

Oligophosphan-Liganden, XXX¹⁾**Mono- und Bis(distickstoff)molybdän(0)-Komplexe des dreizähligen Chelat-Phosphans MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂: Synthesen, Strukturen und Reaktionen mit Kohlendioxid**

Lutz Dahlenburg* und Bernd Pietsch

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (FRG)

Eingegangen am 24. April 1988

Key Words: Dinitrogen complexes / Carbon dioxide complexes / Molybdenum complexes

Die Reduktion von *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂] · 0.75 THF mit fein verteiltem Natrium in Gegenwart eines Äquivalents PMe₃ in THF unter N₂ ergibt den Bis(distickstoff)-Komplex Mo(N₂)₂[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃) (1) als Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomeren. Die Umsetzung von 1 mit PMe₃ liefert das Mono(distickstoff)-Derivat Mo(N₂)[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃)₂ (2), das auch aus *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂] · 0.75 THF, Na, N₂ und überschüssigem PMe₃ entsteht. 1 und 2 reagieren mit CO₂ zu Mo(CO₃)(CO)[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃) (3), das im Vakuum, nicht aber in Lösung, PMe₃ unter Bildung von Mo(CO₃)(CO)[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂] (4) verliert. Für das *mer,cis*-Isomer von 2 liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor.

Oligophosphine Ligands, XXX¹⁾. — Mono- and Bis(dinitrogen)-molybdenum(0) Complexes Containing the Tridentate Chelate Phosphine MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂: Syntheses, Structures, and Reactions with Carbon Dioxide

The reduction of *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂] · 0.75 THF with highly dispersed sodium in the presence of one equivalent of PMe₃ in THF under N₂ yields the bis(dinitrogen) complex Mo(N₂)₂[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃) (1) as a mixture of *cis* and *trans* isomers. Reaction of 1 with PMe₃ affords the mono(dinitrogen) derivative Mo(N₂)[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃)₂ (2) which is also formed from *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂] · 0.75 THF, Na, N₂, and excess PMe₃. 1 and 2 react with CO₂ to give Mo(CO₃)(CO)[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃) (3) which in vacuo (but not in solution) forms Mo(CO₃)(CO)[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂] (4) by loss of PMe₃. The *mer,cis* isomer of 2 has been characterized by an X-ray structure analysis.

In mehreren vorausgegangenen Mitteilungen dieser Reihe hatten wir uns auch mit der Reaktivität solcher Metallkomplexe gegenüber CO₂ befaßt, in denen das Zentralatom von drei- oder vierzähligen Phosphan-Liganden R_nP(CH₂CH₂CH₂PR₂)_{3-n} (n = 0, 1) koordiniert ist, und in diesem Zusammenhang vornehmlich entsprechende Derivate der Platin-Metalle Rhodium²⁻⁵⁾ und Ruthenium⁶⁾ studiert. Diese Arbeiten haben wir nunmehr auf das Molybdän ausgedehnt.

Erste Versuche, CO₂-Komplexe dieses Metalls darzustellen, wurden von Chatt et al.⁷⁾ unternommen. Sie erhielten durch Ligandenaustausch zwischen *cis*-Mo(N₂)₂(PMe₂Ph)₄ und CO₂ ein als Mo(CO₂)₂(PMe₂Ph)₄ formuliertes — in dieser Form aber vermutlich fehlinterpretiertes^{8,9c)} — Primärprodukt, das in Lösung unter Phosphan-Verlust zu zweikernigem Mo₂(μ-CO₃)₂(CO)₂(PMe₂Ph)₆ assoziiert. In ähnlicher Weise soll die Reaktion von *trans*-Mo(N₂)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂ mit CO₂ in Toluol bei Bestrahlung des Gemischs zu einem (wiederum unter Vorbehalt) als Bis(kohlendioxid)-Komplex Mo(CO₂)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂ angesehenen Material führen¹⁰⁾, wohingegen bei Umsetzung im siedenden Lösemittel Mo(CO)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂ und Ph₂P(O)CH₂CH₂P(O)Ph₂ als Produkte nachgewiesen wurden¹¹⁾. Verbürgte Bis(kohlendioxid)-Verbindungen von Mo(0), *trans*-Mo(CO₂)₂(PMe₃)₄^{9a,c)}, *mer,trans*-Mo(CO₂)₂(PMe₃)₃(CNiPr)^{9b,c)} und *mer,trans*-Mo(CO₂)₂(PMe₃)₃(CNCH₂Ph)^{9c)}, wurden von Carmona et al. ausgehend von *cis*-Mo(N₂)₂(PMe₃)₄¹²⁾ synthetisiert. Die Reaktion zwischen Mo(N₂)₂(PMe₃)₄ und CO₂ kann allerdings außer zu Mo(CO₂)₂(PMe₃)₄ auch zu den Mo(II)-Derivaten Mo(CO₃)(CO)(PMe₃)₄ und Mo₂(μ-

CO₃)₂(CO)₂(PMe₃)₆ sowie zu der gemischtvalenten vierkernigen Verbindung Mo₄(μ₄-CO₃)(μ₂-O)₂(μ₂-OH)₄(O)₂(CO)₂(PMe₃)₆ führen^{8,13)}.

Da die Bildung der mehrkernigen Nebenprodukte mit Dissoziationsprozessen der einzähligen Stützliganden vom zentralen Molybdän-Atom verknüpft ist, erwarteten wir einen übersichtlicheren Reaktionsverlauf bei Einbindung des Zentralatoms in ein dissoziationsinertes Oligophosphan-Chelatsystem wie z. B. PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂. Die Bis(distickstoff)molybdän(0)-Komplexe dieses Liganden, *mer,trans*-Mo(N₂)₂[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂](PR₃) (PR₃ = PMe₃, PMe₂Ph, PMePh₂), die von uns bereits vor geraumer Zeit synthetisiert^{14,15)} und kürzlich auch von anderer Seite¹⁶⁾ beschrieben wurden, reagieren unter schonenden Bedingungen mit CO₂ jedoch nicht. Aus diesem Grunde haben wir uns um entsprechende N₂-Edukte des Molybdäns bemüht, die das basischere permethylierte Trisphosphan MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂ als stützenden Chelatliganden enthalten. Ihre Synthese, Charakterisierung und CO₂-Reaktionen werden nachfolgend beschrieben.

