

in **1** durch R_2PH . Mit $Li[HB(sec-C_4H_9)_3]$ läßt sich aus **2a–c** dagegen in allen Fällen nur das metallgebundene Proton abspalten, wobei man zu den goldgelben Monoanionen **3a–c** gelangt. Wiederum nur aus **3a,c** kann mit Butyllithium das *P*-gebundene Proton eliminiert werden, wobei man ebenfalls die Dianionen **4a,c** erhält. Bei letzteren handelt es sich um hochpyrophore, cremefarbene Verbindungen, die beim Wiederauflösen in THF einer teilweisen Zersetzung unterliegen. Lösungen von **4a,c** in THF weisen in diesem Solvens nur geringe Leitfähigkeit auf.

Die *P*–H- und Mo–H-Valenzschwingungen sind in den IR- und Raman-Spektren der Hydridokomplexe **2a–c** in den jeweils charakteristischen Bereichen durch intensive Banden erkennbar. Aufgrund ihrer „Pianostuhl“-Geometrie liegen **2a–c** als *cis/trans*-Isomere vor, deren Verhältnisse man aus den bei Raumtemperatur gemittelten 1H -NMR-Signalen und den Kopplungskonstanten $^2J_{PH}$ bestimmen kann⁷⁾.

Für die terminalen CO-Liganden beobachtet man im 5- μ m-Bereich der IR-Spektren von **3a–c** zwei etwa intensitätsgleiche, gegenüber **2a–c** langwellig verschobene Absorptionen⁸⁾ (vgl. Tab. 1). Beim Übergang von **3a,c** nach **4a,c** verändert sich die Lage der CO-Banden nicht. Jedoch können die monoanionischen Komplexe **3a–c** von den Dianionen **4a,c** durch die Lage des jeweiligen ^{31}P -NMR-Signals unterschieden werden. Während man bei **3a–c** ein im Vergleich zu **2a–c** um bis zu 15 ppm nach niedrigerem Feld verschobenes, durch *P*-H-Kopplung in ein Dublett aufgespaltenes Signal beobachtet, findet man in den ^{31}P -NMR-Spektren von **4a,c** ein durch *P*-Li-Kontakt verbreitertes, um bis zu 70 ppm hochfeldverschobenes Singulett (vgl. Tab. 1). Das in einer früheren Arbeit⁹⁾ angegebene ^{31}P -Signal für **4c** deutet darauf hin, daß sich die Verbindung in Lösung zu **3c** zurückgebildet hat.

Tab. 1. ^{31}P - und 7Li -NMR-Daten (THF, δ in ppm, J in Hz) und CO-Absorptionen (THF, cm^{-1}) in den IR-Spektren von **2–4**

Verbindung	$\delta^{31}P$ ($^1J_{PH}$)	δ^7Li	$\nu(C=O)$
2a	-8.0 (337) (<i>cis</i>) -13.0 (336) (<i>trans</i>)		1939, 1860
3a	-3.0 (282)	-1.5	1793, 1658
4a	-82.5	-0.2	1795, 1659
2b	55.8 (325) (<i>cis</i>) 44.5 (320) (<i>trans</i>)		1935, 1859
3b	69.0 (288)	-1.9	1788, 1659
2c	45.5 (354) (<i>cis</i>) 39.5 (359) (<i>trans</i>)		1945, 1868
3c	56.8 (313)	-1.2	1803, 1673
3c-Na	58.5 (312)		1799, 1699
3c-K	57.6 (309)		1779, 1698
3c-Li (12-Krone-4)	58.5 (306)		1791, 1710
4c	-2.9	0.0	1804, 1674
4c-K	4.8		1778, 1698

Sowohl in den $^{31}P\{^1H\}$ - als auch in den 7Li -NMR-Spektren ist in THF oder DME (Dimethoxyethan) bis $-90^\circ C$ keine ^{31}P - 7Li -Kopplung erkennbar. Die 7Li -NMR-Spektren von **4a,c** (vgl. Tab. 1) zeigen jeweils nur eine, gegenüber **3a,c** um mehr als ein ppm nach tieferem Feld verschobene Absorption. Entweder besitzen beide Li^+ -Ionen gleiche Umgebung, oder es findet ein gegenüber der NMR-Zeitskala schneller Austausch statt. Auch innerhalb der Reihe der Mono- und Dianionen **3a–c** bzw. **4a,c** stellt man mit zunehmender Basizität des Phosphanliganden eine stärkere Abschirmung von Lithium fest¹⁰⁾.

