

# Bis[(di-*tert*-butylphosphanyl)methyl]methylphosphan<sup>[1]</sup>

Jochen Krill, Igor V. Shevchenko, Axel Fischer, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler\*

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany

Eingegangen am 19. Mai 1993

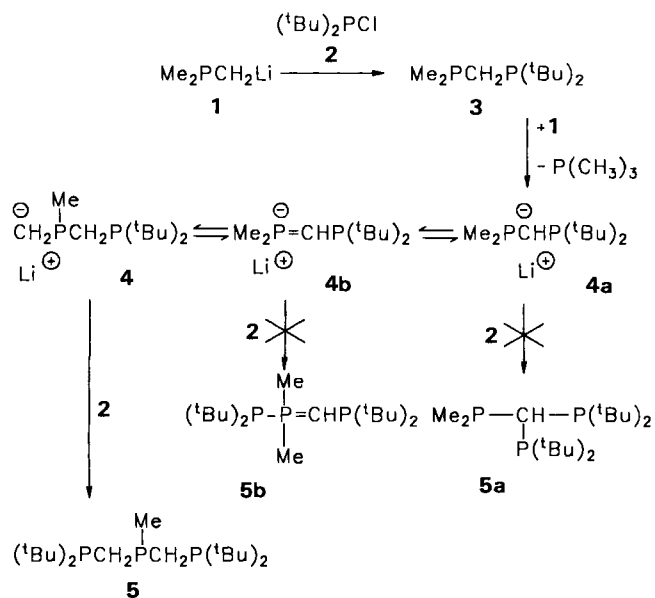
**Key Words:** Steric overcrowding / Trisphosphane, linear, bismethylene-bridged / Molybdenum, complexes with bis- and trisphosphanes

## Bis[(di-*tert*-butylphosphanyl)methyl]methylphosphane<sup>[1]</sup>

The synthesis of [(di-*tert*-butylphosphanyl)methyl]dimethylphosphane (**3**) and of the title compound **5** is described. **5** reacts with sulfur to form the trisulfide **6**. Both **3** and **5** behave as bidentate ligands in forming the molybdenum complexes **8**

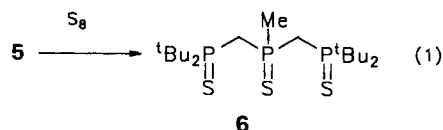
and **10**, which are characterized by single crystal X-ray structure determinations. **10** reacts with sulfur to yield the sulfide **11**, which decomposes in solution within 6 h.

Die Umsetzung des einfach lithiierten Trimethylphosphans **1** mit Di-*tert*-butylchlorphosphan (**2**) führt nicht nur zur Bildung des bereits beschriebenen ditertiären methylenverbrückten Bisphosphans **3**<sup>[2]</sup>, sondern auch zum unverzweigten tertiären Trisphosphan **5**. Aus **3** entsteht **4a** durch Lithiierung mit **1** an der C–H-aciden Methylenbrücke von **3**. Das Bisphosphan **4a** reagiert jedoch aus sterischen Gründen nicht mit **2** zu **5a**, obwohl diese Reaktion mit weniger anspruchsvoll substituierten Methylenbisphosphanen in guten Ausbeuten abläuft<sup>[3]</sup>. Ebensovienig entsteht das zu *t*Bu<sub>2</sub>P–P(Me)<sub>2</sub>=CHP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>[3]</sup> analoge Ylid **5b** aus **4b**. Vielmehr wird das thermodynamisch weniger begünstigte Carbanion **4**, das durch eine prototrope Umlagerung aus **4a** und **4b** entsteht, dem Gleichgewicht durch Reaktion mit **2** unter Bildung der linearen Verbindung **5** entzogen.



Das <sup>13</sup>C-DEPT-NMR-Spektrum beweist das Vorliegen der PCH<sub>2</sub>P-Einheiten in **5**. Trotz der sterisch anspruchs-

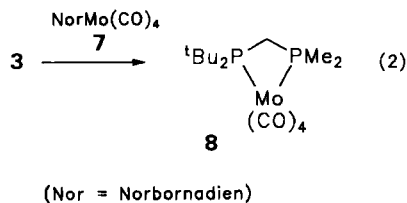
vollen *tert*-Butyl-Gruppen reagiert **5** mit Schwefel bei Raumtemperatur, selbst im Unterschub, ohne Bildung anderer Produkte zu **6**, wie es für alkylsubstituierte Phosphane allgemein bekannt ist<sup>[4]</sup>.



Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **6** zeigt für die quartären C-Atome der *tert*-Butyl-Gruppen zwei Dubletts und läßt so die Inäquivalenz der beiden *tert*-Butyl-Gruppen an einem P-Atom erkennen.

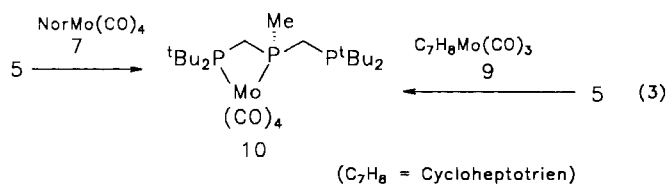
Frühere Umsetzungen von sterisch weniger überfrachtetem Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(Me)CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub> mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> führten zu dreikernigen Komplexen oder zu zweikernigen sechsgliedrigen Chelatringssystemen oder zu Clustern mit Fe–Fe-Bindungen<sup>[5]</sup>. Verbindung **5** reagiert jedoch unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>.

**3** reagiert mit Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän(0) (**7**) zu **8**. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (s.u.) zeigt die erwartete *cis*-ständige Koordination des Liganden, die sich auch in den NMR-spektroskopischen Daten widerspiegelt.



Setzt man **5** mit Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän(0) (**7**) oder Tricarbonyl(cycloheptatrien)molybdän(0) (**9**) um, so erhält man in beiden Fällen in guter Ausbeute **10**. Bei der Umsetzung von **9** mit **5** ist die Besetzung der freien Koordinationsstelle mit CO, das durch Zersetzung von **9** entsteht,

gegenüber der Koordination des dritten Phosphoratoms bevorzugt. **5** wirkt hier nur als bipodaler Ligand.



Die Strukturen der Verbindungen **8** und **10** (Abb. 1, 2) zeigen verzerrt oktaedrisch koordinierte Molybdänatome, die an die methylenverbrückten bidentalen Oligophosphate gebunden sind. Die „Bißwinkel“ P1–Mo1–P2 weisen mit 67.56(2)° (**8**) bzw. 67.31(3)° (**10**) keinen signifikanten Unterschied auf und zeigen gleichzeitig die größte Abweichung von der idealen oktaedrischen Koordinationsgeometrie. Ein geringer, allerdings auffallender Unterschied zwischen den Verbindungen **8** und **10** besteht in der Geometrie der Vierlinge: Während bei **10** die mittlere Abweichung von der Ebene nur 5.4 pm beträgt, sind es bei **8** immerhin 10.2 pm – vermutlich eine Folge der im Vergleich zu **10** höheren sterischen Überfaltung am P2-Phosphoratom. Die Ebenenknickwinkel besitzen Werte von 8.5° (**10**) bzw. 16.1° (**8**). Die nichtbindenden Phosphor-Phosphor-Abstände sind mit 284.3 (**8**) bzw. 284.5 pm (**10**) kurz. Der nichtbindende Abstand P2–P3 in Verbindung **10** beträgt dagegen 306.8 pm und verdeutlicht damit die abstandsverringende Wirkung der Chelatringsspannung in bezug auf die Phosphoratome. Die Molybdän-Kohlenstoff-Bindungsabstände *trans* zu den Phosphor-Ligandenbindungen sind stets kürzer als die entsprechenden *cis*-Bindungsabstände. Die asymmetrische Einheit von **8** enthält ein halbes, über ein Inversionszentrum ungeordnetes Molekül Toluol.