Präparative Ergebnisse

Während der als CH₂Cl₂-Solvat zugängliche Trichloro-Komplex *mer*-MoCl₃[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] · CH₂Cl₂^{14,17)} in THF-Suspension unter N₂ in Gegenwart geringer Überschüsse einzähliger Phosphane PR₃ mit Natrium-Amalgam als Reduktionsmittel glatt in N₂-Derivate von Mo(0) übergeführt werden kann¹⁴⁾, ergibt die in entsprechender Weise

vorgenommene Na/Hg-Reduktion von *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂] · 0.75 THF¹⁷⁾ lediglich Mo(II)-Verbindungen des Typs *mer,trans*-MoCl₂[MeP(CH₂CH₂CH₂-PMe₂)₂](PR₃)¹⁷⁾. Die demnach schwierigere Reduzierbarkeit des vom permethylierten Trisphosphan koordinierten Mo(III)-Komplexes reflektiert die gegenüber PhP(CH₂CH₂-CH₂PPh₂)₂ stärkere Donorkapazität von MeP(CH₂CH₂-CH₂PMe₂)₂ und deckt sich weiterhin mit dem elektrochemischen Redoxverhalten der beiden Trichloride: In ihren Cyclovoltamogrammen beobachtet man nach Überführung des Zentralatoms in die Oxidationsstufe II nämlich lediglich bei Phenyl-Substitution des Chelat-Phosphans zusätzliche kathodische Stromspitzen, die einer weiteren Reduktion der in Lösung vorhandenen Komplexe zugeordnet werden können¹⁷⁾.

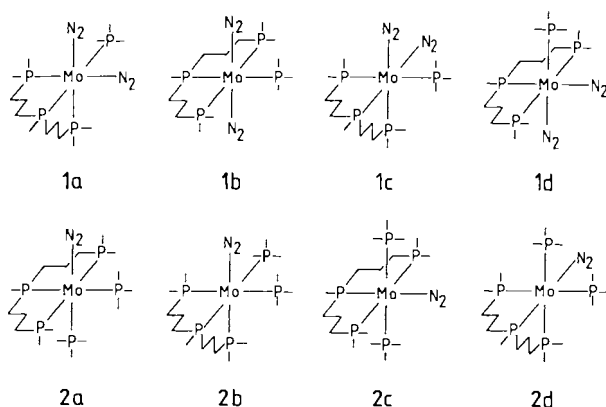


Abb. 1. Mögliche Strukturen der Komplexe Mo(N₂)₂[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃) (1) (oben) und Mo(N₂)[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃)₂ (2) (unten)

Die Umwandlung von *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂-PMe₂)₂] · 0.75 THF in N₂-Derivate von Mo(0) gelingt aber mit wirksameren Reduktionsmitteln wie z. B. feinverteilten Alkalimetallen: wird der Trichloro-Komplex in Gegenwart einer äquimolaren Menge an PMe₃ unter N₂ mit einer Na-Dispersion in THF gerührt, so entsteht Mo(N₂)₂[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃) (1) als ein stark zur Ölbildung neigendes Gemisch der *fac,cis*- und *mer,trans*-Isomere **1a** und **1b** (vgl. Abb. 1). Eine vollständige Trennung von **1a** und **1b** gelang zwar nicht, doch ließ sich durch Chromatographie

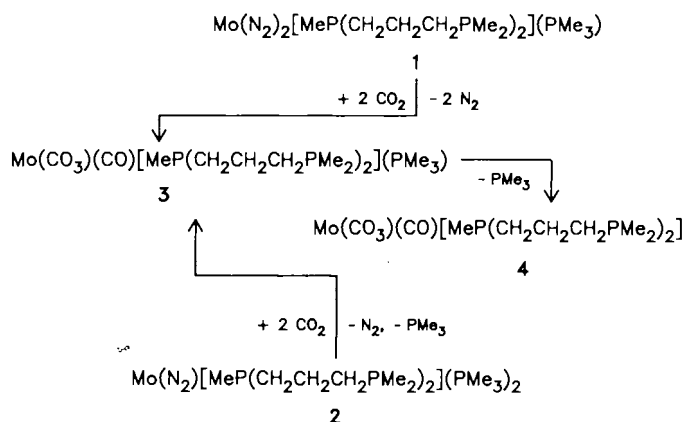
einer Lösung des Isomerengemischs in *n*-Hexan auf einer Kieselgel-Säule bei -30°C das *fac,cis*-Isomer **1a** weitgehend anreichern.

Der äußerst luftempfindliche Komplex **1** ist in Lösung unter N₂ haltbar, gibt beim Trocknen im Vakuum aber leicht N₂ ab. Der Zerfall von **1** im Vakuum dürfte, ähnlich wie es für den thermischen Abbau von *cis*-Mo(N₂)₂(PMe₃)₄ vermutet wurde^{12b)}, durch Austritt eines der beiden N₂-Liganden aus der Koordinationssphäre und Bildung des unterkoordinierten 16-e-Fragments Mo(N₂)[MeP(CH₂CH₂-CH₂PMe₂)₂](PMe₃) eingeleitet werden. Da 16-e-Intermediate des allgemeinen Typs Mo(N₂)L₄ in den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritten einer ganzen Reihe von Substitutionsreaktionen an Bis(distickstoff)molybdän(0)-Komplexen durchlaufen werden¹⁸⁻²⁰⁾, sollte sich ein durch N₂-Dissoziation aus **1** hervorgehendes Komplexfragment Mo(N₂)[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃) besonders deutlich daran zu erkennen geben, daß bei einem an der Bis(distickstoff)-Verbindung vorgenommenen Ligandenaustausch nur einer der beiden N₂-Liganden verdrängt wird. Eine solche gezielte Substitution gelingt mit PMe₃, das selbst im Überschuß nur monosubstituierend wirkt und dabei quantitativ Mo(N₂)[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃)₂ (**2**) in Form des reinen *mer,cis*-Isomers **2a** (Abb. 1) liefert. Die ausschließliche Bildung dieser einen Koordinationsgeometrie, für die an sich vier Möglichkeiten bestehen (Abb. 1), gibt einen deutlichen Hinweis darauf, daß dem bei der Substitution durchlaufenen 16-e-Fragment eine quadratisch-planare Struktur mit apical gebundenem N₂-Liganden zuzuweisen ist. Komplex **2** wird auch aus *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂] · 0.75 THF, Na-Sand, und N₂ in Gegenwart von überschüssigem PMe₃ erhalten. Er entsteht dann aber als Gemisch der in Abb. 1 skizzierten *mer,cis*- und *fac,cis*-Isomere **2a** und **2b**.