Zur Untersuchung von Ionenwechselwirkungseffekten wurden auch die Natrium- (**3c-Na**) und Kaliumsalze (**3c-K** bzw. **4c-K**) von **3c** bzw. **4c** durch Umsetzung von **2c** mit Natriumgranulat, $K[HB(sec-C_4H_9)_3]$ bzw. Kaliumhydrid in THF hergestellt. Während die Lage der ^{31}P -Signale der Monoanionen **3c**, **3c-Na** und **3c-K** nahezu unabhängig von der Art des Kations ist, tritt beim Übergang von **4c** zu **4c-K** wie bei den entsprechenden nichtkomplexierten Alkalimetallphosphiden^{11,12)} eine Tieffeldverschiebung auf, für die eine zunehmende sp^3 -Hybridisierung des Phosphors verantwortlich gemacht wird. Die bemerkenswerte $\delta^{31}P$ -Hochfeldverschiebung von **3c** nach **4c** beruht auf der starken Abschirmung des Phosphors aufgrund hoher Elektronendichte, die offensichtlich bei den komplexierten Lithiumphosphiden¹³⁾ nicht durch Hybridisierungseffekte kompensiert wird und im Gegensatz zur Tieffeldverschiebung bei der Li-

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$) in **5c** (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Mo-Fe	292.5(1)	P-C(21)	183.6(3)
Mo-P	237.7(1)	P-C(31)	181.8(3)
Fe-P	224.6(4)	C(1)-O(1)	116.7(6)
Mo-C(1)	193.0(4)	C(2)-O(2)	116.0(6)
Mo-C(2)	193.4(4)	C(3)-O(3)	114.2(5)
Fe-C(3)	180.3(4)	C(4)-O(4)	113.2(5)
Fe-C(4)	179.9(4)	C(5)-O(5)	113.2(6)
Fe-C(5)	179.0(5)	C(6)-O(6)	113.5(5)
Fe-C(6)	180.2(4)		
Atome	Winkel	Atome	Winkel
Fe-Mo-P	48.8(1)	C(4)-Fe-C(6)	94.1(2)
Fe-Mo-C(1)	86.8(1)	C(5)-Fe-C(6)	89.9(2)
Fe-Mo-C(2)	123.7(1)	Mo-P-Fe	78.4(1)
P-Mo-C(1)	104.2(1)	Mo-P-C(21)	126.4(1)
P-Mo-C(2)	81.5(1)	Mo-P-C(31)	119.2(1)
C(1)-Mo-C(2)	81.2(2)	Fe-P-C(21)	113.1(1)
Mo-Fe-P	52.8(1)	Fe-P-C(31)	119.2(1)
Mo-Fe-C(3)	92.3(1)	C(21)-P-C(31)	100.8(2)
Mo-Fe-C(4)	86.0(1)	Mo-C(1)-O(1)	173.8(5)
Mo-Fe-C(5)	163.1(1)	Mo-C(2)-O(2)	177.9(4)
Mo-Fe-C(6)	84.7(1)	Fe-C(3)-O(3)	177.2(4)
C(3)-Fe-C(4)	88.1(2)	Fe-C(4)-O(4)	177.5(4)
C(3)-Fe-C(5)	92.4(2)	Fe-C(5)-O(5)	177.6(4)
C(3)-Fe-C(6)	176.2(2)	Fe-C(6)-O(6)	176.0(4)
C(4)-Fe-C(5)	110.5(2)		

thierung von HPPH_2 steht. Hier erfolgt zusätzlich zum H-Li-Austausch eine Erhöhung der Koordinationszahl durch den dimeren¹⁴⁾ oder oligomeren¹⁵⁾ Charakter von LiPPH_2 , während beim Übergang von **3c** nach **4c** der Phosphor die Koordinationszahl 4 beibehält.

Die verschiedenen Kationen beeinflussen die Lage der CO-Valenzschwingungen in den IR-Spektren der anionischen Komplexe **3c**, **4c**, **3c-Na**, **3c-K** und **4c-K** erheblich (vgl. Tab. 1). Untersuchungen über die Struktur von Carbonylmetallaten in Lösung zeigen ein Gleichgewicht zwischen Kontaktionenpaar, lösungsmittelgetrenntem Ionenpaar und freien Ionen^{16–18)}. Weitgehend auszuschließen sind freie Ionen im Falle der Komplexe **3** und **4**, da diese in THF nur eine geringe Leitfähigkeit aufweisen. Vielmehr deuten die IR-Spektren im 5- μm -Bereich auf das Vorliegen von Kontaktionenpaaren mit $\text{Mo-CO}\cdots\text{M}^+$ -Wechselwirkungen hin, die, wie man an der zunehmenden Frequenzdifferenz beider CO-Banden erkennt, von **3c-K** über **3c-Na** zu **3c** bzw. **4c-K** zu **4c** zunehmen. Durch Komplexierung des Li^+ -Ions von **3c** mit einem Kronenether nimmt die $\text{Mo-CO}\cdots\text{M}^+$ -Wechselwirkung wieder ab, und die Frequenzdifferenz der CO-Banden entspricht derjenigen von **3c-K** (vgl. Tab. 1). Ein derartiger Kontakt verringert die CO-Bindungsordnung entsprechend einer langwelligen Verschiebung der energieärmeren und kurzwelligen Verschiebung der höherfrequenten CO-Valenzschwingung. Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$ ¹⁹⁾. Da die IR-Spektren im 5- μm -Bereich von **3c** und **4c** bzw. **3c-K** und **4c-K** übereinstimmen, ist anzunehmen, daß die negative Ladung am PR_2 -Rest verbleibt und nicht über das Carbonylmetallat-System delokalisiert wird.

