

Reaktionsverhalten metallkoordinierter 1-Molybda-2-Phospha-1,3-Diene gegenüber Alkinen und Diinen¹

Heinrich Lang^{a,*}, Moritz Winter^a, Michael Leise^a, Laszlo Zsolnai^b, Michael Büchner^b,
Gottfried Huttner^b

^a Technische-Universität Chemnitz-Zwickau, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

^b Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen 29 August 1996

Abstract

Treatment of $\eta^2\text{-}[(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]\text{P}=[\text{Mo}]\text{Fe}(\text{CO})_4$ (1) or $\eta^4\text{-}[(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]\text{P}=[\text{Mo}]\text{Fe}(\text{CO})_3$ (2) ($[\text{Mo}] = \text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$; $\text{R}^1 = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) with $\text{HC}\equiv\text{CR}^2$ [3a: $\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$; 3b: $\text{R}^2 = \text{Ph}$] or $\text{HC}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$ (5) produces complexes $\eta^3\text{-}[(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]\text{P}^{\text{m}}\text{Fe}(\text{CO})_3^{\text{m}}\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{H})[\text{Mo}]$ [4a: $\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$; 4b: $\text{R}^2 = \text{Ph}$] or $\{\eta^3\text{-}[(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]\text{P}^{\text{m}}\text{Fe}(\text{CO})_3^{\text{m}}\text{C}^{\text{m}}\text{C}(\text{H})[\text{Mo}]\}_2\text{C}_8\text{H}_4$ (6) respectively. Each of these molecules contains a 1-ferroallyl moiety, which is η^3 -coordinated to an [Mo] building block. A possible reaction sequence for the formation of compounds 4 and 6 is described. The presented mechanism is corroborated by systematic studies of the reaction behaviour of 2 with different Lewis bases L [$\text{L} = \text{CO}$, PPh_3 , $\text{PPh}_2(\text{C}=\text{CPh})$]. As an initial step, the formation of $\eta^2\text{-}[(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]\text{P}=[\text{Mo}]\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{L})$ [1: $\text{L} = \text{CO}$; 5a: $\text{L} = \text{PPh}_3$; 5b: $\text{L} = \text{PPh}_2(\text{C}=\text{CPh})$] is discussed. The result of the X-ray structure analysis of compound $\eta^3\text{-}[(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]\text{P}^{\text{m}}\text{Fe}(\text{CO})_3^{\text{m}}\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})[\text{Mo}]$ (4b) is reported. 4b crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with the cell parameters $a = 1064.7(2)$, $b = 1411.0(3)$, $c = 1617.3(4)$ pm, $\alpha = 81.74(2)$, $\beta = 80.89(2)$, $\gamma = 73.05(2)^\circ$, $V = 2282.5(9) \times 10^6$ pm³ and $Z = 2$.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $\eta^2\text{-}[(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]\text{P}=[\text{Mo}]\text{Fe}(\text{CO})_4$ (1) bzw. $\eta^4\text{-}[(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]\text{P}=[\text{Mo}]\text{Fe}(\text{CO})_3$ (2) ($[\text{Mo}] = \text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$; $\text{R}^1 = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) mit $\text{HC}\equiv\text{CR}^2$ [3a: $\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$; 3b: $\text{R}^2 = \text{Ph}$] bzw. $\text{HC}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$ (5) ergibt die Komplexe $\eta^3\text{-}[(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]\text{P}^{\text{m}}\text{Fe}(\text{CO})_3^{\text{m}}\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{H})[\text{Mo}]$ [4a: $\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$; 4b: $\text{R}^2 = \text{Ph}$] bzw. $\{\eta^3\text{-}[(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]\text{P}^{\text{m}}\text{Fe}(\text{CO})_3^{\text{m}}\text{C}^{\text{m}}\text{C}(\text{H})[\text{Mo}]\}_2\text{C}_8\text{H}_4$ (6). Diese Verbindungen enthalten als Teilstruktur eine 1-Ferroallyl-Einheit, welche an einen [Mo]-Baustein η^3 -koordiniert ist. Eine denkbare Reaktionssequenz für die Entstehung der Verbindungen 4 bzw. 6 wird vorgestellt. Als einleitender Schritt wird die Verdrängung des an das $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment π -gebundenen Styryl-Liganden diskutiert. Dieses konnte dadurch bekräftigt werden, daß Verbindung 2 mit unterschiedlichen Lewis-Basen L [$\text{L} = \text{CO}$, PPh_3 , $\text{PPh}_2(\text{C}=\text{CPh})$] zu $\eta^2\text{-}[(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]\text{P}=[\text{Mo}]\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{L})$ [1: $\text{L} = \text{CO}$; 5a: $\text{L} = \text{PPh}_3$; 5b: $\text{L} = \text{PPh}_2(\text{C}=\text{CPh})$] reagiert. Das Resultat der Röntgenstrukturanalyse von $\eta^3\text{-}[(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]\text{P}^{\text{m}}\text{Fe}(\text{CO})_3^{\text{m}}\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{H})[\text{Mo}]$ (4b) wird beschrieben. 4b kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellparametern $a = 1064.7(2)$, $b = 1411.0(3)$, $c = 1617.3(4)$ pm, $\alpha = 81.74(2)$, $\beta = 80.89(2)$, $\gamma = 73.05(2)^\circ$, $V = 2282.5(9) \times 10^6$ pm³ und $Z = 2$.

Keywords: 1-Molybda-2-phospha-1,3-dienes; Alkynes; Diynes; Phosphanes; Carbon monoxide

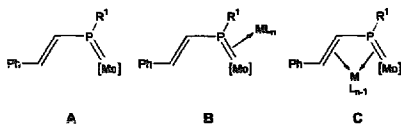
1. Einleitung

1-Molybda-2-Phospha-1,3-Diene, $(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{-C}=\text{CH}[\text{P}=[\text{Mo}]]$ ($[\text{Mo}] = \text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$, $\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2$; $\text{R}^1 = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$) [1], (Typ A

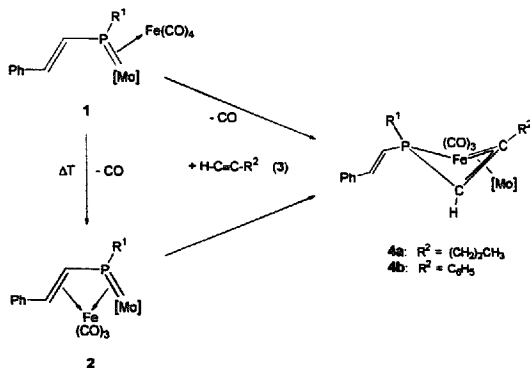
* Corresponding author. Fax: +49 (0) 371-531-1833.

