

Chem. Ber. 117, 127 – 141 (1984)

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XXXI¹⁾**Vergleichende Studien über drei-, vier- und fünfgliedrige Phosphamolybda- und -wolframacycloalkane***Ekkehard Lindner*, Ernst Ulrich Küster, Wolfgang Hiller und Riad Fawzi*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 17. März 1983

Durch Reduktion von $L_n\text{BrMoPPh}_2\text{H}$ (**1a**) [$L_n\text{Mo} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$ (**a**)] mit Natrium in THF erhält man das neuartige Phosphidomolybdat $\text{Na}_2[L_n\text{MoPPh}_2]$ (**2a**) mit zwei nucleophilen Zentren, welches mit $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ das Methylderivat $L_n\text{CH}_3\text{MoPPh}_2\text{CH}_3$ (**7a**) liefert. Die Einwirkung der geminalen Dichloride Cl_2CHR auf **2a** führt zu den Phosphamolybdacyclopropanen $L_n\text{MoPPh}_2\text{CHR}$ (**8**, **8'a**) [$\text{R} = \text{H}$ (**8a**), CH_3 (**8'a**)]. Nach einer Röntgenstrukturuntersuchung kristallisiert **8a** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$, besitzt einen ziemlich kurzen $\text{P}-\text{C}$ -Abstand (ca. 174 pm) und zeigt in Lösung dynamisches Verhalten. Die für die Rotation der „side-on“-gebundenen CH_2-PPh_2 -Gruppe notwendige Freie Aktivierungsenthalpie berechnet sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu $\Delta G^\ddagger = 53.9$ kJ/mol. Durch reduktive Cyclisierung der aus $L_n\text{XMCO}$ (**3a, b**) [$L_n\text{M} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2$ (**b**)] und den Liganden $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{Cl}$ erhaltenen Intermediate $L_n\text{XMPPH}_2-[\text{CH}_2]_n-\text{Cl}$ (**4b, 5, 6a, b**) [$n = 1$ (**4**), 2 (**5**), 3 (**6**)] mit Natriumamalgam, sind die drei- bis fünfgliedrigen Metallacycloalkane $L_n\text{MPPH}_2-[\text{CH}_2]_n$ (**8b, 9, 10a, b**) zugänglich. Im Gegensatz zu **8a** läßt sich in die $\text{Mo}-\text{C}$ -Bindung von **9, 10a** SO_2 einschieben unter Bildung der cyclischen Sulfinato-S-Komplexe $L_n\text{MoPPh}_2-[\text{CH}_2]_n-\text{SO}_2$ (**11, 12a**) [$n = 2$ (**11a**), 3 (**12a**)].

Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XXXI¹⁾**Comparative Studies on Three-, Four-, and Five-Membered Phosphamolybda- and -tungstacycloalkanes**

The novel phosphidomolybdate $\text{Na}_2[L_n\text{MoPPh}_2]$ (**2a**) [$L_n\text{Mo} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2$ (**a**)] with two nucleophilic centres which yields the methyl derivative $L_n\text{CH}_3\text{MoPPh}_2\text{CH}_3$ (**7a**) with $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$, is obtained by reduction of $L_n\text{BrMoPPh}_2\text{H}$ (**1a**) with sodium in THF. The action of the geminal dichlorides Cl_2CHR on **2a** leads to the formation of the phosphamolybdacyclopropanes $L_n\text{MoPPh}_2\text{CHR}$ (**8**, **8'a**) [$\text{R} = \text{H}$ (**8a**), CH_3 (**8'a**)]. On the basis of an X-ray crystallographic investigation **8a** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $Z = 4$, is provided with a rather short $\text{P}-\text{C}$ bond distance (ca. 174 pm), and shows dynamic behaviour in solution. The free activation enthalpy which is necessary for the rotation of the side-on bound CH_2-PPh_2 group, is calculated from the $^1\text{H NMR}$ spectra to give $\Delta G^\ddagger = 53.9$ kJ/mole. By reductive cyclization of the intermediates $L_n\text{XMPPH}_2-[\text{CH}_2]_n-\text{Cl}$ (**4b, 5, 6a, b**) [$n = 1$ (**4**), 2 (**5**), 3 (**6**)] with sodium amalgam which are obtained from $L_n\text{XMCO}$ (**3a, b**) [$L_n\text{M} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2$ (**b**)] and the ligands $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{Cl}$, the three- to five-membered metallacycloalkanes $L_n\text{MPPH}_2-[\text{CH}_2]_n$ (**8b, 9, 10a, b**) are accessible. In contrast to **8a** into the $\text{Mo}-\text{C}$ bond

of **9**, **10a** SO_2 can be inserted with formation of the cyclic sulfinato-S complexes $\text{L}_n\text{MoPPh}_2 - [\text{CH}_2]_n - \text{SO}_2$ (**11**, **12a**) [$n = 2$ (**11a**), 3 (**12a**)].

In den letzten Jahren gewinnen kleine, vor allem drei- und viergliedrige Metallacycloalkane zunehmendes Interesse²⁾, da sie bei der Aktivierung von Kohlenwasserstoffen an Übergangsmetallzentren eine wesentliche Rolle spielen³⁾. Hierbei steht die labile, reaktive Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung im Mittelpunkt zahlreicher, auch mechanistischer Untersuchungen⁴⁾. *Green* und *Rooney*⁵⁾ diskutieren bei der Olefinmetathese als reaktive Zwischenstufen ein Metall-Carben-Olefin-Komplex-/Metallacyclobutan-Gleichgewicht. Hinsichtlich ihrer Bindungsverhältnisse besitzen besonders Phosphametallo-cyclopropane mit $\text{M} - \text{P} - \text{C}$ -Skelett aktuelles Interesse. So konnten *Hoffmann* et al.⁶⁾ an $\text{Cp}_2\text{ClZrCH}_2\text{PPh}_2$ ⁷⁾ aufgrund von MO-Berechnungen eine geöffnete Phosphino-methanid-Struktur plausibel machen. Nach *Hoffmann*⁸⁾ können $\text{L}_n\text{M} - \text{P} - \text{C}$ -Systeme als isolobale Cyclopropane aufgefaßt werden, wobei der Metallrumpf L_nM (d^5 -System) als mit CH_2^+ isolobaler Baustein mit $\text{R}_2\text{P} - \text{CH}_2^-$ in Wechselwirkung tritt.

In Fortführung unserer Untersuchungen über Synthese und Eigenschaften von Metallacycloalkanen mit einem metallbenachbarten Donoratom⁹⁾, die sich als Modellsubstanzen zum Nachweis katalytischer Teilschritte^{10,11)} eignen, konnten wir kürzlich den dreigliedrigen Heterocyclus $(\text{OC})_4\text{MnPPh}_2\text{CH}_2$ zugänglich machen¹²⁾. Der röntgenographisch gefundene verkürzte $\text{P} - \text{C}$ -Abstand deutet auf eine Formulierung als η^2 -Ylen-Komplex hin. Auch *Wilkinson*¹³⁾ und *Cotton*¹⁴⁾ heben die signifikante Bindungsverkürzung in entsprechenden oktaedrischen Rhenium- bzw. heptakoordinierten Tantal-Komplexen hervor.

Um den Einfluß des Metallkomplexrumpfes auf die Eigenschaften, insbesondere die Bindungsverhältnisse und Reaktivität zu prüfen, befaßt sich die vorliegende Arbeit mit der Darstellung von Molybda- und Wolframacycloalkanen unterschiedlicher Ringgröße. Hierbei erweisen sich als geeignete Methoden die nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition an geminalen Dichloriden mit einem neuartigen bifunktionellen Phosphidomolybdat oder die Substitution von Kohlenoxid durch ω -Chlor-1-(diphenylphosphino)alkane mit anschließender reduktiver Cycloeliminierung.