Heterobimetallkomplexe

Der hier gezeigte einfache Zugriff zu den Phosphidometallaten **4a,c** bietet einen bequemen Weg für die Herstellung der vom Typ³⁾ her schon bekannten Heterobimetallkomplexe **5c–7c**. Man erhält sie durch Umsetzung von **4c** mit den geminalen Dihalogeniden $\text{Br}_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ bei -70°C . Isomere wie bei den auf anderem Wege erhaltenen $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ -verbrückten Analogen liegen nicht vor^{20–22)}. **5c–7c** stellen in kristalliner Form weinrote, orangerote bzw. dunkelblaue, luftstabile Komplexe dar, die sich in unpolaren Solventien mäßig, in Benzol, Ether oder Chloroform gut lösen. Die Zusammensetzung von **5c–7c** gibt sich im FD-Massenspektrum durch intensive Molekülpeaks entsprechend der Isotopenverteilung zu erkennen. Die $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die für phosphidoverbrückte Komplexe mit $\text{M}-\text{M}$ -Bindung typische Tieffeldverschiebung²⁾. Im 5- μm -Bereich der IR-Spektren erkennt man jeweils die zu den $\text{Mo}(\text{CO})_2$ - und $\text{M}(\text{CO})_4$ - bzw. CoCO -Fragmenten gehörenden Banden für die terminalen CO-Valenzschwingungen.

Die Kristallstruktur von **5c** weist die für isolobale Komplexe des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mo}-\text{PR}_2-\text{X}$ [$\text{X} = \text{CH}_2$ ⁹⁾, S^{23} , $\text{Fe}(\text{CO})_4$] charakteristische quasiquadratisch-pyramidale Koordination des Molybdänatoms auf (vgl. Abb. 1).

Eine vergleichende Betrachtung dieser Reihe macht deutlich, daß der Rest X keinen Einfluß auf die $\text{Mo}-\text{P}$ -Distanz ausübt. Mit 238 pm bleibt sie in allen drei Verbindungen konstant (vgl. Tab. 2). Der in der Reihe $\text{X} = \text{CH}_2, \text{S}, \text{Fe}(\text{CO})_4$ größer werdende $\text{Mo}-\text{X}$ -Abstand führt zu einer zunehmenden Aufweitung der $\text{Mo}-\text{P}-\text{X}$ - und $\text{P}-\text{Mo}-\text{X}$ -Winkel. Die $\text{Mo}-\text{Fe}$ - und $\text{Fe}-\text{P}$ -Abstände²⁴⁾ befinden sich mit 293 bzw. 225 pm im Bereich von Einfachbindungen.

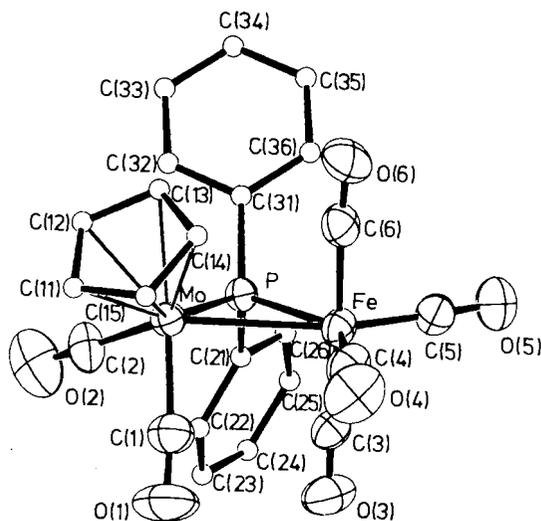


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **5c**. Die Phenyl- und Cyclopentadienylgruppen sind vereinfacht dargestellt

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der BASF Aktiengesellschaft und der Degussa sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsverbindungen zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter gereinigtem Stickstoff oder Argon unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Argons diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel²⁵⁾. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und N_2 -gesättigt. THF wurde jeweils frisch über Natrium/Benzophenon destilliert.

