

Molybdän-Rhodium-Zweikernkomplexe mit Schwefeldioxid als Brückenligand

Wolfdieter A. Schenk* und Georg H. J. Hilpert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 16. März 1989

Key Words: Binuclear complexes / Molybdenum complexes / Rhodium complexes / Sulfur dioxide bridges

Die heteronuklearen Zweikernkomplexe $[\text{MoRhCl}(\text{CO})_3(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{E}^1\text{CH}_2\text{E}^3\text{Ph}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{E}^2\text{CH}_2\text{E}^4\text{Ph}_2)]$ ($\text{E} = \text{P, As, 1-4}$), $[\text{MoRhBr}(\text{CO})_3(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**5**) und $[\text{MoRh}(\text{CN})(\text{CO})_3(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**6**) sind die ersten Verbindungen, in denen Schwefeldioxid als Brückenligand an zwei Metallatome aus verschiedenen Gruppen des Periodensystems gebunden ist. Die Synthese geht von $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$ (**7**) aus, das mit den Chelatliganden $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (dppm), $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{PPh}_2$ (dapm) und $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2$ (daam) zu den einkernigen Vorstufen $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-Ph}_2\text{E}^1\text{CH}_2\text{E}^3\text{Ph}_2)(\eta^1\text{-Ph}_2\text{E}^2\text{CH}_2\text{E}^4\text{Ph}_2)$ (**9-12**) umgesetzt wird. Daraus entstehen mit $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$ die Zweikernkomplexe $[\text{MoRhCl}(\text{CO})_3(\mu\text{-Ph}_2\text{E}^1\text{CH}_2\text{E}^3\text{Ph}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{E}^2\text{CH}_2\text{E}^4\text{Ph}_2)]$ (**15-18**). Reversibler CO/SO_2 -Austausch ergibt schließlich **1-4** und das analoge Bromid **5**, der Cyanokomplex **6** wird aus **1** und NaCN in flüssigem Ammoniak erhalten.

Sulfur(IV) Compounds as Ligands, IX¹⁾. - Binuclear Molybdenum-Rhodium Complexes with Sulfur Dioxide as a Bridging Ligand

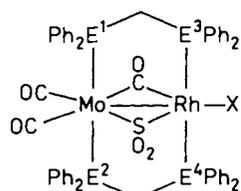
The hetero-binuclear complexes $[\text{MoRhCl}(\text{CO})_3(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{E}^1\text{CH}_2\text{E}^3\text{Ph}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{E}^2\text{CH}_2\text{E}^4\text{Ph}_2)]$ ($\text{E} = \text{P, As, 1-4}$), $[\text{MoRhBr}(\text{CO})_3(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**5**) and $[\text{MoRh}(\text{CN})(\text{CO})_3(\mu\text{-SO}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**6**) are the first compounds which contain sulfur dioxide as a bridging ligand connected to two metal atoms from different groups of the periodic table. The synthesis starts from $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$ (**7**), which reacts with the chelating ligands $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (dppm), $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{PPh}_2$ (dapm), and $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2$ (daam) to give the mononuclear precursors $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-Ph}_2\text{E}^1\text{CH}_2\text{E}^3\text{Ph}_2)(\eta^1\text{-Ph}_2\text{E}^2\text{CH}_2\text{E}^4\text{Ph}_2)$ (**9-12**). With $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$ these are converted to the binuclear complexes $[\text{MoRhCl}(\text{CO})_3(\mu\text{-Ph}_2\text{E}^1\text{CH}_2\text{E}^3\text{Ph}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{E}^2\text{CH}_2\text{E}^4\text{Ph}_2)]$ (**15-18**). Reversible CO/SO_2 exchange finally gives **1-4** and the analogous bromide **5**, the cyanide complex **6** is obtained from **1** and NaCN in liquid ammonia.

An der Chemie heteronuklearer Zweikernkomplexe besteht derzeit großes Interesse; man hofft, mit ihrer Hilfe polare Moleküle zu neuartigen Reaktionen aktivieren zu können²⁾. Als stabilisierender Brückenligand für solche Systeme hat sich vor allem Bis(diphenylphosphino)methan bewährt³⁾, wie anhand der zahlreichen Arbeiten vor allem von Shaw et al.⁴⁾ eindrucksvoll belegt ist.

