

# Metallinduzierte und basenkatalysierte 2-Propinyl-Allenyl-Umlagerung in $[(HC\equiv CCH_2)(2,4,6-tBu_3C_6H_2O)]P=MoCp(CO)_2$

Michael Leise, Heinrich Lang\*, Wolfgang Imhof und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 24. November 1992

**Key Words:** Molybdenum complexes / Rearrangements, metal-induced, base-catalyzed / Isomerizations, 2-propynyl-allenyl

## Metal-Induced and Base-Catalyzed 2-Propynyl-Allenyl Rearrangement in $[(HC\equiv CCH_2)(2,4,6-tBu_3C_6H_2O)]P=MoCp(CO)_2$

The synthesis and reactivity of  $[(HC\equiv CCH_2)(2,4,6-tBu_3C_6H_2O)]P=MoCp(CO)_2$  (**3**) is described.  $[(HC\equiv CCH_2)(R)]P=MoCp(CO)_2$  (**1**) reacts with  $NaMoCp(CO)_3$  (**2**) to afford the  $\sigma^3, \lambda^4$ -phosphandiyl compound **3**. With  $NEt_3$  a prototropic rearrangement of the 2-propynyl ligand of **3** to an allenyl group in  $[(H_2C=C=CH)(R)]P=MoCp(CO)_2$  (**5**) is observed. However, with

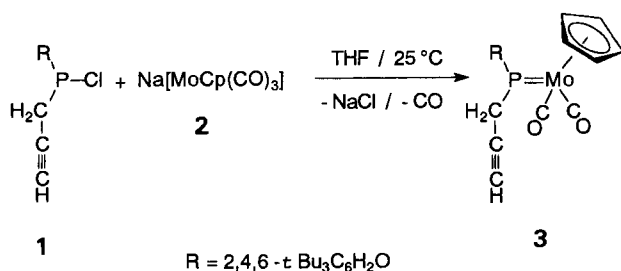
$Cr(CO)_5 \cdot THF$  a metal-induced rearrangement of the 2-propynyl unit in **3** yields  $\eta^3$ - $\{(2,4,6-tBu_3C_6H_2O)[(CO)_5Cr]P\} \equiv CH \equiv C=CH_2$   $MoCp(CO)_2$  (**7**). Complex **7** contains a 1-phosphaallyl system, which is functionalized by an exocyclic CC double bond. X-ray structure analyses of **3** and **7** are performed.

Vor kurzem haben wir über die stufenweise Darstellung von Enamin-substituierten  $\sigma^3, \lambda^4$ -Phosphandiyl-Komplexen  $\{(2,4,6-tBu_3C_6H_2O)[(Me)(Et_2N)C=CH]\}P=MoCp(CO)_2$  berichtet<sup>[1,2]</sup>. Ausgehend von  $[(HC\equiv CCH_2)(R)]P=MoCp(CO)_2$  ( $R = 2,4,6-tBu_3C_6H_2O$ ) wird durch Zugabe von  $HNEt_2$  eine prototrope Umlagerung in  $[(H_2C=C=CH)(R)]P=MoCp(CO)_2$  beobachtet; Hydroaminierung durch regioselektive Addition von  $HNEt_2$  an die terminale CC-Doppelbindung der Allenyl-Einheit führt zu  $\{[(Me)(Et_2N)C=CH](R)\}P=MoCp(CO)_2$ .

Wir beschreiben nun die basenkatalysierte bzw. metallinduzierte Umlagerung von  $[(HC\equiv CCH_2)(R)]P=MoCp(CO)_2$  (**3**) zu Allenyl-substituierten  $\sigma^3, \lambda^4$ -Phosphandiyl-Komplexen bzw. funktionalisierten 1-Phosphaallyl-Verbindungen.

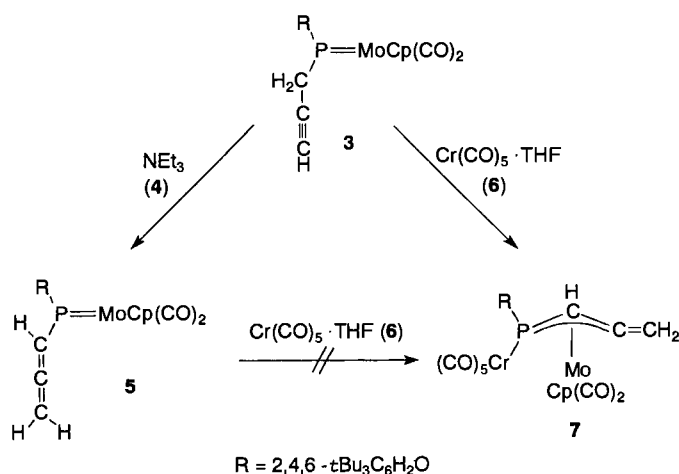
### Ergebnisse und Diskussion

$[(HC\equiv CCH_2)(2,4,6-tBu_3C_6H_2O)]P=MoCp(CO)_2$  (**1**)<sup>[3]</sup> reagiert mit  $Na[MoCp(CO)_3]$  (**2**)<sup>[4]</sup> in THF bei 25 °C mit 95% Ausbeute zu rotem, kristallinem **3**.



