

Reaktionen koordinierter Liganden, VII¹⁾

Synthese und Reaktionen von Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen PH-funktioneller Di-, Tri- und Tetraphosphane

Michael Baacke, Stephen Morton, Gerd Johannsen, Norbert Weferling*
und Othmar Stelzer*

Fachbereich 9 – Anorganische Chemie, Gesamthochschule Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 12. Juni 1979

Die Synthese von Komplexen PH-funktioneller Diphosphane $(\text{CO})_m\text{M}(\text{PhPH} - \text{PR}_2)_n$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $m = 4, 5$, $n = 2, 1$, $\text{R} = \text{Ph}$, $t\text{Bu}$; $\text{M} = \text{Fe}$, $m = 4$, $n = 1$, $\text{R} = \text{Ph}$) (7–10) und des 1,2,3-Triphenyltriphosphans $(\text{CO})_m\text{M} - \text{PPhH} - \text{PPh} - \text{PPhH} - \text{M}(\text{CO})_m$ ($\text{M} = \text{Mo}$, Fe , $m = 5, 4$) (13, 14) wird beschrieben. Die Verfügbarkeit von PH-Funktionen sowie von nicht-koordinativ gebundenen P-Atomen in diesen Verbindungen erlaubt die Knüpfung weiterer P–P-Bindungen und die Bildung heterometallischer Komplexe, z. B. $(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{PhPH} - \text{PPh}_2)\text{Ni}(\text{CO})_3$ (16) oder $(\text{CO})_5\text{Mo} - \text{PPhH} - \text{PPh}[\text{Ni}(\text{CO})_3]\text{PPhH} - \text{Mo}(\text{CO})_5$ (17). Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren der Komplexverbindungen 4–10 sowie 13–20 werden diskutiert. Für Komplexe des 1,1,2,3,3-Pentaphenyltriphosphans, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{PPh} - \text{M}(\text{CO})_m$ ($\text{M} = \text{Mo}$, Fe , $m = 5, 4$) (18, 19) konnte ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch die Wanderung der $(\text{CO})_m\text{M}$ -Fragmente von der medialen in die terminale Position des P₃-Gerüsts nachgewiesen werden.

Reactions of Coordinated Ligands, VII¹⁾

Syntheses and Reactions of Transition Metal Carbonyl Complexes of PH-Functional Di-, Tri-, and Tetraphosphanes

The synthesis of complexes of PH-functional diphosphanes $(\text{CO})_m\text{M}(\text{PhPH} - \text{PR}_2)_n$ ($\text{M} = \text{Mo}$, $m = 4, 5$, $n = 2, 1$, $\text{R} = \text{Ph}$, $t\text{Bu}$; $\text{M} = \text{Fe}$, $m = 4$, $n = 1$, $\text{R} = \text{Ph}$) (7–10) and of 1,2,3-triphenyltriphosphane $(\text{CO})_m\text{M} - \text{PPhH} - \text{PPh} - \text{PPhH} - \text{M}(\text{CO})_m$ ($\text{M} = \text{Mo}$, Fe , $m = 5, 4$) (13, 14) is reported. The availability of PH-functional groups as well as uncoordinated P-atoms in these compounds permits the formation of new P–P-bonds and of heterometallic complexes such as $(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{PhPH} - \text{PPh}_2)\text{Ni}(\text{CO})_3$ (16) or $(\text{CO})_5\text{Mo} - \text{PPhH} - \text{PPh}[\text{Ni}(\text{CO})_3]\text{PPhH} - \text{Mo}(\text{CO})_5$ (17). The ¹H- and ³¹P NMR spectra of the complexes 4–10 and 13–20 are discussed. For complexes of 1,1,2,3,3-pentaphenyltriphosphane, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{PPh} - \text{M}(\text{CO})_m$ ($\text{M} = \text{Mo}$, Fe , $m = 5, 4$) the migration of the $(\text{CO})_m\text{M}$ group from the medial to the terminal position of the P₃-skeleton could be observed by means of ³¹P{¹H} NMR spectroscopy.

Lineare Oligo- bzw. Polyphosphane des Typs $\text{R}_2\text{P} - (\text{PR})_n - \text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$, Aryl) mit einer Kettenlänge größer als drei sind instabil²⁾. Versuche, Tetra- oder Pentaphosphane durch Alkylierung von α,ω -Dialkyltetra- bzw. -pentaphosphiden darzustellen,

¹⁾ Lehrstuhl B für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig.

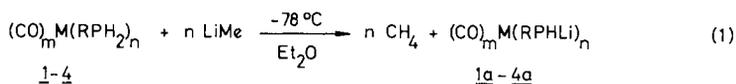
scheiterten stets an der rasch ablaufenden Disproportionierung, die neben Diphosphanen R_2P-PR_2 Cyclopolyphosphane $(RP)_m$ ($m = 4, 5, 6$) lieferte³⁾.

Durch Umsetzung des Lithiumorganophosphido-Komplexes *cis*- $Mo(CO)_4(Me_2PLi)_2$ mit Organodichlorphosphanen $RPCl_2$ ($R = Me, tBu, Ph$) konnten wir erstmals Komplexe von Tetrachlorphosphanen *cis*- $Mo(CO)_4[Me_2P-PR-PR-PMe_2]$ erhalten^{4,5)}.

In Fortführung dieser Arbeiten sollte versucht werden, Komplexe PH-funktionaler Di-, Tri- und Tetrachlorphosphane darzustellen, die als Ausgangsprodukte für die gezielte Synthese ein- und mehrkerniger Koordinationsverbindungen linearer Oligo- und Polyphosphane von Interesse sind.

Deprotonierung der Phosphankomplexe $Mo(CO)_5PhPH_2$ (**1**), $Fe(CO)_4PhPH_2$ (**2**) und *cis*- $Mo(CO)_4(RPH_2)_2$ [$R = Ph$ (**3**), $R = H$ (**4**)]

Die Phosphankomplexe **1**⁶⁾ bzw. **2**⁷⁾ werden bei $-78^\circ C$ durch Methyllithium in etherischer Lösung unter Bildung der Lithiumphenylphosphido-Komplexe **1a** bzw. **2a** glatt deprotoniert⁸⁾.



	m	n	R	M
<u>1, 1a</u>	5	1	Ph	Mo
<u>2, 2a</u>	4	1	Ph	Fe
<u>3, 3a</u>	4	2	Ph	Mo
<u>4, 4a</u>	4	2	H	Mo

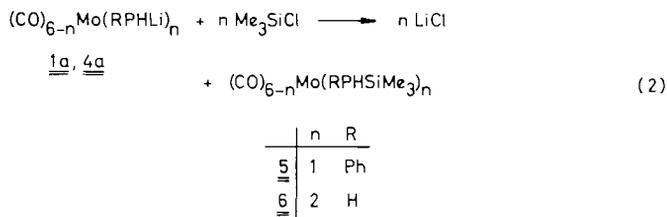
Der Phosphankomplex **4**⁹⁾ läßt sich mit Methyllithium in den in Ether auch bei Raumtemperatur schwerlöslichen Lithiumphosphido-Komplex **4a** überführen.

Über Versuche zur Darstellung von $LiPH_2$ in freiem Zustand wurde mehrfach berichtet^{10,11)} Dabei zeigte sich, daß PH_3 zwar mit Basen wie Phenyl- oder n-Butyllithium zu Monolithiumphosphid umgesetzt werden konnte, jedoch zerfiel dieses in PH_3 und eine Substanz der Zusammensetzung „ Li_2PH “¹¹⁾. Kürzlich konnten Schäfer, Fritz und Hölderich¹²⁾ indes zeigen, daß $LiPH_2$ durch Komplexierung mit Ethylenglycol-dimethylether stabilisiert werden kann.