Massenspektren: Varian MAT 711 A. – IR-Spektren: Bruker IFS 114c, Beckman IR 12. – Raman-Spektren: Raman-Laserspektrometer der Fa. Instruments SA, Modell U 1000 mit Nicolet-Rechner 1280; Kryptonlaser: Erregerlinie 647.1 nm. – ^1H -, $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -, ^{31}P - und ^7Li -NMR-Spektren: Bruker AC 80 (Meßfrequenzen: 80.13, 20.11, 32.44 und 31.14 MHz; int. Standard TMS, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O bzw. 1 m $\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O}$). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104 und 1106, Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer Modell 4000. – Leitfähigkeitsmessungen: Universaldigitalmeter der Fa. Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Modell DIGI 610, mit Leitfähigkeitseinschub LF 610E. – Röntgenstrukturanalyse: Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, Mo-K_α -Strahlung).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 2a–c: Zu einer Lösung von ca. 20 mmol frisch sublimiertem **1** in 200 ml *n*-Hexan gibt man bei 20 °C langsam unter kräftigem Rühren eine Lösung von 20 mmol des entsprechenden R₂PH-Liganden in 50 ml *n*-Hexan. Nach beendeter CO-Entwicklung (ca. 2 h) engt man die Lösung i. Vak. auf 50 ml ein. Hierbei fällt **2c** als zitronengelbes Pulver aus, das über eine Glasfritte (D 3) abfiltriert und mit wenig *n*-Hexan gewaschen wird. **2a, b** werden aus Methylcyclohexan bei –10 °C bzw. aus *n*-Pentan umkristallisiert.

1. *Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(dimethylphosphan)hydridomolybdän (2a):* Einwaage 5.40 g (21.9 mmol) **1** und 1.36 g (21.9 mmol) HP(CH₃)₂. Ausb. 4.11 g (67%), Schmp. 21 °C. – IR (cm⁻¹, KBr): 2315 (PH), 1930, 1841 (C≡O). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = –5.89 (d, ²J_{PH} = 48.7 Hz, 1H, MoH), 0.99 (dd, ²J_{PH} = 3.8, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 6H, PMe), 4.72 (d, ³J_{PH} = 0.8 Hz, 5H, C₅H₅), 4.88 (ddsept, ¹J_{PH} = 338.1, ³J_{HMe} = 5.8, ³J_{HMoH} = 1.9 Hz, 1H, PH). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 16.6 (d, ¹J_{PC} = 33.4 Hz, PMe), 88.2 (s, C₅H₅). – MS (70 eV): *m/z* = 282 (M⁺, bez. auf ⁹⁸Mo).

C₉H₁₃MoO₂P (280.1) Ber. C 38.59 H 4.68 Mo 34.25
Gef. C 38.40 H 4.82 Mo 32.70

2. *Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(dicyclohexylphosphan)hydridomolybdän (2b):* Einwaage 4.80 g (19.5 mmol) **1** und 3.86 g (19.5 mmol) HP(C₆H₁₁)₂. Ausb. 4.40 g (54%), Schmp. 64 °C. – IR (cm⁻¹, KBr): 2360 (PH), 1925, 1849 (C≡O), 1810 (MoH). – Raman (cm⁻¹, Festkörper): 1809 (MoH). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = –6.12 (dd, ²J_{PH} = 59.3, ³J_{HH} = 3.4 Hz, 1H, MoH), 0.9–1.9 (m, 22H, PCy₂), 4.90 (s, 5H, C₅H₅), 4.77 (ddd, ¹J_{PH} = 322.0, ³J_{HMoH} = 3.4, ³J_{Hcy} = 1.9 Hz, 1H, PH). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 26.9 (d, ⁴J_{PC} = 4.1 Hz, C-4, Cy), 26.9 (d, ³J_{PC} = 24.1 Hz, C-3, -5, Cy), 30.9 (d, ²J_{PC} = 21.3 Hz, C-2, -6, Cy), 36.1 (d, ¹J_{PC} = 26.8 Hz, C-1, Cy), 88.5 (s, C₅H₅), 239.6 (d, ²J_{PC} = 14.3 Hz, CO). – MS (70 eV): *m/z* = 418 (M⁺, bez. auf ⁹⁸Mo).