Der in Hexan, Benzol, Toluol, Diethylether, THF und Aceton lösliche Chelatkomplex **2** unterscheidet sich in mehrerer Hinsicht von der formal analogen Verbindung Mo(N₂)(PMe₃)₅^{12b,21,22)}. Letztere ist äußerst luftempfindlich und vermag einen ihrer PMe₃-Liganden gegen N₂ reversibel auszutauschen^{12b)}; **2a** und **2b** hingegen sind bezüglich einer PMe₃/N₂-Resubstitution irreversibel und können an Luft gehandhabt werden.

Spektroskopische und strukturanalytische Resultate

Das IR-Spektrum einer Lösung von **1a,b** in Toluol zeigt im Bereich für $\nu(\text{NN})$ die für das *cis*-Isomer **1a** zu fordernden zwei Absorptionen als intensive Banden bei 1967 und 2025 cm⁻¹, die in Analogie zu den an *cis*-Mo(N₂)₂(PMe₃)₄ gemessenen Werten, 1965 und 2010 cm⁻¹^{12b)}, zugeordnet wurden. Die asymmetrische NN-Valenzschwingung des *trans*-Isomers **1b** absorbiert bei 1955 cm⁻¹. Die IR-Spektren des reinen Mono(distickstoff)-Komplexes **2a** und des Isomerengemischs **2a,b** ließen in den verschiedensten Medien für beide Isomere praktisch deckungsgleiche Banden erkennen, deren Wellenzahlen in Nujol 1940, in Benzol 1948, in Toluol 1952, in Cyclohexan 1967 und in *n*-Hexan 1970 cm⁻¹ betragen. Auch andere Mono(distickstoff)-Chelatkomplexe des Molybdäns, die eine ähnliche *mer/fac*-Isomerie wie **2a,b** auf-



weisen, z. B. $\text{Mo}(\text{N}_2)[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2][1,2-(\text{Me}_2\text{As})_2\text{C}_6\text{H}_4]^{23}$, liefern für die NN-Valenzschwingungen ihrer Isomere solch überlagerte IR-Banden.

Die Zuordnung der **1a,b** und **2a,b** kennzeichnenden Koordinationsgeometrien gelang mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Die an $[\text{D}_6]$ Benzol-Lösungen des Isomerenmischs **1a,b** bei 146 MHz beobachteten Aufspaltungsmuster gehören zum Spektrentyp AM_2X und weisen je eine *trans*-ständige P-Kerne charakterisierende starke Kopplung zwischen P_A und P_X auf. Von den in Abb. 1 für Komplex **1** dargestellten Koordinationsmöglichkeiten sind nach diesen Befunden damit nur die Strukturen **a** und **b** möglich. Die individuelle Zuweisung der beiden Spinsysteme zu **1a** und **1b** erfolgte durch Spektrenvergleich mit Hilfe einer Probe, in der die *cis*-Verbindung **1a** chromatographisch angereichert worden war. Mit $\text{P}_{\text{A,X}} \equiv \text{MeP}(\text{CH}_2)_2$ bzw. PMe_3 bei willkürlicher wechselseitiger Zuordnung der Resonanzen und $\text{P}_\text{M} \equiv -\text{CH}_2\text{PMe}_2$ gilt für die beiden Isomere: **1a**: $\delta(\text{P}_\text{A}) = 4.28$, $\delta(\text{P}_\text{M}) = -0.54$, $\delta(\text{P}_\text{X}) = -9.05$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{M}) = \text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{M}\text{P}_\text{X}) = 23$, $\text{trans}^{-2}J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{X}) = 97$ Hz; **1b**: $\delta(\text{P}_\text{A}) = 0.71$, $\delta(\text{P}_\text{M}) = -2.17$, $\delta(\text{P}_\text{X}) = -4.83$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{M}) = 27$, $\text{trans}^{-2}J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{X}) = 101$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{M}\text{P}_\text{X}) = 22$ Hz.

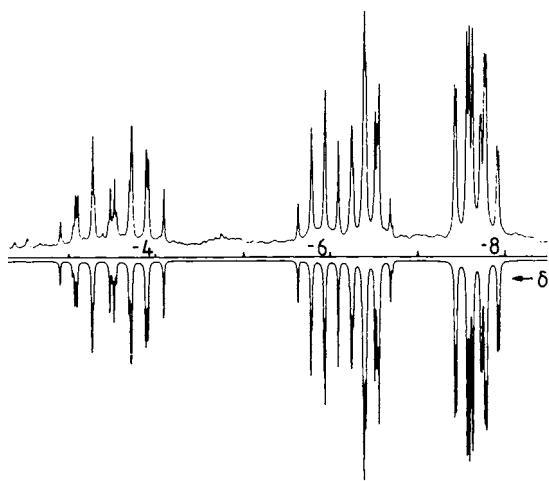


Abb. 2. Experimentelles und simuliertes ^{31}P -NMR-Spektrum von *mer,cis*- $\text{Mo}(\text{N}_2)[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2](\text{PMe}_3)_2$ (**2a**)

Für das aus der Umsetzung von **1** mit PMe_3 erhaltene *mer,cis*-Isomer **2a** des Komplexes $\text{Mo}(\text{N}_2)[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2](\text{PMe}_3)_2$ lieferte das bei Raumtemperatur in $[\text{D}_8]$ Toluol aufgenommene 146-MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich stark überlagerte Signalgruppen. Durch Abkühlen der Lösung auf 220 K wurde das in Abb. 2 dargestellte AMNQ_2 -Aufspaltungsmuster erhalten, das aus der Reihe der vier für **2** denkbaren geometrischen Isomere eindeutig das in Abb. 1 mit **a** gekennzeichnete anzeigt. Die dem in Abb. 2 gleichfalls wiedergegebenen rechnerisch reproduzierten Spektrum²⁴⁾ zugehörigen Parameter sind: $\delta(\text{P}_\text{A}) = -3.53$, $\delta(\text{P}_\text{M}) = -6.09$, $\delta(\text{P}_\text{N}) = -6.37$, $\delta(\text{P}_\text{Q}) = -7.64$, $\text{trans}^{-2}J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{M}) = 84.0$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{N}) = -18.3$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{Q}) = -29.2$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{M}\text{P}_\text{N}) = -23.5$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{M}\text{P}_\text{Q}) = -23.9$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{N}\text{P}_\text{Q}) = -18.2$ Hz [Wahl der relativen Vor-

