

Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 17¹⁾

Über die Abfangreaktion von Phenylthioxophosphan mit Hexacarbonylbis(cyclopentadienyl)dimolybdän

Rita Hussong, Heinrich Heydt, Gerhard Maas und Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 18. Februar 1987

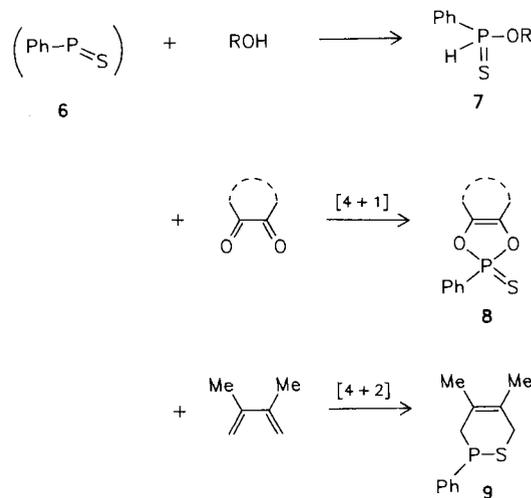
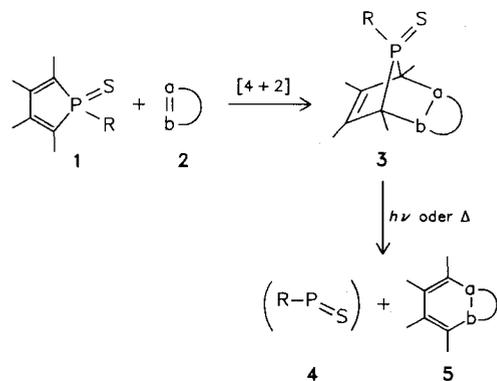
Phosphorus Compounds with Unusual Coordination, 17¹⁾. — On the Trapping Reaction of Phenylthioxophosphane with Hexacarbonylbis(cyclopentadienyl)dimolybdenum

Phenylthioxophosphane (6) — generated in boiling toluene from *endo/exo*-10 — reacts under these conditions with hexacarbonylbis(cyclopentadienyl)dimolybdenum (12) to yield the two binuclear molybdenum complexes 13a and 14a. A crystal structural analysis has been performed for 13a. Lawesson's reagent (17) leads under the same conditions with 12 to the analogous complexes 13b and 14b.

Die Chemie der Organophosphorverbindungen mit $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor²⁾ hat in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung erfahren, die unvermindert anhält. Als bekannteste Vertreter dieser Stoffklasse gelten Methylphosphane („Phosphaalkene“), die bei ausreichender kinetischer Stabilisierung ohne weiteres zu isolieren sind³⁾. Dies trifft auch für Iminophosphane⁴⁾ und Phosphanylidenphosphane („Diphosphene“)⁵⁾ mit voluminösen Resten an beiden Heteroatomen zu. Im Gegensatz dazu gelang es bis heute nicht, Oxo-, Thioxo- oder Selenoxophosphane ($R-P=X$, $X = O, S, Se$) trotz sterisch aufwendiger Phosphorsubstituenten zu isolieren, da das der 6. Hauptgruppe zugehörige Element naturgemäß ungeschützt bleibt⁶⁾. Unsere Kenntnisse über solche Spezies beschränken sich demnach auf Abfangreaktionen.

Bei der Erzeugung der kurzlebigen Thioxophosphane 4 geht man häufig so vor, daß man Phosphol-1-sulfide mit Dienophilen einer Diels-Alder-Reaktion unterwirft ($1 + 2 \rightarrow 3$) und die Polycyclen dann thermisch oder photochemisch zersetzt, wobei die P-Brücke in allgemeinen selektiv eliminiert wird ($3 \rightarrow 4 + 5$)⁷⁻¹²⁾.

So freigesetztes Phenylthioxophosphan (6) kann mit Alkoholen unter Bildung von Thiophosphonigsäureestern ($\rightarrow 7$) abgefangen werden¹⁰⁻¹²⁾. Mit α -Dicarbonylverbindungen wie Benzil oder *o*-Chinonen geht 6 [4 + 1]-Cycloaddition zu 1,3,2-Dioxaphosphol-1-sulfiden (8) ein^{13,14)} und nimmt schließlich auch als Dienophil an



Diels-Alder-Reaktionen etwa mit 2,3-Dimethylbutadien ($\rightarrow 9$) teil^{9,15)}.