Resultate und Diskussion

Diorganylphosphan-Komplexe von Mangan des Typs $(\text{OC})_4\text{BrMnPR}_2\text{H}$ werden durch starke Reduktionsmittel in die einkernigen, zwei benachbarte nucleophile Zentren enthaltenden Anionen $[(\text{OC})_4\text{MnPR}_2]^{2-}$ übergeführt¹²⁾. Diese Reaktion läßt sich grundsätzlich auch auf die bekannte Molybdän-Verbindung **1a**¹⁵⁾ übertragen. Bei der Einwirkung von fein verteiltem Natrium in THF auf **1a** bildet sich gemäß Gl. (1) das extrem feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche gelbbraune Salz **2a**, welches sich in polaren organischen Solventien löst und hierin nur geringe Leitfähigkeit zeigt. Kontrolliert man den Reduktionsverlauf IR-spektroskopisch, so wird eine nicht faßbare dimer, negativ geladene Zwischenstufe beobachtet, die bei analogen Chalkogenophosphinigsäure-Komplexen des Mangans isoliert werden konnte¹⁶⁾. Die Verschiebung der CO-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum (in THF) von **2a** zu niedrigen Wellenzahlen ist mit derjenigen bereits bekannter monosubstituierter Dicarbonylcyclopenta-

verschiedenen ω -Chlor-1-(diphenylphosphino)alkanen [Gl. (2)]. Sie lösen sich nur wenig in unpolaren, leicht dagegen in polaren organischen Solventien. Felddesorptions-Massenspektren belegen ihre monomere Zusammensetzung.

In der Synthese der dreigliedrigen Heterocyclen **8a, b, 8'a** drückt sich die Verwandtschaft von reduktiver Cyclisierung⁹⁾ mit der Eliminierungs-Cycloaddition¹²⁾ aus. So führen Umsetzungen von **2a** mit den geminalen Dichloriden Cl_2CHR ($\text{R} = \text{H, CH}_3$) in einem THF/*n*-Hexan-Gemisch zu den Phosphamolybdacyclopropanen $\text{L}_n\text{MoOPPh}_2\text{CHR}$ (**8a, 8'a**), während man **8b** durch Einwirkung von überschüssigem Natriumamalgame auf **4b** in THF erhält [Gl. (3)]. **8'a** fällt wegen der reaktionsträgeren C–Cl-Bindung in Cl_2CHCH_3 unter den erforderlichen Bedingungen nur in Mengen an, die lediglich eine IR- und massenspektroskopische Charakterisierung ermöglichen. Die in allen gängigen organischen Solventien löslichen, hellgelben Verbindungen **8a, b** sind gegenüber Luft-sauerstoff- und Feuchtigkeit relativ unempfindlich. In chlorierten Lösungsmitteln erfolgt alsbaldige Zersetzung.

Ausgehend von **5, 6a, b** sind die Metallacyclobutane und -pentane **9, 10a, b** gleichfalls durch reduktive Cycloeliminierung zugänglich [Gl. (4)], wobei die Ausbeuten vom Metall und maßgeblich auch von der Ringgröße abhängen. Die fünfgliedrigen Spezies **10a, b** bilden sich bevorzugt im Vergleich zu den aufgrund von Ringspannungseffekten labileren Metallacyclobutanen **9a, b**. Gegenüber **10a, b** lösen sich die viergliedrigen Metallacyclen **9a, b** in unpolaren organischen Mitteln weniger und zersetzen sich hierin auch bei Temperaturen um 0°C . Die molybdänhaltigen Cycloaliphaten **8–10a** weisen bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber flüssigem SO_2 charakteristische Unterschiede auf. **9, 10a** nehmen bereits unterhalb von -40°C Schwefeldioxid auf, das in die reaktive Mo–C- σ -Bindung unter Bildung der ringerweiterten, nur in polaren Solventien löslichen cyclischen Sulfinato-S-Komplexe **11, 12a** inseriert wird [Gl. (5)]. In den IR-Spektren von **11, 12a** sind die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Absorptionen gegenüber den Edukten **9, 10a** nach höheren Frequenzen verschoben; die antisymmetrischen und symmetrischen SO_2 -Valenzschwingungen liegen im für Sulfinato-S-Komplexe typischen Bereich⁹⁾. Auffallend ist die unerwartete chemische Stabilität des M–P–C-Skeletts in **8a**. Der Grund für das trotz vorhandener Ringspannung gegenüber Schwefeldioxid indifferente Verhalten ist in dem völlig anderen Bindungssystem und wahrscheinlich auch in der Abschirmung der reaktiven Zentren im Ring durch die unmittelbare Nachbarschaft des sterisch anspruchsvollen PPh_2 -Restes zu suchen. Spektroskopische Ergebnisse von **8a, b, 8'a** und eine Kristallstrukturbestimmung von **8a** deuten ebenfalls auf alternative, über eine Formulierung als Metallacyclopropan hinausgehende Bindungsverhältnisse hin. In diesem Sinne können **8a, b, 8'a**, wie auch Vergleiche mit entsprechenden Nickel-¹⁹⁾ bzw. Manganverbindungen¹²⁾ zeigen, im Gegensatz zu den höhergliedrigen Metallacycloaliphaten **9, 10a, b** eher als Phosphinomethanid-Komplexe²⁰⁾ betrachtet werden. Die Ph_2PCH_2 -Einheit verhält sich diesbezüglich als zweizähliger Dreielektronenligand, der wie in den verwandten schwefel-²¹⁾, stickstoff-²²⁾ oder arsenhaltigen²³⁾ Molybdän- bzw. Wolframderivaten heteroallylisch an den L_nM -Komplexrumpf gebunden ist. Insbesondere der auf 174.3 pm verkürzte, zwischen einer Einfach- und Doppelbindung²⁴⁾ liegende P–C-Abstand bekräftigt eine Beschreibung von **8a, b, 8'a** als Diorganylphosphorylen-Komplexe²⁵⁾.

In den Massenspektren spiegeln sich die verglichen mit **9a, b**, **10a** andersartigen Bindungsverhältnisse von **8a, b**, **8'a** wider (vgl. Tab. 1). Außer der von den teilweise (**8b**) sehr intensiven Molekülpeaks ausgehenden, einheitlichen Eliminierung der CO-Liganden verläuft die anschließende Fragmentierung des C-Gerüsts in spezifischer Abhängigkeit von der Ringgröße. So wird in den dreigliedrigen Systemen **8a, b**, **8'a** synchron mit der Methylengruppe ein Phenylrest freigesetzt (das entstehende Fragment $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MPC}_6\text{H}_5]^+$ führt zu Basispeaks in **8a, b**), während bei **9a, b**, **10a** ein für Heterocycloaliphaten typisches Zerfallsmuster¹¹⁾ unter Bildung des $[\text{CH}_2]_n$ -freien Bruchstücks $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ auftritt, das außerdem als für die 4d- bzw. 5d-Übergangsmetalle charakteristisches, zweifach geladenes Ion $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{2+}$ beobachtet wird.