zeichen der *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten in Anlehnung an die Literatur²⁵⁾; Zuordnung von $\text{MeP}(\text{CH}_2)_2$ und PMe_3 zu P_A , P_M und P_N nicht sicher]. Um zu klären, ob die völlig unterschiedlichen Erscheinungsbilder der bei Raumtemperatur und bei 220 K aufgenommenen Spektren lediglich auf eine Temperaturabhängigkeit der Differenzen der ^{31}P -Verschiebungen im Fünfspin-System oder aber auf Isomerisierungsprozesse zurückzuführen ist, wurde die Koordinationsgeometrie von **2a** auch mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie überprüft. Die erhaltenen Spektren zeigten sowohl bei 310 K als auch bei 220 K die allein mit der *mer,cis*-Koordinationsgeometrie **2a** gemäß Abb. 1 zu vereinbaren 8 Resonanzen [$\delta = 15.14$ (br. dd, $J = 4, 16$ Hz), 17.19 (m), 21.83 (br. d, $J = 3$ Hz), 25.11 (m), 27.34 (m), 29.83 (m), 36.23 (br. d, $J = 15$ Hz), 39.36 (m)], so daß eine bei höherer Temperatur ablaufende Isomerisierung des Komplexes ausgeschlossen werden kann.

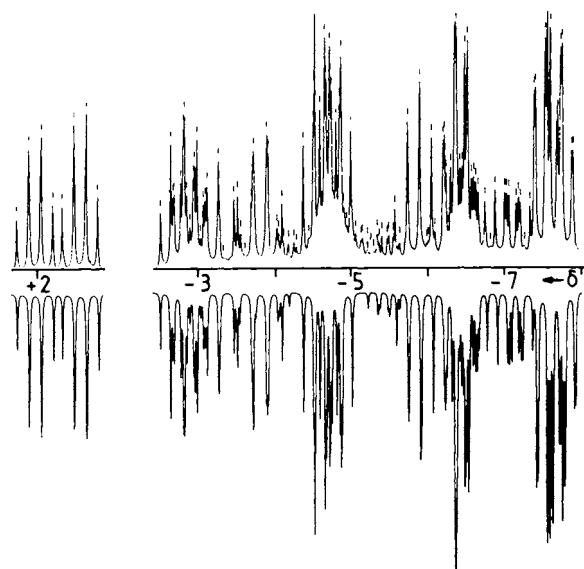


Abb. 3. Experimentelles und simuliertes ^{31}P -NMR-Spektrum eines 1:1-Isomerenmischs von *mer,cis*- $\text{Mo}(\text{N}_2)[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2](\text{PMe}_3)_2$ (**2a**) und *fac,cis*- $\text{Mo}(\text{N}_2)[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2](\text{PMe}_3)_2$ (**2b**)

Das aus *mer*- $\text{MoCl}_3[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2] \cdot 0.75$ THF, N_2 und PMe_3 durch Reduktion mit Natrium-Amalgam hervorgegangene Isomerenmisch des Komplexes **2** ergab in $[\text{D}_8]$ Toluol bei 220 K das in Abb. 3 dargestellte 146-MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum. Wie das dort ebenfalls abgebildete rechnerisch simulierte Spektrum²⁴⁾ zeigt, stellt es eine Überlagerung des AMNQ_2 -Musters von **2a** mit einem als AMNOP beschreibbaren Spinsystem dar, das sich nur mit der *fac,cis*-Geometrie **2b** gemäß, Abb. 1 verträgt. Das Konzentrationsverhältnis **2a**:**2b** liegt nahe bei 1:1. Die für die Computer-Darstellung des Spektrums von **2b** benutzten Verschiebungen und Kopplungskonstanten lauten: $\delta(\text{P}_\text{A}) = 1.72$, $\delta(\text{P}_\text{M}) = -2.82$, $\delta(\text{P}_\text{N}) = -4.41$, $\delta(\text{P}_\text{O}) = -4.96$, $\delta(\text{P}_\text{P}) = -6.80$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{M}) = -24.0$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{N}) = -22.6$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{O}) = -22.5$, $\text{trans}^{-2}J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{P}) = 86.4$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{M}\text{P}_\text{N}) = -19.8$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{M}\text{P}_\text{O}) = -19.2$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{N}\text{P}_\text{O}) = -19.2$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{M}\text{P}_\text{P}) = -19.2$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{N}\text{P}_\text{P}) = -19.2$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{O}\text{P}_\text{P}) = -19.2$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{M}\text{P}_\text{N}) = -19.8$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{M}\text{P}_\text{O}) = -19.2$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{N}\text{P}_\text{O}) = -19.2$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{N}\text{P}_\text{P}) = -19.2$, $\text{cis}^{-2}J(\text{P}_\text{O}\text{P}_\text{P}) = -19.2$.

${}^2J(\text{P}_M\text{P}_P) = -26.5$, $\text{trans-}{}^2J(\text{P}_N\text{P}_O) = 90.3$, $\text{cis-}{}^2J(\text{P}_N\text{P}_P) = -21.8$, $\text{cis-}{}^2J(\text{P}_O\text{P}_P) = -18.1$ Hz (wegen der relativen Vorzeichen von $\text{cis-}{}^2J$ und $\text{trans-}{}^2J$ vgl. Lit.²⁵). Aufgrund seines ausschließlich cis- Kopplungen aufweisenden Signals läßt sich der Kern P_M dem zum N_2 -Liganden trans- ständigen Me_2P -Substituenten des Trisphosphans zuweisen; weitergehende Zuordnungen können jedoch nur willkürlich getroffen werden.