In Gegenwart von  $NEt_3$  (**4**) in THF bei 25 °C findet unter Farbvertiefung Isomerisierung des Propargylsubstituenten in **3** zu einer Allenyl-Einheit in **5** (Ausb. 95%) statt (Schema 1). Die Reaktion von **3** mit **4** läßt sich auch in  $Et_2O$  durchführen; das schwächer polare Lösungsmittel  $Et_2O$  erfordert allerdings eine bedeutend längere Reaktionsdauer (Exp. Teil).

Schema 1. Isomerisierungsverhalten von **3**; Darstellung von **5** und **7**



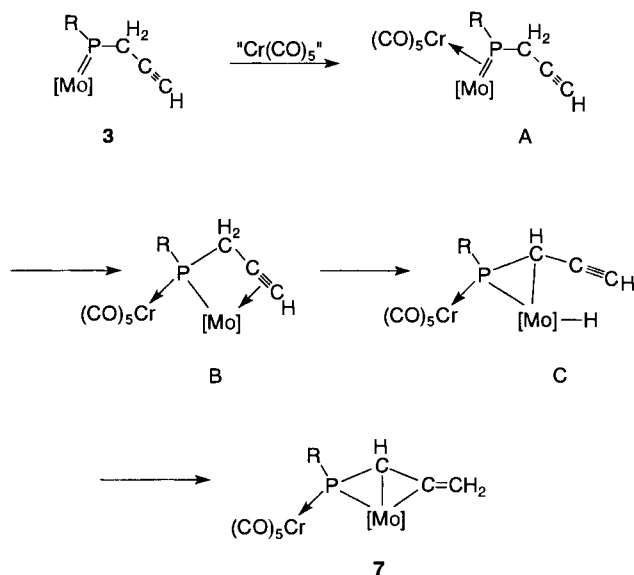
Mit  $Cr(CO)_5 \cdot THF$  (**6**) reagiert **3** unter gleichen Reaktionsbedingungen (s.o.) in guter Ausbeute unter Farbwechsel von rot nach gelb zu **7** (Schema 1).

Für die Entstehung von **7** sind mehrere Wege denkbar. Ausschließen läßt sich, daß **7** unter intermediärer Bildung von **5** gebildet wird (Schema 1). Versuche, **5** mit **6** zur Reaktion zu bringen, führten nicht zu **7**; es wird, selbst nach Variation der Reaktionsbedingungen, stets quantitativ **3** neben gebildetem  $Cr(CO)_6$  zurückerhalten.

Eine Möglichkeit für die Entstehung von **7** aus **3** ist in Schema 2 gegeben: Danach findet zunächst eine Addition des 16-Elektronen-Komplexfragments „ $Cr(CO)_5$ “ an die formale PMo-Doppelbindung in **3** unter Ausbildung von **A** statt. Verbindungen vom Typ **A** wurden durch Umsetzung von  $[(R)(R')P=MoCp(CO)_2]$  ( $R, R' =$  einbindige organische Reste) mit  $Fe_2(CO)_9$  erhalten<sup>[5]</sup>. Nachfolgende Gerüst-Umorientierung unter Wanderung der in **A** an PMo  $\eta^2$ -sidoon-gebundenen  $Cr(CO)_5$ -Einheit zum Phosphoratom führt zu **B**, in dem das Phosphorzentrum koordinativ an den

Cr(CO)<sub>5</sub>-Baustein gebunden ist<sup>[5a]</sup>; das dadurch am Molybdänzentrum entstehende Elektronendefizit wird durch  $\eta^2$ -Side-on-Koordination der CC-Dreifachbindung des Propargylrestes kompensiert. Zu **B** analog gebaute Verbindungen wurden von uns kürzlich beschrieben<sup>[5]</sup>. In Anlehnung an den  $\pi$ -Allyl-Komplex-Mechanismus von Cramer<sup>[6]</sup> und Casey<sup>[7]</sup> könnte unter Ablösung der  $\eta^2$ -side-on-koordinierenden CC-Dreifachbindung und Insertion der MoCp(CO)<sub>2</sub>-Einheit in eine CH-Bindung der Methylengruppe des 2-Propinylrestes die Ausbildung von **C** erfolgen. Anschließende intramolekulare Addition von „H–Mo“ an die CC-Dreifachbindung ergibt **7** (Schema 2).