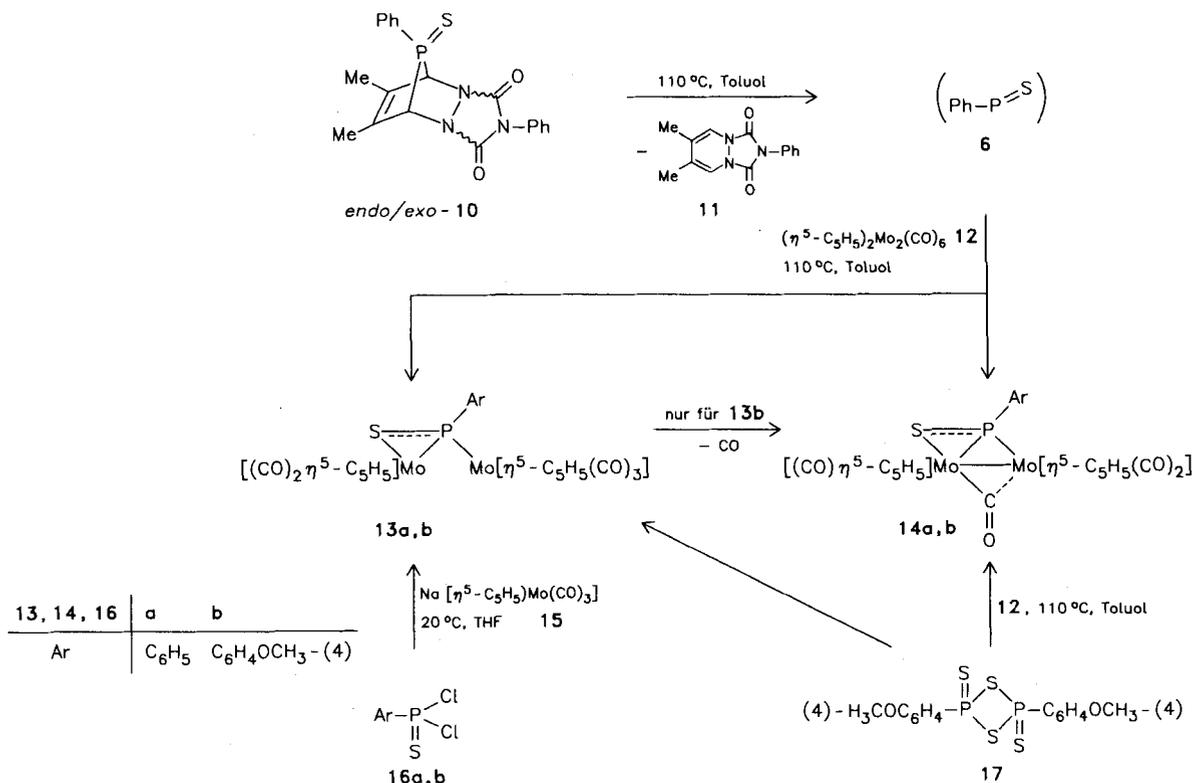
In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir die Frage, ob thermisch gemäß $3 \rightarrow 4 + 5$ erzeugtes Phenylthioxophosphan auch durch Komplexstabilisierung abgefangen werden kann. Auf erfolgreiche Versuche anderer Arbeitskreise, Metallkomplexe mit $R-P=S$ -Fragmenten herzustellen, gehen wir im Zusammenhang mit unseren eigenen Ergebnissen ein.

Molybdänkomplexe 13a und 14a

Anlaß, ausgerechnet Hexacarbonylbis(cyclopentadienyl)dimolybdän (12) als Abfangreagenz für 6 einzusetzen, gab uns ein erfolgreiches Experiment von Alper et al.¹⁶⁾, denen es gelang, aus Lawessons Reagenz (17) und Tetracarbonylbis(cyclopentadienyl)dimolybdän — thermisch aus 12 erzeugt — den Komplex 14b zu isolieren, in den (4-Methoxyphenyl)thioxophosphan [4, $R = C_6H_4OMe$ -(4)] eingebaut ist.