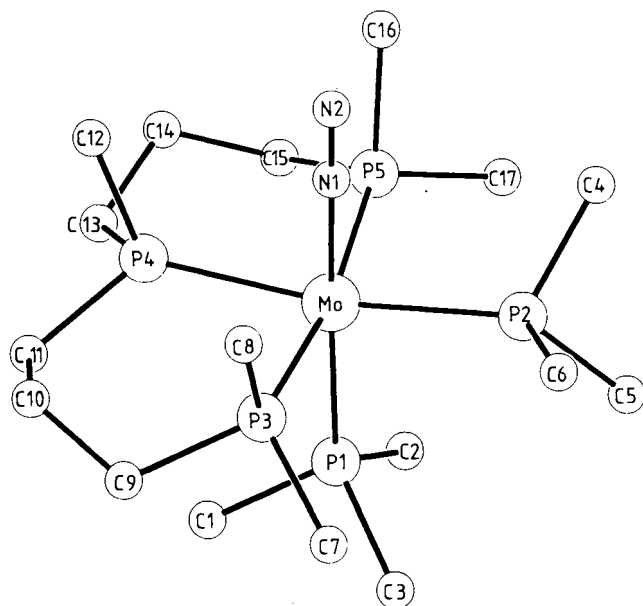


Abb. 4. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur **2a**

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **2a**

Bindung	Länge	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Mo-P(1)	247.0(1)	P(1)-Mo-P(2)	95.0(1)	P(3)-Mo-P(5)	171.1(1)
Mo-P(2)	245.7(1)	P(1)-Mo-P(3)	91.5(1)	P(4)-Mo-P(5)	85.1(1)
Mo-P(3)	244.2(1)	P(1)-Mo-P(4)	94.7(1)	P(1)-Mo-N(1)	178.0(1)
Mo-P(4)	241.8(1)	P(1)-Mo-P(5)	93.1(1)	P(2)-Mo-N(1)	83.1(1)
Mo-P(5)	244.0(1)	P(2)-Mo-P(3)	95.2(1)	P(3)-Mo-N(1)	87.8(1)
Mo-N(1)	197.8(4)	P(2)-Mo-P(4)	170.0(1)	P(4)-Mo-N(1)	87.2(1)
N(1)-N(2)	112.7(6)	P(2)-Mo-P(5)	92.0(1)	P(5)-Mo-N(1)	87.9(1)
		P(3)-Mo-P(4)	86.9(1)	Mo-N(1)-N(2)	179.3(4)

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die für **2a** bereits aus spektroskopischen Daten abgeleitete pseudooktaedrische *mer,cis*-Koordinationsgeometrie, die nach den in Tab. 1 zusammengestellten Bindungsparametern lediglich leicht verzerrt ist (vgl. auch Abb. 4). Der end-on-gebundene N_2 -Ligand ist in praktisch idealer Weise linear mit dem Molybdän-Atom verknüpft: Valenzwinkel Mo-N-N $179.3(5)^\circ$. Der Metall-N-Abstand, $197.8(4)$ pm, und die N-N-Bindungslänge, $112.7(6)$ pm, zeigen keine signifikanten Abweichungen von den an den vergleichbaren Mono-(distickstoff)-Komplexen $\text{M}(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_5$ ($\text{M} = \text{Mo}^{21}$, W^{26}) gemessenen Werten. Wie bei den letztgenannten Verbindungen wird auch bei **2a** aufgrund des gegenüber PR_3 leicht

erhöhten trans- Einflusses von N_2 der längste Metall-P-Abstand zwischen Zentralatom und der zum N_2 -Liganden in trans- Position befindlichen PMe_3 -Gruppe beobachtet: $d[\text{Mo-P}(1)] = 247.0(1)$ pm gegenüber $241.8(1)$ – $245.7(1)$ pm für die restlichen Mo-P-Bindungen.

Reaktionen mit Kohlendioxid

Der Mono(distickstoff)-Komplex $\text{Mo}(\text{N}_2)[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2](\text{PMe}_3)_2$ setzt sich sowohl als isomerenreine Verbindung **2a** als auch als Isomerenmischung **2a, b** mit CO_2 bei Normaldruck und Raumtemperatur in einer Lösung von *n*-Hexan in glatter Reaktion zum orangen Carbonatocarbonyl-Derivat $\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2](\text{PMe}_3)$ (**3**) um. Verbindung **3** entsteht auch aus dem Isomerenmischung **1a, b** des Bis(distickstoff)-Komplexes $\text{Mo}(\text{N}_2)_2[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2](\text{PMe}_3)$ und CO_2 , wobei sich in diesem Fall allerdings die gewählten Reaktionsbedingungen wesentlich auf die Zusammensetzung der gebildeten Produkte auswirken. So war z. B. durch Rühren einer eisgekühlten Lösung von **1a, b** in *n*-Hexan unter CO_2 keine Umsetzung zu erreichen; bei Raumtemperatur verlief die Reaktion so langsam, daß die Abscheidung des in unpolaren Solvenzien unlöslichen Komplexes **3** aus dem Reaktionsgemisch selbst nach 2 d noch nicht beendet war. Einleiten von CO_2 in eine CO_2 -gesättigte Lösung des Komplexes **1** in *n*-Hexan führte hingegen zu einer raschen und quantitativen Bildung von **3**; d. h. es bedarf zum vollständigen Austausch der N_2 -Liganden von **1a, b** gegen CO_2 ersichtlich einer stetigen Entfernung des freigesetzten N_2 aus dem Reaktionssystem. Dementsprechend ließ sich auch im Autoklaven unter CO_2 -Druck, also unter Bedingungen, die sich für die Synthese von $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ aus $\text{cis-Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ als günstig erwiesen hatten^{9a, c}, keine vollständige Umsetzung von **1** zu **3** erzielen. Allerdings waren in den so erhaltenen Reaktionsgemischen neben **1** und **3** auch untergeordnete Mengen eines nicht in reiner Form isolierbaren Produktes enthalten, das sich an seinen spektroskopischen Daten als $\text{Mo}(\eta^2\text{-CO}_2)$ -Addukt zu erkennen gab: IR (Nujol): $\nu = 1671, 1155, 1100$ cm^{-1} bzw. $1631, 1130, 1075$ cm^{-1} nach Markierung mit $^{13}\text{CO}_2$; $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(^{13}\text{CO}_2) = 204$ [vgl. $\text{trans-Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$]^{9b}; $\tilde{\nu} = 1670, 1155, 1100$ cm^{-1} ; $\delta = 206$].