Schema 2. Mögliche Elementarschritte bei der Bildung von **7** aus **3** und Cr(CO)<sub>5</sub> · THF (**6**) ([Mo] = MoCp(CO)<sub>2</sub>; R = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O)



**3**, **5** und **7** sind unter Inertgas über Monate stabil, zersetzen sich an Luft jedoch allmählich zu nicht näher identifizierten Produkten. Die Komplexe **3**, **5** und **7** sind die einzigen Produkte, die mit *n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Mischungen an Kieselgel chromatographiert werden können.

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **3**, **5** und **7** erweisen sich zur raschen Identifizierung als wertvoll. So findet man für **3** und **5** die <sup>31</sup>P-NMR-Resonanz bei  $\delta = 309$  (**3**) bzw. 287 (**5**), für **7** dagegen bei  $\delta = 158$ .

Die Molekülstruktur der Komplexe **3** und **7** wurde zusätzlich durch Röntgenstrukturanalysen belegt (Abb. 1).

Die Röntgenstrukturanalyse von **3** zeigt, daß das Phosphorzentrum eine trigonal planare Umgebung aufweist (Winkelsumme 360°, Abb. 1). Der P-Mo-Abstand beträgt 219.7 pm und entspricht den Bindungslängen, die in anderen  $\sigma^3, \lambda^4$ -Phosphandiyl-Komplexen gefunden wurden<sup>[1,5,8]</sup>.

Die Beschreibung von **7** als funktionalisiertes 1-Phosphaallyl-System mit terminaler CC-Doppelbindung stützt sich auf folgende Beobachtungen: Die Abstände P–C13 und C13–C14 entsprechen mit 176.0 und 140.3 pm Werten, wie sie in  $\eta^3$ -stabilisierten 1-Phosphaallyl-Systemen gefunden werden<sup>[9]</sup>. Im Vergleich zu **3** ist der PC-Abstand in **7** um 8 pm verkürzt (Abb. 1) und deutet auf einen Mehrfachbin-