¹ Herrn Professor Dr. Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

Molekül) ergeben durch Umsetzung mit metallorganischen Reagenzien wie $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ bzw. $\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2$ Moleküle vom Typ B, in denen das metallorganische π -System, die Phosphor–Molybdän-Doppelbindung, an das 16-Valenzelektronen-Komplexfragment ML_n [$\text{ML}_n = \text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{CpCo}(\text{CO})$] η^2 -koordiniert ist [2–4]. Thermisch induzierte Eliminierung von Kohlenmonoxid führt zu den η^4 -metallkoordinierten Heterobutadienen $\eta^4\text{-}\{(R^1)\}[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]P=[\text{Mo}]\text{ML}_{n-1}$ [$\text{ML}_{n-1} = \text{Fe}(\text{CO})_3$, CpCo] des Typs C [2].



Im Vergleich dazu zeigen die 1-Molybda-2-Phosphatene-Diene vom Typ A gegenüber einer breiten Palette von Dienophilen keine große Reaktionsbereitschaft [5].



Die Komplexe **4a** und **4b** lassen sich auch ausgehend von $\eta^2\text{-}\{(R^1)\}[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]P=[\text{Mo}]\text{Fe}(\text{CO})_4$ (**1**) unter analogen Reaktionsbedingungen herstellen: Unter Eliminierung von CO aus **1** entsteht zunächst $\eta^4\text{-}\{(R^1)\}[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]P=[\text{Mo}]\text{Fe}(\text{CO})_3$ (**2**), das anschließend mit den zugesetzten Alkinen **3a** bzw. **3b** die entsprechenden Komplexe **4a** bzw. **4b** ergibt. Für diese Reaktionsabfolge spricht, daß als Resultat früherer Arbeiten das metallkoordinierte 1-Molybda-2-Phospha-

Dies ändert sich jedoch grundsätzlich, wenn man von den Typ A Molekülen zu den metallkoordinierten Heterobutadienen $\eta^4\text{-}\{(R^1)\}[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]P=[\text{Mo}]\text{ML}_{n-1}$ des Typs C wechselt [5].

Wir berichten hier über die Umsetzung von $\eta^4\text{-}\{(R^1)\}[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]P=[\text{Mo}]\text{Fe}(\text{CO})_3$ (Typ C Molekül) mit Alkinen, Diinen sowie Phosphanen und Kohlenmonoxid.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Umsetzung von $\eta^4\text{-}\{(R^1)\}[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]P=[\text{Mo}]\text{Fe}(\text{CO})_3$ und $\eta^2\text{-}\{(R^1)\}[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]P=[\text{Mo}]\text{Fe}(\text{CO})_4$ mit Alkinen und Diinen

$\eta^4\text{-}\{(R^1)\}[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]P=[\text{Mo}]\text{Fe}(\text{CO})_3$ (**2**) [$\text{Mo} = \text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$; $R^1 = 2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$] [1] reagiert mit den terminalen Alkinen $\text{HC}\equiv\text{CR}^2$ [**3a**: $R^2 = (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$; **3b**: $R^2 = \text{Ph}$] in Toluol bei 100°C während 2.5 h (Darstellung von Verbindung **4a**) bzw. 10 h (Darstellung von Verbindung **4b**) zu den Komplexen $\eta^3\text{-}\{(R^1)\}[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]P=[\text{Mo}]\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}(\text{R}^2)\text{C}(\text{H})$ [**4a**: $R^2 = (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$; **4b**: $R^2 = \text{Ph}$] in 87 (**4a**) bzw. 90% (**4b**) Ausbeute.

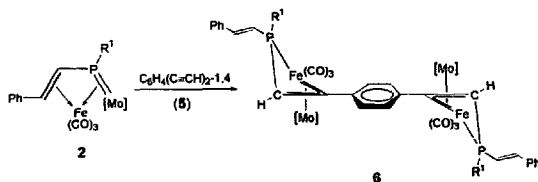
1,3-Dien **2** stufenweise durch Umsetzung von $\eta^2\text{-}\{(R^1)\}[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]P=[\text{Mo}]$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dargestellt werden konnte [2].

Die Komplexe **4a** und **4b** enthalten als Teilstruktur eine 1-Ferraallyl-Einheit im viergliedrigen Ring FePC_2 , die an das $[\text{Mo}]$ -Fragment η^3 -gebunden ist.

Versuche, interne Alkine $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CR}^3$ ($R^2 = R^3$, $R^2 \neq R^3$; R^2 , $R^3 =$ einbindiger organischer Rest) mit den Heterobutadienen **1** bzw. **2** zur Reaktion zu bringen,

führen jedoch nicht zum Ziel; es werden, selbst nach breiter Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Druck), die eingesetzten Ausgangsverbindungen **2** und **3** vollständig zurückerhalten.

Verwendet man anstelle von terminalen Alkinen das Diin $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$ (**5**) und bringt dieses mit $\eta^4\text{-}(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}[\text{P}=\{\text{Mo}\}]\text{Fe}(\text{CO})_3$ (**2**) in Toluol bei 100°C zur Reaktion, dann entsteht Komplex **6**, der



Die Komplexe **4** und **6** lösen sich in unpolaren organischen Lösungsmitteln mit intensiv roter Farbe und können aus Diethylether/*n*-Pentan-Lösungen bei -30°C kristallisiert werden. Sie sind unter Inertgas beständig, zersetzen sich jedoch unter Luftzutritt langsam zu nicht näher identifizierten Produkten.

Eine denkbare Möglichkeit zur Entstehung der Verbindungen **4** und **6** durch Umsetzung von **2** mit **3** bzw. **5** ist in Schema 1 gegeben.

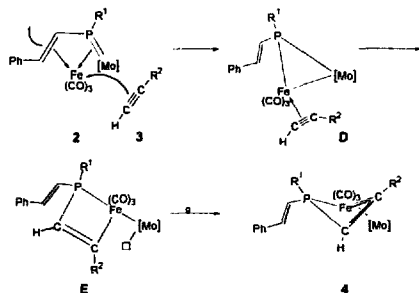
Als einleitender Schritt wird die im 1-Molybda-2-Phospha-1,3-Dien $\eta^4\text{-}(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}[\text{P}=\{\text{Mo}\}]\text{Fe}(\text{CO})_3$ (**2**) π -gebundene Styryl-Einheit durch hinzugesetztes Alkin **3** (Darstellung der Verbindung **4**) (bzw. Diin **5**; Darstellung von Verbindung **6**) verdrängt, wobei intermediär ein Molekül vom Typ **D** entsteht (Schema 1). Moleküle des Typs **D** konnten kürzlich durch Um-

setzung von $\eta^4\text{-}(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}[\text{P}=\{\text{Mo}\}]\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ mit Kohlenmonoxid unter Bildung von $\eta^7\text{-}(\text{R}^1)\text{-}[(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}]\text{P}=\{\text{Mo}\}\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})$ isoliert werden [3]. Unter Spaltung der Phosphor-Molybdän-Bindung und gleichzeitiger Knüpfung einer Phosphor-Alkin-Kohlenstoff- und Alkin-Eisen-Bindung entsteht als Zwischenprodukt das 1-Ferra-2-Phospha-Cyclobuten-Derivat vom Typ E, das eine terminale ungesättigte $[\text{Mo}]$ -Einheit aufweist (Schema 1). Unter η^2 -Koordinierung der cyclischen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung an das Molybdän-Zentrum des koordinativ ungesättigten $[\text{Mo}]$ -Bausteins entsteht der zweikernige Eisen-Molybdän-Komplex $\eta^3\text{-}(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}\text{-P}^{\text{Mo}}\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{H})[\text{Mo}]$ [**4a**: $\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$; **4b**: $\text{R}^2 = \text{Ph}$]. Die Bildung nur eines Isomers ist durch sterische Argumentation wahrscheinlich gemacht: Die R^2C -Einheit des Alkins $\text{HC}=\text{CR}^2$ ist im Produkt **4a** bzw. **4b** stets an das Eisenatom gebunden; dies entspricht der Anordnung, in der das organische R^2 -Fragment am weitesten von den räumlich ausladenden Gruppen $[\text{Mo}]$ bzw. $2,4,6\text{-}i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ weggerichtet ist.

