspendiert) in Diethylether, im Verlauf von 1 h zugegeben. Man hielt eine weitere Stunde bei ca.  $-70^{\circ}\text{C}$  und ließ dann auf Raumtemp. erwärmen. Nach Abfiltrieren des abgeschiedenen Lithiumchlorids über eine Umkehrfritte wurden die Reaktionsmischungen eingeeengt und die dabei erhaltenen Rohprodukte aus n-Hexan/Dichlormethan bei  $-40^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Die Komplexe 3 und 10 fielen zusammen mit Lithiumchlorid aus der Reaktionslösung aus und konnten durch Aufnehmen der Niederschläge mit ca. 50 ml Dichlormethan und Filtrieren vom unlöslichen LiCl abgetrennt werden. Durch wiederholtes Umkristallisieren der Reaktionsprodukte 4–7 und 9 aus Dichlormethan/n-Hexan-Gemischen ließen sich die Diastereomergemische trennen.

Tab. 4. Ansätze und Ausbeuten für die Komplexe 2–10

	eingesetzter Komplex [g (mmol)]	Organoelementhalogenid [g (mmol)]	$\text{CH}_3\text{Li}$ [mmol]	Ausb. [g (%)]
2	2.14 (5.0) 1	1.4 (12.9) $\text{Me}_3\text{SiCl}$	11	2.45 (85)
3	4.28 (10.0) 1	2.2 (11.0) $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$	22	3.40 (63)
4	2.14 (5.0) 1	1.37 (5.5) $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	11	2.55 (84)
5	2.14 (5.0) 1	1.61 (5.5) $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	11	1.40 (44)
6	3.0 (5.3) 2	1.31 (5.3) $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	11.8	2.65 (67)
7	2.90 (5.1) 2	1.48 (5.1) $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	10.3	2.57 (64)
8	2.86 (5.0) 2	0.71 (5.5) $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	10.5	1.97 (63)
9	2.71 (5.0) 3	1.19 (11) $\text{Me}_3\text{SiCl}$	10.5	2.15 (66)
10	1.0 (1.9) 3	0.34 (1.9) $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$	3.7	0.97 (80)

*cis-Tetracarbonylbis[phenyl(trimethylsilyl)phosphin]molybdän(0) (2)*

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{MoO}_4\text{P}_2\text{Si}_2$  (572.5) Ber. C 46.16 H 5.28 P 10.82

Gef. C 46.01 H 5.24 P 10.79 Molmasse 574

*cis-Tetracarbonyl[1,1,2,2-tetramethyl-1,2-bis(phenylphosphino)disilan-P,P']molybdän(0) (3)*

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{MoO}_4\text{P}_2\text{Si}_2$  (542.5) Ber. C 44.28 H 4.46 P 11.42

Gef. C 44.02 H 4.25 P 11.34 Molmasse 544

*cis-Tetracarbonyl[bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)bis(phenylphosphino)titan(IV)-P,P']molybdän(0) (4)*

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{MoO}_4\text{P}_2\text{Ti}$  (604.2) Ber. C 51.68 H 3.67 P 10.26

Gef. C 51.53 H 3.56 P 10.08 Molmasse 606

*cis-Tetracarbonyl[bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)bis(phenylphosphino)zirconium(IV)-P,P']molybdän(0) (5)*

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{MoO}_4\text{P}_2\text{Zr}$  (647.6) Ber. C 48.22 H 3.42 P 9.57

Gef. C 48.10 H 3.21 P 9.30 Molmasse 649

*cis-Tetracarbonyl[bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)bis[phenyl(trimethylsilyl)phosphino)titan(IV)-P,P']molybdän(0) (6)*

$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{MoO}_4\text{P}_2\text{Si}_2\text{Ti}$  (748.6) Ber. C 51.34 H 5.12 P 8.27

Gef. C 51.37 H 5.19 P 8.39 Molmasse 750

*cis*-Tetracarbonyl{bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)bis[phenyl(trimethylsilyl)phosphino]zirconium(IV)-*P, P'*}molybdän(0) (7)

$C_{32}H_{38}MoO_4P_2Si_2Zr$  (791.9) Ber. C 48.51 H 4.84 P 7.82

Gef. C 48.37 H 4.89 P 7.73 Molmasse 794

*cis*-Tetracarbonyl{dimethylbis[phenyl(trimethylsilyl)phosphino]silan-*P, P'*}molybdän(0) (8)

$C_{24}H_{34}MoO_4P_2Si_3$  (628.7) Ber. C 45.85 H 5.45 P 9.85

Gef. C 44.36 H 5.34 P 10.01 Molmasse 630

*cis*-Tetracarbonyl[1,1,2,2-tetramethyl-1,2-bis[phenyl(trimethylsilyl)phosphino]disilan-*P, P'*]molybdän(0) (9)

$C_{26}H_{40}MoO_4P_2Si_4$  (686.8) Ber. C 45.47 H 5.87 P 9.02

Gef. C 45.70 H 5.86 P 9.14 Molmasse 688

*cis*-Tetracarbonyl[2,2,3,3,5,5,6,6-octamethyl-1,4-diphenyl-1,4-diphospha-2,3,5,6-tetrasilacyclohexan-*P, P'*]molybdän(0) (10)

$C_{24}H_{34}MoO_4P_2Si_4$  (656.8) Ber. C 43.90 H 5.22 P 9.43

Gef. C 43.79 H 5.19 P 9.38 Molmasse 658

[546/76]