

Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, XXVI¹⁾**Synthese und Kristallstruktur von Dicarboxyl(cyclopentadienyl)-bis(trimethylphosphan)molybdän-tricarbonyl(cyclopentadienyl)-molybdat**Ulrich Schubert^a, Klaus Ackermann^a, Reinhard Janta^b, Siegfried Voran^b und Wolfgang Malisch*^b

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München^a,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching, und
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg^b,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

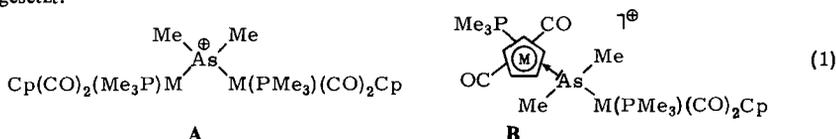
Eingegangen am 8. Dezember 1981

Transition Metal Substituted Phosphanes, Arsanes, and Stibanes, XXVI¹⁾**Synthesis and Crystal Structure of Dicarboxyl(cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphane)-molybdenum-tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdate**

{[Cp(CO)₂(Me₃P)M]₂AsMe₂}M(CO)₃Cp (M = Cr, Mo, W) (**1a–c**) reacts in acetonitrile with Me₃P to give [Cp(CO)₂(Me₃P)₂M] M(CO)₃Cp (**2a–c**) and Cp(CO)₂(Me₃P)M – AsMe₂ (**3a–c**). **2b, c** are in addition obtained by treatment of [Cp(CO)₃M]₂ (M = Mo, W) with Me₃P in benzene. The structure of **2a–c** is established by NMR and IR spectroscopy and in the case of **2b** by X-ray analysis.

In einer vorausgehenden Arbeit wurde gezeigt, daß die in ihrer Lewisbasizität stark unterschiedlichen Metall-arsenide Cp(CO)₃M – AsMe₂²⁾ und Cp(CO)₂(Me₃P)M – AsMe₂³⁾ (M = Cr, Mo, W) unter Tetramethyldiarsan-Eliminierung zu den Salzen {[Cp(CO)₂(Me₃P)M]₂AsMe₂}M(CO)₃Cp (**1a–c**) reagieren⁴⁾. Entscheidender Schritt bei ihrer Bildung ist die in einer heterolytischen Spaltung der Mo – As-Bindung von Cp(CO)₃Mo – AsMe₂ resultierende Elektrophil/Nucleophil-Wechselwirkung der beiden trivalenten Arsenatome. Laut Röntgenstrukturanalyse des Molybdänvertreter **1b** sind die beiden Mo – As-Bindungsabstände im Kation gleich lang und der Trimethylphosphan-Ligand und die Dimethylarsonio-Brücke ordnen sich an den Metallatomen jeweils in *trans*-Stellung zueinander an⁴⁾.

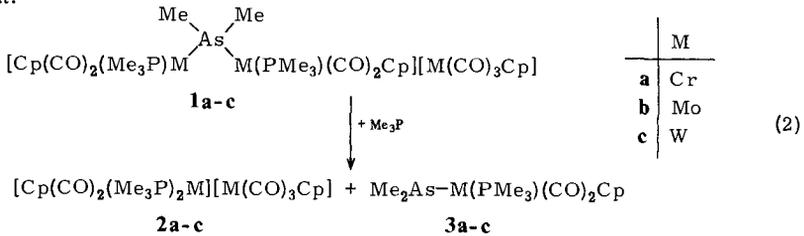
Um eine Entscheidung treffen zu können, ob das Kation von **1a–c** als Bis(metall)dimethylarsonium-Kation **A** oder als Metallkation des Typs *trans*-[Cp(CO)₂(Me₃P)ML]⁺ **B** mit Cp(CO)₂(Me₃P)M – AsMe₂ als Liganden L zu beschreiben ist, wurden jetzt **1a–c** mit Me₃P umgesetzt.