Erhitzt man äquimolare Mengen *endo/exo*-10, dessen Zerfall in 6 und 11 wohl untersucht ist^{12,14)}, und 12 in Toluol, so entstehen die beiden Molybdänkomplexe 13a und 14a (Verhältnis $\approx 2:1$, ¹H-NMR-spektroskopisch), wobei ein Teil des Abfangreagenzes unverändert bleibt. Durch Chromatographie läßt sich 13a (17%) abtrennen, während 14a nur im Gemisch mit 12 anfällt. Dessen vollständigen Umsatz erreicht man, indem man das Abfangreagenz in siedendem Toluol vorlegt und dann mit der doppelt molaren Menge *endo/exo*-10 zur Reaktion bringt. Neben nicht identifizierbaren Produkten entstehen auch 13a und 14a, wobei sich jetzt letzteres in reiner Form (11%) säulenchromatographisch gewinnen läßt.

Für den dunkelbraunen, zweikernigen Molybdänkomplex 13a, in dem Phenylthioxophosphan (6) in die Metall/Metall-Bindung



eingeschoben ist, liegt eine Kristallstrukturanalyse vor (s. unten). Er ist zwischenzeitlich auch auf völlig unabhängigem Wege von Lindner et al.¹⁷⁾ durch Umsetzung von Phenylthiophosphorsäuredichlorid (**16a**) mit Na[η⁵-C₅H₅Mo(CO)₃] (**15**) (8%) erhalten worden. Dem gleichen Arbeitskreis gelang es, auch Methylthioxophosphan (**4**, R = Me) in einen zweikernigen Mangancarbonylkomplex mit zu **13** analoger Struktur einzubauen. Er resultiert aus der Reaktion von Methylthiophosphorsäure-dichlorid (**16**, Me statt Ar) mit Magnesium und Decacarbonyldimangan¹⁸⁾.

Für den zweiten aus der Umsetzung von **10** mit **12** isolierten, ebenfalls braunen Dimolybdänkomplex **14a**, in dem die Metall/Metall-Bindung durch Phenylthioxophosphan (**6**) überbrückt ist, gibt es zunächst eine korrekte Elementaranalyse. Im IR-Spektrum beobachtet man vier Absorptionen im Carbonylbereich (1950 cm⁻¹, 1925, 1870, 1835); im ¹H-NMR-Spektrum treten zwei verschiedene Singulets für die Cyclopentadienylwasserstoffe auf (δ = 4.92, 5.15). Die ³¹P-Resonanz (δ = 214.7) ist durch die Tieffeldlage ausgezeichnet, sie hebt sich damit markant von der für **13a** (δ = 5.0)¹⁹⁾ ab. Alle spektroskopischen Daten stimmen sehr gut mit denen von Komplex **14b** überein, der sich nur durch die Methoxysubstitution im Arylrest von **14a** unterscheidet. Er wurde aus Lawessons Reagenz (**17**) und Tetracarbonylbis(cyclopentadienyl)dimolybdän bei 70°C in Toluol erhalten, das zuvor „in situ“ aus **12** erzeugt wurde^{16,20)}. Da **14b** durch Kristallstrukturanalyse abgesichert ist¹⁶⁾, darf auch die Konstitution von **14a** als geklärt gelten.

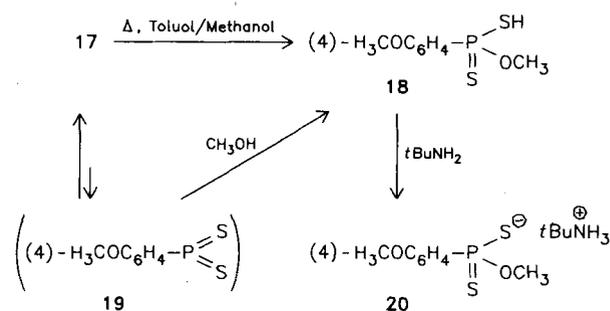
Bei der Reaktion **6** + **12** → **13a** + **14a** wurde auf die thermische „in-situ“-Vorabzeugung von Tetracarbonylbis(cyclopentadienyl)dimolybdän aus **12** verzichtet. Aus diesem Grunde haben wir auch Lawessons Reagenz (**17**) direkt mit **12** in siedendem Toluol umgesetzt. Aus dem reichlich komplexen Gemisch (NMR-spektroskopisch) läßt sich durch säulenchromatographische Aufarbeitung nur das bereits bekannte **14b**¹⁶⁾ isolieren. In der nicht aufgearbeiteten Reaktionslösung kann man aber mit großer Wahrscheinlichkeit auch **13b** nachweisen, das an Hand typischer IR- (2030 cm⁻¹), ¹H-