Schwefeldioxid nimmt in mehrkernigen Komplexen stets eine Position als Brückenligand ein, wobei, bis auf wenige Ausnahmen, die $\mu\text{-S}$ -Verknüpfung bevorzugt ist⁵⁾. Heteronukleare Zweikernkomplexe mit SO_2 -Brücke wurden bisher nur vereinzelt beschrieben^{6,7)}. Wir berichten hier über die Zweikernkomplexe **1-6**⁸⁾. Der schrittweise Austausch von Phosphor gegen Arsen diente zwei Zielen: Zum einen sollte ermittelt werden, ob der Einsatz schwächerer Liganden Vorteile für die Synthese solcher Verbindungen bietet. Zum an-

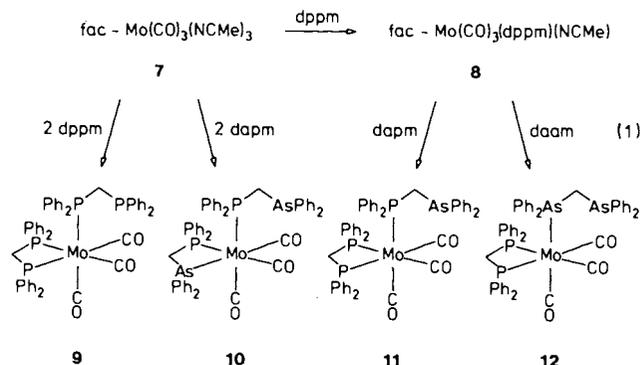
deren sollte im Hinblick auf weitere Arbeiten auf diesem Gebiet der Einfluß der Liganden auf die ³¹P-NMR-Parameter verbrückter Zweikernkomplexe untersucht werden.

Die Synthese geht von der reaktiven Molybdänverbindung **7** aus, deren Nitrilliganden schrittweise gegen Bis(diphenylphosphino)methan (dppm), Bis(diphenylarsino)methan (daam) oder [(Diphenylarsino)methyl]diphenylphosphan (dapm) ausgetauscht werden können (Gl. 1). **9** war schon zuvor aus Tricarbonyl(cycloheptatrien)molybdän erhalten worden⁹⁾. **10-12** sind nach Aussage der Infrarotspektren mit **9** isostrukturell, die ³¹P-NMR-Spektren dieser Verbindungen (Tab. 1) belegen, daß wie erwartet das Metall die Koordination an den Phosphor bevorzugt¹⁰⁾. **10** liefert



1 - 6

	E ¹	E ²	E ³	E ⁴	X
1	P	P	P	P	Cl
2	P	P	P	As	Cl
3	P	As	P	As	Cl
4	P	P	As	As	Cl
5	P	P	P	P	Br
6	P	P	P	P	CN



nur bei 0°C scharfe Signale, bei Raumtemperatur sind die Linien breit. Die geringe Stärke der Mo-As-Bindung erlaubt offenbar eine leichte Ringöffnung, so daß beide Chelatliganden im zeitlichen Mittel äquivalent werden. Ein Austausch dieser Art wurde an den Metall(II)-Komplexen $\text{MX}_2(\text{CO})_2(\text{daam})_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) schon vor längerer Zeit beobachtet¹¹⁾. Ab 60°C lagert sich **10** in das entsprechende meridionale Isomer um, in dem beide Phosphoratome *trans*-ständig angeordnet sind [$\delta(\text{P}_A) = 43.3$, $\delta(\text{P}_B) = 25.9$, $^2J(\text{P},\text{P}) = 75$ Hz].

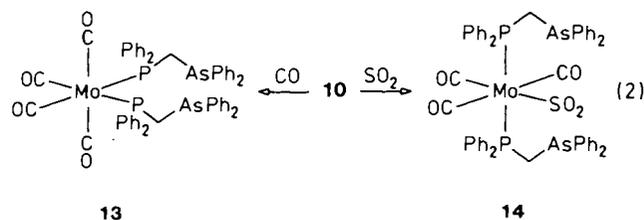
Tab. 1. Spektroskopische Daten der Molybdänkomplexe **10**–**14**

	$\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2) [cm^{-1}]	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$^2J(\text{P},\text{P})$ [Hz]
10	1943 (s) 1846 (s)	9.7	29.3 ^{a)} 26
11	1942 (s) 1848 (s)	1.5	29.1 25
12	1943 (s) 1851 (s)	2.2	
13	2016 (m) 1904 (vs) 1876 (s)	26.7	
14 ^{b)}	2020 (m) 1958 (m) 1914 (vs)	32.8	

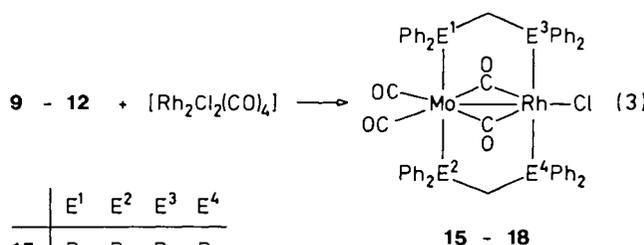
^{a)} Bei 0°C. — ^{b)} $\nu(\text{SO})$ (Nujol) 1244 (m), 1076 (s).