C₁₉H₂₉MoO₂P (416.4) Ber. C 54.81 H 7.02 Mo 23.04
Gef. C 55.01 H 7.14 Mo 23.07

3. *Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(diphenylphosphan)hydridomolybdän (2c):* Einwaage 7.00 g (28.4 mmol) **1** und 5.30 g (28.4 mmol) HP(C₆H₅)₂. Ausb. 8.30 g (72%), Schmp. 91 °C. – IR (cm⁻¹, KBr): 2300 (PH), 1924, 1852 (C≡O), 1775 (MoH). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = –5.47 (dd, ²J_{PH} = 53.5, ³J_{HH} = 2.7 Hz, 1H, MoH), 4.75 (d, ³J_{PH} = 0.9 Hz, 5H, C₅H₅), 6.86 (dd, ¹J_{PH} = 349.3, ³J_{HH} = 2.7 Hz, 1H, PH), 6.9–7.1, 7.4–7.6 (m, 10H, Ph). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 89.4 (s, C₅H₅), 128.9 (s, C-4, Ph), 129.2 (d, ³J_{PC} = 32.4 Hz, C-3, -5, Ph), 132.5 (d, ²J_{PC} = 11.3 Hz, C-2, -6, Ph), 134.2 (d, ¹J_{PC} = 54.0 Hz, C-1, Ph), 236.6 (d, ²J_{PC} = 16.1 Hz). – MS (70 eV): *m/z* = 406 (M⁺, bez. auf ⁹⁸Mo).

C₁₉H₁₇MoO₂P (404.3) Ber. C 56.45 H 4.24 Mo 23.73
Gef. C 56.31 H 4.07 Mo 24.53

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Anionen 3a–c: Eine Lösung von ca. 1 mmol **2a–c** in 25 ml THF wird mit der äquimolaren Menge einer 1.0 M THF-Lösung von Li[HB(sec-C₄H₉)₃] unter kräftigem Rühren versetzt. Nach 1 h Rühren wird das Solvens der goldgelben Lösungen i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 5 ml *n*-Hexan digeriert. Nach Trocknen i. Hochvak. erhält man die gelblichen, gegenüber Luft und Feuchtigkeit empfindlichen Verbindungen **3a–c**.

4. *Lithium-dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(dimethylphosphan)molybdät(–1) (3a):* Einwaage 420.2 mg (1.50 mmol) **2a** und 1.5 ml einer THF-Lösung von Li[HB(sec-C₄H₉)₃]. Ausb. 403.4 mg (94%), Molare Leitfähigkeit (THF, 25 °C): *V* = 62 l mol⁻¹; λ_m = 0.4 cm² mol⁻¹ Ω⁻¹.

C₉H₁₂LiMoO₂P (286.1) Ber. Li 2.43 Mo 33.54
Gef. Li 2.31 Mo 33.65

5. *Lithium-dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(dicyclohexylphosphan)molybdät(–1) (3b):* Einwaage 291.5 mg (0.70 mmol) **2b** und 0.7 ml einer THF-Lösung von Li[HB(sec-C₄H₉)₃]. Ausb. 286.7 mg (97%), Molare Leitfähigkeit (THF, 25 °C): *V* = 685 l mol⁻¹; λ_m = 0.7 cm² mol⁻¹ Ω⁻¹.

C₁₉H₂₈LiMoO₂P (422.3) Ber. Li 1.64 Mo 22.72
Gef. Li 1.71 Mo 22.56

6. *Lithium-dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(diphenylphosphan)molybdät(–1) (3c):* Einwaage 363.9 mg (0.90 mmol) **2a** und 0.9 ml einer THF-Lösung von Li[HB(sec-C₄H₉)₃]. Ausb. 354.4 mg (96%), Molare Leitfähigkeit (THF, 25 °C): *V* = 246 l mol⁻¹; λ_m = 2.5 cm² mol⁻¹ Ω⁻¹.

C₁₉H₁₆LiMoO₂P (410.2) Ber. Li 1.69 Mo 23.39
Gef. Li 1.77 Mo 23.61

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dianionen 4a, c

a) *Durch Deprotonierung von 3a, c:* Eine Lösung von ca. 1.5 mmol **3a, c** in 25 ml THF wird zu einer solchen von überschüssigem *n*-BuLi in 50 ml *n*-Hexan gegeben. Nach Abfiltrieren (D4), Waschen mit wenig *n*-Hexan und Trocknen im Hochvak. erhält man die cremefarbenen, hochpyrophoren Komplexe **4a, c**.

b) *Durch zweifache Protonenabstraktion aus 2a, c:* Zu einer Lösung von ca. 0.2 mmol **2a, c** in 5 ml THF gibt man unter kräftigem Rühren die doppelt molare Menge *n*-BuLi. Man erhält tiefrote Lösungen, aus denen **4a, c** durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Digerieren des Rückstandes mit *n*-Hexan erhalten werden.