In der gegenüber den Redoxverhältnissen im System $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4/\text{CO}_2$ offenbar deutlich erleichterten Oxidierbarkeit des Molybdän-Atoms durch CO_2 in den Systemen **1**/ CO_2 und **2**/ CO_2 sehen wir eine Folge der höheren elektronischen Belastung des Zentralmetalls von **1** und **2** durch den zweifachen Chelatgriff des $\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ -Liganden.

Der orange, siebenfach koordinierte Komplex **3** weicht nicht nur in seiner Farbe sondern auch in seinem Dissoziationsverhalten deutlich von dem formal analogen dunkelblauen Derivat $\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_4$ ^{8, 13} ab: während letzteres in Lösung PMe_3 verliert und dabei zu zweikernigem $\text{Mo}_2(\mu\text{-CO}_3)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_6$ assoziiert⁸, ist **3** selbst bei 70°C in Lösung noch nicht nachweisbar dissoziiert. Allerdings gibt der Komplex beim Trocknen im Diffusionspumpenvakuum seinen PMe_3 -Liganden ab und geht dabei irrever-

sibel in $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CO})[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$ (**4**) über, das ähnlich wie die vergleichbaren $\text{Mo}(\text{II})$ -Komplexe $\text{Mo}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2\text{L}_4$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, PMe_2Ph)⁷⁾ zweikernig zu formulieren sein dürfte.

Nujol-Verreibungen von **3** zeigen für die CO - und CO_3^{2-} -Liganden IR-Absorptionen bei 1780 und 1598 cm^{-1} , für **4** liegen diese bei 1740 und 1598 cm^{-1} . Das ^{31}P -NMR-Spektrum einer Lösung von **3** in $[\text{D}_6]$ Benzol ist bei 146 MHz vom Typ A_2MQ [$\text{P}_A \equiv \text{Me}_2\text{P}$; $\text{P}_M, \text{P}_Q \equiv \text{MeP}(\text{CH}_2)_2$, PMe_3 mit willkürlicher Signalzuordnung] und weist folgende Parameter auf: $\delta(\text{P}_A) = 31.54$, $\delta(\text{P}_M) = 6.04$, $\delta(\text{P}_Q) = -2.77$, $^2J(\text{P}_A\text{P}_M) = 17$, $^2J(\text{P}_A\text{P}_Q) = 58$, $^2J(\text{P}_M\text{P}_Q) = 202$ Hz. Die sehr große Kopplungskonstante $^2J(\text{P}_M\text{P}_Q)$ entspricht einer „trans“-Anordnung von PMe_3 und Trisphosphan-Brücken-P-Atom im heptakoordinierten Komplex, während die äquivalenten Me_2P -Substituenten des Chelatliganden nach Maßgabe der für $^2J(\text{P}_A\text{P}_M)$ und $^2J(\text{P}_A\text{P}_Q)$ beobachteten Werte relativ zu PMe_3 und $\text{MeP}(\text{CH}_2)_2$ „cis“-Positionen besetzen sollten. Das PMe_3 -Dissoziationsprodukt **4** zeigte folgende ^{31}P -NMR-Daten (C_6D_6 , 146 MHz): $\delta(-\text{CH}_2\text{PMe}_2) = 29.56$ (d), $\delta[\text{MeP}(\text{CH}_2)_2] = 16.57$ (t), $^2J(\text{PP}) = 90$ Hz. ^{13}C -markiertes **3**, $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CO})[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2](\text{PMe}_3)$, ergab in $[\text{D}_6]$ -Benzol bei 91 MHz folgende ^{13}C -NMR-Daten: $\delta(\text{CO}) = 288.01$ [ddt, $^2J(\text{PC}) = 9$ und 26 Hz, $^2J(\text{P}_2\text{C}) = 48$ Hz], $\delta(\text{CO}_3^{2-}) = 164.45$ [t, $^3J(\text{P}_2\text{C}) = 8$ Hz]. Eine Kopplung zwischen den beiden ^{13}C -Kernen trat nicht auf, so daß **3** als Komplex mit diskreten CO - und CO_3^{2-} -Liganden und nicht etwa als Derivat des bislang nur durch $\text{IrCl}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PMe}_3)_3$ belegten „Kopf-Schwanz“-verknüpften Strukturelements $[\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{O}]^{2-}$ ²⁷⁾ formuliert werden muß.

Für die finanzielle Unterstützung der Arbeit sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrometer (Perkin-Elmer 577, 325 und 225). — NMR-Spektren: Bruker AM 360 (145.79 MHz bei ^{31}P und 90.56 MHz bei ^{13}C). ^{13}C -Verschiebungen relativ zum C_6D_6 -Signal [bezogen auf $\delta(\text{TMS}) = 0$]; H_3PO_4 externer Standard für ^{31}P -NMR. Positive δ -Werte zeigen Tieffeld-Verschiebungen an.

[*Bis(3-dimethylphosphinopropyl)methylphosphan*]bis(distickstoff)(trimethylphosphan)molybdän(0) (**1**): Zu 2.51 g (4.9 mmol) $\text{mer-MoCl}_3[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2] \cdot 0.75$ THF¹⁷⁾ und 0.37 g (4.9 mmol) PMe_3 , gelöst in 125 ml THF, wurde unter N_2 Na-Sand (0.50 g, 21.7 mmol; Alfa Products) gegeben und das Reaktionsgemisch unter einem Vorratsvolumen von 1 l N_2 16 h gerührt. Die dabei nach anfänglicher Grünfärbung gebildete tiefrote Lösung wurde abpipettiert und i. Vak. zur Trockne eingengt. Der nach Digerieren des verbleibenden Rückstands mit n -Hexan (60 ml) erhaltene Extrakt wurde über 15 ml Kieselgel 60 (Merck; Aufschlammung in n -Hexan) unter Kühlung mit fließendem Wasser filtriert, wobei mit insgesamt 400 ml n -Hexan gründlich nachgewaschen wurde. Nach Eindampfen der vereinigten Filtrate i. Vak. verblieben 0.81 g (34%) des Isomerengemischs **1a, b** als tiefrotes Öl, das teilweise in ein oranges Kristallit überging. Beim Trocknen des Produkts i. Vak. einer Hg-Diffusionspumpe war Schaumbildung infolge teilweisen N_2 -Verlustes zu beobachten, so daß die elementaranalytischen Ergebnisse zwischen den für die Zusammensetzungen

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{MoN}_4\text{P}_4$ [noch intakte Bis(distickstoff)-Verbindung] und $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{MoN}_2\text{P}_4$ [durch quantitative Abspaltung eines N_2 -Liganden entstandener Mono(distickstoff)-Komplex] lagen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{MoN}_4\text{P}_4$ (480.30) Ber. C 35.01 H 7.55 N 11.66

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{MoN}_2\text{P}_4$ (452.29) Ber. C 37.18 H 8.02 N 6.19
Gef. C 36.06 H 7.88 N 8.39

[*Bis(3-dimethylphosphinopropyl)methylphosphan*]mono(distickstoff)bis(trimethylphosphan)molybdän(0) (**2**): Der Komplex kann sowohl aus **1** durch Substitution als auch aus $\text{mer-MoCl}_3[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2] \cdot 0.75$ THF durch Reduktion dargestellt werden.