NMR- [δ = 4.88, 5.28 (Cyclopentadienylwasserstoffe)] und ³¹P-NMR-Daten (δ = 5.0) erkannt wird. Sie harmonieren sehr gut mit denen von **13b**, das aus **16b** und **15** erhalten wurde¹⁷⁾.

Abschließend sei erwähnt, daß Komplexe des Typs **14** grundsätzlich aus **13** unter CO-Verlust gebildet werden können; die Reaktion **13b** → **14b** ist realisiert¹⁷⁾.

Reaktion von Lawessons Reagenz (**17**) mit Methanol

Die Bildung von Produkten mit einer Thioxophosphan-Einheit aus dimeren Dithioxophosphoranen (z. B. **17** → **14**) ist ungewöhnlich, da sie unter „Schwefelverlust“ erfolgt. Auch organische Reaktionen, für die dies zutrifft, sind bekannt^{21,22)}, stellen aber nicht die Regel dar²³⁾. Dies wird auch durch die thermische Umsetzung von **17** mit Methanol bestätigt. Dabei entsteht der ölige Dithiophosphorsäure-*O*-methylester **18**. Er wird mit *tert*-Butylamin in das



kristalline Salz **20** (65%) umgewandelt und als solches identifiziert (spektroskopische Daten s. experimenteller Teil). Die Deutung liegt nahe, daß mit **17** im thermischen Gleichgewicht stehendes (4-Methoxyphenyl)dithiophosphoran (**19**) sukzessive mit dem protischen Nucleophil zu **18** abreagiert²⁴⁾. Sowohl hier als auch bei der Kom-

plexbildung aus **17** muß **19** nicht zwangsläufig als Intermediat auftreten. Auch der unmittelbare Angriff der Reaktionspartner am PS-Inkrement von **17** ist denkbar.

Kristallstruktur von **13a**

Die Molekülstruktur von **13a** ist in Abb. 1 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel stehen in Tab. 1.

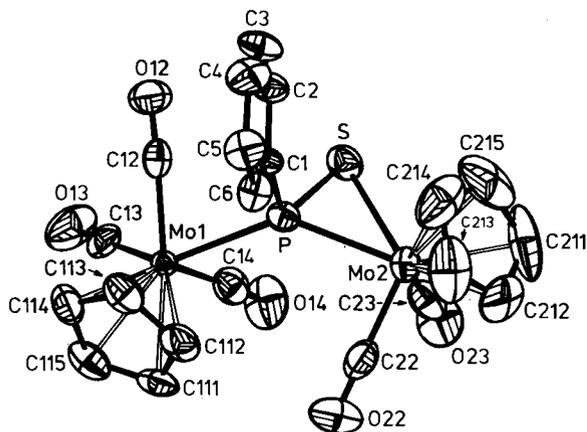


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von **13a**. Die Größe der Schwingungsellipsoide repräsentiert eine 50proz. Wahrscheinlichkeit

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°C]

Bindungslängen [Å]			
Mo1-P	2.553(3)	Mo2-C23	1.961(11)
Mo1-C12	1.979(11)	S -P	2.025(4)
Mo1-C13	1.979(10)	P -C1	1.836(10)
Mo1-C14	1.993(10)	C1 -C2	1.398(14)
Mo2-S	2.544(3)	C1 -C6	1.398(12)
Mo2-P	2.447(3)	C2 -C3	1.38(2)
Mo2-C22	1.963(12)		
		C3 -C4	1.372(13)
		C4 -C5	1.39(2)
		C5 -C6	1.36(2)
		Mo1-C _{CP}	2.328 ^{a)}
		Mo2-C _{CP}	2.316 ^{a)}
		C _{CP} -C _{CP}	1.39 ^{a)}
Bindungswinkel [°C]			
P -Mo1-C12	73.0(3)	S -Mo2-C23	84.4(3)
P -Mo1-C13	134.3(3)	P -Mo2-C22	86.1(3)
P -Mo1-C14	77.7(3)	P -Mo2-C23	110.3(3)
C12-Mo1-C13	76.4(4)	C22-Mo2-C23	78.0(5)
C12-Mo1-C14	105.3(4)	Mo2-S -P	63.6(1)
C13-Mo1-C14	78.8(4)	Mo1-P -Mo2	132.2(1)
S -Mo2-P	47.8(1)	Mo1-P -S	116.1(1)
S -Mo2-C22	119.9(3)	Mo1-P -C1	109.8(3)
		Mo2-P -S	68.6(1)
		Mo2-P -C1	112.8(3)
		S -P -C1	108.9(3)
		P -C1 -C2	121.0(6)
		P -C1 -C6	120.6(8)
		C-C-C(Aryl)	120 ^{a)}
		C-C-C(C ₅ H ₅)	108 ^{a)}
		Mo -C -O	177.8 ^{a)}