Die in Schema 1 aufgeführte Reaktionsabfolge wird durch folgende Beobachtung gestützt: Bringt man $\eta^4\text{-}(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}[\text{P}=\{\text{Mo}\}]\text{Fe}(\text{CO})_3$ (**2**) mit Lewis-Basen L ($\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$) zur Reaktion, so können Moleküle des Typs **D** in Substanz isoliert werden.

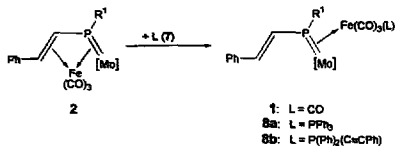
2.2. Umsetzung von $\eta^4\text{-}(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}[\text{P}=\{\text{Mo}\}]\text{Fe}(\text{CO})_3$ (**2**) mit Lewis-Basen L

Das 1-Molybda-2-Phospha-1,3-Dien **2** reagiert mit Kohlenmonoxid (**7a**) bei 25°C und 4 bar in Toluol unter Addition von CO an die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit zu $\eta^2\text{-}(\text{R}^1)(\text{Ph})(\text{H})\text{C}=\text{CH}[\text{P}=\{\text{Mo}\}]\text{Fe}(\text{CO})_4$ (**1**); die Aus-



Schema 1. Mögliche Reaktionssequenz für die Bildung der Verbindungen **4a** und **4b** durch Umsetzung von **2** mit **3** [$[\text{Mo}] = \text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$].

beute ist quantitativ. Über die Darstellung von **1**, durch Umsetzung von $(R^1)(Ph)(H)C=CHP=[Mo]$ mit $Fe_2(CO)_9$, wurde kürzlich von uns berichtet [2,3].



Mit den Phosphanen PPh_3 (**7b**) bzw. $PPh_2(C≡CPh)$ (**7c**) reagiert **2** in Toluol bei 60 °C zu den Verbindungen $\eta^2\text{-}[(R^1)(Ph)(H)C=CH]P=[Mo]Fe(CO)_3(L)$ [**8a**: L = PPh_3 ; **8b**: L = $PPh_2(C≡CPh)$]. Während die Ausbeute bei der Umsetzung von **2** mit **7b** 80% beträgt, erhält man mit **7c** 46%.

Die Reinigung der Verbindungen **1**, **8a** und **8b** gelingt durch Chromatographie an Kieselgel und nachfolgender Kristallisation aus Methylenechlorid/n-Pentan-Lösungen bei -30 °C. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **2** bzw. dessen CO-Additionsprodukt **1**, sind die phosphan-substituierten Komplexe **8a** und **8b** schlechter löslich.

Vergleicht man das Reaktionsverhalten $Fe(CO)_3$ -koordinierter Butadiene, $\eta^4\text{-}[(R^4)(R^5)C=C(R^6)-C(R^7)=C(R^8)(R^9)]Fe(CO)_3$ (R^4-R^9 = einbindiger organischer Rest), und 1-Molybda-2-Phospha-1,3-Diene, $\eta^4\text{-}[(R^1)(Ph)(H)C=CH]P=[Mo]Fe(CO)_3$ (**2**), mit 2-Elektronen-Donor-Liganden L, so fällt auf, daß die klassischen Butadien-Komplexe unter Substitution eines Carbonyl-Liganden des $Fe(CO)_3$ -Fragments zu Verbindungen der Art $\eta^4\text{-}[(R^4)(R^5)C=C(R^6)-C(R^7)=C(R^8)(R^9)]Fe(CO)_2(L)$ reagieren [6], während im Heterobutadien **2** eine Addition der hinzugefügten Lewis-Base L an den $Fe(CO)_3$ -Baustein stattfindet (Schema 2). Unter Verdrängung des organischen π -Systems $(Ph)(H)C=CH$, erhält man $\eta^2\text{-}[(R^1)(Ph)(H)C=CH]P=[Mo]Fe(CO)_3(L)$ [**1**: L = CO; **8a**: L = PPh_3 ; **8b**: L = $PPh_2(C≡CPh)$]. Eine Erklärung dafür ist sicherlich im elektronenreicheren metallorganischen π -System gegeben.

2.3. Struktur und Bindungsverhältnisse

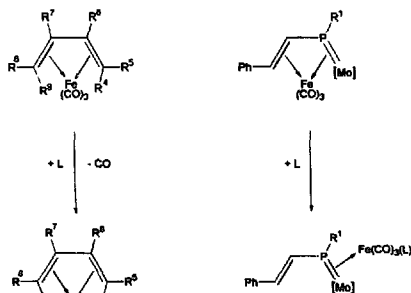
Die Verbindungen **4**, **6** und **8** wurden durch Elementaranalyse und spektroskopisch (IR, 1H , $^{13}C\{^1H\}$, $^{31}P\{^1H\}$ NMR, MS) vollständig charakterisiert.

Die $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Spektren erweisen sich zur raschen Identifizierung als besonders wertvoll: Während die $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Resonanzsignale der Ausgangsverbindungen **1** bzw. **2** bei 270 bzw. 304 ppm erscheinen,

findet man für die Verbindungen **4** und **6** eine signifikante Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale nach 60.6 in **4a**, 66.0 in **4b** bzw. 65.6 ppm in **6**. Dies läßt sich mit der unterschiedlichen chemischen Umgebung der Phosphoratome in den entsprechenden Verbindungstypen in Einklang bringen. Für die Additionsprodukte **8a** und **8b** werden wie erwartet zwei Resonanzsignale beobachtet: Das Phosphoramort des Heterobutadien-Gerüsts zeigt seine Resonanz bei 306.0 (**8a**) bzw. 292.8 ppm (**8b**), d.h. in einem Bereich der typisch für diese Verbindungsklasse ist [1–5]. Das $^{31}P\{^1H\}$ NMR-Resonanzsignal der Phosphan-Bausteine PPh_3 bzw. $PPh_2(C≡CPh)$ erscheint dagegen bei 61.7 (**8a**) bzw. -35.3 ppm (**8b**). Im Vergleich zu den freien Phosphanen **7b** und **7c** [**7b**: 6.0, **7c**: -58.2 ppm] sind deren Signale in **8a** bzw. **8b** tieffeldverschoben und entsprechen koordinativ gebundenen Phosphanen.