Aus **1** durch Substitution: 1.00 g (2.1 mmol) eines wie voranstehend beschrieben erhaltenen Isomerengemischs **1a, b** wurden unter N_2 in 20 ml Benzol gelöst und mit 1.0 ml PMe_3 versetzt. Nach 8stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingedampft. Dabei schieden sich 1.08 g (97%) gelbe Kristalle ab, die sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch als reines mer, cis -Isomer **2a** erwiesen.

Aus $\text{mer-MoCl}_3[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2] \cdot 0.75$ THF durch Reduktion: Zu 6.00 g (11.8 mmol) des Trichloro-Komplexes in 300 ml THF wurden 1.90 g (25.0 mmol) PMe_3 und 1.00 g (43.5 mmol) Na-Sand gegeben. Nach 16stdg. Rühren unter N_2 (Vorratsvolumen: 1 l) wurde das dunkelbraune Reaktionsgemisch filtriert. Der nach Eindampfen des Filtrats erhaltene Rückstand wurde in Toluol (insgesamt 150 ml) gelöst und die Toluol-Lösung über Kieselgel 60 (8 ml einer Toluol-Aufschlammung) filtriert. Beim erneuten Entfernen des Lösemittels i. Vak. kristallisierten 3.10 g (49%) eines beigen Gemischs der Isomere **2a** und **2b**.

$\text{C}_{17}\text{H}_{45}\text{MoN}_2\text{P}_5$ (528.37) Ber. C 38.65 H 8.58 N 5.30
Gef. C 38.34 H 8.65 N 5.43

[*Bis(3-dimethylphosphinopropyl)methylphosphan*]carbonato(carbonyl)(trimethylphosphan)molybdän(II) (**3**) sowie [*Bis(3-dimethylphosphinopropyl)methylphosphan*]carbonato(carbonyl)molybdän(II) (**4**): Die Komplexe entstehen sowohl aus **1** als auch aus **2** und CO_2 .

Reaktion von **1** mit Kohlendioxid: 480 mg (1.0 mmol) des Gemischs **1a, b** wurden in 30 ml CO_2 -gesättigtem n -Hexan gelöst, wobei sich **3** augenblicklich als orangegelber Niederschlag abzuscheiden begann. Dieser wurde nach 20 min abfiltriert und mit 3×5 ml n -Hexan gewaschen. Nach kurzer Trocknung i. Ölpumpenvak. wurden so ca. 300 mg (58%) des Komplexes **3** erhalten. Einleiten von CO_2 in die Mutterlauge führte zum erneuten Ausfallen von **3**, von dem auf diese Weise weitere 190 mg (37%) gewonnen wurden.

Reaktion von **2** mit Kohlendioxid: 280 mg (0.53 mmol) des Isomerengemischs **2a, b** wurden in einer Lösung von 10 ml n -Hexan 12 h der Einwirkung einer CO_2 -Atmosphäre ausgesetzt. In dieser Zeit fielen 250 mg (92%) des orangen Komplexes **3** aus, die wie oben beschrieben gesammelt wurden.

Beim Trocknen der auf beiden Wegen gewonnenen Produkte i. Vak. einer Hg-Diffusionspumpe zum Zwecke der Elementaranalyse wurde innerhalb von 7 h das koordinierte PMe_3 von **3** vollständig abgegeben, wobei **4** erhalten wurde.

3: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{MoO}_4\text{P}_4$ (512.29) Ber. C 37.51 H 7.08

4: $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{MoO}_4\text{P}_3$ (436.22) Ber. C 35.79 H 6.24
Gef. C 35.73 H 6.23

Röntgenstrukturanalyse von **2a**²⁸⁾: Die kristallographischen Messungen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer des Typs Syntex P21 der Universität Hamburg bei 20°C unter Verwendung von MoK_α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.07$ pm) durchgeführt. Die Daten wurden während eines Gastaufenthalts von L. D. an der Universität Konstanz mit Hilfe der dort installierten

SHELXTL-Programme²⁹⁾ ausgewertet. Die ungefähren Abmessungen des aus einer übersättigten Benzol-Lösung bei Raumtemp. gewachsenen Einkristalls von **2a** (C₁₇H₄₅MoN₂P₅, 528.37) betragen 0.2 × 0.2 × 0.1 mm. Er kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n mit $a = 956.8(2)$, $b = 1804.2(4)$, $c = 1588.2(4)$ pm, $\beta = 104.39(2)^\circ$, $V = 2649 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $D_{\text{ber.}} = 1.33$ g · cm⁻³ und $\mu = 7.68$ cm⁻¹. Es wurden 6714 Intensitäten im $\Theta/2\Theta$ -Scan bis zu $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$ gesammelt. Der benutzte Datensatz umfaßte 6146 unabhängige Reflexe mit 5004 signifikanten Struktur Faktoren [$F_o > 4\sigma(F_o)$]. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Struktur wurde durch Patterson- und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Das erhaltene Strukturmodell wurde nach Vollmatrix-LSQ-Methoden mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nichtwasserstoff-Atome verfeinert. Wasserstoff-Lagen blieben unberücksichtigt. Für 226 Parameter konvergierte die Verfeinerung bei $R = 0.039$ und $R_w = 0.050$ (Gewichtsetzung: $w = 1$). Tab. 2 enthält die abschließenden Koordinaten und Temperaturfaktoren.