Der Phosphankomplex **2**⁷⁾ wurde durch Reaktion von $PhPH_2$ mit Pentacarbonylisen bei $105^\circ C$ in Petrolether (Siedebereich $110-120^\circ C$) als Lösungsmittel in hoher Reinheit erhalten. Nach diesem Verfahren ist im Gegensatz zu den in der Literatur existierenden Vorschriften⁷⁾ die Darstellung auch größerer Mengen von **2** möglich.

Die Deprotonierung von **1-4** sowie die Reprotonierung von **1a-3a** lassen sich ³¹P-NMR-spektroskopisch wegen der unterschiedlichen δ_P -Werte und Signalmultiplizitäten von Phosphan- und Phosphidokomplex gut verfolgen (Tab. 1). Zur weiteren Charakterisierung der Phosphidokomplexe **1a** und **4a** diente die Umsetzung mit Chlortrimethylsilan.

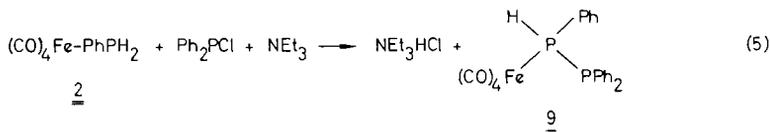
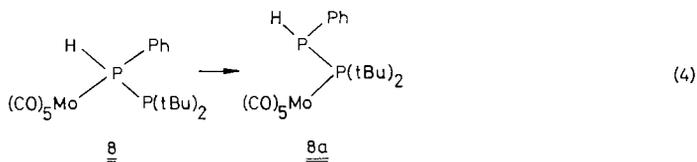
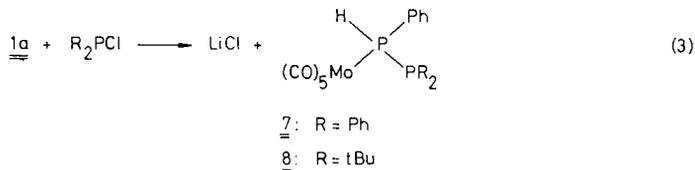
Die Reaktion von **4a** mit Me_3SiCl verläuft glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten. Freies $LiPH_2$ liefert mit Me_3SiCl das Silylphosphan Me_3SiPH_2 ^{13,14)} in geringer Ausbeute¹⁵⁾.



Für die Darstellung der Komplexe **5** und **6** ist das Verfahren nach Gleichung (2) Ligandenverdrängungsreaktionen vorzuziehen, da hierbei das Arbeiten mit den sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Liganden PhPHSiMe₃¹⁶ bzw. PH₂SiMe₃¹³⁻¹⁵ umgangen wird.

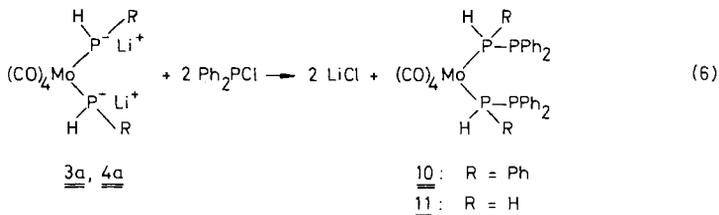
Darstellung von Komplexen PH-funktionaler Di- und Triphosphane

Der Phosphidokomplex **1a** reagiert mit Chlordiphenylphosphan bzw. Di-*tert*-butylchlorphosphan unter Abspaltung von LiCl und Bildung der Diphosphankomplexe **7** bzw. **8**. Die Verbindung **8** lagert sich bei geringer thermischer Belastung vermutlich in das Koordinationsisomere **8a** um (siehe NMR-Teil). Die treibende Kraft hierfür dürfte wohl die höhere Basizität bzw. Nucleophilie des *tert*-butyl-substituierten Phosphoratoms sein.



Der zu **7** analoge Eisenkomplex **9** entsteht auch in guter Ausbeute bei der Reaktion von Ph₂PCL mit Fe(CO)₄PhPH₂⁷) in Gegenwart von NEt₃ als Hilfsbase.

Zu zweifach substituierten Komplexen des PH-funktionalen Diphosphans Ph₂P-PPhH¹⁷) gelangt man durch Umsetzung von **3a** mit dem Chlorphosphan Ph₂PCL.

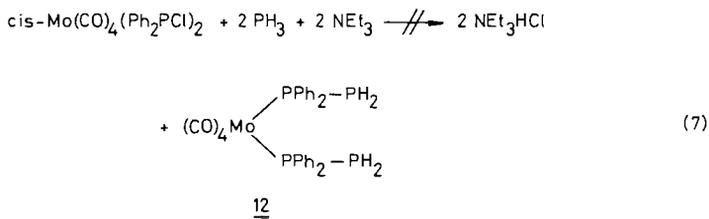


Der Phosphidokomplex **4a** anstelle von **3a** sollte nach Gleichung (6) Koordinationsverbindungen von 1,1-diorganosubstituierten Diphosphanen $\text{Ph}_2\text{P} - \text{PH}_2$ ¹⁸⁾ liefern.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des viskosen, orangefarbenen Rohprodukts der Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P} \text{Cl}$ mit **4a** zeigte Signale, die den Verbindungen Ph_4P_2 ¹⁹⁾, Ph_2PH ^{20,21)} sowie *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PH})_2$ ^{2,22)} zugeordnet werden konnten. Daneben wurden zwei intensitätsschwache Dubletts höherer Ordnung bei $\delta_p = 31$ bzw. 81 beobachtet, die wir **11** zuordnen. Das Verschwinden dieser Signale ist mit einem Anwachsen der Intensität der Signale von Ph_2PH verknüpft.

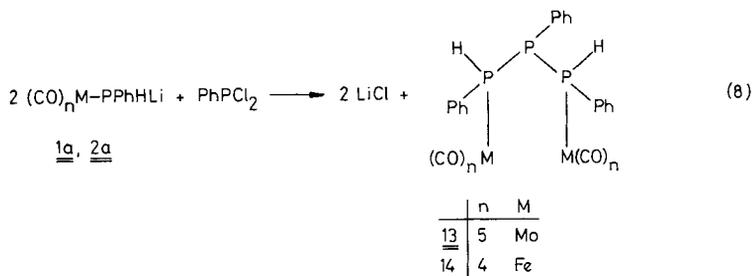
Der Versuch, **11** durch Umsetzung von *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{P} \text{Cl}$ in Gegenwart von NEt_3 als Hilfsbase darzustellen, führte zum gleichen Ergebnis.

Interessanterweise erhält man bei der Reaktion von Phosphan mit dem Chlorphosphankomplex *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{P} \text{Cl})_2$ ^{23,24)} nach Gleichung (7) die gleichen stabilen Endprodukte wie bei der vorstehend erwähnten Umsetzung von $\text{Ph}_2\text{P} \text{Cl}$ mit *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2$.