Das Phosphan besitzt zwar eine geringere Donoraktivität als das Metall-arsenid⁵⁾, aus dem großen M – As-Bindungsabstand und dem stark aufgeweiteten M – As – M-Winkel⁴⁾ von **1** leitet

sich aber ein hoher Raumbedarf des metallierten Liganden ab. Beim Vorliegen von **B** kann daher mit seiner Substitution durch das sterisch anspruchslose Trimethylphosphan⁶⁾ gerechnet werden.

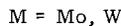
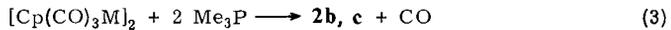
Tatsächlich werden **1a–c**, gelöst in Acetonitril, von Me_3P glatt zu den aus einem Metallkation und ein Metall-Anion bestehenden Salzen **2a–c** sowie den bekannten Metallarsanen **3a–c**⁵⁾ abgebaut.



Die Verdrängung von $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{M} - \text{AsMe}_2$ durch Me_3P läuft damit regio-spezifisch in *trans*-Stellung zu einem der beiden Me_3P -Liganden ab. Sie weist **1a–c** eindeutig als Kationkomplexe von Typ **B** aus.

2a–c sind intensiv gelbe, an der Luft nur mäßig stabile Festkörper. Ihre Löslichkeit in Acetonitril ist gut, in Aceton und THF mäßig. In chlorierten Lösungsmitteln tritt sofortige Zersetzung ein. Aufgrund der von **2c** bestimmten Leitfähigkeit sind die Metallsalze **2a–c** als gute Elektrolyten aufzufassen.

Als ein weiterer Zugang zu **2b, c** erweist sich die Umsetzung der Zweikernkomplexe $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}]_2$ mit Me_3P in Benzol⁷⁾.



Einleitender Reaktionsschritt in (3) ist die heterolytische Spaltung der Metall-Metall-Bindung. Der hierfür verantwortliche Angriff des Trimethylphosphans dürfte entweder an einem CO-Liganden oder an einem der beiden Metallzentren des Zweikernkomplexes erfolgen. Allerdings ist das Primärprodukt $[\text{Cp}(\text{CO})_3(\text{Me}_3\text{P})\text{Mo}][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ infolge eines sofortigen $\text{CO}/\text{Me}_3\text{P}$ -Austausches im Kation nicht nachweisbar.

Konstitution und Zusammensetzung von **2a–c** werden durch die spektroskopischen und analytischen Befunde bestätigt. In den Protonenresonanzspektren wird für die *P*-Methylprotonen das Pseudotriplett eines $\text{H}_3\text{PP}'\text{H}'_3$ -Kopplungssystems beobachtet⁸⁾, das für *trans*-ständige Trimethylphosphan-Liganden mit starker PP' -Kopplung typisch ist⁹⁾. Die *trans*-Konfiguration folgt außerdem aus der relativ großen ^{31}P -Triplettaufspaltung der Cyclopentadienylprotonen-Signale des Kations; das Singulettsignal im C_5H_5 -Bereich kann durch Vergleich dem Anion zugeordnet werden¹⁰⁾. Der ^{31}P -Verschiebungswert der Me_3P -Liganden zeigt eine ausgeprägte Metallabhängigkeit (Cr: + 46.4 ppm; Mo: + 16.8 ppm; W: – 9.2 ppm). Die Kopplungskonstante $^1J_{^{183}\text{W}^{31}\text{P}}$ von **2c** ist mit 199 Hz kleiner als die von **1c**, was eine Verminderung der *s*-Elektronendichte im Bindungssystem Phosphor-Wolfram von **2c** gegenüber **1c** anzeigt^{11,12)}. Damit wird die IR-spektroskopisch abgeleitete Abstufung der Donorstärke $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W} - \text{AsMe}_2 > \text{Me}_3\text{P}$ bestätigt⁵⁾.