Tab. 1. Massenspektren von **8a, b**, **8'a**, **9a, b**, **10a** bis $m/e = 100$ (bez. auf ^{98}Mo bzw. ^{184}W); Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200 °C [m/e , Intensitäten in Klammern, bezogen auf den Peak mit $I = 100\%$]

| Fragment | 8a | 8'a | 8b | 9a | 9b | 10a |
|--|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| $[\text{M}]^+$ | 418(18) | 432(4) | 504(77) | 432(31) | 518(26) | 446(12) |
| $[\text{M} - \text{CO}]^+$ | 390(16) | 404(4) | 476(16) | 404(27) | 490(67) | 418(26) |
| $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$ | 362(17) | 376(1) | 448(73) | 376(6) | 462(3) | 390(12) |
| $[\text{M} - 2\text{CO} - \text{CH}_3]^+$ | | | 433(46) | | | |
| $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ | | 348(13) | | 348(100) | 434(100) | 348(95) |
| $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$ | 346(3) | | 432(36) | | | 346(100) |
| $[\text{M} - 2\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_8]^+$ | | 296(4) | | 296(32) | 382(17) | |
| $[\text{C}_6\text{H}_5\text{MPC}_6\text{H}_5]^+$ | 283(5) | | 369(27) | | | |
| $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MPC}_6\text{H}_5]^+$ | 271(100) | 271(8) | 357(100) | | | |
| $[\text{C}_6\text{H}_5\text{MC}_7\text{H}_8]^+$ | 268(75) | | | 268(65) | 354(46) | 268(28) |
| $[\text{C}_6\text{H}_6\text{MC}_5\text{H}_5]^+$ | | 241(6) | | 241(44) | 327(8) | 241(11) |
| $[\text{C}_9\text{H}_6\text{M}]^+$ | 212(6) | | 298(11) | | | |
| $[\text{Ph}_2\text{MePH}]^+$ | 201(13) | 201(92) | 201(94) | 201(6) | 201(10) | 201(3) |
| $[\text{Ph}_2\text{PCH}_2]^+$ | 199(10) | 199(12) | 199(25) | | | 199(7) |
| $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$ | 183(13) | 183(100) | 183(49) | 183(32) | 183(13) | 183(17) |
| $[\text{M} - 2\text{CO}]^{2+}$ | 181(4) | | 224(30) | | | |
| $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{2+}$ | 173(2) | | 216(12) | 173(12) | 216(50) | 173(27) |
| $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}]^+$ | 163(3) | 163(2) | 249(3) | 163(12) | | 163(3) |
| $[(\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$ | 152(1) | 152(17) | 152(7) | 152(3) | 152(3) | 152(1) |
| $[\text{PhP}]^+$ | 108(3) | 108(16) | | 108(5) | 108(22) | 108(3) |

Die unterschiedlichen Ligandenatome in den Metallacyclen **8–12a** und **8–10b** führen zu einem asymmetrischen Koordinationszentrum²⁶⁾. Dies sollte sich in einer Nicht-Äquivalenz sämtlicher Ringprotonen in den ^1H -NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) bemerkbar machen²⁷⁾. Tatsächlich wird jedoch bei Raumtemperatur für die Methylenprotonen der Metallacyclopropane **8a, b** nur ein einziges gegenüber den $\text{M}-\text{CH}_2$ -Protonen von **9a, b**, **10a** hochfeldverschobenes Signal registriert, das infolge ^{31}P -Kopplung in ein Dublett aufgespalten ist. Als Ursache für diese scheinbare Äquivalenz muß für **8a, b** in Lösung eine nichtstarre Struktur²⁷⁾ bzw. fluktuierendes Verhalten²⁸⁾ angenommen werden. Im Einklang damit steht auch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8a**, das bei 30 °C die beiden unterschiedlichen CO-Gruppen nur als ein Singulett zeigt. Da bei –80 °C Ligandenordnungsvorgänge am Metall eingefroren sind, erhält man im ^1H -NMR-Spektrum von **8a** das typische Muster eines ABX-Systems für die jetzt diastereotopen

Methylenprotonen (vgl. Abb. 1). Ihre unterschiedliche räumliche Orientierung zum Komplexrumpf kommt in der Kopplung mit dem Phosphorkern zum Ausdruck, für die sich die Konstanten $^2J_{\text{H}_{\text{A}}\text{P}} = -2.25 \text{ Hz}$ und $^2J_{\text{H}_{\text{B}}\text{P}} = 0.02 \text{ Hz}$ berechnen lassen. Ein Vergleich des dynamischen Verhaltens der Metallacyclopropane **8a, b** mit den strukturverwandten „Pianostuhl“-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MLL}'$ (M = Mo, W) mit L und L' als zwei einzahnigen bzw. einem zweizahnigen Liganden^{29,30} weist auf eine rasche Umwandlung der NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbaren Enantiomeren hin. Die aus der Koaleszenztemperatur der Methylenresonanzen für eine Racemisierung von **8a** berechnete Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger = 53.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($T_c = 263 \text{ K}$, $\nu = 44 \text{ Hz}$)³¹) entspricht den ΔG^\ddagger -Werten für die Rotation „side-on“-gebundener Olefine in ähnlich gebauten Metallkomplexen³²). In diesem Zusammenhang erscheint unter Berücksichtigung des oben erwähnten stark verkürzten P–C-Abstands eine Betrachtung

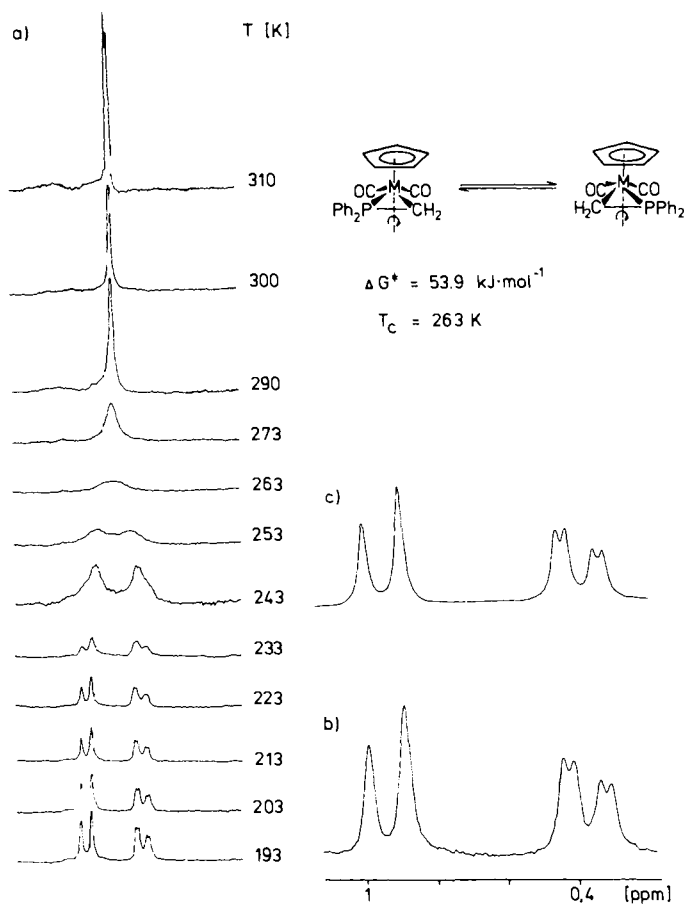


Abb. 1. a) Temperaturabhängiges ^1H -NMR-Spektrum von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MoPPPh}_2\text{CH}_2$ (**8a**) in CD_2Cl_2 im Bereich der M–CH₂-Resonanzen. b) Vergrößerter Ausschnitt des Spektrums bei 193 K. c) Entsprechendes computersimuliertes Spektrum

der Phosphinomethanideinheit als Heteroolefin $R_2P=CH_2$, das um die „Koordinationsachse“ rotiert und bei Raumtemperatur zu isochronen $M-CH_2$ -Protonen führt, als besonders plausibel.

Die Ringprotonen in den Metallacyclobutanen **9a, b** geben zusammen mit dem ^{31}P -Kern Anlaß zu einem, verglichen mit den entsprechenden Mangan- und Rhenium-Systemen³³⁾, komplizierten ABMNX-Spinsystem. Die bei relativ niedrigem Feld auftretenden $P-CH_2$ -Protonen von **9a** zeigen ein Pseudoquartett mit einer vicinalen Kopplungskonstanten von $^3J_{HH} = 8.5$ Hz. Bei den Cyclopentanderivaten **10a, b** sind die 1H -NMR-Spektren wegen zu geringer Unterschiede in den chemischen Verschiebungen und komplexer Kopplungsverhältnisse wenig aussagekräftig. Einen deutlichen Hinweis auf die Cyclisierung stellt jedoch die Hochfeldverschiebung der C_5H_5 -Resonanzen in