Offensichtlich sind die Komplexe **11** und **12**, das Koordinationsisomere von **11**, instabil und spalten sekundäres Phosphan $\text{R}'_2\text{PH}$ ab bzw. bilden Komplexe sekundärer Phosphane *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{R}'_2\text{PH})_2$. Der freie Ligand 1,1-Diphenyldiphosphan unterliegt, wie *Baudler* und Mitarb.¹⁸⁾ fanden, bereits bei -78°C der Disproportionierung unter Eliminierung von Ph_2PH . Über die Natur der weiteren Zerfallsprodukte von **11** und **12** kann noch keine Aussage gemacht werden. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß neben den bereits genannten, ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisierten Substanzen geringe Mengen unlöslicher Produkte gebildet wurden, die bisher nicht identifiziert werden konnten.

Werden die Lithiumphosphido-Komplexe **1a** bzw. **2a** mit Dichlorphenylphosphan umgesetzt, so gelangt man zu Komplexen **13**, **14** des 1,2,3-Triphenyltriphosphans mit chiralen Phosphoratomen.



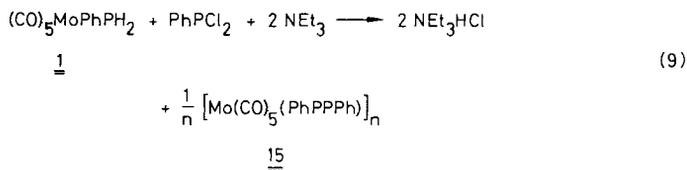
Von den vier Konfigurationsisomeren sind zwei enantiomer. Es sind daher nur drei NMR-spektroskopisch eventuell unterscheidbare Isomere von **13** bzw. **14** zu erwarten.

13 fällt aus dem Reaktionsgemisch aus und zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Liniemuster eines AB_2 -Spinsystems²⁵⁾. Dies schließt das Vorliegen des *erythro-threo*-Isomeren mit der Konfiguration *SSR* bzw. *RRS* aus. Dieses Isomere sollte ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom Typ ABC ²⁶⁾ ergeben. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Filtrats werden neben den oben erwähnten Linien noch zusätzliche beobachtet, die auf die Anwesenheit weiterer Stereoisomere von **13** hindeuten. Eine Zuordnung konnte jedoch nicht durchgeführt werden.

Die Reaktion von **2a** mit PhPCl_2 verläuft weniger glatt. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts entsprechen acht intensive Linien (der insgesamt 23) einem AB_2 -Spinsystem, das wir den symmetrischen Stereoisomeren (*threo-threo* bzw. *erythro-erythro*) von **14** zuordnen. Die Isolierung von analytisch reinem **14** aus dem Rohprodukt gelang nicht.

Die in den Komplexen **7–10** gebundenen Phosphanliganden PhPH-PR_2 ($\text{R} = \text{Ph}$, tBu) bzw. PhPH-PPh-PPhH konnten bisher nicht in reinem Zustand isoliert werden^{17,27,28)}. Die Synthese von Koordinationsverbindungen dieser Liganden nach den üblichen Metathese-Reaktionen²⁹⁾ ist daher nicht möglich. Die nach Gleichung (8) dargestellte Koordinationsverbindung des 1,2,3-Triphenyltriphosphans, **13**, ist bei Raumtemperatur völlig stabil.

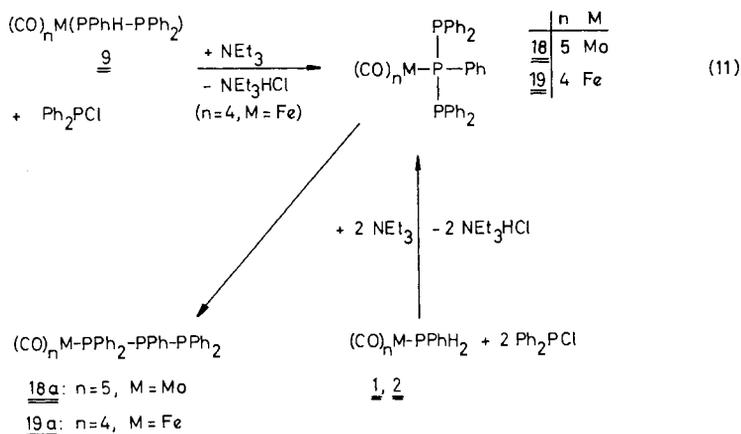
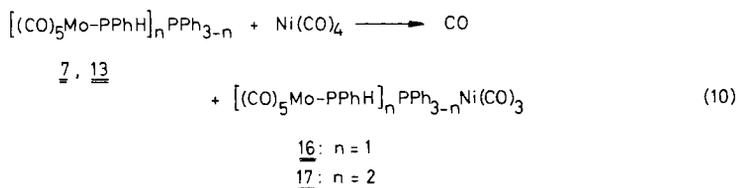
Wird **1** mit Dichlorphenylphosphan im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 in Gegenwart von überschüssigem Triethylamin umgesetzt, so entsteht anstelle von **13** eine Verbindung **15**. Deren geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln vereitelte die Ermittlung der Molmasse.



Reaktionen der Komplexe PH-funktionaler Di- und Triphosphane

Die PH-Funktionen und die freien Elektronenpaare an den nicht-kordinierten Phosphoratomen in den Komplexen **7–10** und **13** bieten die Möglichkeit zu weiteren Reaktionen.

So reagieren **7** und **13** mit Tetracarbonylnickel unter Bildung heterometallischer Komplexe **16**, **17** des PH-funktionellen Diphosphans PhPH–PPh₂ bzw. Triphosphans (PhPH)₂PPh. Die Umsetzung von **9** mit Chlordiphenylphosphan in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase liefert Koordinationsverbindungen des Pentaphenyltriphosphans³⁰.



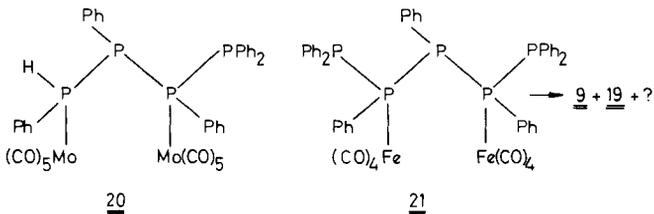
18 bzw. **19** sind direkt, ausgehend von **1** bzw. **2**, durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Ph₂PCl und NEt₃ zugänglich.

Die Häufung von sterisch anspruchsvollen Gruppen [PPh₂, Mo(CO)₅, Fe(CO)₄] am zentralen P-Atom in den Verbindungen **18** bzw. **19** hat eine Lockerung der koordinativen Bindung Mo–P bzw. Fe–P zur Folge. Das Metallcarbonylfragment (CO)₅Mo bzw. (CO)₄Fe wandert bei thermischer Belastung vom medialen an das terminale Phosphoratom (**18a**, **19a**). Die Umwandlung von **19** nach **19a** läuft erst bei erhöhter Temperatur (80°C) ab, während **18** sich bereits bei 20°C in **18a** umlagert. **18** konnte daher nur im Gemisch mit **18a** erhalten werden.

Die Röntgenstrukturanalyse von **19**³¹) zeigt eine Häufung der sperrigen Phenylgruppen in der Umgebung des Fe-Atoms an. Der Triphosphanligand befindet sich in äquatorialer Position des trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeders. Das Fe(CO)₄-Fragment ist in Richtung auf eine quadratisch pyramidale Anordnung (C_{2v}) der vier CO-Gruppen und des koordinativ gebundenen Phosphoratoms verzerrt.

Die oktaedrische Koordinationsgeometrie am Molybdän in **18** bedingt eine im Vergleich zu **19** verstärkte Wechselwirkung des (CO)_nM-Fragments mit dem Triphosphanliganden und erleichtert damit die Umlagerung in das terminal koordinierte Isomere.