Die in der Ausgangsverbindung **2** η^2 -koordinierende Styryl-Einheit ist in den Produkten **4**, **6** und **8** nicht mehr an die metallorganische Baugruppe $Fe(CO)_3$ π -gebunden. Dies wird im IR-Spektrum durch das Auftreten einer $\nu(C=C)$ -Absorptionsbande im Bereich von 1565–1575 cm^{-1} wahrscheinlich gemacht, einem Bereich, in dem auch die Streckschwingungsfrequenz des $PhHC=CH$ -Liganden von Verbindung **1** gefunden wird [2]. Wenig aussagekräftig ist dagegen der CO-Streckschwingungsbereich: Man beobachtet jeweils fünf $\nu(CO)$ -Banden zwischen 2040 und 1850 cm^{-1} für die Moleküle **1**, **2**, **4**, **6** und **8**, wobei die $Fe(CO)_3$ -Fragmente stets bei höheren Wellenzahlen ihre $\nu(CO)$ -Schwingungen zeigen als die $Mo\eta^2-C_3H_5(CO)_2$ -Einheiten.

Ein weiterer Beweis dafür, daß in den Komplexen **1**, **4**, **6** und **8** die Styryl-Einheit keine koordinative Bindung zum $Fe(CO)_3$ -Fragment ausbildet, ist in den $^{13}C\{^1H\}$ NMR-Spektren gegeben. Die Resonanzsignale der



Schema 2. Reaktionsverhalten $Fe(CO)_3$ -koordinierter Butadiene (links) und Heterobutadiene (rechts) mit 2-Elektronen-Donor-Liganden L.

Kohlenstoffatome der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindung des PhHC=CH-Liganden werden bei 119.3 bzw. 146.8 (4b), 118.1 bzw. 146.8 (6) und 122.3 bzw. 142.9 ppm (8b) gefunden. Im Vergleich dazu beobachtet man die entsprechenden Olefin–Kohlenstoff-Resonanzsignale in Verbindung 2 bei 32.2 und 67.7 ppm. [2]. Weiter charakteristisch sind die chemischen Verschiebungswerte der olefinischen Kohlenstoffatome der $R^2C=CH$ -Einheiten: Die entsprechenden Resonanzsignale werden bei 58.5 und 150.4 ppm in 4b bzw. 58.4 und 149.9 ppm in 6 als Dublett mit Kopplungskonstanten J_{FC} von 36 Hz (CH-Baustein) bzw. $J_{FC} = 10$ –20 Hz (CR^2 -Fragment) gefunden, wobei die stärker tieffeldverschobenen Resonanzsignale den jeweiligen CR^2 -Bausteinen zuzuordnen sind.

Die 1H NMR-Spektren der Verbindungen 4, 6 und 8 zeigen eindeutig die Resonanzsignale, die für die organischen Reste PhHC=CH, R^1 und R^2 erwartet werden und weisen keine Besonderheiten auf. Nennenswert sind dennoch zwei Gegebenheiten: Einerseits eine charakteristische Tieffeldverschiebung der Protonen-Resonanzsignale des HC=CH-Bausteins beim Wechsel von 2 nach 1, 4, 6 bzw. 8, und andererseits die Verschiebung der alkenylischen Wasserstoffatome der $HC=CR^2$ - bzw. $HC=C-C_6H_4-C=CH$ -Fragmente

nach tieferem Feld in den Verbindungen 4a, 4b bzw. 6 (Exp. Teil).

Das Felddesorptions-Massenspektrum der Verbindungen 4b, 6, 8a und 8b zeigt jeweils das erwartete Signal für M^+ bei $m/z = 856$ (4b), 1634 (6), 1016 (8a) bzw. 1040 (8b). Die beiden Komplexe 8a und 8b zeigen zudem noch ein Signal für $M^+ - PPh_3$ (8a) bzw. $M^+ - PPh_2C_2Ph$ (8b), das mit 100% den Basispeak darstellt. Für 4a wird als Ion mit der höchsten Masse $M^+ - CO$ bei $m/z = 822$ beobachtet. Weitere charakteristische Fragmentationen sind $M^+ - 2CO$ und $M^+ - 3CO$, wobei $M^+ - 2CO$ jeweils der Peak mit der höchsten Intensität repräsentiert.

Der Bau der Verbindungen 4 und 6 wurde am Beispiel von $\eta^3\text{-(R}^1\text{)}_3\text{(Ph)(H)C=CH}\text{]}^{\text{P}^m\text{Fe(CO)}_3\text{C(Ph)}^m\text{C}^n\text{-(H)}\text{]}[\text{Mo}]$ (4b) durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abb. 1, Tabellen 1 und 2).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-5675, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Kristallstrukturdaten von 4b: Einkristalle von 4b

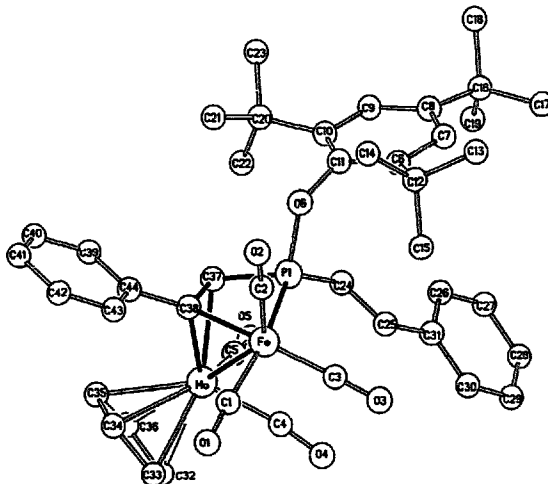


Abb. 1. Molekülstruktur von Verbindung 4b im Kristall. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°] (Zahlen in Klammern: Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle): Fe–Mo 286.37(12), P1–Fe1 224.6(2), P1–O6 165.9(4), P1–C24 180.5(6), P1–C37 176.6(6), Fe–C38 202.4(6), C38–Mo 218.0(6), C37–Mo 228.2(6), C37–C38 144.6(8), C24–C25 133.7(9), O6–P1–Fe 117.7(2), C24–P1–Fe 127.8(2), C24–P1–O6 101.9(2), C37–P1–Fe 84.8(2), C37–P1–O6 107.8(2), C37–P1–C24 115.2(3), P1–Fe–Mo 76.06(5), C38–Fe–Mo 30.6(2), C38–Fe–P1 69.7(2), C38–Mo–Fe 45.8(2), C25–C24–P1 121.2(5), P1–C37–Mo 101.1(3), C38–C37–Mo 67.3(3), C38–C37–P1 98.8(4), Fe–C38–Mo 83.6(2), C37–C38–Fe 102.5(4).