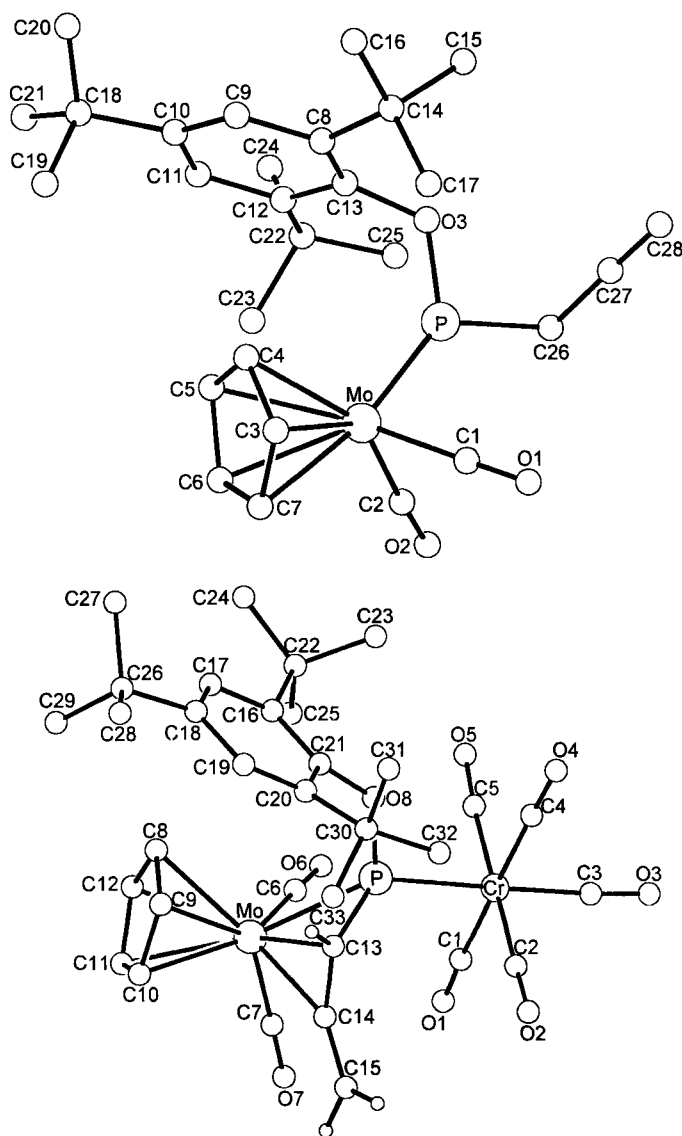


Abb. 1. Molekülstrukturen von **3** (oben) und **7** (unten) im Kristall; Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: **3**: P–Mo 219.7(3), P–C26 184.1(8), C26–C27 145(1), C27–C28 117(2); O3–P–Mo 134.9(2), Mo–P–C26 129.5(3), C26–P–O3 95.6(3). – **7**: P–Mo 257.8(3), P–Cr 236.7(3), P–C13 176.0(6), C13–C14 140.3(6), C14–C15 131.1(7), C13–Mo 226.2(6), C14–Mo 223.6(6); Cr–P–Mo 131.1(1), Cr–P–C13 125.6(2), Mo–P–C13 59.4(2), P–C13–Mo 78.6(2), C13–Mo–P 42.0(1), Mo–C13–C14 70.8(3), C13–C14–Mo 72.9(3), C13–Mo–C14 36.4(2), Mo–C14–C15 144.6(4), C13–C14–C15 142.4(5)

dungscharakter hin. Der interne Vergleich der CC-Bindungslängen C13–C14 (140.3 pm) und C14–C15 (131.1 pm) in **7** bestätigt die  $\pi$ -Side-on-Koordination der zum Phosphor-Atom  $\alpha$ -ständigen CC-Doppelbindung des Allenylrestes an das 15-Elektronen-Zentrum MoCp(CO)<sub>2</sub> (Abb. 1). Durch die  $\eta^3$ -Side-on-Koordination der 1-Phosphaallyl-Einheit an MoCp(CO)<sub>2</sub> wird der P-Mo-Bindungsabstand von 219.7 pm (Abb. 1) in **3** auf 257.8 pm (Abb. 1) in **7** aufgeweitet. Ein ähnlich langer Bindungsabstand wird in Metallo-Phosphanen vom Typ (R)(R')P–MoCp(CO)<sub>3</sub> (R, R' = einbindige organische Reste) gefunden<sup>[5]</sup>. Die anderen Abstände entsprechen üblichen Werten<sup>[10]</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Sonderforschungsbereich SFB 247) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Frau *S. Fiedler* sind wir für die Aufnahmen der Massenspektren und den Damen *K. Rumpf*, *E. Weiß* und Herrn *E. Müller* für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar. Herrn Prof. Dr. *G. Huttner* und Herrn Dr. *B. Eber* danken wir für zahlreiche Diskussionen.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter  $\text{N}_2$  durchgeführt.

A) *Darstellung von 3*: 4.0 g (15 mmol)  $\text{Na}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$  (**2**)<sup>[4]</sup> werden bei 25°C in 200 ml THF unter Rühren vorgelegt und 5.5 g (15 mmol)  $[(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O})(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2)]\text{PCl}$  (**1**)<sup>[3]</sup> langsam zuge tropft. Die Lösung färbt sich unter CO-Entwicklung rot. Man rührt 3 h und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Der Rückstand wird mehrmals mit *n*-Pentan extrahiert und durch 5 cm Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}/n$ -Pentan (1:1) bei -30°C wird **3** in roten Kristallen erhalten; Ausb. 7.8 g (95%, bezogen auf eingesetztes **1**). Schmp. 110°C. — IR (*n*-Pentan,  $\text{CaF}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 3312\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 2121 vw ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ), 1963 vs, 1900 s, 1889 s ( $\nu_{\text{CO}}$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 309.0$  (s). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.38$  (s, 9H, *p*-tBu), 1.42 (s, 18H, *o*-tBu), 2.38 (dt,  $J_{\text{PH}} = 5.6$ ,  $J_{\text{HH}} = 2.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3.40 (dd,  $J_{\text{PH}} = 13.9$ ,  $J_{\text{HH}} = 2.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 4.87 (s, 5H, Cp), 7.37 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.7$  (s, 3 C, *p*-tBu), 33.2 (s, 6 C, *o*-tBu), 34.8 (s, 1 C, *i*-C/*p*-tBu), 36.2 (s, 2 C, *i*-C/*o*-tBu), 36.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 9$  Hz, 1 C,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 73.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 8$  Hz, 1 C,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 75.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 7$  Hz, 1 C,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 91.5 (s, 5 C, Cp), 124.1 (s, 2 C,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 142.1 (s, 2 C,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 146.7 (s, 1 C,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 149.0 (s, 1 C,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 235.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 21$  Hz, 2 C, CO). — EI-MS,  $m/z$  (%): 550 (59)  $[\text{M}^+]$ , 455