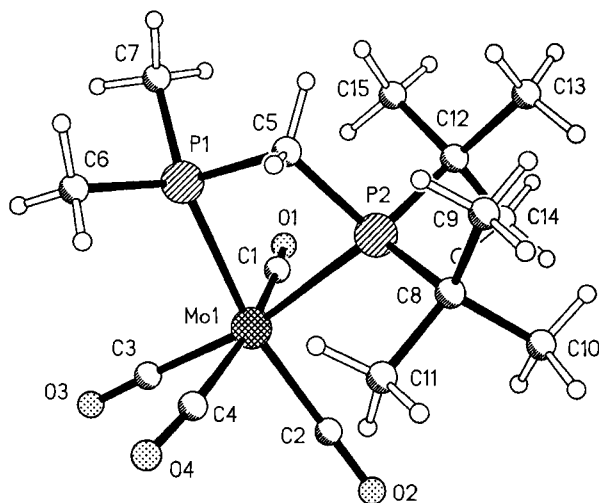


Abb. 1. Das Molekül von Verbindung **8** im Kristall. Radien sind willkürlich. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Mo(1)–C(1) 203.5, Mo(1)–C(2) 199.0, Mo(1)–C(3) 197.3, Mo(1)–C(4) 203.0, Mo(1)–P(1) 251.52, Mo(1)–P(2) 259.68, P(1)–C(5) 184.8, P(2)–C(5) 184.9 pm; C(3)–Mo(1)–C(2) 93.49, C(3)–Mo(1)–C(4) 81.92, C(2)–Mo(1)–C(4) 91.26, C(3)–Mo(1)–C(4) 83.71, C(2)–Mo(1)–C(1) 90.03, P(1)–Mo(1)–P(2) 67.56, C(5)–P(1)–Mo(1) 96.11, C(5)–P(2)–Mo(1) 93.37, P(1)–C(5)–P(2) 100.55°

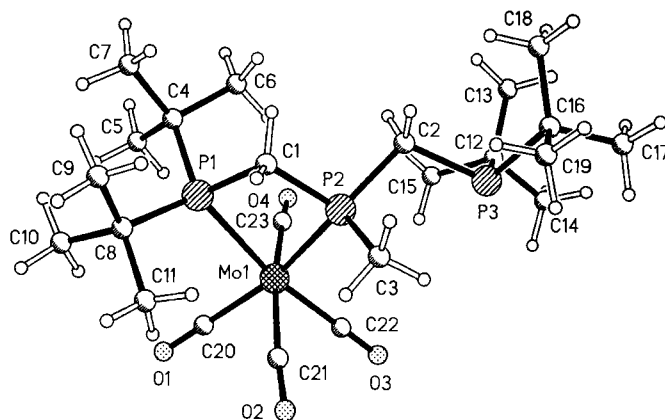
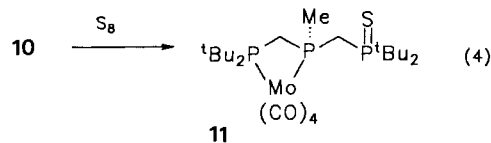


Abb. 2. Das Molekül von Verbindung **10** im Kristall. Radien sind willkürlich. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Mo(1)–C(20) 198.8, Mo(1)–C(21) 202.9, Mo(1)–C(22) 197.2, Mo(1)–C(23) 203.6, Mo(1)–P(1) 258.56, Mo(1)–P(2) 254.76, P(1)–C(1) 184.7, P(2)–C(1) 185.1, P(2)–C(2) 183.9 pm; C(22)–Mo(1)–C(20) 93.96, C(22)–Mo(1)–C(21) 83.41, C(20)–Mo(1)–C(21) 87.25, C(22)–Mo(1)–C(23) 83.17, C(20)–Mo(1)–C(23) 88.84, P(2)–Mo(1)–P(1) 67.31, C(1)–P(1)–Mo(1) 95.13, C(1)–P(2)–Mo(1) 96.28, P(1)–C(1)–P(2) 100.60, P(2)–C(2)–P(3) 111.69°

Für **10** wäre in Lösung bei Raumtemperatur dynamisches Verhalten zu erwarten. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt sich aber ein AMX-Spinsystem mit den chemischen Verschiebungen  $\delta = 42.39, 18.82$  und  $-18.99$ . Zudem läßt sich keine Verbreiterung der Linien im NMR-Spektrum beobachten. Weiterhin reagiert **10** mit Schwefel bei Raumtemperatur in  $\text{CDCl}_3$  zu **11**, das in Lösung NMR-spektroskopisch u. a. durch eine Tieffeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz der nichtkomplexierten  $\lambda^4\text{P}=\text{S}$ -Gruppe um 58 ppm gegenüber derjenigen von  $\lambda^3\text{P}$  in **10** nachgewiesen werden kann. Der Komplex zersetzt sich in Lösung innerhalb von 6 h bzw. bei Entfernung des Lösungsmittels zu einer Vielzahl nicht identifizierter Verbindungen. Diese Instabilität beim Wechsel der Oxidationsstufe von P(III) nach  $\lambda^4\text{P(V)}$  erklärt sich nicht durch den Entzug eines freien Elektronenpaares und einer damit verbundenen Unterdrückung dynamischen Verhaltens, sondern vermutlich durch intra- oder intermolekularen Angriff eines Mo-Atoms auf die P=S-Bindung. **10** reagiert nicht mit anderen, räumlich anspruchsvolleren Oxidationsmitteln wie Hexafluoraceton oder Tetrachlor-*o*-benzochinon.