Die νCO -Absorptionen von **2a–c** (gemessen in Acetonitril) können aufgrund ihrer Lage und Intensität leicht in die der terminalen CO-Gruppen der Kation- bzw. Anion-Einheit aufgetrennt werden. Für das kationische $\text{M}(\text{CO})_2$ -Fragment finden sich die νCO -Banden mit dem für *trans*-ständige CO-Einheiten in tetragonal pyramidal konfigurierten Halbsandwichkomplexen charakteristischen Intensitätsverhältnis $I\nu\text{CO}_{\text{as}}$ (niederwellig): $I\nu\text{CO}_s$ (höherwellig) größer als 1^{13,14)}. Sie sind gegenüber den Ausgangskomplexen **1a–c** um ca. 20–30 cm^{-1} hochfrequent verschoben, was zusätzlich das Trimethylphosphan gegenüber dem Metallarsenid als Ligand mit deutlich nie-

derem σ -Donor/ π -Acceptorverhältnis auszeichnet. Für das $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}$ -Anion werden dagegen übereinstimmende Frequenzwerte gefunden.

Molekülstruktur von **2b**¹⁵⁾

Die Kristallstruktur von **2b** besteht aus diskreten $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}$ -Anionen und $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Mo}$ -Kationen (Abb. 1). Beide Mo-Atome liegen auf kristallographischen Spiegelebenen, d. h. sowohl Anion als auch Kation besitzen C_s -Symmetrie. Das Anion wurde bereits in **1b** röntgenographisch charakterisiert⁴⁾, außerdem im Bu_4N - und $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CO})\text{H}]$ -Salz^{16a,b)}. Die bei **1b** gefundenen Bindungsabstände und -winkel ($\text{Mo}-\text{C}(\text{Cp})$ 237(2)–240(1); $\text{Mo}-\text{C}(\text{CO})$ 191(2)–193(1); $\text{C}(\text{CO})-\text{Mo}-\text{C}(\text{CO})$ 87.8–89.1°) unterscheiden sich etwas von denen in **2b**. Dem Unterschied ist aufgrund der hohen Standardabweichung bei **2b** jedoch kein Gewicht zuzumessen.

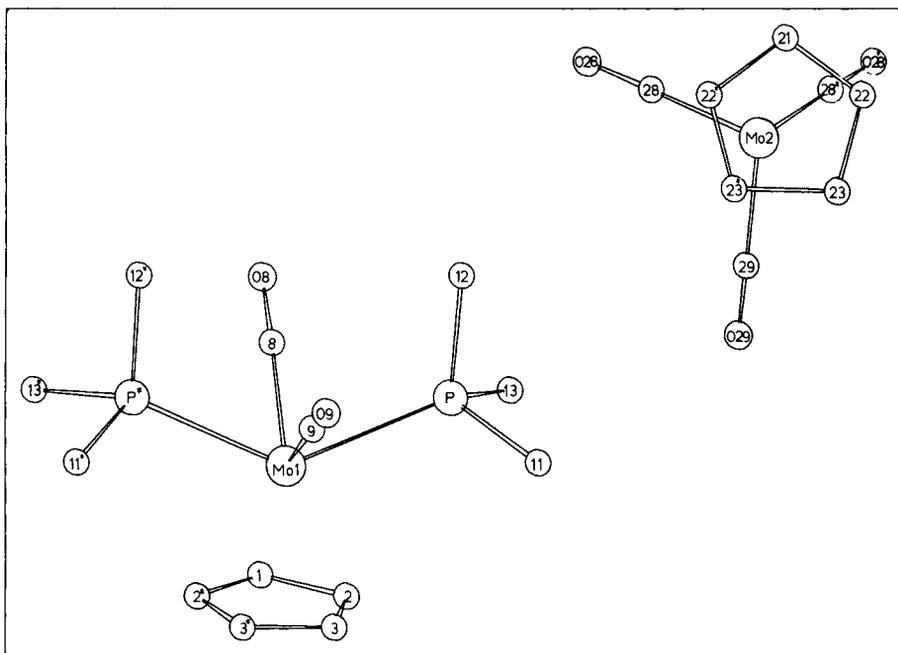


Abb. 1. Ansicht von **2b**. Anion und Kation besitzen Spiegelsymmetrie. Die Spiegelebenen verlaufen durch Mo1, C1, C8, O8, C9, O9 bzw. durch Mo2, C21, C29, O29