(16)  $[\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{C}_3\text{H}_3]$ , 289 (48)  $[\text{M}^+ - \text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}]$ , 262 (18)  $[\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}^+]$ , 261 (10)  $[\text{M}^+ - \text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O} - \text{CO}]$ , 247 (36)  $[\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}^+ - \text{Me}]$ , 233 (30)  $[\text{M}^+ - \text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O} - 2\text{CO}]$ , 205 (6)  $[\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}^+ - \text{Bu}]$ , 57 (100)  $[\text{Bu}^+]$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{MoO}_3\text{P}$  (548.5) Ber. C 61.31 H 6.80  
Gef. C 61.03 H 6.93

B) *Darstellung von 5*: 1.5 g (2.7 mmol) **3** werden in 100 ml THF mit 120 mg (1.2 mmol)  $\text{NET}_3$  (**4**) 3 h bei 25°C gerührt, wobei sich die Lösung von hellrot nach dunkelrot färbt. Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum, filtriert mit *n*-Pentan (100 ml) durch 5 cm Kieselgur und entfernt anschließend im Hochvakuum das Lösungsmittel. Umkristallisation aus wenig *n*-Pentan bei -30°C ergibt **5** in dunkelroten Kristallen; Ausb. 1.4 g (95%, bezogen auf eingesetztes **3**). Schmp. 99°C. — IR (*n*-Pentan,  $\text{CaF}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 1952\text{ cm}^{-1}$  s, 1887 s ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1918 m ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), 1590 w ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 287.3$  (s). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.40$  (s, 9H, *p*-tBu), 1.42 (s, 18H, *o*-tBu), 4.89 (s, 5H, Cp), 4.99 (dd,  $J_{\text{PH}} = 15.6$ ,  $J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 6.17 (dt,  $J_{\text{PH}} = 13.6$ ,  $J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 1H,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 7.38 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.7$  (q,  $J_{\text{CH}} = 126$  Hz, 3 C, *p*-tBu), 33.1 (q,  $J_{\text{CH}} = 126$  Hz, 6 C, *o*-tBu), 34.7 (s, 1 C, *i*-C/*p*-tBu), 36.1 (s, 2 C, *i*-C/*o*-tBu), 78.2 (dt,  $J_{\text{PC}} = 11$ ,  $J_{\text{CH}} = 170$  Hz, 1 C,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 100.1 (dd,  $J_{\text{PC}} = 30$ ,  $J_{\text{CH}} = 172$  Hz, 1 C,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 91.4 (d,  $J_{\text{CH}} = 176$  Hz, 5 C, Cp); 123.9 (d,  $J_{\text{CH}} = 155$  Hz, 2 C,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 142.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 4$  Hz, 2 C,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 146.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 2$  Hz, 1 C,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ); 148.6 (d,  $J_{\text{PC}} = 3$  Hz, 1 C,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 214.3 (s, 1 C,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 235.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 21$  Hz, 2 C, CO). — EI-MS,  $m/z$  (%): 550 (10)  $[\text{M}^+]$ , 494 (1)  $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$ , 455 (6)  $[\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{C}_3\text{H}_3]$ , 437 (14)  $[\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{Bu}]$ , 289 (100)  $[\text{M}^+ - \text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}]$ , 261 (50)  $[\text{M}^+ - \text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O} - \text{CO}]$ , 247 (16)  $[\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}^+ - \text{Me}]$ , 233 (70)  $[\text{M}^+ - \text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O} - 2\text{CO}]$ , 57 (56)  $[\text{Bu}^+]$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{MoO}_3\text{P}$  (548.5) Ber. C 61.31 H 6.80  
Gef. C 61.53 H 7.07

*Anmerkung*: Die Reaktion von **3** mit **4** kann auch in  $\text{Et}_2\text{O}$  als Lösungsmittel durchgeführt werden. Dabei ist eine Reaktionsdauer von 72 h erforderlich.