Tab. 2. 1H -NMR-Spektren der Metallkomplexe **4b, 5, 6a, b** (in $CDCl_3$; nur $\eta^5-C_5H_5$ -Signale), der Phosphametallacycloalkane **8-10a, b** (in C_6D_6) und der cyclischen Sulfinato-Komplexe **11, 12a** (in $CDCl_3$)

| Verbindung | Chemische Verschiebungen δ (ppm) | | Kopplungskonstanten J (Hz) |
|---------------------------|--|---------------------|---|
| 4b | 5.52 (s) | C_5H_5 | |
| 5a | 5.32 (s) | C_5H_5 | |
| 5b | 5.47 (s) | C_5H_5 | |
| 6a | 5.34 (s) | C_5H_5 | |
| 6b ³⁴⁾ | 5.46 (s) | C_5H_5 | |
| 8a | 0.79 (d) | $MoCH_2$ | $^2J_{HP} = 1.4$ |
| | 4.76 (s) | C_5H_5 | |
| 8a ^{a)} | 6.91 – 7.51 (m) | $P(C_6H_5)_2$ | $^2J_{H_AH_B} = 8.265^b)$ $^2J_{H_AP} = -2.25^b)$; $^2J_{H_BP} = 0.02^b)$ |
| | 0.62 (m) | $MoCH_2$ | |
| 8b | 5.13 (s) | C_5H_5 | $^2J_{HP} = 2.9$ |
| | 6.84 – 7.87 (m) | $P(C_6H_5)_2$ | |
| | 0.97 (d) | WCH_2 | |
| | 4.73 (s) | C_5H_5 | |
| 9a | 6.92 – 7.59 (m) | $P(C_6H_5)_2$ | $^3J_{HH} = 8.6^c)$ $^3J_{HH} = 8.5^c)$ |
| | 0.88 – 1.87 (m) | $MoCH_2CH_2$ | |
| | 3.26 – 3.56 (m) | PCH_2CH_2 | |
| | 4.71 (s) | C_5H_5 | |
| 9b | 6.88 – 7.66 (m) | $P(C_6H_5)_2$ | |
| | 1.34 – 1.77 (m) | WCH_2CH_2 | |
| | 3.53 – 4.28 (m) | PCH_2CH_2 | |
| | 4.71 (s) | C_5H_5 | |
| 10a | 6.99 – 7.63 (m) | $P(C_6H_5)_2$ | |
| | 1.25 – 2.50 (m) | $MoCH_2CH_2CH_2$ | |
| 10b ³⁴⁾ | 4.49 (s) | C_5H_5 | |
| | 6.93 – 7.55 (m) | $P(C_6H_5)_2$ | |
| 11a | 4.88 (s) | C_5H_5 | |
| | 1.98 – 3.09 (m) | $PCH_2CH_2SO_2$ | |
| 12a | 5.10 (s) | C_5H_5 | |
| | 7.28 – 7.69 (m) | $P(C_6H_5)_2$ | |
| | 1.95 – 2.97 (m) | $PCH_2CH_2CH_2SO_2$ | |
| | 5.26 (s) | C_5H_5 | |
| | 7.39 – 7.78 (m) | $P(C_6H_5)_2$ | |

a) In CD_2Cl_2 bei $-80^\circ C$. – b) Berechnet für ein ABX-System. – c) ABMNX-System.

den Spektren von **8b**, **9**, **10a,b** im Vergleich zu **4b**, **5**, **6a,b** dar (vgl. Tab. 2). In den cyclischen Sulfinato-Komplexen **11**, **12a** wird dieser Effekt durch das elektronegative SO_2 -Molekül wieder rückgängig gemacht.

Diskussion der Struktur von **8a**

Die Röntgenstrukturanalyse von **8a** bestätigt das Vorliegen eines dreigliedrigen Metallacyclus (vgl. Abb. 2). Da **8a** in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, enthält die Elementarzelle beide Enantiomere. **8a** weist die für alle Komplexe des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MoLL}'$ charakteristische quasi-quadratische pyramidale Koordination des Mo-Atoms auf. Zusätzlich befindet sich in apikaler Position der Cyclopentadienyl-Ligand^{21,35}. Der $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2$ -Rest ist „side-on“ an das Koordinationszentrum gebunden. Das Molybdänatom liegt zwischen den untereinander einen Interplanarwinkel von 2.9° bildenden Ebenen des Cyclopentadienylrings und der durch C(1), C(2), P und C aufgespannten Ausgleichsfläche. Der Abstand des Mo-Atoms zur Ebene des Cyclopentadienylrings beträgt 203 pm.

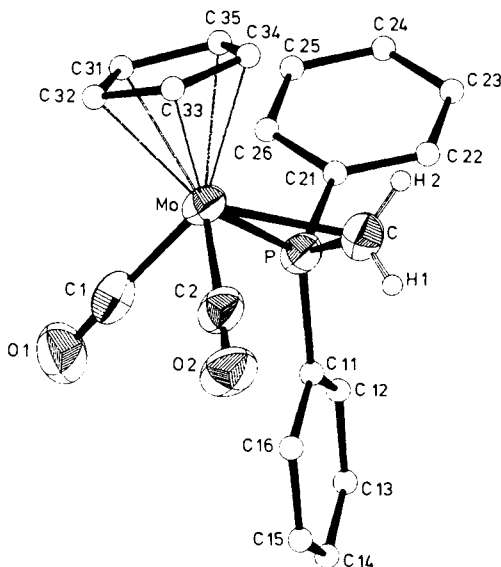
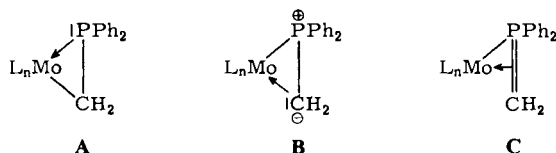


Abb. 2. ORTEP-Bild von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{MoPPh}_2\text{CH}_2$ (**8a**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Im Vergleich zu dem schon bekannten Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}(\eta^2\text{-CH}_2\text{SCH}_3)$ ²¹ sind die Mo-C-Abstände der *cis*-ständigen Carbonylliganden um 6 pm verlängert, die C-O-Distanzen entsprechend um 4 pm verkürzt, was sich durch das gegenüber dem Schwefel bessere π -Akzeptorverhalten von Phosphor erklären läßt (vgl. Tab. 3). Dieser Befund wird auch in den IR-Spektren bezüglich der Lage von $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ bestätigt.

Hinsichtlich der in der Literatur erwähnten $\text{M}-\text{P}-\text{C}$ -Dreiringsysteme^{12-14,36-38} ist in Übereinstimmung mit der P-C-Bindungsverkürzung eine Bevorzugung von Grenz-

struktur **C** zu erkennen. So weist **8a** einen P – C-Abstand von 174 pm auf, der gegenüber demjenigen im kürzlich von uns beschriebenen $(OC)_4MnPPh_2CH_2$ ¹²⁾ noch weiter in Richtung einer P – C-Doppelbindung verkürzt ist.



Eine Ausnahme in der Reihe der $M - P - C$ -Dreiringe bildet das eher mit Grenzform **A** in Einklang zu bringende Phosphairidacyclopropan³⁶⁾ mit einer P – C-Entfernung von 190 pm. Die Begünstigung von Grenzstruktur **C** in **8a** wird außerdem durch den erheblich verlängerten Mo – C- und den gleichzeitig verkürzten Mo – P-Abstand³⁹⁾ von 231 bzw. 236 pm untermauert. Der P – M – C-Winkel weicht entsprechend der P – C-Bindungsverkürzung deutlich vom 60°-Winkel des regulären Dreiecks ab. Der sehr kleine Winkel von 43.8° am Molybdän führt zu einer gleichzeitigen Aufweitung des Winkels zwischen den beiden *cis*-Carbonyl-Liganden.