Ausgehend von **13** ist die Synthese eines Komplexes (**20**) des Tetraphosphans $\text{Ph}_2\text{P} - \text{PPh} - \text{PPh} - \text{PPhH}$ durch Metallierung von **13** mit einem Äquivalent Methylithium und anschließende Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan möglich.



Die Reaktion des Eisenkomplexes **9** mit Dichlorphenylphosphan im Verhältnis 2:1 unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase liefert eine schwerlösliche Verbindung mit der analytischen Zusammensetzung eines bimetallichen Komplexes **21** des Pentaphosphans $\text{Ph}_2\text{P} - \text{PPh} - \text{PPh} - \text{PPh} - \text{PPh}_2$.

Die geringe Löslichkeit von **21** in den meisten organischen Lösungsmitteln vereitelte bislang die Aufnahme von ^{31}P -NMR-Spektren. Versuche, zur Röntgenstruktur geeignete Kristalle zu erhalten, werden durch den in Lösung langsam ablaufenden Zerfall von **21** erschwert. Von den dabei gebildeten Produkten wurden die Komplexe **9** und **19** ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert. Das neben den Signalen dieser Verbindungen beobachtete Singulett bei $\delta = +27.3$ konnten wir bislang nicht zuordnen.

Die in Analogie zum Zerfall der instabilen freien Polyphosphane³⁾ erwarteten Cyclopolyphosphankomplexe $[(\text{PhP})_3[\text{Fe}(\text{CO})_4]]_n$ bzw. Cyclopolyphosphane $(\text{PhP})_n$ ($n = 3 - 6$)³²⁾ sowie $\text{Ph}_2\text{P} - \text{PPh}_2$ ¹⁹⁾ konnten nicht nachgewiesen werden. Die Bildung von **9** aus **21** deutet auf einen radikalischen Zerfall von **21** hin. Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus den Lösungsmittelmolekülen (CH_2Cl_2) überführt das primär gebildete Diphosphinoradikal $\text{Ph}_2\text{P} - \text{PPh} - \text{Fe}(\text{CO})_4$ in **9**, während seine Reaktion, z. B. mit **21**, unter Übertragung eines Ph_2P -Radikals³³⁾ **19** liefert. Für das Auftreten von $(\text{PhP})_4[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ ³⁴⁾ bzw. $(\text{PhP})_4[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ ³⁴⁾ – mögliche Zerfallsprodukte von **21** – ergaben sich keine Anhaltspunkte.

NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe **4** – **10**, **13** – **20**

4 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum das zu $\delta_p = -121.0$ symmetrische Linienmuster eines $[\text{AX}_3]_2$ -Spinsystems³⁵⁾. Mit den in Tab. 1 angegebenen Daten konnte das ^1H -⁹⁾ und ^{31}P -NMR-Spektrum mit Hilfe des Computerprogramms UEA-NMR-ITERATIVE³⁶⁾ rechnerisch simuliert werden.

In Übereinstimmung mit der Konstitution von **5** weist das ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett mit Feinstruktur auf, bedingt durch die Kopplung der P- und H-Atome der Ph- und Me_3Si -Gruppen. ^1H -Heterospinentkopplung liefert ein Singulett.

Die Kernspins der Wasserstoff- und Phosphoratom von **6** bilden ein $[\text{AM}_2\text{X}_9]_2$ -Spinsystem [$\text{A} = ^{31}\text{P}$, $\text{M} = \text{H}(\text{PH}_2)$, $\text{X} = \text{H}(\text{SiMe}_3)$]. Werden die Kopplungen zwischen M und X vernachlässigt, so kann man das Gesamtsystem in zwei voneinander unabhängige Teilsysteme $[\text{AM}_2]_2$ und $[\text{AX}_9]_2$ separieren. Für das $[\text{AM}_2]_2$ -Spinsystem³⁵⁾ wird ein Sechslinienmuster gefunden, dessen Analyse die in Tab. 1 aufgeführten Werte

Tab. 1. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe (Lösungsmittel Dichlormethan)

	$\delta_{\text{H}}^{\text{a)}$	$J_{\text{PH}}, N_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta_{\text{P}}^{\text{c)}$	J_{PH} [Hz]	J_{PP} [Hz]
1	5.44 (PH) ≈ 7.2 (Ph)		-66.6	328 ($^1J_{\text{PH}}$)	
2	5.87 (PH) ≈ 7.2 (Ph)		-22.4	360 ($^1J_{\text{PH}}$)	
4	8.80 (PH)		-121.0	318.9 ($^1J_{\text{PH}}$) 10.4 ($^3J_{\text{PH}}$)	20.5 ($^2J_{\text{PP}}$)
5	0.2 (SiMe ₃) 5.56 (PH) ≈ 7.2 (Ph)	5.3 ($^3J_{\text{PH}}$) 305 ($^1J_{\text{PH}}$)	-77.3	305 ($^1J_{\text{PH}}$)	
6	0.44 (SiMe ₃) 2.57 (PH)	6.9 (N_{PH} , SiMe ₃)	-164.0	280.9 ($^1J_{\text{PH}}$) 9.4 ($^3J_{\text{PH}}$)	18.0 ($^2J_{\text{PP}}$)
7	5.76 (PH) ≈ 7.2 (Ph)		-13.8 (PhPH) -17.5 (PPH ₂)	317 ($^1J_{\text{PH}}$) -6 ($^2J_{\text{PH}}$)	249 ($^1J_{\text{PP}}$)
8	b) (tBu) b) (PH) b) (Ph)		-54.1 (PhPH) +63.7 (tBu ₂ P)	306.6 ($^1J_{\text{PH}}$)	256.7 ($^1J_{\text{PP}}$)
8a	1.85 (tBu) 4.90 (PH) ≈ 7.2 (Ph)		-62.8 (PhPH) +76.1 (tBu ₂ P)	229.3 ($^1J_{\text{PH}}$) 4.2 ($^2J_{\text{PH}}$)	260.9 ($^1J_{\text{PP}}$)
9	6.20 (PH) ≈ 7.2 (Ph)		+29.1 (PhPH) -12.1 (PPH ₂)	329 ($^1J_{\text{PH}}$) -32 ($^2J_{\text{PH}}$)	285.0 ($^1J_{\text{PP}}$)
10	5.60 (PH) ≈ 7.2 (PPh)		-3.7 (PhPH) -14.3 (PPH ₂)		247.7 ($^1J_{\text{PP}}$) -9.8 ($^2J_{\text{PP}}$) -2.3 ($^3J_{\text{PP}}$) -3.0 ($^4J_{\text{PP}}$)
13	5.19 (PH) ≈ 7.2 (Ph)		-24.9 (PhPH) -40.6 (PPh)		289 ($^1J_{\text{PP}}$)
14			-39.0 (PhPH) +32.6 (PhP)		282 ($^1J_{\text{PP}}$)
16	5.9 (PH) ≈ 7.2 (Ph)	300	+5.5 (PhPH) +25.9 (PPH ₂)	300 ($^1J_{\text{PH}}$) -9 ($^2J_{\text{PH}}$)	173 ($^1J_{\text{PP}}$)
17	6.0 (PH) ≈ 7.2 (Ph)		+14.4 (PhP) +1.6 (PhPH)		196.8 ($^1J_{\text{PP}}$)
18	≈ 7.2 (Ph)		+11.1 (PhP) -0.5 (Ph ₂ P)		262.1 ($^1J_{\text{PP}}$)
18a	≈ 7.2 (Ph)		+35.3 (Ph ₂ PMo) -15.3 (PhP)		299.2 ($^1J_{\text{PP}}$, Ph ₂ PMoPPh) 189.5 ($^1J_{\text{PP}}$, Ph ₂ PPPh) -35.3 ($^2J_{\text{PP}}$)
19	7.2 (Ph)		-21.9 (Ph ₂ P) +46.2 (PhP) -5.1 (Ph ₂ P)		256.9 ($^1J_{\text{PP}}$)
19a	7.2 (Ph)		+64.1 (Ph ₂ PFe) -7.2 (PhP) -20.0 (Ph ₂ P)		280.0 ($^1J_{\text{PP}}$, Ph ₂ PF _e PPh) 169.0 ($^1J_{\text{PP}}$, Ph ₂ PPPh) -27 ($^2J_{\text{PP}}$)

a) Gemessen gegen TMS extern. - b) Infolge Überlappung mit den Signalen von **8a** nicht zu ermitteln. - c) Rel. 85% H₃PO₄.