Tabelle 1

| Atomkoordinaten ($\times 10^4$) von Verbindung 4b | | | | |
|---|----------|-----------|----------|------------|
| Atom | x | y | z | U_{eq}^a |
| Mo | 2283(1) | 4954(1) | 6402(1) | 34(1) |
| Fe | 1467(1) | 3294(1) | 7199(1) | 30(1) |
| P(1) | 3542(2) | 2985(1) | 7507(1) | 2.7(1) |
| O(1) | -1092(5) | 4287(4) | 6593(3) | 62(2) |
| O(2) | 432(5) | 2451(4) | 8828(3) | 49(1) |
| O(3) | 1785(5) | 1692(4) | 6137(3) | 56(1) |
| O(4) | 2770(6) | 3460(4) | 5078(3) | 66(2) |
| O(5) | 5317(6) | 4684(4) | 6037(3) | 67(2) |
| O(6) | 3894(3) | 2350(3) | 8426(2) | 28(1) |
| C(1) | -83(8) | 3912(5) | 6837(4) | 42(2) |
| C(2) | 846(6) | 2772(5) | 8189(5) | 34(2) |
| C(3) | 1673(6) | 2316(6) | 6548(4) | 38(2) |
| C(4) | 2578(7) | 3940(5) | 5638(5) | 43(2) |
| C(5) | 4196(8) | 4753(5) | 6182(4) | 46(2) |
| C(6) | 5384(3) | 701(2) | 8446(3) | 26(1) |
| C(7) | 6675(3) | 93(2) | 8365(2) | 29(2) |
| C(8) | 7716(2) | 469(2) | 8445(3) | 32(2) |
| C(9) | 7465(3) | 1453(2) | 8606(3) | 29(2) |
| C(10) | 6173(3) | 2061(2) | 8687(3) | 27(1) |
| C(11) | 5132(2) | 1685(2) | 8608(3) | 30(2) |
| C(12) | 4244(6) | 180(4) | 8544(4) | 30(2) |
| C(13) | 4757(7) | -954(5) | 8718(5) | 49(2) |
| C(14) | 3214(7) | 523(5) | 9300(4) | 47(2) |
| C(15) | 3610(6) | 392(5) | 7734(4) | 43(2) |
| C(16) | 9184(6) | -154(5) | 8225(4) | 33(2) |
| C(17) | 9300(7) | -1120(6) | 7884(6) | 73(3) |
| C(18) | 9844(7) | -341(7) | 9013(5) | 65(2) |
| C(19) | 9923(7) | 437(6) | 7546(5) | 59(2) |
| C(20) | 5981(6) | 3090(5) | 9039(4) | 33(2) |
| C(21) | 4601(6) | 3506(5) | 9515(4) | 39(2) |
| C(22) | 6289(7) | 3834(5) | 8305(4) | 44(2) |
| C(23) | 6957(7) | 2983(6) | 9682(5) | 50(2) |
| C(24) | 5068(6) | 2544(4) | 6835(4) | 31(2) |
| C(25) | 5116(6) | 2045(5) | 6182(4) | 36(2) |
| C(26) | 7589(4) | 1589(3) | 5796(2) | 41(2) |
| C(27) | 8698(3) | 1222(4) | 5233(3) | 51(2) |
| C(28) | 8555(4) | 915(4) | -4482(3) | 59(2) |
| C(29) | 7302(4) | 976(4) | 4295(2) | 62(2) |
| C(30) | 6193(3) | 1343(4) | 4858(3) | 52(2) |
| C(31) | 6336(3) | 1650(3) | 5608(2) | 34(2) |
| C(32) | 1760(5) | 6177(4) | 5285(3) | 54(2) |
| C(33) | 564(5) | 5964(4) | 5669(3) | 60(2) |
| C(34) | 300(5) | 6253(4) | 6498(3) | 65(2) |
| C(35) | 1332(5) | 6645(4) | 6627(3) | 65(2) |
| C(36) | 2235(4) | 6598(4) | 5876(3) | 61(2) |
| C(37) | 3094(6) | 4266(4) | 7641(4) | 30(2) |
| C(38) | 1672(6) | 4464(4) | 7705(4) | 30(2) |
| C(39) | 1211(3) | 5706(3) | 8753(3) | 39(2) |
| C(40) | 353(4) | 6316(3) | 9324(3) | 52(2) |
| C(41) | -978(4) | 6340(3) | 9468(3) | 53(2) |
| C(42) | -1450(3) | 5753(3) | 9040(3) | 52(2) |
| C(43) | -592(4) | 5143(3) | 8469(3) | 41(2) |
| C(44) | 738(3) | 5120(3) | 8325(2) | 30(2) |
| O(7) | 5808(6) | -2155(4) | 6827(4) | 75(2) |
| C(45) | 7061(12) | -1082(11) | 6117(7) | 117(4) |
| C(46) | 7094(10) | -2088(9) | 6540(7) | 93(3) |
| C(47) | 5750(15) | -3097(9) | 7214(9) | 122(4) |
| C(48) | 4397(16) | -3102(10) | 7542(8) | 137(5) |

U_{eq} [\AA^2] ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen Tensors U_{ij} .
^a In Klammern: Abweichungen der jeweils letzten angegebenen Dezimalstelle.

Tabelle 2

| Anisotrope Thermalparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Verbindung 4b ^a | | | | | | |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
| Mo | 35(1) | 31(1) | 29(1) | -3(1) | 1(1) | -3(1) |
| Fe | 26(1) | 35(1) | 30(1) | -9(1) | -2(1) | -7(1) |
| P(1) | 23(1) | 30(1) | 28(1) | -6(1) | 1(1) | -6(1) |
| O(1) | 37(3) | 87(4) | 58(3) | -10(3) | 14(3) | -4(3) |
| O(2) | 46(3) | 59(3) | 41(3) | -3(3) | 10(3) | -22(3) |
| O(3) | 67(4) | 57(3) | 50(3) | -25(3) | -4(3) | -20(3) |
| O(4) | 100(5) | 57(3) | 55(3) | -17(3) | -1(3) | -14(3) |
| O(5) | 42(4) | 75(4) | 74(4) | 9(3) | 11(3) | -20(3) |
| O(6) | 20(2) | 33(2) | 29(2) | -6(2) | 0(2) | -5(2) |
| C(1) | 37(5) | 56(5) | 35(4) | -13(4) | 1(4) | -13(4) |
| C(2) | 26(4) | 35(4) | 45(5) | -16(4) | -3(3) | -8(3) |
| C(3) | 32(4) | 49(5) | 33(4) | -8(4) | -3(3) | -11(3) |
| C(4) | 50(5) | 40(4) | 32(4) | 0(4) | -5(3) | -4(4) |
| C(5) | 55(6) | 40(4) | 36(4) | 3(3) | 6(4) | -12(4) |
| C(12) | 27(4) | 32(4) | 33(4) | -2(3) | -4(3) | -11(3) |
| C(13) | 47(4) | 43(5) | 66(5) | 2(4) | -10(4) | -27(4) |
| C(14) | 40(4) | 59(5) | 49(5) | -7(4) | 4(4) | -26(4) |
| C(15) | 38(4) | 50(4) | 49(4) | -7(4) | -13(3) | -20(3) |
| C(16) | 24(4) | 37(4) | 39(4) | -12(3) | -5(3) | -4(3) |
| C(17) | 30(4) | 59(5) | 129(8) | -42(5) | -1(5) | 2(4) |
| C(18) | 40(5) | 2(6) | 47(5) | -13(4) | -8(4) | 9(4) |
| C(19) | 36(4) | 65(5) | 69(5) | -19(4) | 9(4) | -5(4) |
| C(20) | 27(4) | 37(4) | 40(4) | -11(3) | -1(3) | -13(3) |
| C(21) | 40(4) | 37(4) | 43(4) | -18(3) | 1(3) | -10(3) |
| C(22) | 41(4) | 38(4) | 57(5) | -10(4) | 4(4) | -19(3) |
| C(23) | 41(4) | 56(5) | 59(5) | -29(4) | -8(4) | -10(4) |
| C(24) | 36(4) | 27(4) | 22(4) | 1(3) | 6(3) | -3(3) |
| C(25) | 39(4) | 32(4) | 30(4) | -8(3) | 6(3) | 1(3) |
| O(7) | 88(5) | 63(4) | 75(4) | -10(3) | -25(3) | -16(3) |
| C(45) | 129(10) | 157(13) | 83(8) | -8(8) | -15(7) | -80(9) |
| C(46) | 60(7) | 111(9) | 114(9) | -71(8) | -10(6) | -4(6) |
| C(47) | 153(13) | 74(9) | 149(12) | -23(8) | -41(10) | -30(8) |
| C(48) | 196(16) | 125(11) | 128(11) | 2(8) | -30(11) | -104(11) |