Tab. 3. Atomabstände [pm] und Winkel [Grad] in **8a** (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

| Atome | Abstand | Atome | Abstand |
|----------|----------|-----------|----------|
| Mo-P | 236.4(1) | Mo-C35 | 234.4(4) |
| Mo-C | 231.1(4) | P-C | 174.3(4) |
| Mo-C1 | 197.9(5) | P-C11 | 182.1(3) |
| Mo-C2 | 196.8(4) | P-C21 | 181.0(4) |
| Mo-C31 | 232.9(4) | C1-O1 | 114.6(5) |
| Mo-C32 | 234.1(4) | C2-O2 | 114.7(4) |
| Mo-C33 | 237.4(4) | C-H1 | 90(4) |
| Mo-C34 | 238.7(4) | C-H2 | 96(4) |
| Atome | Winkel | Atome | Winkel |
| P-Mo-C | 43.8(1) | C-P-C21 | 114.5(2) |
| P-Mo-C1 | 84.5(1) | C11-P-C21 | 107.3(2) |
| P-Mo-C2 | 101.7(1) | Mo-C-P | 69.7(1) |
| C-Mo-C1 | 117.3(2) | Mo-C-H1 | 123(2) |
| C-Mo-C2 | 79.6(2) | Mo-C-H2 | 113(2) |
| C1-Mo-C2 | 80.2(2) | P-C-H1 | 121(2) |
| Mo-P-C | 66.5(1) | P-C-H2 | 118(2) |
| Mo-P-C11 | 126.0(1) | H1-C-H2 | 108(3) |
| Mo-P-C21 | 122.1(1) | Mo-C1-O1 | 177.9(4) |
| C-P-C11 | 112.9(2) | Mo-C2-O2 | 178.3(4) |

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Außerdem sind wir der BASF-Aktiengesellschaft für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse. Schließlich danken wir Herrn Dr. D. Hübner für die Interpretation und Computersimulation eines ¹H-NMR-Spektrums.

Experimenteller Teil

Die Reduktion zu **2a** und dessen Umsetzungen mit Elektrophilen erfolgten unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten Argonatmosphäre. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Schutzgases diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel⁴⁰. Alle übrigen Reaktionen wurden unter N₂-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, LiAlH₄, Molekularsieb), frisch destillierten und N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Schwefeldioxid wurde mit P₄O₁₀, Molekularsieb sowie konz. Schwefelsäure getrocknet und gereinigt. Die chromatographischen Aufarbeitungen erfolgten mit entgasten Eluiermitteln mit Hilfe einer Mitteldruckchromatographie-Anlage, bestehend aus Duramat-Dosierpumpe der Firma CFG, Lobar-Fertigsäule Größe B (310/25) LiChroprep Si 60 (40–63 µm) der Firma Merck, UV-Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA 5 der Firma Isco. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und Fourier-Infrarot-Spektrometer Bruker IFS 113c. – Massenspektren: Varian MAT 711 A. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 und WH 90 (int. Standard TMS). – ¹³C{¹H}-NMR-Spektren: Bruker Cryospec WM 400 (Meßfrequenz 100.614 MHz; int. Standard TMS). – ³¹P{¹H}-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenz 32.39 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D₂O). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Firma Carlo Erba, Modell 1104, und Atomabsorptionsspektrometer der Firma Perkin-Elmer, Modell 4000.

I. *Verbesserte Darstellung von Bromodicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)diphenylphosphanmolybdän (1a)*¹⁵: 4.25 g (13.1 mmol) (η⁵-C₅H₅)(OC)₃MoBr (**3a**) werden in 150 ml Toluol gelöst und mit 2.45 g (13.1 mmol) PPh₃H versetzt. Man erhitzt das Gemisch unter kräftigem Rühren schnell auf 80°C, läßt nach 3 h auf 20°C abkühlen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird in 50 ml Aceton aufgenommen, die Lösung mit gleichen Teilen wasserfreiem Na₂SO₄ und Aktivkohle $\frac{1}{2}$ h gerührt und filtriert (D4). Aus dem i. Vak. auf ca. 20 ml eingeeengten Filtrat erhält man durch Fällen mit wenig H₂O feinkristallines, analysenreines **1a**. Ausb. 5.09 g (81.0%) [Lit.¹⁵] 42%). Schmp. 169°C (Lit.¹⁵) 172°C). – IR (CHCl₃): 1981 sst, 1890 cm⁻¹, st (C≡O) [Lit.¹⁵] (CH₂Cl₂): 1971.5, 1879.5]. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.30 (C₅H₅); 7.13 (d, J_{HP} = 372.9 Hz; PH); 7.42–7.48 [m, P(C₆H₅)₂] [Lit.¹⁵] (CDCl₃): 5.27; 7.14 (375); 7.39]. – ³¹P{¹H}-NMR (Toluol): δ = 30.0 (s).

C₁₉H₁₆BrMoO₂P (483.2) Ber. C 47.23 H 3.34 Mo 19.86 Gef. C 47.42 H 3.25 Mo 19.37

II. *Dinatrium-dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)diphenylphosphidomolybdat(-I) (2a)*: Eine Lösung von 400.0 mg (0.83 mmol) **1a** in 80 ml THF wird mit einem ca. fünfzigfachen Überschuß von fein verteiltem Natrium (938.0 mg, 40.8 mmol) versetzt. Nach 1–2 h Rühren (die Reaktion sollte trotz gut erkennbarer Farbveränderungen IR-spektroskopisch kontrolliert werden), wird von den ungelösten Bestandteilen abfiltriert (D4) und das Solvens i. Vak. entfernt. Nach dem Trocknen des braungelben Rückstandes bei 40°C i. Hochvak. erhält man gegenüber Luft und Feuchtigkeit hochempfindliches **2a**. Ausb. 330.1 mg (89%). Zers.-P. 169°C. – Leitfähigkeit (THF, 20°C): V = 193.2 l · mol⁻¹; μ = 7.06 cm² · mol⁻¹ · Ω⁻¹. – IR (THF): 1804 st, 1704 cm⁻¹, sst (C≡O). – ³¹P{¹H}-NMR (THF): δ = 58.5 (s).

C₁₉H₁₅MoNa₂O₂P (448.0) Ber. C 50.91 H 3.37 Mo 21.40 Na 10.26
Gef. C 51.09 H 3.58 Mo 20.92 Na 10.78

III. Darstellung der phosphansubstituierten Metallkomplexe **4b**, **5a**, **b**, **6a**

1) *Dicarbonylchloro(chlormethyl)diphenylphosphan(η⁵-cyclopentadienyl)wolfram (4b)*: Eine Lösung von 1.41 g (6.0 mmol) frisch dargestelltem Ph₂PCH₂Cl⁴¹ in 40 ml CH₂Cl₂ läßt man bei 45°C mit einer solchen von 2.20 g (6.0 mmol) η⁵-C₅H₅W(CO)₂Cl (**3b**) in 60 ml Cyclohexan 18 h reagieren. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird filtriert (D3), die orangefarbene Lösung i. Vak. eingeengt und mitteldruckchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel; Eluiermittel CHCl₃/n-Hexan 1:2). Ausb. 1.45 g (42%). Schmp. 135°C (Zers.). – IR (CHCl₃): 1967 sst, 1875 st (C≡O); (Poly-

ethylen): 282 cm^{-1} , s (W-Cl). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4.44 (m, PCH_2Cl); 7.37-7.80 [m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 18.5$ (s). - MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 574$ (M^+ , bez. auf ^{184}W , ^{35}Cl).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PW}$ (575.1) Ber. C 41.77 H 2.98 Cl 12.33 W 31.97
Gef. C 41.53 H 2.79 Cl 12.69 W 31.25

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 5a, b, 6a: Äquimolare Mengen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{X}$ (**3a, b**) und $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_n-\text{Cl}^{(41)}$ ($n = 2, 3$) werden in 80 ml Cyclohexan bei 80 °C umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion, die IR-spektroskopisch verfolgt wird, hält man die Temp. noch 1 h aufrecht und kühlt dann langsam auf Raumtemp. Der sich dabei bildende Niederschlag wird auf einer D4-Fritte solange mit Diethylether und *n*-Hexan gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Nach 6 h Trocknen i. Hochvak. erhält man orangefelbes **5b** bzw. rotes **5, 6a**.