^{a)} Mittelwert.

Im Komplex ist die Phenylthioxophosphan-Einheit „side-on“ mit Mo(2) und über das Phosphoratom „end-on“ mit Mo(1) koordiniert; das Schwefelatom weist hingegen nur eine Koordination an Mo(2) auf [P-Mo1 2.553(3), P-Mo2 2.447(3), S-Mo2 2.544(3) Å]. Hinweise auf eine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Molybdän-Atomen gibt es, anders als in **14b**¹⁶⁾, nicht [Mo1-Mo2 4.571(1) Å; vgl. dazu **14b**: 3.245(1) Å]. Damit ist der Komplex **13a** strukturell vollkommen analog zum Methylthioxophosphan-Mangan-Komplex (μ - η^2 -SPCH₃)Mn₂(CO)₉, gebaut, für den ebenfalls eine Kristallstrukturanalyse vorliegt¹⁸⁾. Wie in diesem Komplex und in **14b** spricht die Länge der P-S-Bindung [2.025(4) Å] für partiellen Doppelbindungscharakter, in Übereinstimmung mit der angenommenen π -Koordination der P=S-Gruppe an Mo2.

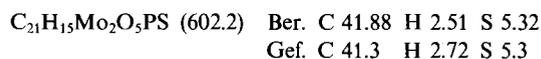
Die Mo-C(O)-Abstände sind an Mo1 [1.979(11)–1.993(10) Å] und Mo2 [1.962(12) Å] jeweils innerhalb der Standardabweichungen gleich. Für die Abstände zu den Kohlenstoffen der Cyclopentadienyl-Ringe ergeben sich jeweils deutliche Variationen [2.317(10)–2.351(10) Å an Mo1, 2.285(12)–2.360(15) Å an Mo2]. Ähnlich große Unterschiede in **14b** wurden auf nichtbindende sterische Wechselwirkungen der Liganden zurückgeführt; wir halten es jedoch für wahrscheinlicher, daß in **13a**, insbesondere im Cyclopentadienyl-Ring an Mo2, die nur schlecht definierten Lagekoordinaten (vgl. die Größe der Schwingungsellipsoide) die Hauptursache dieser Diskrepanz sind.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. Frau M. Alester schulden wir Dank für die Durchführung der Elementaranalysen.

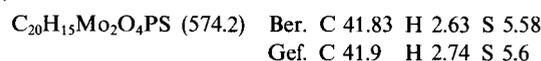
Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 5 (Aufheizrate 2°C/min). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 397. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – ³¹P-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (85proz. Phosphorsäure als externer Standard). – Säulenchromatographie: Ausgeheiztes Kieselgel (ca. 300°C) der Firma Woelm, 0.06–0.2 mm. Der Fortgang der Trennungen wurde an DC-Fertigplatten Polygram Sil G/UV₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln verfolgt. – Die Lösungsmittel waren wasserfrei und unter Argon destilliert sowie aufbewahrt. Umsetzungen und säulenchromatographische Aufarbeitungen wurden unter Argonatmosphäre ausgeführt.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -(phenylthioxophosphan-P:P,S)-[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän]molybdän (**13a**): Die Suspension aus 1.60 g (4.05 mmol) *endo/exo-10*¹²⁾ und 2.00 g (4.08 mmol) **12**²⁵⁾ in 30 ml Toluol wird 45 min unter Rückfluß erhitzt und weitgehend i. Vak. eingedampft. Chromatographie an 100 g Kieselgel (Säule: 33 × 2.5 cm) mit 1 l Pentan/Toluol (1:1) liefert zunächst 0.44 g (22%) nicht umgesetztes **12** (IR-Vergleich), gefolgt von einem Gemisch aus **12** und **14a** (Verhältnis 1:3, ¹H-NMR-spektroskopisch), das nicht weiter aufgetrennt wird. Bei weiterem Eluieren mit 1 l Toluol erhält man 0.41 g (17%) **13a** als dunkelbraunes Kristallpulver vom Zers.-P. 195°C (aus Toluol) (Lit.¹⁷⁾ 188°C). – IR (KBr): 2030 cm⁻¹, 1960, 1945, 1915, 1840 (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.95, 5.38 (jeweils s, jeweils 5H, Cyclopentadienyl-H), 7.2–7.8 (m, 5H, Phenyl-H). – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 5.0.