7. *Dilithium-dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(dimethylphosphido)molybdät(–1) (4a): Methode a):* Einwaage 420 mg (1.50 mmol) **2a**, 1.5 ml einer 1.0 M THF-Lösung von Li[HB(sec-C₄H₉)₃] und 2.0 ml einer 1.6 M *n*-Hexan-Lösung von *n*-BuLi. Ausb. 420.4 mg (96%). – *Methode b):* Einwaage 140 mg (0.50 mmol) **2a** und 0.63 ml einer 1.6 M *n*-Hexan-Lösung von BuLi. – ³¹P{¹H}-NMR (THF, 35 °C): δ = –82.5 (s). – IR (cm⁻¹, THF): 1795, 1659. – Molare Leitfähigkeit (THF, 25 °C): *V* = 62 l mol⁻¹; λ_m = 0.6 cm² mol⁻¹ Ω⁻¹.

C₉H₁₁Li₂MoO₂P (292.0) Ber. Li 4.75 Mo 32.86
Gef. Li 4.67 Mo 32.66

8. *Dilithium-dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(diphenylphosphido)molybdät(–1) (4c): Methode a):* Einwaage 606.4 mg (1.50 mmol) **2a**, 1.5 ml einer 1.0 M THF-Lösung von Li[HB(sec-C₄H₉)₃] und 2.0 ml einer 1.6 M *n*-Hexan-Lösung von *n*-BuLi. Ausb. 611.7 mg (98%). – *Methode b):* Einwaage 213.6 mg (0.53 mmol) **2a** und 0.66 ml einer 1.6 M *n*-Hexan-Lösung von *n*-BuLi. – ³¹P{¹H}-NMR (THF, 35 °C): δ = –2.9 (s). – IR (cm⁻¹, THF): 1804, 1674. – Molare Leitfähigkeit (THF, 25 °C): *V* = 1826 l mol⁻¹; λ_m = 1.0 cm² mol⁻¹ Ω⁻¹.

C₁₉H₁₅Li₂MoO₂P (416.1) Ber. Li 3.34 Mo 23.06
Gef. Li 3.47 Mo 23.37

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterobimetallkomplexe 5c–7c: Zu einer auf –70 °C gekühlten Lösung von ca. 2 mmol des entsprechenden Dihalogenometall-Komplexes in 100 ml THF gibt man innerhalb 2 h tropfenweise unter Rühren eine frisch bereitete Lösung von **4c** in 50 ml THF. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Den Rückstand extrahiert man dreimal mit je 50 ml Diethylether/*n*-Hexan (1:5) und reinigt durch Säulenchromatographie (20 cm × 2.5 cm) mit derselben Elutionsmischung an Kieselgel (Merck Si 60, 60–200 μm, Akt. I).

9. *Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)-μ-(diphenylphosphido)-(terracarbonyleisen)molybdän(Fe–Mo) (5c):* Einwaage 1010.7 mg (2.50 mmol) **2c**, 819.3 (2.50 mmol) Br₂Fe(CO)₄. Ausb. 634.2 mg (44.5%), Schmp. 141 °C. – IR (cm⁻¹, KBr): 2068, 2020, 1999, 1981

(Fe–C≡O), 1927, 1855 (Mo–C≡O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.13 (s, 5H, C₅H₅), 7.4–7.7 (m, 10H, Ph). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 91.9 (s, C₅H₅). – ³¹P{¹H}-NMR (*n*-Hexan): δ = 160 (s). – MS (FD, 50°C): *m/z* = 572 (M⁺, bez. auf ⁹⁸Mo und ⁵⁶Fe).

C₂₃H₁₅FeMoO₆P (570.1)

Ber. C 48.45 H 2.65 Fe 9.80 Mo 16.83

Gef. C 47.92 H 2.60 Fe 9.88 Mo 16.31

10. Dicarboxyl(η⁵-cyclopentadienyl)-μ-(diphenylphosphido)-(tracarbonylruthenium)molybdän(Ru–Mo) (**6c**): Einwaage 282.9 mg (0.70 mmol) **2c**, 261.1 (0.70 mmol) Br₂Ru(CO)₄. Ausb. 62 mg (14%), Schmp. 116°C. – IR (cm⁻¹, KBr): 2095, 2035, 2018, 1997 (Ru–C≡O), 1920, 1848 (Mo–C≡O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.10 (s, 5H, C₅H₅), 7.2–7.6 (m, 10H, Ph). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 90.2 (s, C₅H₅). – ³¹P{¹H}-NMR (*n*-Hexan): δ = 158 (s). – MS (FD, 50°C): *m/z* = 618 (M⁺, bez. auf ⁹⁸Mo und ¹⁰²Ru).