Die Labilität der Mo-As-Bindung zeigt sich darüber hinaus in den bei Raumtemperatur rasch verlaufenden Umsetzungen von **10** mit CO und SO₂ (Gl. 2). Die Konstitution von **13** und **14** geht aus den spektroskopischen Daten (Tab. 1) zweifelsfrei hervor, zu **14** analoge Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit einzähligen Phosphanliganden haben wir schon früher ausführlich beschrieben¹²⁾.

Der von Shaw beschrittene Weg zur Synthese des Zweikernkomplexes **15** aus **9** und $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$ ¹³⁾ läßt sich problemlos auf die Edukte **10**–**12** übertragen (Gl. 3). **18** kann auch aus dem Tetracarbonyl **13** und $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4]$



($\text{C}_8\text{H}_{14} = \text{Cycloocten}$) erhalten werden. Ebenso wie **15** sind **16**–**18** orangefarbene mikrokristalline, luftstabile Festkörper, die sich nur in Dichlormethan gut lösen. Die Ähnlichkeit der IR-Spektren spricht dafür, daß **15**–**18** isostrukturell sind, im Gegensatz zu Shaw¹³⁾ werten wir die CO-Valenzschwingungsabsorptionen im Bereich von 1800–1850 cm^{-1} als Indiz für das Vorliegen verbrückender oder semiverbrückender CO-Gruppen (Tab. 2).



	E ¹	E ²	E ³	E ⁴
15	P	P	P	P
16	P	P	P	As
17	P	As	P	As
18	P	P	As	As

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **18** besteht aus einem Singulett bei 34.3 ppm; damit ist belegt, daß im Verlauf der Umsetzung nach Gl. (3) keine Umlagerung eingetreten ist. Auch **17** liefert ein Spektrum erster Ordnung mit den für

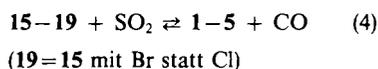
Tab. 2. Spektroskopische Daten der Zweikernkomplexe

	$\nu(\text{CO})$ (Nujol)		$\nu(\text{SO})$ (Nujol)		$\delta(^{31}\text{P})$ (CD_2Cl_2)				J (Hz)				
	(cm^{-1})		(cm^{-1})		(ppm)								
	E ¹	E ²	E ³	E ⁴	E ¹ -E ²	E ¹ -E ³	E ² -E ³	E ³ -E ⁴	E ³ -Rh				
1	2008 (s)	1935 (vs) 1838 (s)	1180 (s)	1045 (s)	42.2	42.2 ^{a)}	29.0	29.0	+113	+102	+23	+468	+112
2	2008 (s)	1937 (vs) 1793 (s)	1179 (s)	1042 (s)	42.9	42.6	31.3		+110	+92	+19		+128
3	2007 (s)	1931 (vs) 1831 (s)	1179 (s)	1042 (s)	43.8		29.0			89			127
4	2013 (s)	1939 (vs) 1790 (s)	1174 (s)	1048 (s)	41.9	41.9 ^{b)}							
5	2006 (s)	1931 (s)	1831 (s)	1178 (s)	1043 (s)	41.1	41.1	28.5	28.5	c)			113
6	2019 (s)	1934 (s)	1828 (s)	1187 (s)	1049 (s) ^{d)}	41.3	41.3	32.5	32.5	e)			111
15	1975 (sh)	1948 (s)	1840 (s)										
			1800 (s) ^{f)}										
16	1971 (s)	1938 (s)	1833 (s)										
			1803 (s)										
17	1972 (s)	1937 (s)	1831 (s)										
			1804 (s)										
18	1975 (s)	1934 (s)	1825 (s)										
			1798 (s)										
20	1938 (s)	1807 (s)	1721 (s)										

^{a)} $J(\text{E}^1, \text{Rh}) \pm 1.5$ Hz. — ^{b)} $J(\text{E}^1, \text{Rh}) 3$ Hz. — ^{c)} $N = |J(\text{E}^1, \text{E}^3) + J(\text{E}^2, \text{E}^3)| = 127$ Hz. — ^{d)} $\nu(\text{CN}) 2108$ (w). — ^{e)} $N = 123$ Hz. — ^{f)} Lit.¹³⁾ — ^{g)} Lit.¹³⁾ 36.9, 24.3 ppm, $N = 73$ Hz, $J(\text{Rh}, \text{P}) 118$ Hz.