für ${}^1J_{\text{PH}}$, ${}^2J_{\text{PP}}$ und ${}^3J_{\text{PH}}$ liefert. Der $[\text{AX}_3]_2$ -Teil ergibt ein Dublett höherer Ordnung. Im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird für **6** ein Triplett höherer Ordnung beobachtet, das bei ${}^1\text{H}$ -Heterospinentkopplung in ein Singulett übergeht.

Die ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **7–9** sind vom AB-Typ²⁵. Unter Vernachlässigung der Kopplungskonstanten ${}^nJ_{\text{PH}(\text{Ph})}$ ($n = 3–6$) und ${}^nJ_{\text{PH}(\text{tBu})}$ ($n = 3, 4$) stellen die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren den AB-Teil, die ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren (PH-Gruppierung) den X-Teil eines ABX-Spinsystems²⁶ dar. Kopplungskonstanten und δ -Werte, die aus der Analyse der ${}^{31}\text{P}$ - und ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren (PH-Teil) ermittelt wurden, sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die oben beschriebene Umlagerung von **8** nach **8a** läßt sich ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch gut verfolgen. Es tritt das zusätzliche Vierliniensystem des durch **8a** konstituierten AB-Spinsystems auf. Das PhPH-Dublett von **8a** ist im Vergleich zu **8** erwartungsgemäß nach höherem Feld, das tBu₂P-Dublett nach niedrigerem Feld verschoben. Bei nahezu gleichen Kopplungskonstanten ${}^1J_{\text{PP}}$ [257 Hz (**8**) bzw. 261 Hz (**8a**)] weist **8** eine deutlich größere Kopplungskonstante ${}^1J_{\text{PH}}$ (307 Hz) als **8a** (229 Hz) auf.

Die Verbindung **10** fällt bei der Umsetzung nach Gleichung (6) als Diastereomerenmisch an. Das ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jedes dieser Isomeren entspricht dem eines AA'BB'-Spinsystems³⁷. Die Zentren der AA'BB'-Spektren der beiden Diastereomeren fallen nicht zusammen. Das experimentelle Spektrum von **10** konnte durch Superposition von zwei mit Hilfe des Programms UEA-NMR-ITERATIVE³⁶ simulierten AA'BB'-Achtlinienspektren wiedergegeben werden. Die Anteiligkeit der beiden Diastereomeren beträgt etwa 2:1.

In Übereinstimmung mit der Konstitution zeigen die ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **13**, **14**, **18** und **19** die Linienmuster von AB₂-Spinsystemen²⁶. Für die PH-Gruppierung von **13** wird im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Dublett von Dubletts beobachtet, ${}^{31}\text{P}$ -Heterospinentkopplung liefert ein Singulett.

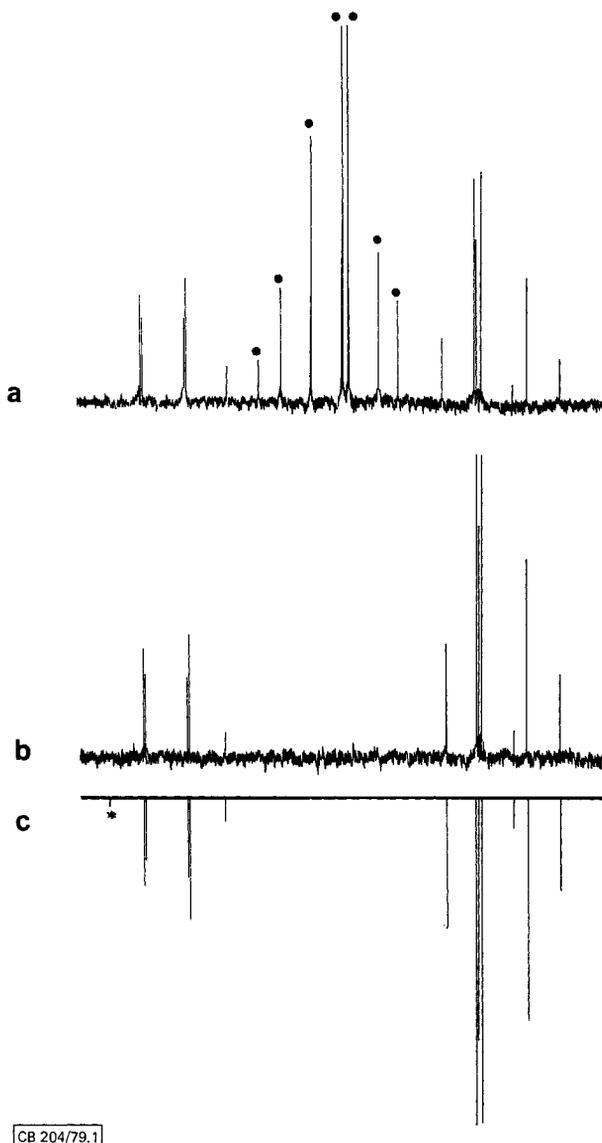
Für das nach Gleichung (9) dargestellte Produkt findet man im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zahlreiche Linien im Bereich zwischen -38 und -18 . Wir erklären dies mit dem Vorliegen mehrerer cyclischer Oligomeren $[(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{PhPPPh})]_n$ nebeneinander.

Die Umwandlung von **18** bzw. **19** in **18a** bzw. **19a** führt von ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Typs AB₂ zu solchen des Typs ABM²⁶. Das Vorliegen von **18** und **18a** nebeneinander erklärt das linienreiche ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der nach Gleichung (11) dargestellten Substanz (Abb. 1). Kurzzeitiges Erhitzen der Probe führt zum Verschwinden der Linien des AB₂-Spinsystems²⁶ im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Man beobachtet dann 12 Linien. Abstand und relative Intensitäten entsprechen dem für ein ABM-Spinsystem zu erwartenden Muster. Die Analyse der ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **18** und **19** bzw. **18a** und **19a** wurde mit Hilfe des Computerprogramms UEA-NMR-ITERATIVE³⁶ durchgeführt.

Proben von **17**, gelöst in Dichlormethan, zeigen wie **13** ein ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum vom AB₂-Typ. Dies spricht für das Vorliegen des *erythro-erythro*- bzw. *threo-threo*-Isomeren.