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $U_{\text{äq}}^a$ von *mer,cis*-Mo(N₂)[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂](PM₂)₂ (**2a**)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
Mo	0.01580(4)	0.65707(2)	0.76099(2)	0.0283(1)
P(1)	0.20889(13)	0.60301(7)	0.87918(7)	0.0406(4)
P(2)	-0.12321(16)	0.54152(8)	0.72732(10)	0.0528(5)
P(3)	0.15741(14)	0.63715(8)	0.65513(8)	0.0462(4)
P(4)	0.11515(13)	0.78102(7)	0.77879(8)	0.0412(4)
P(5)	-0.12481(13)	0.69730(7)	0.86084(8)	0.0431(4)
N(1)	-0.1403(4)	0.6968(2)	0.6645(3)	0.047(1)
N(2)	-0.2298(6)	0.7198(3)	0.6102(3)	0.080(2)
C(1)	0.3788(7)	0.6554(5)	0.9257(5)	0.095(3)
C(2)	0.1756(8)	0.5810(5)	0.9851(4)	0.091(3)
C(3)	0.2940(11)	0.5153(5)	0.8615(5)	0.127(4)
C(4)	-0.3220(8)	0.5524(5)	0.7054(8)	0.132(5)
C(5)	-0.0996(11)	0.4607(4)	0.8036(7)	0.122(5)
C(6)	-0.1200(13)	0.4882(6)	0.6285(7)	0.158(6)
C(7)	0.2330(8)	0.5457(4)	0.6322(5)	0.083(3)
C(8)	0.0641(7)	0.6640(4)	0.5411(3)	0.076(3)
C(9)	0.3301(6)	0.6895(4)	0.6685(4)	0.064(2)
C(10)	0.3168(7)	0.7746(4)	0.6736(4)	0.074(3)
C(11)	0.2964(6)	0.8034(3)	0.7818(4)	0.062(2)
C(12)	0.0075(7)	0.8513(3)	0.7052(4)	0.070(2)
C(13)	0.1408(6)	0.8318(3)	0.8834(4)	0.063(2)
C(14)	0.0031(7)	0.8389(3)	0.9152(4)	0.069(2)
C(15)	-0.0465(6)	0.7657(4)	0.9475(3)	0.061(2)
C(16)	-0.2957(6)	0.7470(4)	0.8084(4)	0.068(2)
C(17)	-0.1971(8)	0.6330(4)	0.9325(5)	0.081(3)

$$^a) U_{\text{äq}} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3.$$

CAS-Registry-Nummern

1: 121865-97-2 / **2a**: 121865-98-3 / 2: 121958-21-2 / 3: 121865-99-4 / 4: 121866-00-0 / *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂]: 116122-71-5 / CO₂: 124-38-9

¹⁾ XXIX. Mitteilung: L. Dahlenburg, N. Höck, H. Berke, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2083.

²⁾ L. Dahlenburg, C. Prengel, *Organometallics* **3** (1984) 934.

³⁾ L. Dahlenburg, C. Prengel, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 63.

⁴⁾ L. Dahlenburg, C. Prengel, N. Höck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 718.

⁵⁾ L. Dahlenburg, C. Prengel, *Inorg. Chim. Acta* **122** (1986) 55.

⁶⁾ M. Antberg, L. Dahlenburg, K.-M. Frosin, N. Höck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 859.

⁷⁾ J. Chatt, M. Kubota, G. J. Leigh, F. C. March, R. Mason, D. J. Yarrow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 1033.

⁸⁾ E. Carmona, F. Gonzales, M. L. Poveda, J. M. Marin, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3365.

⁹⁾ R. Alvarez, E. Carmona, M. L. Poveda, R. Sanchez-Delgado, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2731. — ^{9b)} R. Alvarez, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, J. M. Marin, A. Monge, M. L. Poveda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1326. — ^{9c)} R. Alvarez, E. Carmona, J. M. Marin, M. L. Poveda, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2286.

¹⁰⁾ J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *Transition Met. Chem.* **8** (1983) 383.

¹¹⁾ T. Ito, T. Kokubo, T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 136.

¹²⁾ E. Carmona, J. M. Marin, M. L. Poveda, J. L. Atwood, R. D. Rogers, G. Wilkinson, *Angew. Chem.* **94** (1982) 467; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 441; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1116. — ^{12b)} E. Carmona, J. M. Marin, M. L. Poveda, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3014.

¹³⁾ E. Carmona, *J. Organomet. Chem.* **358** (1988) 283.

¹⁴⁾ L. Dahlenburg, B. Pietsch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 70.

¹⁵⁾ B. Pietsch, L. Dahlenburg, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42** (1986) 995.

¹⁶⁾ T. A. George, M. A. Jackson, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 924.

¹⁷⁾ B. Pietsch, L. Dahlenburg, *Inorg. Chim. Acta* **145** (1988) 195.

¹⁸⁾ J. Chatt, R. A. Head, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1638.

¹⁹⁾ B. J. Carter, J. E. Bercaw, H. B. Gray, *J. Organomet. Chem.* **181** (1979) 105.

²⁰⁾ R. A. Henderson, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **27** (1983) 197.

²¹⁾ E. Carmona, J. M. Marin, M. L. Poveda, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **238** (1982) C63.

^{22a)} F. G. N. Cloke, K. P. Cox, M. L. H. Green, J. Bashkin, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 393. — ^{22b)} M. Brookhart, K. Cox, F. G. N. Cloke, J. C. Green, M. L. H. Green, P. M. Hare, J. Bashkin, A. E. Derome, P. D. Grebenik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 423.

^{23a)} T. A. George, R. C. Tisdale, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5157. — ^{23b)} T. A. George, R. C. Tisdale, *Polyhedron* **5** (1986) 297. — ^{23c)} T. A. George, R. C. Tisdale, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2909.

²⁴⁾ Simulationsprogramm PANIC (Bruker-Software).

²⁵⁾ Bezüglich der relativen Vorzeichen von *cis*-²J(PP) (negativ) und *trans*-²J(PP) (positiv) siehe u.a.: ^{25a)} J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **9** (1972/1973) 1. — ^{25b)} R. J. Goodfellow, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1676. — ^{25c)} M. V. Baker, L. D. Field, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2010.

²⁶⁾ E. Carmona, A. Galindo, M. L. Poveda, R. D. Rogers, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4033.

²⁷⁾ T. Herskovitz, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1615.

²⁸⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53754, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

²⁹⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXTL, komplettes Programm zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten*, Göttingen 1983.