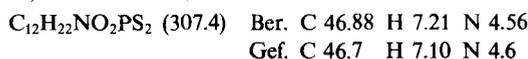
μ -Carbonyl-tricarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -(phenylthioxophosphan-P:P,S)-dimolybdän(Mo-Mo) (**14a**): Die Suspension von 2.00 g (4.08 mmol) **12**²⁵⁾ in 30 ml Toluol wird unter Rückfluß erhitzt und innerhalb 3.5 h portionsweise mit 3.2 g (8.10 mmol) *endo/exo-10*¹²⁾ versetzt und nach weiteren 30 min weitgehend i. Vak. eingedampft. Chromatographie an 100 g Kieselgel (Säule: 33 × 2.5 cm) mit 1 l Pentan/Toluol (1:1) liefert 0.25 g (11%) **14a** als dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 170°C (aus Dichlormethan/Pentan, 1:4). – IR (KBr): 1950 cm⁻¹, 1925, 1870, 1835 (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.92, 5.15 (jeweils s, jeweils 5H, Cyclopentadienyl-H), 7.3–8.1 (m, 5H, Phenyl-H). – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 214.7.



Weiteres Eluieren mit Toluol liefert noch eine Fraktion von unreinigtem **13a** (IR-, ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Vergleich mit dem vorstehend beschriebenen Produkt).

Thermische Umsetzung von Lawessons Reagenz (17) mit 12: Die Suspension von 1.50 g (3.71 mmol) 17²⁶⁾ und 1.80 g (3.67 mmol) 12²⁵⁾ in 30 ml Toluol wird 4 h unter Rückfluß erhitzt und weitgehend i. Vak. eingedampft. Sie enthält u. a. 13b [IR: 2030 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 4.88, 5.28 (Verhältnis 1:1, Cyclopentadienyl-H); ³¹P-NMR: δ = 5.0] und 14b, das durch Chromatographie an 100 g Kieselgel (Säule: 33 × 2.5 cm) mit 1 l Dichlormethan isoliert wird. Ausb. 0.04 g (2%) braune Kristalle vom Zers.-P. 210°C (Lit.¹⁶⁾ 208°C). — IR- und ¹H-NMR-Vergleich mit authentischer Probe¹⁶⁾.

tert-Butylammonium-O-methyl-(4-methoxyphenyl)dithiophosphonat (20): Die Suspension von 2.84 g (7.02 mmol) 17²⁶⁾ in 75 ml Toluol/5 ml Methanol wird 5 h unter Rückfluß erhitzt, i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand in 30 ml Ether gelöst. Versetzt man unter Rühren mit 1.03 g (14.08 mmol) tert-Butylamin, so erhält man nach 15 h 2.83 g (65%) 20 als farblose Kristalle vom Schmp. 128°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (s, 9H, tBu), 3.42 (d, ³J_{P,H} = 15.0 Hz, 3H, POME), 3.83 (s, 3H, Aryl-OMe), 6.92 (dd, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, ⁴J_{P,H} = 2.6 Hz, 2H, 3,3'-Aromaten-H), 7.78 (s, br., 3H, —NH⁺), 8.08 (dd, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, ³J_{P,H} = 14.4 Hz, 2H, 2,2'-Aromaten-H). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 108.2.