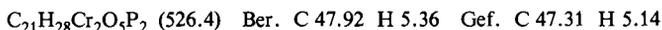
Im Kation von **2b** sind die Phosphan-Liganden *trans*-ständig angeordnet, wie bereits anhand der NMR-Spektren abgeleitet wurde. Die Winkel $\text{C8}-\text{Mo1}-\text{C9}$ und $\text{P}-\text{Mo}-\text{P}^*$ entsprechen den in (neutralen) Komplexen des Typs *trans*- $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{MoX}$ gefundenen Winkeln $\text{C}(\text{CO})-\text{Mo}-\text{C}(\text{CO})$ bzw. $\text{P}-\text{Mo}-\text{X}$ ^{17–20)}. Diese werden also durch elektronische und sterische Einflüsse der Substituenten R bzw. der Liganden X nur wenig beeinflusst.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Verband der Chemischen Industrie* und durch eine Chemikalienspende der *Höchst AG, Werk Knappsack*, unterstützt. Fräulein cand. chem. *E. Crämer-Zahn* danken wir für experimentelle Mitarbeit, den Herren Dr. *W. Buchner* und *C. P. Kneis* für die Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren.

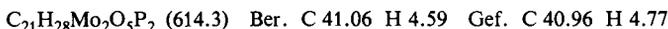
Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft- und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Sämtliche Geräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. Die analytischen Bestimmungen wurden im Mikrolaboratorium des hiesigen Instituts durchgeführt. – ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Varian T 60 und Bruker WH 90 (Fourier Transform). – Massenspektren: Varian MAT-SM-CH-7. – IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin Elmer 283. – Leitfähigkeitsmessung: Leitfähigkeitsmeßapparatur WTW LF 410. – Schmelzpunkte: Cu-Block, geschlossene Kapillare. – Die Darstellung von $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)²¹ und $\{[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{M}]_2\text{AsMe}_2\}\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (**1a–c**)² erfolgte nach bekannten Vorschriften.

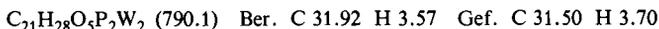
1. *[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)chrom]-tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)chromat(-1)* (**2a**): 375 mg (0.47 mmol) **1a** werden in 10 ml Acetonitril gelöst und bei 25 °C mit 35 mg (0.47 mmol) Me_3P versetzt. Die tiefrote Lösung färbt sich innerhalb 1 h honiggelb. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 h gerührt. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. werden aus dem verbleibenden Rückstand zunächst mit 10 ml Pentan 121 mg (73%) Chrom-arsenid **3a** extrahiert. Zurückbleibendes grüngelbes **2a** wird durch Umkristallisieren aus 2 ml Acetonitril oder durch Lösen in 5 ml Acetonitril und Fällen mit 20 ml Pentan gereinigt. Ausb. 245 mg (99%), Schmp. 201 °C (Zers.). – **2a**: ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 4.70$ (t, $^3J_{\text{HCCrP}} = 2.1$ Hz, 5H, C_5H_5), 4.46 (s, 5H, C_5H_5), 1.75 (vt, $N = |^2J_{\text{HCP}} - ^4J_{\text{HCPCrP}}| = 10.8$ Hz, 18H, H_3CP). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 46.36$. – IR (Acetonitril): νCO (Kation) = 1956 (s), 1879 (vs); νCO (Anion) = 1897 (s), 1778 (s), 1765 cm^{-1} (s).



2. *[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)molybdän]-tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdat(-1)* (**2b**): Analog zu 1) werden aus 536 mg (0.57 mmol) **1b** und 43 mg (0.57 mmol) Me_3P 96 mg (42%) **3b** und 173 mg (49%) **2b** erhalten. Gelbe Kristalle, Schmp. 203–204 °C. – **2b**: ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 5.77$ (t, $^3J_{\text{HCMoP}} = 1.3$ Hz, 5H, C_5H_5), 4.49 (s, 5H, C_5H_5), 1.87 (vt, $N = |^2J_{\text{HCP}} - ^4J_{\text{HCPMoP}}| = 10.2$ Hz, 18H, H_3CP). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 16.75$. – IR (Acetonitril): νCO (Kation) = 1965 (s), 1882 (vs), νCO (Anion) = 1892 (s), 1786 (s), 1769 cm^{-1} (s).