2) *Bromodicarbonyl[(2-chlorethyl)diphenylphosphan](η^5 -cyclopentadienyl)molybdän (5a):* Einwaage 2.50 g (7.7 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}$ (**3a**) und 1.90 g (7.6 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_2-\text{Cl}$. Reaktionsdauer 2 h. Ausb. 3.58 g (85%). Zers.-P. 159 °C. - IR (CHCl_3): 1980 sst, 1891 st ($\text{C}\equiv\text{O}$); (Polyethylen): 205 cm^{-1} , s (Mo-Br). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.67-3.82$ (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$); 7.45-7.69 [m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): $\delta = 35.9$ (s). - MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 548$ (M^+ , bez. auf ^{98}Mo , ^{35}Cl , ^{79}Br).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrClMoO}_2\text{P}$ (545.7) Ber. C 46.23 H 3.51 Mo 17.58 Gef. C 46.51 H 3.26 Mo 17.98

3) *Dicarbonylchloro[(2-chlorethyl)diphenylphosphan](η^5 -cyclopentadienyl)wolfram (5b):* Einwaage 1.11 g (3.0 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**3b**) und 0.82 g (3.3 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_2-\text{Cl}$. Reaktionsdauer 24 h. Ausb. 1.00 g (57%). Zers.-P. 150 °C. - IR (CHCl_3): 1966 sst, 1874 st ($\text{C}\equiv\text{O}$); (Polyethylen): 282 cm^{-1} , m (W-Cl). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.81-3.57$ (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$); 7.39-7.69 [m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 10.8$ (s). - MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 588$ (M^+ , bez. auf ^{184}W , ^{35}Cl).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{PW}$ (589.1) Ber. C 42.82 H 3.25 Cl 12.04 W 31.21
Gef. C 42.92 H 3.40 Cl 11.34 W 30.72

4) *Dicarbonylchloro[(3-chlorpropyl)diphenylphosphan](η^5 -cyclopentadienyl)molybdän (6a):* Einwaage 1.57 g (5.6 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**3a**) und 1.47 g (5.6 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}-[\text{CH}_2]_3-\text{Cl}$. Reaktionsdauer 6 h. Ausb. 2.25 g (78%). Zers.-P. 164 °C. - IR (CHCl_3): 1979 sst, 1888 st ($\text{C}\equiv\text{O}$); (Polyethylen): 279 cm^{-1} , m (Mo-Cl). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.89-2.83$ (m, PCH_2CH_2); 3.56 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$); 7.28-7.75 [m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 41.1$ (s). - MS (Felddesorption, 8 kV): 516 (M^+ , bez. auf ^{98}Mo , ^{35}Cl).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{MoO}_2\text{P}$ (515.2) Ber. C 51.29 H 4.11 Cl 13.76 Mo 18.62
Gef. C 51.41 H 4.20 Cl 14.02 Mo 19.17

IV. *Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)methyl(methyl)diphenylphosphan)molybdän (7a):* Eine Lösung von **2a**, frisch dargestellt aus 120.0 mg (0.25 mmol) **1a** und 275.0 mg (11.96 mmol) Natrium in 30 ml THF, tropft man bei 25 °C zu einer solchen aus 132.8 mg (1.05 mmol) Dimethylsulfat in 50 ml *n*-Hexan. Nach 2 h Rühren wird die Lösung i. Vak. zur Trockene eingengt und der Rückstand dreimal mit je 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Mitteldruckchromatographische Aufarbeitung (Eluiermittel *n*-Hexan/Ether 4:1) liefert gelbes **7a** als Öl. Ausb. 43.9 mg (40.6%). - IR (*n*-Hexan): 1949 sst, 1874 cm^{-1} , sst ($\text{C}\equiv\text{O}$). - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.81$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 2.6$ Hz; PMoCH_3); 1.75 (d, $^2J_{\text{HP}} = 7.0$ Hz; PCH_3 , *cis*-Isomeres); 1.84 (d, $^2J_{\text{HP}} = 7.0$ Hz; PCH_3 , *trans*-Isomeres); 4.45 (d, $^3J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz; $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoP}$, *trans*-Isomeres); 4.71 (d, $^3J_{\text{HP}} = 0.7$ Hz; $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoP}$, *cis*-Isomeres); 7.02-7.52 [m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 16.1$ (s). - MS (70 eV): $m/e = 434$ (6.5%, M^+ , bez. auf ^{98}Mo), 420 (9, M - CH_2), 406 (5, M - 2 CH_2), 390

(22, M - CH₄ - CO), 362 (47, M - CH₄ - 2 CO), 346 (33, M - 2 CH₄ - 2 CO), 271 (27, C₅H₅MoPPh), 241 (31, C₅H₅MoC₆H₆), 200 (100, Ph₂PCH₃).

C₂₁H₂₁MoO₂P (432.3) Ber. C 58.35 H 4.90 Mo 22.19 Gef. C 58.66 H 4.80 Mo 21.97

V. Darstellung der Metallacycloalkane **8a, b, 8'a, 9a, b, 10a**

a) *Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Molybdacyclopropane 8a, 8'a*: Eine Lösung von ca. 1 mmol **2a** in 60 ml THF tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 6 h unter kräftigem Rühren zu einer solchen von 3–4 mmol Cl₂CH₂ bzw. Cl₂CHCH₃ in 100 ml *n*-Hexan. Dann wird die Lösung von ausgefallenen Festprodukten abgetrennt (D4), i. Vak. zur Trockene eingeengt, der Rückstand mit 30 ml *n*-Hexan extrahiert und die Lösung filtriert (D4). Mitteldruckchromatographische Aufarbeitung (Kurzwegssäule, L = 12.5 cm, Ø = 2.5 cm, Kieselgel Akt. I, Eluiermittel *n*-Hexan/Ether 7:1) ergibt als jeweils zweite Fraktion die gelben Molybdacyclopropane **8a, 8'a**.

b) *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 8b, 9a, b, 10a durch reduktive Cyclisierung von 4, 5b bzw. 5, 6a mit Natriumamalgam*: Zu einem 40–50fachen Überschuß von ca. 1proz. Natriumamalgam gibt man bei Raumtemp. eine Lösung von ca. 1–5 mmol **4, 5b** bzw. **5, 6a** in THF. Nach Halogenidabspaltung (unterschiedliche Reaktionszeiten) wird die überstehende Lösung abpipettiert, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 30 ml *n*-Hexan extrahiert. Die filtrierten (D4) *n*-Hexan-Fractionen werden vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Reinigung durch Mitteldruckchromatographie (vgl. a)) liefert die gelben Heterocyclen **8b, 9a, b, 10a**.

1) *2,2-Dicarbonyl-2-(η⁵-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybdacyclopropan (8a)*: Einwaage 320.0 mg (0.66 mmol) **1a**, 1080.8 mg (47.03 mmol) Natrium und 264.0 (3.1 mmol) Cl₂CH₂. Ausb. nach Chromatographie 23.5 mg (17.1%). Schmp. 125 °C. – IR (*n*-Hexan): 1956 sst, 1873 cm⁻¹, sst (C≡O). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 30.03 (s, MoCP); 90.51 (s, C₅H₅); 203.65 (s, 2 CO). – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 1.33 (s).

C₂₀H₁₇MoO₂P (416.2) Ber. C 57.71 H 4.12 Mo 23.05 Gef. C 57.83 H 4.14 Mo 22.65

2) *2,2-Dicarbonyl-2-(η⁵-cyclopentadienyl)-3-methyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybdacyclopropan (8'a)*: Einwaage 480.0 mg (0.99 mmol) **1a**, 575.0 mg (25.01 mmol) Natrium und 395.9 mg (4.0 mmol) Cl₂CHCH₃. Ausb. nach Chromatographie 24.7 mg (7.45%). – IR (*n*-Hexan): 1951 st, 1879 cm⁻¹, st (C≡O).

3) *2,2-Dicarbonyl-2-(η⁵-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-wolframacyclopropan (8b)*: Einwaage 544.3 mg (0.95 mmol) **4b** und 96.26 g 1proz. Natriumamalgam in 70 ml THF; Reaktionsdauer 5 h. Ausb. 73.0 mg (15.3%). Schmp. 119 °C (Zers.). – IR (*n*-Hexan): 1950 sst, 1875 cm⁻¹, sst (C≡O). – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 30.1 (s).