C₂₃H₁₅MoO₆PRu (615.4)

Ber. C 44.89 H 2.46 Mo 15.59 Ru 16.42

Gef. C 44.47 H 2.81 Mo 14.76 Ru 15.63

Tab. 3. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter *U*_{eq} [Å²] der Atome von **5c**

Atom	<i>U</i> _{eq} = 1/3 (<i>U</i> ₁₁ + <i>U</i> ₂₂ + <i>U</i> ₃₃)			<i>U</i> _{eq}
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
Mo	0.21402(3)	0.24088(2)	0.09185(2)	0.0356(1)
Fe	0.23069(5)	0.06999(3)	0.03946(4)	0.0395(3)
P	0.29690(8)	0.13186(5)	0.19388(7)	0.0330(4)
O(1)	0.3898(3)	0.2763(2)	-0.0973(3)	0.096(3)
O(2)	0.4049(3)	0.3359(2)	0.2247(3)	0.093(3)
O(3)	0.4685(3)	0.0872(2)	-0.0577(3)	0.072(2)
O(4)	0.1359(3)	0.1136(2)	-0.1799(3)	0.088(3)
O(5)	0.2532(3)	-0.1040(2)	0.0590(3)	0.080(2)
O(6)	-0.0039(3)	0.0543(2)	0.1420(3)	0.074(2)
C(1)	0.3254(4)	0.2584(3)	-0.0263(3)	0.057(2)
C(2)	0.3350(4)	0.2992(2)	0.1744(4)	0.056(3)
C(3)	0.3773(3)	0.0816(2)	-0.0178(3)	0.047(2)
C(4)	0.1700(4)	0.0966(3)	-0.0943(4)	0.058(3)
C(5)	0.2470(4)	-0.0365(2)	0.0507(4)	0.052(2)
C(6)	0.0869(4)	0.0632(3)	0.1035(3)	0.052(2)
C(11)	0.0985(4)	0.3542(3)	0.0742(4)	0.059(3)
C(12)	0.0771(4)	0.3213(3)	0.1793(4)	0.064(3)
C(13)	0.0190(4)	0.2469(3)	0.1651(4)	0.059(3)
C(14)	0.0046(3)	0.2351(3)	0.0507(4)	0.055(2)
C(15)	0.0542(4)	0.2999(3)	-0.0056(4)	0.056(2)
C(21)	0.4358(3)	0.1141(2)	0.2227(3)	0.036(2)
C(22)	0.5446(3)	0.1625(3)	0.1796(3)	0.049(2)
C(23)	0.6640(4)	0.1452(3)	0.2007(4)	0.059(3)
C(24)	0.6957(4)	0.0800(3)	0.2630(4)	0.058(3)
C(25)	0.6100(4)	0.0311(3)	0.3052(4)	0.060(3)
C(26)	0.4905(3)	0.0485(2)	0.2864(4)	0.049(2)
C(31)	0.2331(3)	0.1050(2)	0.3265(3)	0.036(2)
C(32)	0.2296(4)	0.1631(3)	0.4093(3)	0.055(3)
C(33)	0.1860(4)	0.1447(3)	0.5133(4)	0.067(3)
C(34)	0.1457(4)	0.0690(3)	0.5358(3)	0.064(3)
C(35)	0.1485(4)	0.0107(3)	0.4559(4)	0.059(2)
C(36)	0.1918(4)	0.0285(2)	0.3514(3)	0.048(2)

11. Dicarboxyl(carboxyl(η⁵-cyclopentadienyl)cobalt)(η⁵-cyclopentadienyl)-μ-(diphenylphosphido)molybdän(Co–Mo) (**7c**): Einwaage 727.6 mg (1.80 mmol) **2c**, 730.0 (1.80 mmol) (η⁵-C₅H₅)Co(CO)I₂. Ausb. 215 mg (22%), Schmp. 155°C. – IR (cm⁻¹, KBr): 1960 (Co–C≡O), 1908, 1835 (Mo–C≡O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.80 (s, 5H, C₅H₅), 5.05 (s, 5H, C₅H₅), 7.1–7.8 (m, 10H, Ph). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 91.9 (s, C₅H₅), 95.2 (s,

C₅H₅). – ³¹P{¹H}-NMR (*n*-Hexan): δ = 184 (s). – MS (70 eV): *m/z* = 556 (M⁺, bez. auf ⁹⁸Mo).

C₂₅H₂₀CoMoO₃P (554.3)

Ber. C 54.17 H 3.64 Co 10.63 Mo 17.31

Gef. C 52.35 H 3.56 Co 9.23 Mo 16.45

Röntgenstrukturanalyse von **5c**²⁶: Einkristalle mit den Abmessungen 0.15 × 0.2 × 0.25 mm wurden aus *n*-Hexan/Diethylether (5:1) erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen.