solche Systeme typischen Kopplungskonstanten. Daneben sind mit geringer Intensität die Signale der Verbindung **15** sichtbar, die sich von **17** nicht abtrennen ließ. Offenbar ist die Bildung von **17** auch bei tiefer Temperatur in geringem Umfang von einer Ligandenumverteilung begleitet. Das Spektrum von **16** läßt zwei Lösungen zu, von denen die in Tab. 2 aufgeführte durch Vergleich mit den Daten von **17** als die zutreffende erkannt werden kann. Das AA'BB'X-System der Verbindung **15** ließ sich erst mit Hilfe eines 121.5-MHz-Spektrums lösen, das auch die schwachen äußeren Linien sichtbar machte.

Die Umsetzungen der zweikernigen Komplexe **15**–**18** sowie des zu **15** analogen Bromids **19**¹³⁾ mit Schwefeldioxid (Gl. 4) ist von einer auffälligen Farbvertiefung begleitet, **1**–**5** fallen als olivgrüne luftstabile Pulver an. Diese Reaktion ist reversibel: Leitet man durch Lösen der SO₂-Komplexe einen CO-Strom, dann bilden sich die Edukte **15**–**19** quantitativ zurück. Infrarotspektroskopisch kann gezeigt werden, daß **4** auch aus dem einkernigen SO₂-Komplex **14** und [Rh₂Cl₂(CO)₄] entsteht, **6** erhält man aus **1** und Natriumcyanid in flüssigem Ammoniak.



Die Infrarotspektren von **1**–**6** (Tab. 2) zeigen die typischen Absorptionsbanden des brückenständigen SO₂-Liganden¹⁴⁾. Im CO-Valenzschwingungsbereich treten nur noch drei Banden auf, ein weiteres Indiz dafür, daß nach Gl. (4) eine CO-Gruppe gegen SO₂ ausgetauscht wurde. Die Schwingungen der terminalen CO-Liganden sind weitgehend lagekonstant, die der brückenständigen CO-Gruppe tritt jedoch in den Verbindungen **2** und **4** um ca. 45 cm⁻¹ zu tieferen Frequenzen verschoben auf. Offenbar reagiert die unsymmetrische CO-Brücke sehr empfindlich auf eine Änderung in der Anordnung der Donorliganden im Molekül. Zur Lösung des ³¹P-NMR-Spektrums von **1** war wiederum eine Messung bei 121.5 MHz erforderlich, die gewonnenen Daten (Tab. 2) wurden durch Simulation des 36.2-MHz-Spektrums überprüft (Abb. 1). Ein Vergleich der Kernresonanzdaten der hier beschriebenen Verbindungen läßt folgende Schlußfolgerungen zu: Generell bewirkt die Einführung einer SO₂-Brücke eine deutliche Tieffeldverschiebung aller Signale. Weiterhin sinkt in den Reihen **1**, **2**, **3** und **15**, **16**, **17** die Kopplung ²J(E¹,E³) beträchtlich ab. Dies muß auf den größeren Kovalenzradius des Arsens zurückgeführt werden, der eine Aufweitung des Mo–Rh-Abstandes erzwingt. Umgekehrt wird durch die Einführung der SO₂-Brücke der Mo–Rh-Abstand verringert, was sich am Anwachsen von ²J(E¹,E³) um 30 Hz und von ³J(E²,E³) um 20 Hz deutlich zeigt. ¹J(Rh,E³) ist in allen Verbindungen mit E⁴ = As wie erwartet¹⁵⁾ deutlich größer als für E⁴ = P.

Die Labilität des brückenständigen SO₂-Liganden äußerte sich schon in der leichten Reversibilität der Bildungsreaktion (Gl. 4). Die Umsetzung von **1** mit den Phosphanen PMe₃, PPh(*i*Pr)₂ und P[O(*i*Pr)]₃ resultierte darüber hinaus nach Aussage der ³¹P-NMR-Spektren in einem völligen Abbau zu einkernigen Produkten. Lediglich mit Pyridin gelang