C₂₀H₁₇O₂PW (504.2) Ber. C 47.65 H 3.40 W 36.47 Gef. C 47.51 H 3.26 W 36.52

4) *2,2-Dicarbonyl-2-(η⁵-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybdacyclobutan (9a)*: Einwaage 2.4 g (4.4 mmol) **5a** und 30.6 g 2proz. Natriumamalgam in 150 ml THF; Reaktionsdauer 2 h. Ausb. 681.0 mg (36.0%). Schmp. 98 °C (Zers.). – IR (*n*-Hexan): 1951 sst, 1879 cm⁻¹, st (C≡O). – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 57.6 (s).

C₂₁H₁₉MoO₂P (430.3) Ber. C 58.66 H 4.45 Mo 22.35 Gef. C 58.66 H 4.62 Mo 22.13

5) *2,2-Dicarbonyl-2-(η⁵-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-wolframacyclobutan (9b)*: Einwaage 1130.0 mg (1.92 mmol) **5b** und 91.0 g 0.6proz. Natriumamalgam in 70 ml THF; Reaktionsdauer 7 h. Ausb. 199 mg (20.0%). Schmp. 100 °C (Zers.). – IR (*n*-Hexan): 1944 sst, 1868 cm⁻¹, st (C≡O). – ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 44.52 (s).

C₂₁H₁₉O₂PW (518.2) Ber. C 48.67 H 3.67 W 35.48 Gef. C 47.51 H 3.26 W 34.85

6) 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5 -cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybdacyclo-pentan (**10a**): Einwaage 2.75 g (5.34 mmol) **6a** und 91.0 g 0.6proz. Natriumamalgam in 120 ml THF; Reaktionsdauer 3 h. Ausb. 1471.0 mg (62.0%). Schmp. 121 °C. – IR (*n*-Hexan): 1950 sst, 1877 cm^{-1} , sst (C=O). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 92.3$ (s).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{MoO}_2\text{P}$ (444.3) Ber. C 59.47 H 4.76 Mo 21.59 Gef. C 59.65 H 4.61 Mo 21.83

VI. Darstellung der cyclischen Sulfinato-Komplexe **11**, **12a**

Allgemeine Vorschrift: Bei -40°C läßt man ca. 0.3 mmol **9**, **10a** in 20 ml flüss. SO_2 reagieren. Nach Abdampfen des Solvens wird **11**, **12a** aus CHCl_3 /*n*-Hexan umkristallisiert.

1) 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5 -cyclopentadienyl)-3,3-diphenyl-1-thia-3-phospha-2-molybdacyclo-pentan-*S,S*-dioxid (**11a**): Einwaage 150.0 mg (0.35 mmol) **9a**. Ausb. 136.0 mg (78.6%) gelbes **11a**. Zers.-P. 203 °C. – IR (KBr): 1974 sst, 1898 sst (C=O); 1185 m [$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$], 1045 cm^{-1} , st [$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 85.6$ (s). – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 496$ (M^+ , bez. auf ^{98}Mo).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{MoO}_4\text{PS}$ (494.4) Ber. C 51.02 H 3.87 Mo 19.40 S 6.49
Gef. C 50.84 H 3.79 Mo 19.12 S 6.21

2) 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5 -cyclopentadienyl)-3,3-diphenyl-1-thia-3-phospha-2-molybdacyclo-hexan-*S,S*-dioxid (**12a**): Einwaage 120.0 mg (0.27 mmol) **10a**. Ausb. 103.4 mg (75.3%) gelbes

Tab. 4. Ortskoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Atome von **8a** (Standardabweichungen in Klammern). Temperaturfaktoren B_{ij} sind als 10^3 -fache Werte in pm^2 angegeben und beziehen sich auf den Ansatz $T = \exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^{*2} + 2B_{23}kib^*c^{*2})]$

| Atom | x | y | z | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{12} | B_{13} | B_{23} |
|------|------------|------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mo | 0.30453(5) | 0.18254(2) | 0.39388(3) | 2.47(1) | 2.95(1) | 3.66(1) | -0.18(1) | 0.68(1) | 0.26(1) |
| P | 0.3987(1) | 0.31178(7) | 0.34642(8) | 2.55(4) | 2.78(4) | 3.63(4) | -0.13(4) | 0.45(3) | 0.00(4) |
| O1 | 0.2998(6) | 0.1390(3) | 0.1800(3) | 7.2(2) | 7.7(2) | 4.2(2) | -2.1(2) | 0.5(2) | -1.3(2) |
| O2 | 0.6321(4) | 0.0783(2) | 0.3923(3) | 3.4(1) | 4.4(2) | 7.5(2) | 0.8(1) | 0.9(1) | -0.3(2) |
| C | 0.5026(6) | 0.2773(3) | 0.4518(3) | 3.1(2) | 3.7(2) | 3.8(2) | -0.3(2) | -0.0(2) | -0.1(2) |
| C1 | 0.2982(6) | 0.1554(3) | 0.2582(4) | 3.5(2) | 3.9(2) | 5.0(2) | -1.2(2) | 0.2(2) | 0.0(2) |
| C2 | 0.5123(6) | 0.1171(3) | 0.3943(4) | 3.4(2) | 3.3(2) | 4.5(2) | -0.6(2) | 0.6(2) | 0.2(2) |
| C11 | 0.5416(5) | 0.3306(3) | 0.2555(3) | 2.6(1) | 3.0(2) | 3.7(2) | -0.4(1) | 0.4(1) | 0.0(2) |
| C12 | 0.5405(6) | 0.4035(3) | 0.2065(4) | 4.2(2) | 3.2(2) | 5.8(2) | 0.3(2) | 1.7(2) | 0.7(2) |
| C13 | 0.6515(7) | 0.4155(3) | 0.1373(4) | 5.6(2) | 4.1(2) | 6.2(3) | 0.1(2) | 2.5(2) | 1.7(2) |
| C14 | 0.7642(7) | 0.3561(4) | 0.1188(4) | 4.1(2) | 5.3(3) | 5.0(2) | -0.6(2) | 1.9(2) | 0.2(2) |
| C15 | 0.7668(6) | 0.2832(3) | 0.1668(4) | 3.6(2) | 4.6(2) | 5.4(2) | 0.4(2) | 1.8(2) | -0.1(2) |
| C16 | 0.6547(6) | 0.2696(3) | 0.2342(4) | 3.6(2) | 3.5(2) | 4.7(2) | 0.2(2) | 1.1(2) | 0.5(2) |
| C21 | 0.2751(6) | 0.4035(3) | 0.3574(4) | 3.1(2) | 3.1(2) | 4.6(2) | 0.1(2) | 0.7(2) | -0.3(2) |
| C22 | 0.3389(9) | 0.4680(4) | 0.4103(7) | 5.8(3) | 7.4(3) | 18.1(6) | 2.8(3) | -5.0(3) | -7.7(3) |
| C23 | 0.240(1) | 0.5376(5) | 0.4188(8) | 10.1(5) | 7.3(3) | 24.3(7) | 4.1(3) | -7.3(5) | -9.8(3) |
| C24 | 0.0792(9) | 0.5419(4) | 0.3743(7) | 6.4(3) | 5.8(3) | 12.5(6) | 3.1(2) | -0.8(4) | -2.5(4) |
| C25 | 0.0170(8) | 0.4791(4) | 0.3215(5) | 4.6(2) | 5.5(3) | 8.6(4) | 1.7(2) | -1.2(3) | -0.4(3) |
| C26 | 0.1133(7) | 0.4097(4) | 0.3129(5) | 4.3(2) | 4.3(2) | 6.1(3) | 0.7(2) | -0.9(2) | -0.7(2) |
| C31 | 0.0147(6) | 0.1804(5) | 0.4081(4) | 2.1(2) | 11.2(4) | 6.8(3) | 0.7(2) | 1.3(2) | 4.1(3) |
| C32 | 0.0765(7) | 0.1009(4) | 0.4290(5) | 4.6(2) | 5.8(3) | 6.9(3) | -2.4(2) | 2.9(2) | -0.7(2) |
| C33 | 0.1834(7) | 0.1052(4) | 0.5119(4) | 4.5(2) | 5.0(2) | 6.1(2) | 0.5(2) | 2.6(2) | 2.0(2) |
| C34 | 0.1910(7) | 0.1846(4) | 0.5436(4) | 5.2(2) | 6.9(3) | 4.7(2) | -0.8(3) | 2.2(2) | 0.4(3) |
| C35 | 0.0896(7) | 0.2324(4) | 0.4810(5) | 6.3(2) | 4.1(2) | 9.6(3) | 0.7(2) | 5.7(2) | 0.6(2) |
| H1 | 0.615(5) | 0.268(3) | 0.457(3) | 3(1) | | | | | |
| H2 | 0.474(5) | 0.302(3) | 0.509(3) | 3(1) | | | | | |