3. *[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)wolfram]-tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframat(-1)* (**2c**): Analog zu 1) ergeben 621 mg (0.52 mmol) **1c** und 39 mg (0.52 mmol) Me_3P 202 mg (80%) **3c** und 337 mg (82%) **2c**. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 263 °C. – Molare Leitfähigkeit [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$] in Acetonitril (25 °C): 83.8 ($c = 7.52 \cdot 10^{-4}$ mmol/l). – ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 5.93$ (t, $^3J_{\text{HCWP}} = 1.4$ Hz, 5H, C_5H_5), 5.10 (s, 5H, C_5H_5), 1.90 (vt, $N = |^2J_{\text{HCP}} - ^4J_{\text{HCPWP}}| = 10.8$ Hz, 18H, H_3CP). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = -9.28$, $J_{31\text{P}183\text{W}} = 198$ Hz. – IR (Acetonitril): νCO (Kation) = 1953 (s), 1867 (vs), νCO (Anion) = 1891 (s), 1782 (s), 1765 cm^{-1} (s).



4. *Darstellung von 2a, b durch Umsetzung der Zweikernkomplexe $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}]_2$ mit Me_3P* : Zu einer tiefroten Lösung von 1163 mg (2.37 mmol) $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$ bzw. 1400 mg (2.10 mmol) $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}]_2$ in 30 ml Pentan werden im Laufe von 45 min bei Raumtemp. 379 mg (4.98 mmol) bzw. 379 mg (5.24 mmol) Me_3P , gelöst in 10 ml Benzol, getropft. Nach 3 h Rühren wird der gebildete hellgelbe Niederschlag von der nun schwach gelben Lösung abgetrennt, zweimal mit je 5 ml Benzol gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 1320 mg (91%) **2b** bzw. 1560 mg (94%) **2c**.

Röntgenstrukturanalyse von **2b***

Orthorhombisch, $a = 818.8(9)$, $b = 2494(4)$, $c = 1254.8(9)$ pm. Raumgruppe $Pbcm$ ($Z = 4$). 2114 unabhängige Reflexe ($Mo-K_{\alpha}$, $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator, Syntex P2₁). Kei-

Tab. 1. Atomkoordinaten von **2b**

Atom	x/a	y/b	z/c
Mo1	0.6914(2)	0.40309(8)	0.25
Mo2	1.2714(2)	0.34405(8)	-0.25
P	0.8101(5)	0.3939(2)	0.0701(3)
C11	0.726(2)	0.342(1)	-0.011(1)
C12	1.024(2)	0.378(1)	0.067(1)
C13	0.797(2)	0.450(1)	-0.019(1)
C8	0.875(3)	0.4543(9)	0.25
O8	0.970(2)	0.4876(8)	0.25
C9	0.787(3)	0.331(1)	0.25
O9	0.833(3)	0.2911(7)	0.25
C1	0.479(3)	0.468(1)	0.25
C2	0.460(2)	0.433(1)	0.165(2)
C3	0.431(2)	0.383(1)	0.198(2)
C21	1.471(4)	0.275(1)	-0.25
C22	1.379(3)	0.269(1)	-0.336(2)
C23	1.223(2)	0.257(1)	-0.307(2)
C28	1.327(2)	0.399(1)	-0.149(1)
O28	1.358(2)	0.4318(4)	-0.0881(9)
C29	1.045(3)	0.3704(9)	-0.25
O29	0.919(2)	0.3872(8)	-0.25