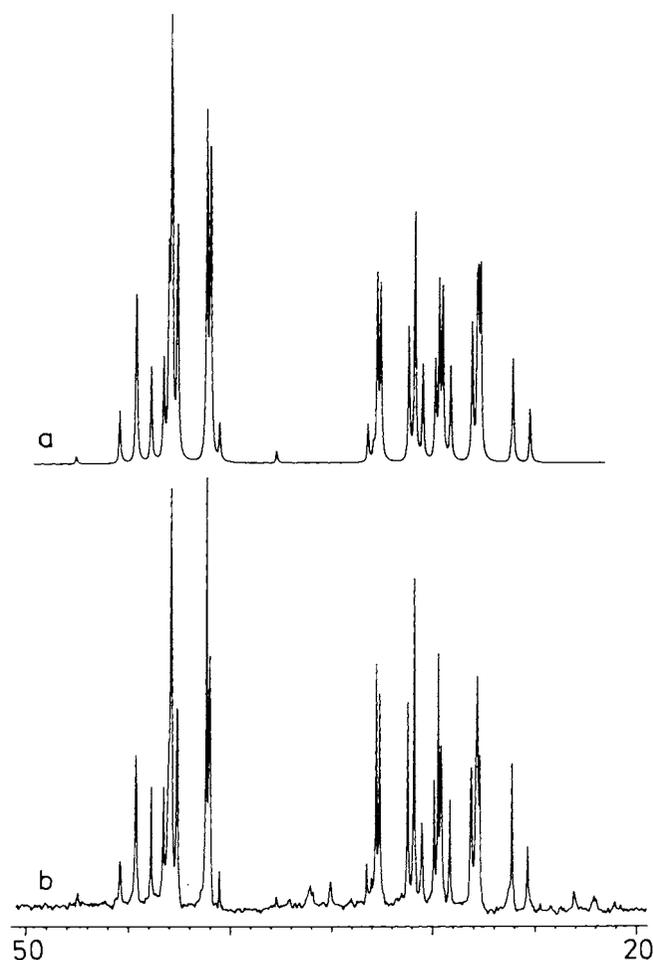
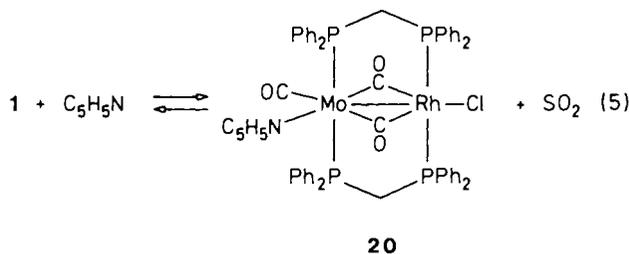


Abb. 1. Berechnetes (a) und gemessenes (b) ³¹P-NMR-Spektrum der Verbindung **1** bei 36.2 MHz.

die gezielte Umsetzung zu **20**. Auch diese Ligandenaustauschreaktion ist reversibel (Gl. 5). Wegen der geringen Stabilität konnte von **20** kein Kernresonanzspektrum erhalten werden. Die Konstitution geht aber aus dem Infrarotspektrum im CO-Valenzschwingungsbereich hervor: Die Absorption bei 1938 cm⁻¹ rührt von der terminalen CO-Gruppe her, die beiden weit auseinanderliegenden niederfrequenten Schwingungen zeigen, daß den brückenständigen CO-Gruppen jeweils Liganden mit sehr unterschiedlichem Donorvermögen gegenüberstehen.



Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß Hetero-Zweikernkomplexe mit SO₂ als Brückenligand ohne weiteres zugänglich sind. Für eine Aktivierung des Schwefeldioxids

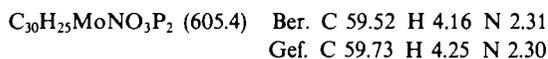
müssen aber Systeme gefunden werden, die gegen SO₂-Verlust noch besser geschützt sind.

Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Hahn, Universität Köln, sind wir für Aufnahme und Simulation der ³¹P-NMR-Spektren von **1** und **15** zu besonderem Dank verpflichtet. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellten Sachmittel zur Verfügung. Der Degussa AG danken wir für eine wertvolle Chemikalienspende.

Experimenteller Teil

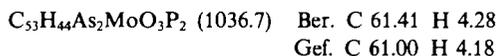
NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q, Bruker WH 90, Bruker WM 400, δ (in ppm gegen H₃PO₄), positiv nach tiefem Feld. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 283. — Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie bzw. Malissa und Reuter, 5270 Gummersbach. — Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff-Schutz durchgeführt. Bis(diphenylphosphino)methan (dppm)¹⁶, Bis(diphenylarsino)methan (daam)¹⁶, [(Diphenylarsino)methyl]diphenylphosphan (dapm)¹⁷, Mo(CO)₃(NCMe)₃ (7)¹⁸, [Rh₂Cl₂(CO)₄]¹⁹, [Rh₂Cl₂(C₈H₁₄)₄]²⁰ und [MoRhCl(CO)₄(μ-dppm)₂] (**15**)¹³ wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