12a. Zers.-P. 162°C. – IR (KBr): 1970 sst, 1887 sst (C=O); 1160 st [$\nu_{as}(\text{SO}_2)$], 1032 cm^{-1} , st [$\nu_s(\text{SO}_2)$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 27.7$ (s). – MS (Felddesorption, 8 kV): $m/e = 510$ (M^+ , bez. auf ^{98}Mo).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{MoO}_4\text{PS}$ (508.4) Ber. C 51.98 H 4.16 Mo 18.87 S 6.31
Gef. C 51.51 H 4.28 Mo 18.59 S 6.79

VII. *Kristallstruktur von 8a**: Einkristalle von **8a** wurden aus *n*-Hexan erhalten. Abmessungen des untersuchten Einkristalls: $0.2 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}^3$. Aus Buerger-Präzessionsaufnahmen folgte die monokline Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterkonstanten wurden anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel mit einer Ausgleichsrechnung verfeinert: $a = 794.4(4)$, $b = 1638.8(7)$, $c = 1423.9(6) \text{ pm}$, $\beta = 94.99(4)^\circ$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.497 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $V = 1846.1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4⁴²⁾ wurden mit Mo-K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) und ω/Θ -Scan 7941 Reflexe im Beugungswinkelbereich von $\Theta = 3 - 28^\circ$ registriert. Nach Durchführung einer empirischen Absorptionskorrektur⁴³⁾ und Mittelung über die äquivalenten Teile des reziproken Gitters verblieben 3468 Reflexe mit einer Intensität $I \geq 3\sigma(I)$. Die Lösung der Struktur gelang mit einer Patterson-Synthese und anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen⁴⁴⁾. Eine Verfeinerung der Lageparameter aller Atome (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren führte zu einem Gütefaktor von $R = 0.071$. Die Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren verbesserte den *R*-Wert auf 0.041. In diesem Stadium wurden die H-Atompositionen der Phenyl- und Cyclopentadienyl-Gruppen berechnet und in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Die anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte die Lagen der Atome H1 und H2, die in der abschließenden Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren eingeführt wurden. Dabei ergab sich der endgültige *R*-Wert von 0.032. Die Ortskoordinaten und Temperaturparameter der Atome in **8a** finden sich in Tab. 4.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50390, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) XXX. Mittel.: E. Lindner und G. A. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **244**, C9 (1983).
- 2) R. DiCosimo, S. S. Moore, A. F. Sowinski und G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 124 (1982); J. X. McDermott, M. E. Wilson und G. M. Whitesides, ebenda **98**, 6529 (1976).
- 3) H.-F. Klein, *Angew. Chem.* **92**, 362 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 362 (1980).
- 4) E. L. Muetterties, *Inorg. Chim. Acta* **50**, 1 (1981).
- 5) K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green und R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604.
- 6) P. Hofmann, P. Stauffert und N. E. Schore, *Chem. Ber.* **115**, 2153 (1982).
- 7) N. E. Schore und H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4251 (1980).
- 8) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 725 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 711 (1982); M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **15**, 1148 (1976).
- 9) E. Lindner, K. A. Starz und S. Hoehne, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 1301 (1982).
- 10) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **94**, 118 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 117 (1982).
- 11) E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *J. Organomet. Chem.* **214**, C7 (1981); *Chem. Ber.* **114**, 3855 (1981).
- 12) E. Lindner, K. A. Starz, H.-J. Eberle und W. Hiller, *Chem. Ber.* **116**, 1209 (1983).
- 13) K. W. Chiu, C. G. Howard, H. S. Rzepa, R. N. Sheppard, G. Wilkinson, A. M. R. Galas und M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1**, 441 (1982).
- 14) F. A. Cotton, L. R. Falvello und R. C. Najjar, *Organometallics* **1**, 1640 (1982).
- 15) P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **42**, 145 (1972).
- 16) E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1296 (1978).
- 17) K. H. Pannell und D. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4443 (1976).
- 18) T. A. George und C. D. Sterner, *Inorg. Chem.* **15**, 165 (1976).
- 19) E. Lindner, F. Bouachir und W. Hiller, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 1146 (1982).
- 20) H. F. Klein, J. Wenninger und U. Schubert, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1390 (1979).

- 21) *R. B. King* und *M. B. Bisnette*, *Inorg. Chem.* **4**, 486 (1965); *E. R. de Gil* und *L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3751 (1969).
- 22) *C. W. Fong* und *G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1100.
- 23) *A. Meyer*, *A. Hartl* und *W. Malisch*, *Chem. Ber.* **116**, 348 (1983).
- 24) *R. Appel*, *F. Knoll* und *I. Ruppert*, *Angew. Chem.* **93**, 771 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 731 (1981).
- 25) *H. Schmidbaur*, *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975).
- 26) *H. Brunner*, *Acc. Chem. Res.* **12**, 250 (1979).
- 27) *J. P. Jesson* und *E. L. Muetterties* in *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (*L. M. Jackman* und *F. A. Cotton*), S. 253, Academic Press, New York 1975.
- 28) *J. W. Faller*, *Adv. Organomet. Chem.* **16**, 211 (1977).
- 29) *H. Brunner* und *W. A. Herrmann*, *Chem. Ber.* **106**, 632 (1973).
- 30) *A. Meyer*, *A. Hartl* und *W. Malisch*, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 845 (1982).
- 31) *H. Kessler*, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970).
- 32) *E. Lichtenberger*, *B. E. R. Schilling* und *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 565 (1979).
- 33) *E. Lindner*, *G. Funk* und *S. Hoehne*, *Chem. Ber.* **114**, 2465 (1981).
- 34) *E. Lindner*, *G. Funk* und *F. Bouachir*, *Chem. Ber.* **114**, 2653 (1981).
- 35) *G. M. Reisner* und *I. Bernal*, *Inorg. Chim. Acta* **51**, 201 (1981).
- 36) *S. Al-Jibori*, *C. Crocker*, *W. S. McDonald* und *B. L. Shaw*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1577.
- 37) *S. Bresandola*, *N. Bresciani-Pahor* und *B. Longato*, *J. Organomet. Chem.* **179**, 73 (1979).
- 38) *H.-H. Karsch* und *D. Neugebauer*, *Angew. Chem.* **94**, 322 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 312 (1982).
- 39) *H. P. M. M. Ambrosius*, *J. H. Noordik* und *G. J. A. Ariaans*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 832.
- 40) *H.-L. Krauss*, *Nachr. Chem. Techn.* **16**, 260 (1968).
- 41) *S. O. Grim* und *R. C. Barth*, *J. Organomet. Chem.* **94**, 327 (1975).
- 42) Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Firma Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- 43) *A. C. T. North*, *D. C. Phillips* und *F. S. Mathews*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 351 (1968).
- 44) Structure Determination Package (SDP) von *B. A. Frenz & Associates, Inc.*, College Station, Texas 77840, USA, und *Enraf-Nonius*, Delft, Holland.

[100/83]