^a In Klammern: Abweichungen der jeweils letzten angegebenen Dezimalstelle.

wurden durch Abkühlen einer Diethylether/n-Pentanol-Lösung (10:1) von **4b** auf -30°C erhalten. Kristalldimension: $0.20 \times 0.30 \times 0.30 \text{ mm}^3$. **4b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 1064.7(2)$, $b = 1411.0(3)$, $c = 1617.3(4)$ pm, $\alpha = 81.74(2)^\circ$, $\beta = 80.89(2)^\circ$, $\gamma = 73.05(2)^\circ$, $V = 2282.5(9) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 2$; $d_{\text{ber}} = 1.348 \text{ g cm}^{-3}$. Mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer der Firma Siemens R3m/V wurden bei 200 K im Bereich von $2.0^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$, 4255 unabhängige Reflexe gemessen ($\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.676 \text{ mm}^{-1}$; Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$; $\omega = \text{Scan}$ mit $\Delta\omega = 0.60^\circ$ und $2.3^\circ \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$) (Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrektur; Ψ -Scan, $\Delta\Psi = 10^\circ$). Lösungsmethode: Direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem: SHELXTL-PLUS) [7]. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 4255 unabhängigen Reflexen zu $R_w = 0.141$ (F^2 -Verfeinerung) und $R_1 = 0.050$; verfeinerte Parameter: 358. Resterlektronendichte: 1.092 , $-0.851 \text{ e \AA}^{-3}$.

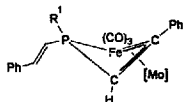


Abb. 2. Schematische Darstellung von Verbindung 4b.

Verbindung 4b kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Resultat der Röntgenstrukturanalyse von 4b belegt, daß 4b als zentrale Einheit ein viergliedriges Ringsystem mit 'Butterfly'-Struktur und den konstituierenden Atomen Fe, P1, C37 und C38 aufweist (Winkel der Ebenen Fe, C37, C38/Fe, P1, C37 157.4°). Die organischen Reste Ph und 2,4,6- t -Bu₃C₆H₂O (R¹) sind *syn*-orientiert und nehmen equatoriale Positionen ein, während der Styryl-Rest axial gebunden ist (Abb. 2).

Die durch die Atome Fe, C37 und C38 aufgespannte Dreiecksfläche ist dabei an das 15-Elektronen-Komplex-Fragment Mo(η^5 -C₅H₅)(CO)₂ η^3 -koordiniert. Diese Vorstellung wird durch folgende Befunde nahegelegt: Der Eisen–Kohlenstoff-Abstand Fe–C38 beträgt 202.4(6) pm und ist im Vergleich mit Eisen–Kohlenstoff-Einfachbindungen verkürzt [8]. Der Kohlenstoff–Kohlenstoff-Abstand C37–C38 im viergliedrigen Ring FePC₂ entspricht mit 144.6(8) pm dem Abstand, der typisch für π -gebundene Olefine ist [9]. Im Vergleich dazu weisen die Eisen–Phosphor- und Phosphor–Kohlenstoff-Bindungen Werte auf, die für entsprechende Einfachbindungen experimentell ermittelt wurden [10]. Der P1–C24-Abstand ist mit 180.5(6) pm im Vergleich mit demjenigen, der in Verbindung 1 gefunden wird, um 7.6 pm verlängert. Dies läßt sich damit in Einklang bringen, daß in Verbindung 4b der PhHC=CH-Baustein nicht mehr mit dem P=Mo-Doppelbindungssystem, wie in 2 vorgegeben, in Konjugation steht. Die anderen Bindungsabstände liegen in den für sie üblichen Bereichen [11].

Es konnte gezeigt werden, daß das metallkoordinierte 1-Molybda-2-Phospha-1,3-Dien η^4 -((R¹)(Ph)(H)C=CH)P=Mo]Fe(CO)₃ (2) selektiv mit Alkinen bzw. Dienen zu Verbindungen der Art η^3 -((R¹)(Ph)(H)C=CH)P=Mo]Fe(CO)₃ η^3 -C(R²)=C(H)[Mo] (4a; R² = CH₂CH₂CH₃; 4b; R² = Ph) (Umsetzung von 2 mit HC≡CR²) bzw. $\{\eta^3$ -((R¹)(Ph)(H)C=CH)P=Mo]Fe(CO)₃ η^3 -C(H)[Mo] (6) (Umsetzung von 2 mit HC≡C–C₆H₄–C≡CH) reagiert, währenddessen ein nicht-koordinativ gebundenes Analogon mit organischen Dienophilen keine Reaktion eingeht. Die Reaktionssequenz zur Bildung der Verbindungen 4a und 4b konnte durch Umsetzung von η^4 -((R¹)(Ph)(H)C=CH)P=Mo]Fe(CO)₃ (2) mit Lewis-Basen L, die ein besseres Donor–Akzeptor-Verhältnis als Alkine aufweisen, nachgewiesen werden.