fac-(Acetonitril)[bis(diphenylphosphino)methan]tricarbonylmolybdän (**8**): Zu einer Lösung von 4.09 g (13.50 mmol) **7** in 80 ml Acetonitril gibt man 5.19 g (13.50 mmol) dppm und läßt 24 h bei 20°C rühren. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Acetonitril und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 6.88 g (84%), hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 147°C (Zers.). — IR (CH₃CN): $\tilde{\nu}$ = 1934 cm⁻¹ s, 1837 s, 1818 sh (CO). — ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.1 (s).

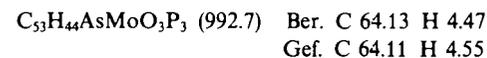


fac-Bis[bis(diphenylphosphino)methan]tricarbonylmolybdän (**9**): Man setzt wie oben beschrieben **7** mit dppm im Molverhältnis 1:2 um. Ausb. 90%, nach Spektrenvergleich (IR, ³¹P-NMR) identisch mit authentischem **9**⁹.

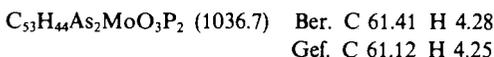
fac-Tricarbonylbis{[(diphenylarsino)methyl]diphenylphosphan}molybdän (**10**): Zu einer Lösung von 0.87 g (2.85 mmol) **7** in 20 ml Toluol gibt man 2.44 g (5.70 mmol) dapm und läßt 3 h bei 20°C rühren. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.88 g (77%), blaßgelbes Pulver, Schmp. 137°C (Zers.).



fac-[Bis(diphenylphosphino)methan]tricarbonyl{[(diphenylarsino)methyl]diphenylphosphan}molybdän (**11**): Zu einer Suspension von 3.47 g (5.73 mmol) **8** in 70 ml Acetonitril gibt man 2.46 g (5.73 mmol) dapm und läßt 24 h bei 20°C rühren. Das fast farblose Produkt wird abfiltriert, mit reichlich Acetonitril und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.27 g (75%), Schmp. 173°C (Zers.).

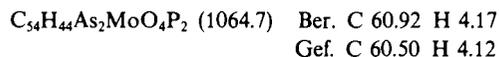


fac-[Bis(diphenylarsino)methan][bis(diphenylphosphino)methan]tricarbonylmolybdän (**12**): Die Synthese erfolgt, wie für **11** beschrieben, aus **8** und daam. Ausb. 79%, farbloses Pulver, Schmp. 162°C (Zers.).

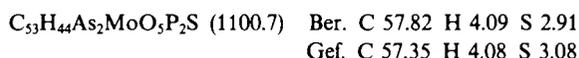


cis-Tetracarbonylbis{[(diphenylarsino)methyl]diphenylphosphan}molybdän (**13**): Durch eine Lösung von 1.20 g (1.16 mmol) **10** in 30 ml Dichlormethan wird bei 20°C 3 h CO geleitet. Nach Zusetzen

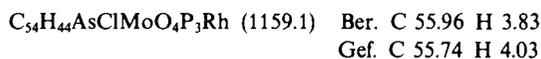
von 40 ml Ether und 20 ml Hexan und Kühlen auf -78°C kristallisiert das Produkt aus. Ausb. 0.89 g (72%), farbloses Pulver, Schmp. 129°C (Zers.).



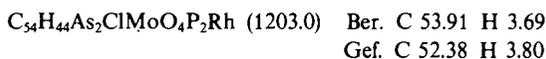
mer-Tricarbonylbis{[(diphenylarsino)methyl]diphenylphosphan}-(schwefeldioxid)molybdän (**14**): In eine Lösung von 1.01 g (0.97 mmol) **10** in 40 ml Dichlormethan leitet man bei 20°C 0.5 h SO₂, wobei ein rascher Farbumschlag nach Rot zu beobachten ist. Anschließend engt man i. Vak. auf 15 ml ein, setzt 25 ml Hexan zu und kühlt auf -20°C. Das dabei ausfallende Produkt wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.82 g (77%), rotes Kristallpulver, Schmp. 142°C (Zers.).