C) *Darstellung von 7*: 280 mg (1.27 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , gelöst in 250 ml THF, werden  $5\frac{1}{2}$  h unter Durchleiten eines schwachen  $\text{N}_2$ -Stroms mit 10°C mit UV-Licht bestrahlt<sup>[11]</sup>. Zu dieser  $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ -Lösung (**6**) werden bei 25°C 500 mg (0.91 mmol) **3** gegeben. Man rührt 18 h bei 25°C, wobei sich die Lösung gelb färbt, und entfernt anschließend im Hochvakuum alle flüchtigen Bestandteile. Der Rückstand wird auf silanisierter Kieselgel aufgezogen und an Kieselgel bei -30°C chromatographiert (Säule 1.5 cm  $\times$  15 cm; *n*-Pentan). Mit *n*-Pentan eluiert man eine gelbe Zone, aus der sich **7** durch Umkristallisation bei -30°C in gelben Kristallen isolieren läßt; Ausb. 460 mg (65%, bezogen auf eingesetztes **3**). Zers.-P. 182°C. — IR (*n*-Pentan,  $\text{CaF}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 2067\text{ cm}^{-1}$  m, 1982 vs, 1950 vs, 1920 w ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1548 vw ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 157.6$  (s). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27$  (s, 9H, *p*-tBu), 1.50 (s, 9H, *o*-tBu), 1.66 (s, 9H, *o*-tBu), 3.98 (br. s, 1H,  $\text{HC}\equiv\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5.65 (br. s, 1H,  $\text{HC}\equiv\text{C}=\text{CH}_2$ ), 6.54 (br. s, 1H,  $\text{HC}\equiv\text{C}=\text{CH}_2$ ), 4.79 (s, 5H, Cp), 7.24 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.25 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.6$  (s, 3 C, *p*-tBu), 32.5 (s, 3 C, *o*-tBu), 33.3 (s, 3 C, *o*-tBu), 34.5 (s, 1 C, *i*-C/*p*-tBu), 36.6 (s, 1 C, *i*-C/*o*-tBu), 37.6 (s, 1 C, *i*-C/*o*-tBu), 91.5 (s, 1 C,  $\text{HC}\equiv\text{C}=\text{CH}_2$ ), 108.4 (s, 1 C,  $\text{HC}\equiv\text{C}=\text{CH}_2$ ), 148.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 15.5$  Hz, 1 C,  $\text{HC}\equiv\text{C}=\text{CH}_2$ ), 92.9 (s, 5 C, Cp), 123.1 (s, 1 C,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 124.9 (s, 1 C,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 142.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 4$  Hz, 1 C,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 142.7 (d,  $J_{\text{PC}} = 4$  Hz, 1 C,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 146.6 (s, 1 C,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 148.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 20$  Hz, 1 C,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 215.2 (d,  $J_{\text{PC}} = 15$  Hz, 4 C, CrCO), 220.9 (s, 1 C, CrCO), 226.6 (s, 1 C, MoCO), 231.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 36$  Hz, 1 C, MoCO). — EI-MS,  $m/z$  (%): 742 (8)  $[\text{M}^+]$ , 602 (40)  $[\text{M}^+ - 5\text{CO}]$ , 574 (4)  $[\text{M}^+ -$

Tab. 1. Atomkoordinaten von **3**:  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2$ ] ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen Tensors  $U_{ij}$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Mo	0.02051(6)	0.00698	0.6075(6)	0.0318(2)
C1	0.21806(9)	-0.0152(5)	0.7768(9)	0.052(4)
O1	0.3348(8)	-0.0276(5)	0.8758(7)	0.091(4)
C2	-0.035(1)	-0.0977(6)	0.655(1)	0.056(4)
O2	-0.0648(9)	-0.1593(5)	0.680(1)	0.101(5)
C3	0.0103(8)	0.1394(5)	0.681(1)	0.101(7)
C4	-0.0517(8)	0.1389(5)	0.519(1)	0.094(7)
C5	-0.1898(8)	0.0932(5)	0.466(1)	0.082(5)
C6	-0.2131(8)	0.0655(5)	0.595(1)	0.103(8)
C7	-0.0895(8)	0.0940(5)	0.728(1)	0.102(8)
P	0.1224(2)	-0.0513(1)	0.4646(2)	0.0277(6)
O3	0.1186(5)	-0.0356(3)	0.2952(5)	0.027(2)
C8	0.0694(3)	0.0971(2)	0.1979(4)	0.024(2)
C9	-0.0351(3)	0.1569(2)	0.1226(4)	0.028(2)
C10	-0.1932(3)	0.1402(2)	0.0489(4)	0.026(2)
C11	-0.2468(3)	0.0638(2)	0.0505(4)	0.026(2)
C12	-0.1423(3)	0.0040(2)	0.1258(4)	0.027(2)
C13	0.0158(3)	0.0207(2)	0.1995(4)	0.027(2)
C14	0.2491(7)	0.1163(4)	0.2587(8)	0.031(2)
C15	0.3304(9)	0.0549(5)	0.197(1)	0.052(4)
C16	0.2783(9)	0.1963(5)	0.203(1)	0.050(3)
C17	0.3277(9)	0.1170(6)	0.4345(9)	0.050(3)
C18	-0.3121(8)	0.2081(4)	-0.0206(8)	0.034(3)
C19	-0.329(1)	0.2531(6)	0.113(1)	0.073(5)
C20	-0.254(1)	0.2659(8)	-0.104(2)	0.0110(8)
C21	-0.471(1)	0.1774(6)	-0.123(1)	0.107(6)
C22	-0.2174(8)	-0.0818(4)	0.0995(8)	0.031(3)
C23	-0.3351(9)	-0.0843(5)	0.1749(8)	0.040(3)
C24	-0.301(1)	-0.0947(5)	-0.0726(9)	0.043(3)
C25	-0.109(1)	-0.1518(5)	0.163(1)	0.055(4)
C26	0.2471(8)	-0.1392(4)	0.5049(9)	0.040(3)
C27	0.3988(9)	-0.1267(5)	0.5026(8)	0.041(3)
C28	0.521(1)	-0.1178(8)	0.501(2)	0.079(5)