Festgehalten werden kann, daß zunächst unter Addition des Alkins an die Fe(CO)₃-Gruppe die Styryl-Einheit in Freiheit gesetzt wird. Anschließend intramolekular verlaufende Umorientierung des erhaltenen Intermediats ergibt die Verbindungen 4a bzw. 4b.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N₂) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran und Diethylether; Natrium; *n*-Pentan; CaH₂) durchgeführt. Zur Chromatographie wurde Kieselgel (Fa. Baker Chemicals) verwendet. IR (KBr): Perkin-Elmer, Modell 893G. ¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H} NMR: Bruker AC 200; ¹H NMR: 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl₃; δ = 7.24); ¹³C{¹H} NMR: 50.323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl₃; δ = 77.0); ³¹P{¹H} NMR: 81.015 MHz, in Toluol mit Standard extern 85%ige H₃PO₄ mit P(OMe), δ = 139.0 ppm. FD-MS: FINNINGAN (Varian) MAT, Modell 8400. C,H-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Carlo Erba. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp Typ MFB 595 010 M bestimmt.

3.1. Darstellung von Verbindung 4a

200 mg (0.27 mmol) η^4 -((R¹)(Ph)(H)C=CH)P=Mo]Fe(CO)₃ (2) [2] werden mit 55 mg (0.80 mmol) HC=C(CH₂)₂CH₃ (3a) in 100 ml Toluol bei 90 °C 2.5 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand auf Kieselgel aufgezogen und chromatographiert (Säulendimension: 2.0 × 15 cm², Kieselgel, *n*-Pentan, –30 °C). Mit dem Mischungsverhältnis *n*-Pentan/Diethylether (10:1) kann eine rote Zone eluiert werden, die Verbindung 4a enthält. Durch Kristallisation aus Diethylether/*n*-Pentan bei –30 °C erhält man 4a als roten Feststoff. Ausbeute: 190 mg (0.22 mmol, 87% bez. auf eingesetztes 2).

Gef.: C, 59.32; H, 6.22. C₄₂H₄₉FeMoO₇P (848.61) ber.: C, 59.45; H, 5.82%. Schmp.: 162 °C (Zers.). IR [CaF₂, *n*-Pentan]: ν (CO) 2037 (vs), 1970 (vs), 1935 (s), 1874 (m), 1856 (m) cm⁻¹; ν (C=C) 1591 (w), 1573 (w) cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.3 (M, 7H, CH₂CH₂CH₃), 1.32 (S, 9H, *p*-Bu), 1.45 (S, 9H, *o*-Bu), 1.62 (S, 9H, *o*-Bu), 4.65 (S, 1H, HC=CH₂), 5.26 (S, 5H, C₅H₄), 6.00 (DD, *J*_{PH} = 5 Hz, *J*_{HH} = 17 Hz, 1H, PhC=CHP), 6.96 (DD, *J*_{PH} = 19 Hz, *J*_{HH} = 17 Hz, 1H, PhC=CHP), 7.5 (M, 7H, C₆H₅, C₆H₄). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 15.2 (CH₃), 28.4 (CH₂CH₃), 30.6 (CH₂CH₂), 31.4 (CH₃, *p*-Bu), 33.0 (CH₃, *o*-Bu), 34.4 (C, *p*-Bu), 36.0 (C, *o*-Bu), 58.5 (D, *J*_{PC} =

36 Hz, HC≡C), 94.1 (C₆H₅), 121–150 (M, C=C, C₆H₅, C₆H₂), 213.4 (Fe/CO), 238.2 (Mo/CO), 244.4 (D, J_{PC} = 25 Hz, Mo/CO). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ 60.6. FD-MS [*m/z* (rel. Int.)]: M⁺ - CO 822 (62), M⁺ - 2CO 794 (100), M⁺ - 3CO 766 (22).

3.2. Darstellung von Verbindung 6

1.4 g (1.8 mmol) η⁴-{(R¹)(Ph)(H)-C=CH}P=[Mo]Fe(CO)₃ (2) [2] werden mit 400 mg (3.17 mmol) 1,4-HC≡C-C₆H₄-C≡CH (5) [12] in 200 ml Toluol gelöst und 10 h bei 100 °C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Säulendimension: 1.5 × 20 cm², n-Pentan, -30 °C). Mit dem Mischungsverhältnis n-Pentan/Diethylether (20:1–10:1) kann eine orangefarbene Zone eluiert werden. Nach Entfernen der Lösungsmittel und Kristallisation aus Diethylether/n-Pentan bei -30 °C erhält man 250 mg (0.15 mmol); 17% bez. auf eingesetztes 2) 5 in Form eines roten Feststoffs.

Gef.: C, 60.24; H, 5.78. C₈₂H₈₈Fe₂Mo₂O₁₂P₂ (1631.12) ber.: C, 60.38; H, 5.44%. Schmp.: 140 °C (Zers.). IR [CaF₂, n-Pentan]: ν(CO) 2039 (vs), 1978 (s), 1965 (m), 1940 (w), 1848 (m) cm⁻¹; ν(C=C) 1594 (vw) cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.24 (S, 18H, *p*-Bu), 1.35 (br. S, 18H, *o*-Bu), 1.65 (br. S, 18H, *o*-Bu), 5.03 (S, 10H, C₆H₅), 5.05 (S, 2H, HC=CC₆H₄), 6.00 (DD, J_{PH} = 4.9 Hz, J_{HH} = 17.4 Hz, 2H, HC=CHPh), 7.10 (DD, J_{PH} = 19.0 Hz, J_{HH} = 17.4 Hz, 2H, HC=CHPh), 7.3 (M, 18H, C₆H₅, C₆H₄, C₆H₂). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 31.4 (CH₃, *p*-Bu), 32.1 (CH₃, *o*-Bu), 32.4 (CH₃, *o*-Bu), 34.4 (C, *p*-Bu), 35.6 (C, *o*-Bu), 36.0 (C, *o*-Bu), 58.4 (D, J_{PC} = 36 Hz, PHC=CC₆H₄), 95.8 (C₂H₄), 118.1 (D, J_{PC} = 38 Hz, C=C), 123.0 (C₆H₂), 124.9 (C₆H₄), 127.3 (C₆H₂), 128.5 (C₆H₅), 129.3 (C₆H₂), 131.0 (D, J_{PC} = 34 Hz, C₆H₄), 135.8 (D, J_{PC} = 18 Hz, C₆H₅), 141.2 (C₆H₂), 145.0 (C₆H₂), 146.8 (D, J_{PC} = 14 Hz, C=C), 148.6 (D, J_{PC} = 10 Hz, C₆H₂), 149.9 (D, J_{PC} = 19 Hz, PHC=CC₆H₄), 211.1 (D, J_{PC} = 67 Hz, Fe/CO), 212.0 (D, J_{PC} = 28 Hz, Fe/CO), 212.7 (D, J_{PC} = 24 Hz, Fe/CO), 233.5 (Mo/CO), 233.9 (D, J_{PC} = 5 Hz, Mo/CO). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ 65.6 (DD, J_{PH} = 4.9 Hz, J_{PH} = 19.0 Hz). FD-MS (*m/z*): M⁺ 1634.