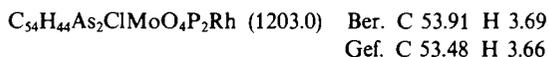
μ-[Bis(diphenylphosphino)methan]-di-*μ*-carbonyldicarbonyl-(chlororhodium)-*μ*-{[(diphenylarsino)methyl]diphenylphosphan}molybdän (**16**): Zu einer Lösung von 0.47 g (0.48 mmol) **11** in 15 ml Dichlormethan gibt man 0.09 g (0.24 mmol) [Rh₂Cl₂(CO)₄] und läßt 0.5 h bei 20°C rühren. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.41 g (74%), orangefarbenes mikrokristallines Pulver, Schmp. 237°C (Zers.).



μ-[Bis(diphenylarsino)methan]-*μ*-[bis(diphenylphosphino)methan]-di-*μ*-carbonyldicarbonyl-(chlororhodium)molybdän (**17**): Synthese und Aufarbeitung wie für **16** beschrieben. Die Edukte **12** und [Rh₂Cl₂(CO)₄] werden jedoch bei -10°C zusammengegeben, um die Zersetzung zu **15** zu unterdrücken. Ausb. 0.66 g (59%), orangefarbenes mikrokristallines Pulver, Schmp. 232°C (Zers.).

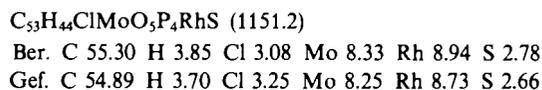


Di-*μ*-carbonyldicarbonyl-(chlororhodium)-bis{*μ*-{[(diphenylarsino)methyl]diphenylphosphan}molybdän (**18**): Synthese und Aufarbeitung erfolgen wie für **16** beschrieben. Ausb. 70%, orangefarbenes Pulver, Schmp. 247°C (Zers.).



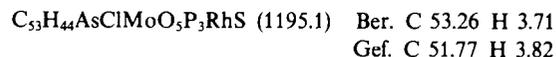
Unter den gleichen Bedingungen entsteht **18** auch aus **13** und [Rh₂Cl₂(C₈H₁₄)₄] mit 90% Ausbeute.

Bis[*μ*-bis(diphenylphosphino)methan]-*μ*-carbonyldicarbonyl-(chlororhodium)-*μ*-(schwefeldioxid)molybdän (**1**): Eine Lösung von 0.33 g (0.30 mmol) **15** in 20 ml Dichlormethan wird bei 20°C mit SO₂ gesättigt. Binnen 1 h schlägt die Farbe der Lösung nach olivgrün um. Man entfernt Lösungsmittel und überschüssiges SO₂ i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Dichlormethan/Aceton um. Ausb. 0.19 g (56%), olivgrünes Pulver, Zers.-P. 189°C.

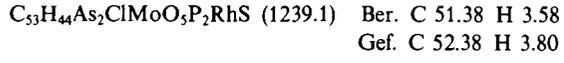


Analog erhält man:

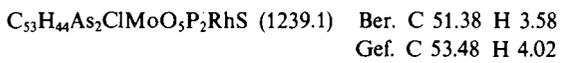
μ-[Bis(diphenylphosphino)methan]-*μ*-carbonyldicarbonyl-(chlororhodium)-*μ*-{[(diphenylarsino)methyl]diphenylphosphan}-*μ*-(schwefeldioxid)molybdän (**2**): Ausb. 87%, olivgrünes Pulver, Schmp. 156°C (Zers.).



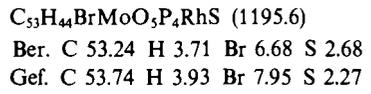
μ -[Bis(diphenylarsino)methan]- μ -[bis(diphenylphosphino)methan]- μ -carbonyldicarbonyl-(chlororhodium)- μ -(schwefeldioxid)-molybdän (3): Ausb. 62%, hell-olivgrünes Pulver, Schmp. 198°C (Zers.).



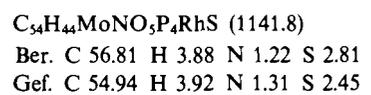
μ -Carbonyldicarbonyl(chlororhodium)bis[μ -[(diphenylarsino)methyl]diphenylphosphan]- μ -(schwefeldioxid)molybdän (4): Ausb. 73%, hell-olivgrünes Pulver, Schmp. 152°C (Zers.).



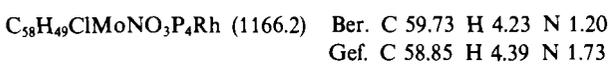
Bis[μ -bis(diphenylphosphino)methan]- μ -carbonyldicarbonyl-(bromorhodium)- μ -(schwefeldioxid)molybdän (5): Ausb. 53%, olivgrünes Pulver, Schmp. 204°C (Zers.).