Tab. 2. Abstände und Winkel in **2b**

<u>Kation</u>		<u>Anion</u>	
Mo1 - P	246.8(4)	Mo2 - C28	192(2)
Mo1 - C8	197(2)	Mo2 - C29	197(3)
Mo1 - C9	197(3)	Mo2 - C21	237(4)
Mo1 - C1	237(3)	Mo2 - C22	233(2)
Mo1 - C2	230(2)	Mo2 - C23	233(2)
Mo1 - C3	229(2)		
P - Mo1 - P*	132.3(2)	C28 - Mo2 - C28**	82.5(7)
P - Mo1 - C8	76.1(6)	C28 - Mo2 - C29	89.0(8)
P - Mo1 - C9	76.0(6)		
C8 - Mo1 - C9	106.9(8)		

* $x, y, \frac{1}{2} - z$ ** $x, y, -\frac{1}{2} - z$

*) Listen der Wasserstoff-Parameter, der Temperaturfaktoren sowie der Strukturparameter können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50130, der Autoren und des Zeitschriftenzitats beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, angefordert werden.

ne Absorptionskorrektur. Lösung der Struktur durch MULTAN (Syntex XTL). Atomformfaktoren für ungeladene Atome (International Tables). Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome. Die Wasserstoff-Parameter wurden nicht verfeinert. 1359 Strukturfaktoren ($F_o \geq 3.92\sigma$), $R = 0.091$, $R_w = 0.082$. In Tab. 1 sind die Atomkoordinaten, in Tab. 2 wichtige Abstände und Winkel wiedergegeben.

- 1) XXV. Mitteil.: W. Malisch und A. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **198**, C29 (1980).
- 2) W. Malisch, M. Kuhn, W. Albert und H. Rößner, *Chem. Ber.* **113**, 3318 (1980).
- 3) W. Malisch, H. Rößner, K. Keller und R. Janta, *J. Organomet. Chem.* **133**, C21 (1978).
- 4) R. Janta, W. Albert, H. Rößner, W. Malisch, H.-J. Langenbach, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 2729 (1980).
- 5) Zur Abschätzung der Donorstärke kann die A_1 -Bande des $Ni(CO)_3$ -Fragments der $Ni(CO)_3L$ -Komplexe herangezogen werden⁶⁾. $L = Me_3P$: $\nu CO = 2063$ (in Hexan), $L = Cp(CO)_2(Me_3P)Mo - AsMe_2$: $\nu CO = 2048$ (in Cyclohexan).
- 6) C. A. Tolmann, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2956 (1970).
- 7) Eine analoge Produktbildung wird bei der photochemischen Reaktion von $[Cp(CO)_2Mo]_2$ mit Ph_3P , Et_3P oder Bu_3P beobachtet. Vgl. R. J. Haines, R. S. Nyholm und M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 43.
- 8) R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **42**, 2275 (1964).
- 9) J. M. Jenkins und B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 770.
- 10) W. Malisch, *Angew. Chem.* **85**, 228 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 223 (1973).
- 11) R. L. Keiter und J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **10**, 2115 (1969).
- 12) J. F. Nixon und A. Pidcock, *Ann. Rev. NMR Spectrosc.* **1969**, 371.
- 13) A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 651.
- 14) W. Beck, I. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.* **99**, 3721 (1966).
- 15) Kürzlich wurde die Struktur von $[Cp(CO)_2(Et_3P)_2Mo][Mo(CO)_3Cp]$ bestimmt; L. A. Messerle und M. D. Curtis, unveröffentlichte Resultate.
- 16) ^{16a)} D. E. Crotty, E. R. Corey, T. J. Anderson, M. D. Glick und J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **16**, 920 (1977). – ^{16b)} M. A. Adams, K. Folting, J. C. Huffmann und K. G. Coulton, *Inorg. Chem.* **11**, 3021 (1979).
- 17) R. D. Adams und D. F. Chodosh, *Inorg. Chem.* **17**, 41 (1978).
- 18) M. R. Churchill und J. P. Fennessey, *Inorg. Chem.* **7**, 953 (1968).
- 19) A. D. U. Hardy und G. A. Sim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1900.
- 20) M. A. Bush, A. D. U. Hardy, L. Manojlovic-Muir und G. A. Sim, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1003.
- 21) G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 209 (1954); E. O. Fischer und R. L. Pruett, *Inorg. Synth.* **7**, 136 (1963).

[429/81]