Tab. 2. Lageparameter und Temperaturfaktoren der Schweratome in 13a (Standardabweichungen stehen in Klammern).

$$B_{\text{eq}} = 4/3 \cdot \sum_i \sum_j \beta_{ij} \cdot a_i \cdot a_j$$

Atom	x/a	y/b	z/c	B _{eq} [Å ²]
Mo1	0.4755(1)	0.12696(5)	0.36208(6)	1.74(2)
Mo2	0.3387(1)	0.34003(5)	0.48100(7)	2.85(2)
S	0.1283(3)	0.2559(2)	0.3772(2)	3.42(7)
P	0.3333(3)	0.2101(2)	0.4588(2)	2.64(6)
O12	0.1517(8)	0.0503(4)	0.3642(5)	4.4(2)
O13	0.370(1)	0.0496(5)	0.1531(6)	6.6(2)
O14	0.386(1)	0.2543(4)	0.2103(6)	5.6(2)
O22	0.6902(9)	0.3332(5)	0.4638(7)	6.9(3)
O23	0.313(1)	0.4166(5)	0.2752(5)	5.6(2)
C1	0.291(1)	0.1620(5)	0.5660(7)	2.5(2)
C2	0.138(1)	0.1367(6)	0.5618(7)	3.2(3)
C3	0.106(1)	0.1027(6)	0.6443(8)	4.1(3)
C4	0.225(1)	0.0935(7)	0.7315(8)	4.3(3)
C5	0.379(1)	0.1177(6)	0.7355(8)	4.0(3)
C6	0.412(1)	0.1516(6)	0.6551(7)	3.3(3)
C12	0.271(1)	0.0801(5)	0.3650(7)	3.1(3)
C13	0.411(1)	0.0768(5)	0.2306(8)	3.6(3)
C14	0.414(1)	0.2091(6)	0.2672(8)	3.6(3)
C22	0.560(1)	0.3353(6)	0.4694(8)	4.1(3)
C23	0.322(1)	0.3880(6)	0.3514(8)	4.0(3)
C111	0.745(1)	0.1606(6)	0.4098(8)	3.6(3)
C112	0.694(1)	0.1564(6)	0.4979(8)	4.2(3)
C113	0.649(1)	0.0838(6)	0.5084(8)	4.0(3)
C114	0.675(1)	0.0445(6)	0.4283(8)	4.0(3)
C115	0.734(1)	0.0933(7)	0.3638(8)	4.4(3)
C211	0.232(2)	0.4357(7)	0.5501(9)	8.0(4)
C212	0.390(2)	0.4292(7)	0.5992(9)	7.7(4)
C213	0.403(2)	0.3644(8)	0.6501(9)	7.0(4)
C214	0.265(2)	0.3318(8)	0.6324(9)	7.7(4)
C215	0.154(2)	0.3740(9)	0.573(1)	8.4(4)

Kristallstrukturanalyse von 13a

Kristalldaten: C₂₁H₁₅Mo₂O₅PS, monoklin, $a = 8.644(2)$, $b = 18.687(5)$, $c = 13.698(8)$ Å, $\beta = 104.93(2)^\circ$, Raumgruppe P2₁/n, 4 Moleküle in der Elementarzelle, $\rho = 1.871$ g · cm⁻³.

Datensammlung: Ein Kristall mit den Abmessungen 0.2 · 0.1 · 0.08 mm wurde mit Nujol überzogen und in eine Glaskapillare eingeschlossen. Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4, monochromatisierte Mo-K α -Strahlung, $\omega/2\theta$ -Scan, Scanweite (0.85 + 0.35 tan θ)°, Scangeschwindigkeit 1.67–5.0° min⁻¹. Im Bereich 2.0 ≤ θ ≤ 22.50° wurde eine Viertelkugel mit 2787 unabhängigen Reflexen vermessen. Drei Referenzreflexe zeigten nur statistische Schwankungen während der Meßzeit. Eine Absorptionskorrektur nach der Methode von Walker und Stuart²⁷⁾ wurde vorgenommen [$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 13.4$ cm⁻¹].