Formel C₂₃H₁₅FeMoO₆P, Molmasse 570.13, Raumgruppe *P*₂₁/*n*, Gitterkonstanten *a* = 1121.9(3), *b* = 1667.2(4), *c* = 1205.9(3) pm, α = 90°, β = 90.81(3)°, γ = 90°, Zellvolumen *V* = 2255.6 · 10⁶ pm³, Dichte *d*_{ber.} = 1.679 g/cm³, Formeleinheiten *Z* = 4, *F*(000) 1136, μ(Mo–K_α) 12.91 cm⁻¹, Strahlung Mo–K_α (Graphitmonochromator, λ = 0.71073 Å), Meßbereich Θ_{max} 25°, Scan ω/Θ, Scangeschwindigkeit variabel, *h, k, l* 0 → 13, 0 → 19, -14 → 14, Gesamtzahl der Reflexe 4328, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit *I* > 3σ(*I*) 2994, verfeinerte Parameter 289, Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS).

Aus den gefundenen Auslöschungen ließ sich die monokline Raumgruppe *P*₂₁/*n* ableiten. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden²⁷ und wurde durch Differenz-Fourier-Synthesen²⁸ vervollständigt. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS)²⁹ durchgeführt. Bei Einführung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorrechnung ergab sich der endgültige *R*-Wert von 0.027 (*R*_w = 0.028). Die Lageparameter von **5c** sind in Tab. 3 zusammengestellt.

CAS-Registry-Nummern

1: 12176-06-6 / (*cis*)-**2a**: 114133-22-1 / (*trans*)-**2a**: 114182-31-9 / (*cis*)-**2b**: 114133-23-2 / (*trans*)-**2b**: 114182-32-0 / (*cis*)-**2c**: 114133-24-3 / (*trans*)-**2c**: 114182-33-1 / **3a**: 114133-25-4 / **3b**: 114133-26-5 / **3c**: 114133-27-6 / **4a**: 114133-28-7 / **4c**: 114133-29-8 / **5c**: 114133-30-1 / **6c**: 114133-31-2 / **7c**: 114133-32-3 / Br₂Fe(CO)₄: 18475-84-8 / Br₂Ru(CO)₄: 21439-16-7 / (η⁵-C₅H₅)Co(CO)I₂: 12012-77-0 / (CH₃)₂PH: 676-59-5 / (C₆H₁₁)₂PH: 829-84-5 / (C₆H₅)₂PH: 829-85-6 / ⁷Li: 13982-05-3

¹) LIX. Mitteilung: E. Lindner, K. E. Frick, R. Fawzi, W. Hiller, M. Stängle, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1075.

²) E. Lindner, D. Goth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3859.

³) D. A. Roberts, G. L. Geoffroy in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.), vol. VI/40, p. 763, Pergamon Press, Oxford 1982.

⁴) T. Funk, *Diplomarbeit*, Univ. Tübingen, 1987.

⁵) E. Lindner, D. Goth, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 149.

⁶) E. Lindner, P. Neese, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 870.

⁷) J. W. Faller, A. S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 5852.

⁸) A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 651.

⁹) E. Lindner, E. U. Küster, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **117** (1984) 127.

¹⁰) R. J. Hogan, P. A. Scherr, A. T. Weibel, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **85** (1975) 265.

¹¹) E. Fluck, K. Issleib, *Z. Naturforsch., Teil B*, **20** (1965) 1123.

¹²) Y. Yokoyama, K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 3485.

¹³) D. J. Brauer, G. Hasselkuß, S. Morton, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1161.

¹⁴) I. J. Colquhoun, H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 220.

¹⁵) R. A. Bartlett, M. O. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1243.

¹⁶) M. Y. Darensbourg, P. Jimenez, J. R. Sackett, J. M. Hanckel, R. L. Kump, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1521.

- ¹⁷⁾ K. H. Pannell, D. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4443.
¹⁸⁾ M. Y. Darensbourg, *Prog. Inorg. Chem.* **33** (1985) 221.
¹⁹⁾ S. W. Ulmer, P. M. Skarstad, J. M. Burlitch, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4469.
²⁰⁾ W. Ehrl, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **106** (1973) 2563.
²¹⁾ R. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3910.
²²⁾ E. Roland, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1799.
²³⁾ H. Alper, F. W. B. Einstein, F. W. Hartstock, R. H. Jones, *Organometallics* **6** (1987) 829.
²⁴⁾ E. Keller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110** (1977) 430.
²⁵⁾ H.-L. Krauss, *Nachr. Chem. Tech.* **16** (1968) 260.
²⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52894, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
²⁷⁾ G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Programmsystem SHELXS.
²⁸⁾ Structure Determination Package (VAXSDP) von B. A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.
²⁹⁾ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.

[46/88]