Das ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **20** ist außerordentlich komplex. Das Vorliegen von drei asymmetrischen P-Atomen läßt ${}^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch unterscheidbare Stereoisomere mit Spektren vom ABCD-Typ³⁸ erwarten. Hinzu kommt, daß eine Wanderung des Mo(CO)₅-Fragments von Phosphoratom 3 in terminale Position, wie

sie bei **18** und **19** beobachtet wurde, nicht ausgeschlossen werden kann. Dies würde zu weiteren Isomeren von **20** mit ^{31}P -NMR-Spektren des Typs ABCD³⁸⁾ führen. Eine Strukturaussage auf der Basis der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ist nicht möglich.



CB 204/79.1

Abb. 1. Umlagerung von **18** nach **18a**

- a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (frisch bereitete CH_2Cl_2 -Lösung).
 b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach 3 h bei 20°C .
 c) Simuliertes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **18a** (* intensitätsarme Linie, wird im experimentellen Spektrum nicht beobachtet)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. Hoffmann, Herrn Dr. R. Schliebs, Bayer AG, Herrn Dr. H. Habel, Metallgesellschaft AG, Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim (Harz), Herrn Prof. Dr. H. Harnisch, Hoechst AG, Herrn Dr. G. Wunsch, BASF AG, sowie Herrn Dr. F. Jenkner, Chemische Fabrik Kalk, danken wir für die kostenlose Überlassung von Chemikalien. Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler, Lehrstuhl B für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig, danken wir für sein Interesse. Herrn Dr. M. Schiebel sowie Herrn H. Steinert, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig-Stöckheim, sei für die Aufnahme von Massenspektren gedankt.

Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit.¹⁾ Die Molekülmassen wurden, sofern nicht anders vermerkt, massenspektroskopisch ermittelt und beziehen sich auf ⁹⁸Mo.

Darstellung von 1⁶⁾: Man versetzte die Suspension von 54 g (0.2 mol) Mo(CO)₆ in 300 ml Petrolether (Siedebereich 100–140°C) mit 15 g (0.14 mol) Phenylphosphan, erhitze unter Rühren langsam auf 110°C und hielt bei dieser Temp. 6 h. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 0.1 Torr/20–40°C verblieb ein schwach gelbes Öl mit wenig kristallisiertem Mo(CO)₆. Es wurde mit 100 ml Methanol versetzt und 30 min gerührt. Nach Abfiltrieren von Mo(CO)₆ wurde das nach Abziehen des Methanols verbleibende Produkt bei 10⁻⁴ Torr/55–60°C sublimiert. **1** fiel dabei als farbloser kristallisierter Feststoff an. Ausb. 41 g (85%).

Darstellung von 2⁷⁾: Die Lösung von 38.3 g (0.195 mol) Pentacarbonyl Eisen und 14.0 g (0.127 mol) Phenylphosphan in 100 ml Petrolether (110–120°C) wurde unter Rühren innerhalb 1 h auf 100–110°C erhitzt. Bei dieser Temp. wurde weitere 72 h gerührt, und anschließend wurden alle flüchtigen Anteile bei 10–0.1 Torr/30–60°C abgezogen. Es verblieben 27.3 g (77%) eines orangefelben öligen Produkts, das sich ³¹P- und ¹H-NMR-spektroskopisch als reines **2** erwies.

Bei Erhöhung der Reaktionsdauer läßt sich die Ausbeute steigern. Dabei kommt es jedoch zu Bildung von Nebenprodukten, die nur schwer von **2** abgetrennt werden können.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Komplexe 1a–4a: Die Lösungen von 10 mmol der Komplexe **1–4** in 50 ml Ether wurden auf –78°C abgekühlt und innerhalb 1 h mit 10 mmol einer 1.60 M Lösung von Methylithium in Ether versetzt. Nach 2 h Rühren fielen die Phosphidokomplexe **1a–4a** als leicht gelb gefärbte Niederschläge an. **4a** war auch bei 20°C in Ether schwerlöslich. Die so erhaltenen Lösungen bzw. Suspensionen wurden für die weiteren Reaktionen direkt eingesetzt.

Pentacarbonyl[phenyl(trimethylsilyl)phosphan]molybdän(0) (5): Zur Lösung von **1a** (s. oben) wurde bei –78°C in 1 h die Lösung von 1.08 g (10 mmol) Chlortrimethylsilan in 5 ml Ether getropft. Der Phosphidokomplex löste sich auf, und nach 2–3 h kristallisierte LiCl aus. Man ließ noch 12 h rühren und auf 20°C erwärmen. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 0.1 Torr/20°C und Kurzwegdestillation des dabei erhaltenen gelbbraunen Öls bei 10⁻³ Torr/55°C wurde ein hellgelbes klares Öl erhalten. Ausb. 3.3 g (79%). – IR: ν(CO) 2073, 1959, 1951 cm⁻¹ (Hexan); ν(PH) 2295 cm⁻¹ (Nujol).

C₁₄H₁₅MoO₅PSi (418.3) Ber. C 40.20 H 3.61

Gef. C 40.34 H 3.47 Molmasse 420

cis-Tetracarbonylbis[(trimethylsilyl)phosphan]molybdän(0) (6)

Die Suspension von **4a** (10 mmol) in Ether wurde bei –78°C mit 2.16 g (20 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt und 1 h bei dieser Temp. belassen. Danach wurde auf Raumtemp. erwärmt und das gelbbraune Reaktionsgemisch über eine Umkehrfritte abfiltriert. Aus dem klaren Filtrat

kristallisierten bei -40°C perlmuttartig glänzende Plättchen. Nach Umkristallisieren aus Petrol-ether (40–60°C)-Ether-Gemischen wurden 2.6 g (61%) **6** in analytisch und spektroskopisch reiner Form erhalten. – IR: $\nu(\text{CO})$ 2022, 1932, 1919, 1901 cm^{-1} (n-Hexan); $\nu(\text{PH})$ 2320 cm^{-1} (Nujol).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{MoO}_4\text{P}_2\text{Si}_2$ (420.3) Ber. C 28.57 H 5.28 P 14.76

Gef. C 28.27 H 5.07 P 14.80 Molmasse 422

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Komplexe 7, 8 (bzw. 8a) und 10: Zu je 10 mmol der Phosphidokomplexe **1a** bzw. **3a** in 50 ml Ether wurden bei -78°C innerhalb 1 h unter Rühren 10 mmol der Chlorphosphane Ph_2PCL (2.21 g), tBu_2PCL (1.80 g) bzw. 20 mmol Ph_2PCL (4.42 g) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (12 h) wurde das Lösungsmittel bei 0.1 Torr/ 20°C abgezogen und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Nach Zentrifugieren erhielt man aus den Zentrifugaten **7** und **10** nach Abziehen des CH_2Cl_2 und Anreiben mit Pentan als gelbe kristalline Pulver. **8** bzw. **8a** fiel als gelbes Öl an. Aus Lösungen in n-Pentan fielen bei -40°C nach einigen Tagen schwach gelbe Kristalle aus. Ausb. 5.0 g (94%) **7**, 4.5 g (92%) **8/8a**, 6.2 g (78%) **10**. – IR: **7**: $\nu(\text{CO})$ 2072, 1961, 1955 cm^{-1} (n-Hexan); $\nu(\text{PH})$ 2310 cm^{-1} (Nujol). – **8/8a**: $\nu(\text{CO})$ 2066, 1950, 1943 cm^{-1} (n-Hexan); $\nu(\text{PH})$ 2305 cm^{-1} (Nujol). – **10**: $\nu(\text{CO})$ 2025, 1940, 1927, 1916 cm^{-1} (n-Hexan); $\nu(\text{PH})$ 2290 cm^{-1} (Nujol).