Strukturlösung und -verfeinerung: Die beiden Molybdän-Atome wurden in einer Patterson-Synthese lokalisiert; die weiteren Atome wurden aus Fourier- bzw. Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem riding model behandelt ($d = 0.98$ Å). Die Verfeinerung nach einem Fullmatrix-Least-squares-Verfahren mit 2086 Reflexen [$I > 2\sigma(I)$] konvergierte bei $R = 0.0548$, $R_w = (\sum w \cdot \Delta^2 F / \sum w \cdot F_o^2)^{1/2} = 0.0461$ [271 Variable, Gewichtssystem $w = k/[\sigma^2(F_o) + 0.0009 \cdot F_o^2]$; Restelektronendichte 0.77 e · Å⁻³ (an den Molybdän-Atomen), größtes Shift/Error-Verhältnis 0.06]. Die abschließenden Atomparameter stehen in Tab. 2^{28,29)}.

CAS-Registry-Nummern

6: 30711-42-3 / endo-10: 104283-97-8 / exo-10: 104322-06-7 / 12: 60974-85-8 / 13a: 103349-44-6 / 13b: 103349-45-7 / 14a: 108417-86-3 / 14b: 86392-82-7 / 20: 108450-91-5

16. Mitteilung: K. Blatter, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, J. Fink, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 85.
- Übersichtsarbeiten: E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* **10** (1980) 193; R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731; B. Weber, M. Regitz, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. E 1, S. 27ff., Thieme, Stuttgart 1982; B. A. Arbusov, E. N. Dianova, *Phosphorus Sulfur* **26** (1986) 203.
- G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **423** (1976) 242; T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4886.
- O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **107** (1974) 2123; E. Nieke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* **23** (1975) 395.
- M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *ibid.* **104** (1982) 5820.
- Einen indirekten Hinweis auf die Richtigkeit dieser Vorstellung gibt die Isolierung von Sulfuranylidendiphosphanen (R–P=SR₂), die auch am Schwefel sperrige Reste besitzen: F. Zurmühlen, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 83.
- Y. Kashman, J. Wagenstein, A. Rudi, *Tetrahedron* **32** (1976) 2427.
- D. G. Holah, A. N. Hughes, D. Kleemola, *J. Heterocycl. Chem.* **14** (1977) 705.
- C. C. Santini, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5809.
- S. Holand, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4386.
- H. Tomioka, S. Muira, Y. Izawa, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3353.
- R. Hussong, H. Heydt, M. Regitz, *Phosphorus Sulfur* **25** (1985) 201.
- S. Nakayama, M. Yoshifuji, R. Okazaki, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. D*, **1971**, 1186; M. Yoshifuji, S. Nakayama, R. Okazaki, N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1973**, 2065.
- R. Hussong, H. Heydt, M. Regitz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 915.
- S. Nakayama, M. Yoshifuji, R. Okazaki, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48** (1975) 546.

- ¹⁶⁾ H. Alper, F. W. B. Einstein, J.-F. Petrigani, A. C. Willis, *Organometallics* **2** (1983) 1422.
- ¹⁷⁾ E. Lindner, K. Auch, G. A. Weiß, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3076.
- ¹⁸⁾ E. Lindner, K. Auch, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **96** (1984) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 320.
- ¹⁹⁾ In Lit.¹⁷⁾; $\delta = 2.8$, Tetrahydrofuran als Solvens.
- ²⁰⁾ M. D. Curtis, R. J. Klingler, *J. Organomet. Chem.* **161** (1978) 23.
- ²¹⁾ L. Mayer, *Top. Phosphorus Chem.* **10** (1980) 129, s. vor allem S. 153.
- ²²⁾ R. A. Cherkasov, G. A. Kutryev, A. N. Pudovic, *Tetrahedron* **41** (1985) 2567, s. vor allem S. 2609ff.
- ²³⁾ Lit.²¹⁾, s. vor allem S. 142.
- ²⁴⁾ Zusammenfassung über Verbindungen mit $\lambda^5\sigma^3$ -Phosphor s. M. Regitz, G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **97** (1981) 77.
- ²⁵⁾ R. Birdwhistell, P. Hackett, A. R. Manning, *J. Organomet. Chem.* **157** (1978) 239.
- ²⁶⁾ Käufliches Produkt der Firma Aldrich-Chemie, D-7924 Steinheim.
- ²⁷⁾ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.
- ²⁸⁾ Alle Rechnungen wurden mit dem *Structure Determination Package* von *Enraf-Nonius* (Delft, Holland) auf einem PDP 11/23-plus-Rechner durchgeführt.
- ²⁹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52306, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[49/87]