6 CO], 546 (50) [M<sup>+</sup> - 7 CO], 481 (40) [M<sup>+</sup> - Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O], 453 (10) [M<sup>+</sup> - Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O - CO], 425 (6) [M<sup>+</sup> - Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O - 2 CO], 397 (9) [M<sup>+</sup> - Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O - 3 CO], 369 (14) [M<sup>+</sup> - Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O - 4 CO], 341 (6) [M<sup>+</sup> - Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O - 5 CO], 313 (14) [M<sup>+</sup> - Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O - 6 CO], 289 (100) [M<sup>+</sup> - Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O - Cr(CO)<sub>5</sub>], 262 (42) [Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>], 247 (45) [Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> - Me], 233 (55) [M<sup>+</sup> - Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O - Cr(CO)<sub>5</sub> - 2 CO], 205 (14) [Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> - Bu], 57 (30) [Bu<sup>+</sup>].

C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>CrMoO<sub>8</sub>P (740.6) Ber. C 53.52 H 5.04  
Gef. C 53.61 H 5.23

Tab. 2. Atomkoordinaten von 7: U<sub>eq</sub> [Å] ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen Tensors U<sub>ij</sub>

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Mo	0.19063 (5)	0.05497 (4)	0.61153 (2)	0.0215 (1)
Cr	-0.18875 (9)	0.37062 (7)	0.66953 (4)	0.0259 (3)
P	0.0032 (1)	0.1932 (1)	0.69563 (6)	0.0199 (4)
C1	-0.1340 (6)	0.3756 (5)	0.5670 (3)	0.037 (2)
O1	-0.1056 (5)	0.3799 (4)	0.5062 (2)	0.054 (2)
C2	-0.0494 (6)	0.4959 (5)	0.6721 (3)	0.033 (2)
O2	0.0340 (5)	0.5685 (4)	0.6749 (2)	0.052 (2)
C3	-0.3411 (7)	0.5128 (5)	0.6528 (3)	0.042 (2)
O3	-0.4393 (5)	0.5963 (4)	0.6444 (3)	0.067 (2)
C4	-0.2527 (6)	0.3687 (5)	0.7696 (3)	0.032 (2)
O4	-0.2978 (5)	0.3694 (4)	0.8287 (2)	0.049 (2)
C5	-0.3283 (6)	0.2435 (5)	0.6717 (3)	0.036 (2)
O5	-0.4165 (5)	0.1709 (4)	0.6764 (3)	0.056 (2)
C6	-0.0122 (6)	0.0574 (5)	0.5856 (3)	0.029 (2)
O6	-0.1292 (4)	0.0604 (4)	0.5666 (2)	0.036 (1)
C7	0.2065 (6)	0.1621 (5)	0.5150 (3)	0.031 (2)
O7	0.2176 (5)	0.2234 (4)	0.4581 (2)	0.048 (1)
C8	0.2364 (4)	-0.1643 (3)	0.6769 (2)	0.035 (2)
C9	0.3558 (4)	-0.0910 (3)	0.6844 (2)	0.038 (2)
C10	0.4360 (4)	-0.0593 (3)	0.6147 (2)	0.037 (2)
C11	0.3662 (4)	-0.1130 (3)	0.5641 (2)	0.035 (2)
C12	0.2428 (4)	-0.1779 (3)	0.6026 (2)	0.037 (2)
C13	0.1960 (6)	0.2101 (4)	0.6860 (3)	0.024 (2)
C14	0.2573 (5)	0.2600 (5)	0.6158 (3)	0.027 (2)
C15	0.3225 (7)	0.3624 (6)	0.5783 (3)	0.038 (2)
O8	-0.0443 (3)	0.1197 (3)	0.7787 (2)	0.021 (1)
C16	-0.0110 (3)	-0.1151 (3)	0.8277 (2)	0.021 (1)
C17	0.0739 (3)	-0.2255 (3)	0.8628 (2)	0.022 (2)
C18	0.1977 (3)	-0.2048 (3)	0.8945 (2)	0.023 (1)
C19	0.2365 (3)	-0.0737 (3)	0.8912 (2)	0.023 (1)
C20	0.1515 (3)	0.0366 (3)	0.8561 (2)	0.022 (1)
C21	0.0278 (3)	0.0159 (3)	0.8244 (2)	0.021 (1)
C22	-0.1672 (5)	-0.1412 (4)	0.8086 (3)	0.024 (1)
C23	-0.2937 (5)	-0.0483 (5)	0.8451 (3)	0.033 (2)
C24	-0.2007 (6)	-0.2899 (5)	0.8346 (3)	0.034 (2)
C25	-0.1775 (6)	-0.1154 (5)	0.7270 (3)	0.030 (2)
C26	0.3013 (5)	-0.3294 (5)	0.9254 (3)	0.028 (2)
C27	0.2051 (6)	-0.4259 (5)	0.9787 (3)	0.035 (2)
C28	0.4176 (6)	-0.2902 (5)	0.9676 (3)	0.042 (2)
C29	0.3807 (6)	-0.4035 (5)	0.8633 (3)	0.041 (2)
C30	0.1774 (6)	0.1779 (4)	0.8799 (2)	0.024 (2)
C31	0.1376 (7)	0.1634 (5)	0.9625 (3)	0.040 (2)
C32	0.0781 (6)	0.3029 (5)	0.8499 (3)	0.032 (2)
C33	0.3427 (6)	0.2033 (5)	0.8610 (3)	0.036 (2)