Pentacarbonyl(1,1,2-triphenyldiphosphan- P^2)molybdän(0) (7)

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{MoO}_5\text{P}_2$ (530.3) Ber. C 52.10 H 3.04 P 11.68 akt. H 0.19

Gef. C 52.66 H 2.90 P 11.43 akt. H 0.16–0.21

Molmasse 532, 539 (kryoskop. in Benzol)

Pentacarbonyl(1,1-di-tert-butyl-2-phenyldiphosphan- P^2)molybdän(0) (8)

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{MoO}_5\text{P}_2$ (490.3) Ber. C 46.54 H 4.93 Gef. C 46.66 H 4.91

cis-Tetracarbonylbis(1,1,2-triphenyldiphosphan- P^2)molybdän(0) (10)

$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{MoO}_4\text{P}_4$ (796.5) Ber. C 60.32 H 4.05 P 15.55 akt. H 0.25

Gef. C 60.48 H 4.15 P 14.96 akt. H 0.25 (95°C)

Molmasse 732 (kryoskop. in Benzol)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Komplexe 9, 15, 18 und 19: Zur Lösung der Komplexe **1** bzw. **2** in 50 ml Ether gab man überschüssiges Triethylamin, tropfte PhPCL_2 bzw. Ph_2PCL bei 0– $+5^{\circ}\text{C}$ im Verlauf von 2 h zu und rührte noch 6 h. Anschließend wurden alle flüchtigen Anteile bei 0.1 Torr/ 20°C abgezogen, und der verbleibende Rückstand wurde mit ca.

Tab. 2. Ansätze und Ausbeuten für die Darstellung von **9**, **15**, **18** und **19**

	Ansatz	Ausb.	IR (cm^{-1})
9	1.6 g (5.76 mmol) 2	1.15 g (43%)	$\nu(\text{CO})$ 2051, 1980, 1946 (CH_2Cl_2) $\nu(\text{PH})$ 2310 (Nujol)
	1.27 g (5.76 mmol) Ph_2PCL		
	1.01 g (10 mmol) NEt_3		
15	3.18 g (9.19 mmol) 1	1.0 g (24%)	$\nu(\text{CO})$ 2088, 1968, 1954 (CH_2Cl_2)
	0.82 g (4.59 mmol) PhPCL_2		
	1.01 g (10 mmol) NEt_3		
18	2.71 g (7.8 mmol) 1	4.6 g (83%)	$\nu(\text{CO})$ 2056, 1954 (Petrolether, 40–60°C)
	3.44 g (15.6 mmol) Ph_2PCL		
	1.52 g (15 mmol) NEt_3		
19	1.4 g (5.0 mmol) 2	2.29 g (71%)	$\nu(\text{CO})$ 2050, 1980, 1945 (CH_2Cl_2)
	2.20 g (9.98 mmol) Ph_2PCL		
	1.01 g (10 mmol) NEt_3		

60 ml Methanol aufgenommen. Nach Filtrieren über eine Umkehrfritte fielen die Verbindungen **9**, **15**, **18** und **19** als schwach gelbe kristallisierte Pulver an. Im Falle der Darstellung von **15** enthielt das Filtrat neben $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ noch die Ausgangsverbindung **1**. **9**, **18** und **19** wurden aus Dichlormethan bei -40°C umkristallisiert. **19a** erhielt man durch einstündiges Erhitzen einer Lösung von **19** in Toluol auf 80°C . Die Umwandlung verlief quantitativ. **15** erwies sich als schwerlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Methanol, Acetonitril, usw.). Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. 2.

Tetracarbonyl(1,1,2-triphenyldiphosphan- P^2)eisen(0) (**9**)

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{FeO}_4\text{P}_2$ (462.2) Ber. C 57.17 H 3.49 P 13.40 Gef. C 57.18 H 3.60 P 13.23

(1,2,3,4-Tetraphenylcyclotetraphosphan- $P^{1,3}$)bis[pentacarbonylmolybdän(0)] bzw. *Oligomere* (**15**)

$\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{P}_4$ (904.3) Ber. C 45.16 H 2.23 P 13.70 Gef. C 44.44 H 2.38 P 13.46

Pentacarbonyl(1,1,2,3,3-pentaphenyltriphosphan- P^2)molybdän(0) (**18**) im Gemisch mit *Pentacarbonyl(1,1,2,3,3-pentaphenyltriphosphan- P^1)molybdän(0)* (**18a**)

$\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{MoO}_5\text{P}_3$ (714.45) Ber. C 58.84 H 3.53 P 13.01 Gef. C 59.16 H 3.52 P 12.60

Tetracarbonyl(1,1,2,3,3-pentaphenyltriphosphan- P^2)eisen(0) (**19**)

$\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{FeO}_4\text{P}_3$ (646.3) Ber. C 63.18 H 3.90 P 14.38 Gef. C 62.87 H 3.90 P 14.17

Darstellung der Komplexe 13 und 14: Die Lösung der Phosphidokomplexe **1a** bzw. **2a** (10 mmol) in Ether wurde bei -78°C mit 0.86 g (4.8 mmol) Dichlorphenylphosphan in 2 ml Ether versetzt. Im Falle von **1a** fiel nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag aus. Nach 12 h wurde auf 20°C erwärmt, die Reaktionsmischung zur Hälfte eingengt und auf -40°C abgekühlt. Dabei fiel im Falle von **1a** ein feiner weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen wurde. Nach Zentrifugieren und Abziehen des Lösungsmittels aus dem klaren Zentrifugat erhielt man **13** als weißes kristallines Pulver, Ausb. 1.8 g (47%). **14** zeigte keine Neigung zur Kristallisation. Es wurde nach vollständigem Abziehen des Ethers aus dem Reaktionsgemisch als gelbe wachsartige Masse erhalten. Zur Abtrennung von gebildetem LiCl wurde in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, abzentrifugiert und das Lösungsmittel aus dem Zentrifugat bei 0.1 Torr/ 20°C abgezogen. Das dabei erhaltene Produkt erwies sich nach dem NMR-Spektrum als nicht einheitlich.

μ -(1,2,3-Triphenyltriphosphan- $P^{1,3}$)-bis[pentacarbonylmolybdän(0)] (**13**): IR: $\nu(\text{CO})$ 2073, 1966, 1962 cm^{-1} (CH_2Cl_2); $\nu(\text{PH})$ 2315 cm^{-1} .

$\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{P}_3$ (798.2) Ber. C 42.13 H 2.15 P 11.64 akt. H 0.25
Gef. C 42.28 H 2.13 P 11.54 akt. H 0.16–0.30
Molmasse 718 (osmometr. in Benzol)

Darstellung von 16 und 17: Zu einer Lösung von 2.0 g (11.8 mmol) Tetracarbonylnickel(0) in 20 ml Ether wurde bei 0°C eine Lösung von 1.5 g (2.8 mmol) **7** bzw. 1.2 g (1.5 mmol) **13** in 20 ml Ether getropft. Nach etwa 4 h wurden alle flüchtigen Anteile bei 0.1 Torr/ 20°C abgezogen. Dabei erhielt man **16** als gelbbraunes Öl, **17** als gelbes kristallisiertes Pulver. Ausbeute: 1.7 g (91%) **16**, 200 mg (14%) **17**.

IR: **16**: $\nu(\text{CO})$: 2071, 2054, 2008, 1955 cm^{-1} (CH_2Cl_2); $\nu(\text{PH})$: 2330 cm^{-1} (Nujol); **17**: $\nu(\text{CO})$: 2074, 2041, 2012, 1964, 1945 cm^{-1} (CH_2Cl_2); $\nu(\text{PH})$: 2340 cm^{-1} (Nujol).