I. V. S. dankt der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für ein Postdoktoranden-Stipendium. Den Firmen *BASF AG*, *Bayer AG*, *Chemetall AG* und *Hoechst AG* wird für Chemikalienspenden, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für eine Beihilfe gedankt.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt<sup>[6]</sup>. – Schmelz-

punkte: unkorrigiert; Schmelzpunktbestimmungsapparatür Büchi 530 in abgeschmolzenen 0.1-cm-Kapillaren. – NMR: Bruker AC 200 [ $^1\text{H}$ : 200.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50.3 MHz mit  $\text{CDCl}_3$  und  $^{31}\text{P}$ : 81.0 MHz mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) als Referenz]. – MS: Finnigan MAT 8430. – IR: Nicolet 320 FT-IR. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt:  $\text{Me}_2\text{P}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{Li}^{\text{II}}$ ,  $t\text{Bu}_2\text{PCl}^{\text{III}}$ ,  $\text{NorMo}(\text{CO})_4^{\text{IV}}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3^{\text{IV}}$ .

*Bis[(di-tert-butylphosphanyl)methyl]methylphosphan (5)*: Eine Lösung von  $\text{LiCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$  (1.0 g, 12 mmol) in 40 ml Diethylether wurde unter Kühlung im Eis-/Wasserbad tropfenweise mit 2.16 g (12 mmol) Di-*tert*-butylchlorphosphan (2), gelöst in 10 ml des gleichen Lösungsmittels, versetzt. Es wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann wurden das Lösungsmittel und  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  im Hochvak. entfernt. Der Rückstand wurde bei  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr in einem Kugelrohrdestillationsgerät fraktioniert. Neben **3** (0.52 g; 20%) destillierte verunreinigtes **5** bei 250 °C, das anschließend säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid (Säule  $6 \times 2$  cm) gereinigt wurde. Mit 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde reines **5** eluiert, das beim Entfernen des Lösungsmittels als farbloser Feststoff (1.30 g; 30%) anfiel; Schmp. 112 °C. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.73$ –1.61 (m,  $\text{PCH}_2\text{PCH}_2\text{P}$ ), 1.17 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 3.65$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ), 1.11 [d,  $^3J_{\text{PH}} = 11.2$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.08 [d,  $^3J_{\text{PH}} = 11.1$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.08$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 113.2$  Hz,  $t\text{Bu}_2\text{P}$ ), –34.95 (t,  $^2J_{\text{PP}} = 113.4$  Hz,  $\text{MeP}$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.94$ –31.10 [m, 2  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 29.96–29.50 [m,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 24.78–23.50 (m,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 14.97 (dt,  $^1J_{\text{PC}} = 17.3$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 7.2$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -selektiv-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $^{31}\text{P}$  bei  $\delta = -34.95$ ]:  $\delta = 31.80$  [d,  $^1J_{\text{PC}} = 14.1$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.40 [d,  $^1J_{\text{PC}} = 14.4$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 29.86 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.8$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 29.61 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 8.1$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ]; [ $^{31}\text{P}$  bei  $\delta = 18.08$ ]:  $\delta = 31.60$  [d,  $^3J_{\text{PC}} = 14.3$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 29.81, 29.65 [je s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 364 [ $\text{M}^{+}$ ] (0.04), 307 [ $\text{M}^{+} - t\text{Bu}$ ] (100), 251 [307 –  $\text{C}_4\text{H}_8$ ] (70), 195 [251 –  $\text{C}_4\text{H}_8$ ] (22), 139 [195 –  $\text{C}_4\text{H}_8$ ] (10), 57 [ $\text{C}_4\text{H}_9$ ] (22). – Trotz mehrfacher Versuche wurde für die NMR-spektroskopisch vollständig charakterisierte Verbindung **5** keine befriedigende Elementaranalyse erhalten.