**Kristallstrukturdaten von 3:** Dimension des vermessenen Kristalls: 0.4 × 0.4 × 0.7 mm; Raumgruppe P2<sub>1</sub>, monoklin, a = 941.3(7), b = 1698(1), c = 957.0(8) pm, β = 113.78(6)°; V = 1400(1) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Z = 2. Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Fa. Siemens (Nicolet) wurden bei 213 K im Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 52° 2735 Reflexe [I ≥ 2σ(I)] gemessen [μ(Mo-K<sub>α</sub>) 8.3 cm<sup>-1</sup>; Graphitmonochromator, λ = 71.069 pm; ω-scan mit Δω = 0.75 und 2.3 ≤ ω ≤ 29.3° cm<sup>-1</sup>]. Lösungsmethode: Direkte Methoden (Programmsystem SHELXTL-PLUS<sup>[12]</sup>). Die Cyclopentadienyl- und Phenyl-Ringe wurden als starre Gruppen mit Wasserstoff-Atomen (C-H 96 pm) in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 2735 unabhängigen Reflexen [I ≥ 2σ(I)] zu R = 0.046 und R<sub>w</sub> = 0.045 (verfeinerte Parameter: 289).

**Kristallstrukturdaten von 7:** Dimension des vermessenen Kristalls: 0.4 × 0.3 × 0.8 mm; Raumgruppe P $\bar{1}$ , triklin, a = 906.9(7), b = 1003.8(8), c = 1883(2) pm, α = 80.98(8), β = 81.97(8), γ = 82.53(6)°; V = 1666(2) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Z = 2. Meßtemperatur: 189 K, Θ-Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 48°, 4810 Reflexe [I ≥ 2σ(I)], [μ(Mo-K<sub>α</sub>) 8.3 cm<sup>-1</sup>; Graphitmonochromator, λ = 71.069 pm; ω-scan mit 2.5 ≤ ω ≤ 29.3° cm<sup>-1</sup> und Δω = 0.75]. Lösungsmethode wie bei 3. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 4810 Reflexen [I ≥ 2σ(I)] zu R = 0.045, R<sub>w</sub> = 0.045 (verfeinerte Parameter: 391).

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56821, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[1] H. Lang, M. Leise, L. Zsolnai, *Polyhedron* **1992**, *10*, 1281.

[2] H. Lang, *Phosphorus, Sulfur Silicon*, im Druck.

[3] H. Lang, U. Lay, M. Leise, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B* **1993**, *48*, 27.

[4] G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1987**, Bd. 3, S. 1969.

[5] [5a] H. Lang, M. Leise, W. Imhof, *Z. Naturforsch., Teil B* **1991**, *46*, 1650. — [5b] M. Leise, Dissertation, Universität Heidelberg, **1992**. — [5c] M. Leise, L. Zsolnai, H. Lang, *Polyhedron*, im Druck.

[6] R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2272.

[7] C. P. Casey, C. R. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2248.

[8] H. Lang, M. Leise, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 325, und dort zitierte Literatur.

[9] F. Mercier, J. Fischer, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 357.

[10] [10a] S. W. Kirtley in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Ebel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, S. 1079. — [10b] D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, **1974**.

[11] W. Strohmeyer, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3608.

[12] G. Sheldrick, Universität Göttingen, **1988**.