Pentacarbonyl- μ -(1,1,2-triphenyldiphosphan- P^2 -Mo, P^1 -Ni)-(tricarboxylnickel)molybdän(0) (**16**)

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{MoNiO}_8\text{P}_2$ (673.0) Ber. C 46.40 H 2.40 Gef. C 46.61 H 2.63

μ -[Tricarbonyl(1,2,3-triphenyltriphosphan)-P²]nickel(0)-P¹,P³]-bis[pentacarbonylmolybdän(0)] (17).

C₃₁H₁₇Mo₂NiO₁₃P₃ (941.0) Ber. C 39.57 H 1.82 P 9.87 Gef. C 39.62 H 1.65 P 9.78

μ -(1,1,2,3,4-Pentaphenyltetraphosphan-P²,P⁴)-bis[pentacarbonylmolybdän(0)] (20): Eine Lösung von 1.5 g (1.9 mmol) **13** in 50 ml Ether wurde bei -78°C mit 1.9 mmol Methyllithium in 2.4 ml Ether versetzt und etwa 6 h gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 0.42 g (1.9 mmol) Ph₂PCl innerhalb 1 h. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert, in 40 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und abzentrifugiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels aus dem Zentrifugat bei 0.1 Torr/20°C wurde ein farbloses kristallisiertes Pulver erhalten. Ausb. 0.30 g (16%). - IR: ν (CO) 2073, 1953 cm⁻¹ (CH₂Cl₂); ν (PH) 2335 cm⁻¹ (Nujol).

C₄₀H₂₆Mo₂O₁₆P₄ (982.4) Ber. C 48.90 H 2.67 P 12.61 Gef. C 48.39 H 2.68 P 12.54

Versuch zur Darstellung von μ -(1,1,2,3,4,5,5-Heptaphenylpentaphosphan-P²,P⁴)-bis[tetracarbonylisen(0)] (21): Eine Lösung von 3.14 g (6.79 mmol) **9** und 0.62 g (3.46 mmol) PhPCl₂ in 50 ml Diethylether wurde bei 0°C mit 1.52 g (15 mmol) Triethylamin versetzt. Es bildete sich rasch ein Niederschlag. Nach 3 h Rühren bei 0°C wurde der Niederschlag über eine Umkehrfritte abfiltriert und durch Behandeln mit zweimal 50 ml Methanol von Triethylamin-hydrochlorid getrennt. Dabei fielen 2.19 g (63%) eines gelben kristallisierten Festkörpers an, dessen Elementaranalyse die für **21** zu erwartenden Werte ergab. - IR: ν (CO) 2050, 1980, 1895 cm⁻¹ (CH₂Cl₂).

C₅₀H₃₅Fe₂O₈P₅ (1030.4) Ber. C 58.28 H 3.42 P 15.03 Gef. C 58.47 H 3.47 P 14.91

Literatur

- *) VI. Mittel.: O. Stelzer und N. Weferling, Z. Naturforsch., Teil B, im Druck.
- 2) 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.
- 3) K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber. **98**, 2545 (1965); **99**, 1310 (1966).
- 4) O. Stelzer, E. Unger und V. Wray, Chem. Ber. **110**, 3430 (1977).
- 5) O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. **108**, 2232 (1975); J. Organomet. Chem. **85**, C 33 (1975).
- 6) R. Stolz, Dissertation, Univ. Halle 1968, S. 87.
- 7) P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, Inorg. Chem. **11**, 1609 (1972).
- 8) G. Johannsen und O. Stelzer, Chem. Ber. **110**, 3438 (1977).
- 9) F. Klanberg und E. L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3296 (1968); E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, E. Moser und J. Müller, J. Organomet. Chem. **14**, P 9 (1968); E. O. Fischer, E. Louis und W. Bathelt, ebenda **20**, 147 (1969); L. J. Guggenberger, U. Klabunde und R. A. Schunn, Inorg. Chem. **12**, 1143 (1973).
- 10) N. Kreuzkampff, Chem. Ber. **87**, 919 (1954).
- 11) K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. **92**, 1118 (1959).
- 12) H. Schäfer, G. Fritz und W. Hölderich, Z. Anorg. Allg. Chem. **428**, 222 (1977).
- 13) A. D. Norman, Chem. Commun. **1968**, 812.
- 14) H. Bürger und K. Goetze, J. Organomet. Chem. **12**, 451 (1968).
- 15) G. W. Parshall und R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc. **81**, 6273 (1959).
- 16) M. Baudler und A. Zarkadas, Chem. Ber. **104**, 3519 (1971); P. G. Harrison, S. E. Ulrich und J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2307 (1971).
- 17) M. Baudler, B. Carlsohn, D. Koch und P. K. Medda, Chem. Ber. **111**, 1210 (1978); ohne nähere Angaben von Eigenschaften.
- 18) M. Baudler und H. Heumüller, Z. Anorg. Allg. Chem. **437**, 73 (1977).
- 19) Lit.²⁾, S. 314; E. Fluck und K. Issleib, Chem. Ber. **98**, 2674 (1965); C. Brown, M. Murray und R. Schmutzler, J. Chem. Soc. C **1970**, 878.
- 20) Lit.²⁾, S. 17.
- 21) L. Maier, Helv. Chim. Acta **51**, 1608 (1968); K. Moedritzer, L. Maier und L. D. C. Groenweghe, J. Chem. Eng. Data **7**, 307 (1962); J. Phys. Chem. **66**, 901 (1962); G. A. Olah und C. W. McFarland, J. Org. Chem. **34**, 1832 (1969).

- 22) J. G. Smith und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1694.
- 23) E. Unger, Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig 1975.
- 24) W. Ehrl, R. Rinck und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **56**, 285 (1973).
- 25) H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 151, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 26) J. W. Emsly, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 372, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig 1967.
- 27) E. Wiberg, M. van Ghemen und G. Müller-Schiedmayer, *Angew. Chem.* **75**, 814 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 646 (1963).
- 28) M. Baudler, D. Koch und B. Carlsohn, *Chem. Ber.* **111**, 1217 (1978).
- 29) R. B. King in *Organometallic Syntheses*, Bd. 1, Transition Metal Compounds, Herausg. J. J. Eisch und R. B. King, S. 122, 126, Academic Press, New York, London 1965.
- 30) H. Schumann, A. Roth und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **24**, 183 (1970).
- 31) W. S. Sheldrick, S. Morton und O. Stelzer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 32) M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm und G. Reuschenbach, *Z. Naturforsch. Teil B* **31**, 558 (1976).
- 33) W. G. Bentrude in *Free Radicals*, Bd. 2 (Phosphorus Radicals), S. 595, Herausg. J. K. Kochi, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1973; S. K. Wong und J. K. S. Wan, *Spectrosc. Lett.* **3**, 135 (1970).
- 34) H. G. Ang und B. O. West, *Aust. J. Chem.* **20**, 1133 (1967).
- 35) P. Diehl, R. K. Harris und R. G. Jones in *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 3, Herausg. J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, S. 45, Pergamon Press, Oxford, London, Edingburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig 1967.
- 36) R. B. Johannesen, J. A. Ferretti und R. K. Harris, *J. Magn. Reson.* **3**, 84 (1974).
- 37) Lit.²⁵⁾, S. 197; B. Dischler und W. Maier, *Z. Naturforsch., Teil A* **16**, 318 (1961).
- 38) Lit.²⁶⁾, S. 425.