Bis[μ -bis(diphenylphosphino)methan]- μ -carbonyldicarbonyl-(cyanorhodium)- μ -(schwefeldioxid)molybdän (6): Auf ein Gemisch von 92 mg (0.08 mmol) 1 und 4 mg (0.08 mmol) NaCN kondensiert man bei -45°C 4 ml Ammoniak und rührt 4 h bei dieser Temperatur. Dann läßt man das Ammoniak verdunsten, extrahiert den Rückstand mit Dichlormethan, fällt das Produkt mit Hexan aus und kristallisiert aus Dichlormethan/Hexan um. Ausb. 65 mg (71%), bräunlichrotes Pulver, Schmp. 193°C (Zers.).



Bis[μ -bis(diphenylphosphino)methan]-di- μ -carbonylcarbonyl-(chlororhodium)(pyridin)molybdän (20): 0.10 g (0.09 mmol) 1 werden in 2 ml Pyridin aufgenommen, die zunächst olivgrüne Lösung färbt sich dabei rasch rot. Mit 2 ml Hexan wird zunächst eine geringe Menge einer Verunreinigung ausgefällt, das Produkt kristallisiert nach Zugabe weiterer 4 ml Hexan und Kühlen auf -20°C binnen mehrerer Tage aus. Ausb. 64 mg (63%), dunkelrote Kristalle, Schmp. 234°C (Zers.).



CAS-Registry-Nummern

- 1: 104299-53-9 / 2: 121314-07-6 / 3: 121314-08-7 / 4: 121314-09-8 / 5: 121314-10-1 / 6: 121314-11-2 / 7: 17731-95-2 / 8: 121289-42-7 / 9: 56009-06-4 / 10: 121289-43-8 / 11: 121289-44-9 / 12: 121289-45-0 / 13: 121314-12-3 / 14: 121314-13-4 / 15: 104276-68-8 / 16: 121289-46-1 / 17: 121289-47-2 / 18: 121314-14-5 / 19: 121289-48-3 / 20: 121289-49-4 / [Rh₂Cl₂(CO)₄]: 14523-22-9 / Rh: 7440-16-6 / Mo: 7439-98-7

¹¹ VIII. Mitteilung: W. A. Schenk, A. Khadra, *Inorg. Chim. Acta* **147** (1988) 137.
¹² W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 207; A. L. Balch in *Homogeneous Catalysis Using Metal Phosphine Complexes* (L. H. Pignolet, Hrsg.), S. 167, Plenum Press, New York 1983; R. M. Bullock, C. P. Casey, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 167.
¹³ R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **12** (1983) 99; B. Chaudret, B. Delavaux, R. Poilblanc, *Coord. Chem. Rev.* **86** (1988) 191.
¹⁴ B. L. Shaw, M. J. Smith, G. N. Stretton, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2099, und dort zitierte frühere Arbeiten.
¹⁵ W. A. Schenk, *Angew. Chem.* **99** (1987) 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 98.
¹⁶ P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 889; X. L. R. Fontaine, G. B. Jacobsen, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *ibid.* **1988**, 741.
¹⁷ J. Fornies, F. Martinez, R. Navarro, A. Redondo, M. Tomas, A. J. Welch, *J. Organomet. Chem.* **316** (1986) 351; R. Uson, J. Fornies, F. Martinez, R. Navarro, M. Cruz Frias, *Inorg. Chim. Acta* **132** (1987) 217.
¹⁸ I war Gegenstand einer Kurzmitteilung: W. A. Schenk, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 663.
¹⁹ E. E. Isaacs, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2560.
²⁰ A. L. Balch, R. R. Guimerans, J. Linehan, F. E. Wood, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2021.
²¹ W. M. Anker, R. Colton, C. J. Rix, *Aust. J. Chem.* **24** (1971) 1157.
²² W. A. Schenk, F.-E. Baumann, *J. Organomet. Chem.* **256** (1983) 261.
²³ A. Blagg, G. R. Cooper, P. G. Pringle, R. Robson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 933; A. Blagg, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1495.
²⁴ R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody, P. G. Eller, *Struct. Bonding* **46** (1981) 47.
²⁵ W. A. Schenk, W. Buchner, *Inorg. Chim. Acta* **70** (1983) 189, und dort zitierte Literatur.
²⁶ W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.
²⁷ P. D. Enlow, C. Woods, *Organometallics* **2** (1983) 64; L. Weber, D. Wewers, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1103.
²⁸ D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1** (1962) 433.
²⁹ J. A. McCleverty, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **8** (1966) 211.
³⁰ A. van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **14** (1973) 92 [86/89]