*Darstellung von 6*: Eine Mischung von 1.00 g (2.7 mmol) **5** und 0.26 g (8.0 mmol) Schwefel wurde in einem Zug mit 15 ml Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch erhitzte sich bis zum Sieden des Lösungsmittels. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde an Kieselgel G 60 (Säule  $6 \times 2$  cm) chromatographiert und mit Dichlormethan eine gelbe Fraktion eluiert. Aus heißem Diethylether kristallisierten 1.09 g (2.3 mmol, 88%) mit Schwefel verunreinigtes **6**. Eine Elementaranalyse wurde deshalb nicht durchgeführt. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.41$  (m, 2  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 2.49 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 14.3$  Hz) und 2.09 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 13.8$  Hz, 2  $\text{PCH}_3$ , 4:1), 1.33 [d,  $^3J_{\text{PH}} = 15.6$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 72.00$  [d,  $^2J_{\text{PP}} = 19.6$  Hz,  $\text{P}(\text{=S})(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ ], 45.50 [t,  $^2J_{\text{PP}} = 19.2$  Hz,  $\text{P}(\text{=S})\text{CH}_3$ ]. –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 39.36$  [d,  $^1J_{\text{PC}} = 41.2$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 38.73 [d,  $^1J_{\text{PC}} = 41.1$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 28.08 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 24.9$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 27.05 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 22.2$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 20.71 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 57.4$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 460 [ $\text{M}^{+}$ ] (100), 403 [ $\text{M}^{+} - t\text{Bu}$ ] (30), 347 [ $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{=S})\text{CH}_2\text{P}(\text{=S})(\text{Me})\text{CH}_2\text{P}(\text{=S})\text{H}$ ] (78), 291 [ $(t\text{Bu})\text{HP}(\text{=S})\text{CH}_2\text{P}(\text{=S})(\text{Me})\text{CH}_2\text{P}(\text{=S})\text{H}$ ] (58), 235 [ $\text{H}_2\text{P}(\text{=S})\text{CH}_2\text{P}(\text{=S})(\text{Me})\text{CH}_2\text{P}(\text{=S})\text{H}$ ] (24), 57 [ $t\text{Bu}^{+}$ ] (74).

*Darstellung von 8*: Zu einer Lösung von 1.05 g (3.5 mmol) **7** in 20 ml Dichlormethan wurden 0.77 g (3.5 mmol) **3** getropft. Es wurde 16 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt, dann im Hochvak. auf 10 ml Lösungsvolumen eingengt und an Kieselgel G 60 ( $2 \times 6$  cm) chromatographiert. Mit 50 ml Dichlormethan wurde eine gelbe Fraktion eluiert. Umkristallisation aus heißem Toluol ergab 0.53 g (35%) **8**, Schmp. 144 °C (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 2.97$  (dd,  $^2J_{\text{PH}} = 9.1$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 9.1$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 1.55 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 6.6$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ), 1.33 [d,  $^3J_{\text{PH}} = 13.4$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.85$  [d,  $^2J_{\text{PP}} = 8.6$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], –26.19 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 8.6$  Hz,  $\text{PMe}_2$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 38.47$  [dd,  $^3J_{\text{PC}} = 9.8$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 19.5$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.27 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 2.3$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 7.5$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ), 29.65 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 7.0$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 19.60 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 8.3$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 14.9$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 430 [ $\text{M}^{+}$ ] (20), 402 [ $\text{M}^{+} - \text{CO}$ ] (26), 374 [ $\text{M}^{+} - 2 \text{CO}$ ] (30), 346 [ $\text{M}^{+} - 3 \text{CO}$ ] (40), 289 [346 –  $t\text{Bu}$ ] (100). –  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{MoO}_4\text{P}_2$  (428.25): ber. C 42.07, H 6.12, P 14.40; gef. C 41.98, H 6.11, P 14.53.