3.3. Darstellung von Verbindung 1 durch Umsetzung von 2 mit CO

Ein Edelstahlautoklav mit Tefloneinsatz von 50 ml Fassungsvermögen wird mit 1.3 g (1.73 mmol) η⁴-{(R¹)(Ph)(H)C=CH}P=[Mo]Fe(CO)₃ (2) [2] und 30 ml Toluol bestückt. Es wird CO aufgeblasen und bei einem Druck von 5 bar 2.5 h bei 25 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Zurück bleibt rotes, analysenreines η²-{(R¹)(Ph)-

(H)C=CH}P=[Mo]Fe(CO)₄ (1) [2]. Die Ausbeute ist quantitativ.

Verbindung 1 wurde durch Elementaranalyse und durch Spektrenvergleich mit authentischem 1 nachgewiesen [2].

3.4. Darstellung der Verbindungen 8a und 8b

1.3 g (1.73 mmol) η⁴-{(R¹)(Ph)(H)-C=CH}P=[Mo]Fe(CO)₃ (2) [2] werden in 150 ml Toluol gelöst, mit 1.6 g (6.10 mmol) PPh₃ (Darstellung von 8a) bzw. 2.3 g (8.1 mmol) PhPPh₂(C≡CPh) [13] (Darstellung von 8b) versetzt und 4 h bei 60 °C gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wird der jeweilige Rückstand in n-Pentan/Methylenchlorid (5:1) aufgenommen und auf Kieselgel aufgezogen. Anschließend chromatographiert man an Kieselgel (Säulendimension: 1.5 × 25 cm², n-Pentan, -30 °C). Mit n-Pentan/Toluol (20:1) erhält man eine langgestreckte hellgelbe Zone aus der überschüssiges PPh₃ (7a) bzw. PhPPh₂(C≡CPh) (7b) zurückgewonnen werden kann. Mit n-Pentan/Toluol (1:1) (Darstellung von 8a) bzw. n-Pentan/Methylenchlorid (1:1) (Darstellung von 8b) kann jeweils eine rote Zone eluiert werden, die die Verbindung 8a oder 8b enthält. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum erhält man Verbindung 8a bzw. 8b als roten Feststoff.

8a: Ausbeute: 1.40 g (1.38 mmol; 80% bez. auf eingesetztes 2). Gef.: C, 63.82; H, 5.73. C₅₄H₅₆FeMoO₆P₂ (1014.77) ber.: C, 63.92; H, 5.56%. Schmp.: 123 °C. IR [CaF₂, n-Pentan]: ν(CO) 2031 (m), 2006 (m), 1976 (m), 1952 (vs), 1927 (vs), 1860 (s) cm⁻¹; ν(C=C) 1601 (w), 1567 (vw) cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.31 (S, 9H, *p*-Bu), 1.60 (S, 18H, *o*-Bu), 4.80 (S, 5H, C₅H₂), 6.64 (br. S, 1H, HC=CH), 6.75 (br. S, 1H, HC=CH), 7.4 (M, 22H, C₆H₅, C₆H₂). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 31.7 (CH₃, *p*-Bu), 33.1 (CH₃, *o*-Bu), 34.3 (C, *p*-Bu), 37.0 (C, *o*-Bu), 92.7 (C₅H₂), 120–145 (M, C₆H₅, C₆H₂, C=C), 212.7 (Fe/CO), 129–149 (br. S, Fe/CO), 239.5 (Mo/CO), 244.3 (Mo/CO). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ 61.7 (PPh₃), 306.0 (P=Mo). FD-MS [*m/z* (rel. Int.)]: M⁺ 1016 (13), M⁺ - PPh₃ 754 (100).

8b: Ausbeute: 830 mg (0.78 mmol; 46% bez. auf eingesetztes 2). Gef.: C, 65.15; H, 5.87. C₅₆H₅₆FeMoO₆P₂ (1038.79) ber.: C, 64.75; H, 5.43%. Schmp.: 138 °C. IR [CaF₂, n-Pentan]: ν(CO) 2020 (m), 1963 (s), 1940 (m), 1921 (s), 1858 (s) cm⁻¹; ν(C=C) 1594 (w), 1565 (w) cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.30 (S, 9H, *p*-Bu), 1.45 (S, 9H, *o*-Bu), 1.63 (S, 9H, *o*-Bu), 5.05 (S, 5H, C₅H₂), 6.5 (br. S, 1H, HC=CH), 6.6 (br. S, 1H, HC=CH), 7.5 (M, 22H, C₆H₅, C₆H₂). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 31.7 (CH₃, *p*-Bu), 33.0 (CH₃, *o*-Bu), 34.5 (C, *p*-Bu), 36.7 (C, *o*-Bu), 83.4 (D, J_{PC} = 86 Hz, PC≡CPh), 92.4 (C₅H₂), 111.5 (D, J_{PC} = 13 Hz, PC=CPh), 122.3 (D, J_{PC} = 86 Hz,

PCH=CHPh), 124.3 (D, $J_{PC} = 106$ Hz, PC_6H_5), 127.2 (C_6H_2), 128–133 (C_6H_5 , C_6H_2), 135.1 (D, $J_{PC} = 47$ Hz, PC_6H_5), 137.9 (C_6H_5), 139.5 (C_6H_2), 142.9 (D, $J_{PC} = 28$ Hz, PHC=CHPh), 151.1 (D, $J_{PC} = 18$ Hz, C_6H_2), 213.4 (br. S, Fe/CO), 244.4 (D, $J_{PC} = 25$ Hz, Mo/CO). $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ -35.3 [$PPh_2(C\equiv CPh)_2$], 292.8 (P=Mo). FD-MS (m/z): M^+ 1040. EI-MS [m/z (rel. Int.)]: M^+ 1040 (39), M^+ - PPh_2C_2Ph 754 (100).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Th. Jannack sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 349; 389 (1990) 325; *Polyhedron*, 11 (1992) 1281.
- [2] H. Lang, M. Leise, L. Zsolnai und M. Fritz, *J. Organomet. Chem.*, 395 (1990) C30.
- [3] H. Lang, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, 77 (1993) 9.

- [4] H.H. Karsch, H.U. Reisacher, B. Hüber, G. Müller, K. Rög und W. Malisch, *New J. Chem.*, 13 (1989) 319; H.H. Karsch, H.U. Reisacher, B. Hüber, G. Müller, W. Malisch und K. Rög, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 468; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 455.
- [5] H. Lang, M. Leise und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 447 (1993) C1.
- [6] A.J. Deeming, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 425; R.C. Kerber, in E.W. Abel, F.G.A. Stone und G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford, 1995, S. 133.
- [7] G.M. Sheldrick, SHELXL-PLUS, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, 1993.
- [8] K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 379; K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C57; H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1983) 4426.
- [9] D.M.P. Mingos, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1985, S. 47.
- [10] G. Huttner und K. Knoll, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 765; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 743.
- [11] S.W. Kirtley, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 1079; D.E.C. Corbridge, in *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1974.
- [12] A. Lespieu und B. Deluchat, *Compt. Rendu.*, 190 (1934) 683.
- [13] H. Lang und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 259 und dort zit. Lit.