*Darstellung von 10*: Eine Lösung von 0.82 g (2.7 mmol) Tetracarbonylnorbornadienmolybdän(0) (**7**) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei Raumtemp. unter Rühren mit einer Lösung von 1.0 g (2.7 mmol) **5** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt und 12 h unter Lichtausschluß gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. (0.5 Torr) eingengt, an Kieselgel G 60 chromatographiert (Säule  $6 \times 1$  cm) und eine gelbe Fraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (0.5 Torr) wurde in wenig heißem Toluol aufgenommen. Bei Raumtemp. kristallisierten 1.14 g (74%) **10** als gelbe Kristalle, Schmp. 152 °C. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.06$  (t,  $^2J_{\text{PH}} = 7.6$  Hz,  $\text{MoPCH}_2\text{PMe}$ ), 2.0–1.75 (m,  $\text{MoPCH}_2\text{P}$ ), 1.71 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 5.7$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ), 1.35 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 4.8$  Hz) und 1.29 [d,  $^3J_{\text{PH}} = 4.9$  Hz,  $\text{MoPC}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.19 (d,  $^3J_{\text{PH}} = 7.4$  Hz) und 1.13 [d,  $^3J_{\text{PH}} = 7.1$  Hz, je  $\lambda^3\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 42.39$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 21.4$  Hz,  $\text{CH}_3\text{PCH}_2\text{P}(t\text{Bu})_2\text{Mo}$ ), 18.82 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 74.7$  Hz,  $\text{PCH}_2\text{P}(t\text{Bu})_2$ ), –18.99 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 74.7$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 21.4$  Hz,  $\text{MoPCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 219.4$  [m, 2  $\text{Mo}(\text{CO})$ ], 214.75 [dd,  $^2J_{\text{PC}} = 9.1$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 7.8$  Hz,  $\text{Mo}(\text{CO})$ ], 214.01 [dd,  $^2J_{\text{PC}} = 8.7$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 8.7$  Hz,  $\text{Mo}(\text{CO})$ ], 39.07 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 18.1$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 9.0$  Hz) und 39.16 [dd,  $^1J_{\text{PC}} = 18.0$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 9.0$  Hz, je  $\text{MoPC}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.15 [ddd,  $^1J_{\text{PC}} = 19.0$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 7.5$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 2.6$  Hz,  $\text{MoPCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Mo}$ ], 31.53 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 23.3$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 6.4$  Hz) und 31.29 [dd,  $^1J_{\text{PC}} = 22.4$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 4.6$  Hz,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 29.92–29.36 [m,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ], 24.91 (ddd,  $^1J_{\text{PC}} = 44.6$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 10.8$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 8.8$  Hz,  $\text{MoPCH}_2\text{P}$ ), 18.93 (ddd,  $^1J_{\text{PC}} = 15.8$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 12.5$ ,  $^3J_{\text{PC}} = 6.5$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 574 [ $\text{M}^{+}$ ] (3), 546 [ $\text{M}^{+} - \text{CO}$ ] (2.8), 518 [ $\text{M}^{+} - 2 \text{CO}$ ] (7.4), 490 [ $\text{M}^{+} - 3 \text{CO}$ ] (6.2), 307 [ $\text{M}^{+} - 4 \text{CO} - \text{Mo} - t\text{Bu}$ ] (100), 251 [307 –  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ] (56), 195 [251 –  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ] (12), 57 [ $\text{C}_4\text{H}_9$ ] (92). – IR (Hexan):  $\tilde{\nu} = 2013$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ , 1920 (m), 1897 (s) (CO). –  $\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{MoO}_4\text{P}_3$  (575.4): ber. C 48.26, H 7.57, P 16.23; gef. C 48.15, H 7.53, P 16.02.

*Bildung von 11*: Eine Lösung von 0.20 g (0.36 mmol) **9** in 3 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde bei Raumtemp. mit 0.012 g (0.38 mol) Schwefel versetzt. Innerhalb von 10 min entstand **11**. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.48$ –3.38 (m,  $\text{MoPCH}_2\text{PMe}$ ), 2.55–2.17 [m,  $\text{PCH}_2\text{P}(\text{=S})$ ], 2.02 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 5.7$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ), 1.42–1.26 [m,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ]. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 77.01$  [d,  $^2J_{\text{PP}} = 26.3$  Hz,  $\text{P}(\text{=S})t\text{Bu}_2$ ], 44.12 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 32.2$  Hz,  $\text{MoPtBu}_2$ ), –8.61 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 26.8$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 31.4$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 39.65$ –38.43 [m,  $\text{MoP}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ ], 39.43 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 24.7$  Hz) und 38.66 [d,  $^1J_{\text{PC}} = 21.6$  Hz,  $\text{P}(\text{=S})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 35.09–34.13 (m,  $\text{MoPCH}_2\text{PMe}$ ), 29.99 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6.6$  Hz) und 29.72 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 6.4$  Hz, je  $\text{MoPC}(\text{CH}_3)_3$ ], 27.90 [d,  $^1J_{\text{PC}} = 24.2$  Hz,  $\text{P}(\text{=S})\text{CH}_2\text{P}$ ], 27.57 [d,  $^2J_{\text{PC}} = 8.8$  Hz,  $\text{P}(\text{=S})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 24.25 [dd,  $^1J_{\text{PC}} = 23.7$ ,  $^1J_{\text{PC}} = 10.1$  Hz,  $\text{MoP}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}(\text{=S})$ ], 18.18 (m,  $\text{PCH}_3$ ).

#### Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **8** und **10**

**8**:  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{MoO}_4\text{P}_2 \cdot 1/2 \text{C}_7\text{H}_8$ ,  $M = 474.30$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 897.6(4)$ ,  $b = 1275.5(3)$ ,  $c = 1983.9(6)$  pm,  $\beta = 92.02(3)^\circ$ ,  $V = 2.2623(13) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.393 \text{ Mg/m}^3$ ,  $\mu = 0.74 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 143 \text{ K}$ ,  $F(000) = 980$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ , Zahl der Reflexe: 6796, davon unabhängig 5226,  $R_{\text{int}} = 0.015$ ,  $R[F, > 4\sigma(F)] = 0.027$ ,  $wR(F^2)$ , alle Reflexe) = 0.063, 224 Parameter,  $S = 1.1$ , Max.  $\Delta/\sigma < 0.001$ , Max.

$\Delta\rho = 0.69 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ , farbloser Kristall,  $0.58 \times 0.58 \times 0.31 \text{ mm}$ .

**10:**  $\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{MoO}_4\text{P}_3$ ,  $M = 572.42$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 1235.6(3)$ ,  $b = 1546.0(4)$ ,  $c = 1539.7(3) \text{ pm}$ ,  $\beta = 105.92(2)^\circ$ ,  $V = 2.8284(11) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.344 \text{ Mg/m}^3$ ,  $\mu = 0.66 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 143 \text{ K}$ ,  $F(000) = 1200$ ,  $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$ , Zahl der Reflexe: 7927, davon unabhängig 4994,  $R_{\text{int}} = 0.022$ ,  $R[F, > 4\sigma(F)] = 0.027$ ,  $wR(F^2, \text{ alle Reflexe}) = 0.061$ , 293 Parameter,  $S = 1.1$ , Max.  $\Delta/\sigma = 0.002$ , Max.  $\Delta\rho = 0.37 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ , gelber Kristall  $0.80 \times 0.64 \times 0.25 \text{ mm}$ .

**Datensammlung und -reduktion:** Die Kristalle der Verbindungen **8** und **10** wurden mit Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel-de Haën) auf den Glasfaden des Goniometerkopfes montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Stoe-STADI-4 mit Siemens-LT-2-Tiefemperaturzusatz). Es wurde mit monochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung gemessen. Die Gitterkonstanten wurden aus  $\pm\omega$ -Werten von 60 (**10**) bzw. 54 (**8**) Reflexen im  $2\Theta$ -Bereich  $20\text{--}23^\circ$  verfeinert. Für Verbindung **10** wurde eine Absorptionskorrektur mit Hilfe von  $\Psi$ -Scans durchgeführt (min./max. Transmission 0.78/0.92).

**Strukturlösung und -verfeinerung:** Das Programmsystem SHELXL-92<sup>[11]</sup> wurde verwendet. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf  $F^2$  verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. — Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen wurden beim

J. Krill, I. V. Shevchenko, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler

Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, deponiert. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummern CSD-400 218 (**8**) und 400 219 (**10**) angefordert werden.

- [<sup>11</sup>] Herrn Professor *Heinrich Nöth* zum 65. Geburtstag gewidmet.  
 [<sup>2</sup>] H. H. Karsch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, *32*, 762–767.  
 [<sup>3</sup>] H. H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1979**, *34*, 1171–1177.  
 [<sup>4</sup>] L. Maier, *Top. Phosphorus Chem.* **1965**, *2*, 43–131.  
 [<sup>5</sup>] D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, G. Müller, M. J. Romao, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 411–433.  
 [<sup>6</sup>] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig, **1988**.  
 [<sup>7</sup>] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, *4*, 149–156.  
 [<sup>8</sup>] M. Fild, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 4–9.  
 [<sup>9</sup>] M. A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2037–2044.  
 [<sup>10</sup>] F. A. Cotton, J. A. McCleverty, J. E. White, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 121–122.  
 [<sup>11</sup>] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, a Program for Crystal Structure Refinement* (pre-release version **1992**), Universität Göttingen.

[152/93]