

Preliminary communication

DIMERES MOLYBDÄN(II)-BIS(DIMETHYLPHOSPHONIUM-DIMETHYLID) $\text{Mo}_2 [(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_4$

E. KURRAS, H. MENNENGA, G. OEHME, U. ROSENTHAL

*Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie, Bereich
 Komplexkatalyse, Rostock (D.D.R.)*

und G. ENGELHARDT

*Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Physikalische Chemie, Berlin-
 Adlershof (D.D.R.)*

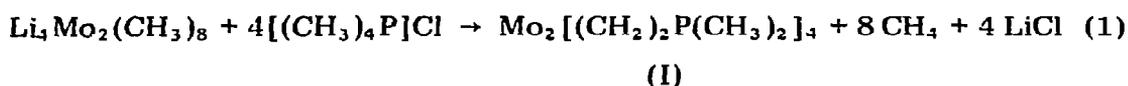
(Eingegangen den 28. Oktober 1974)

Summary

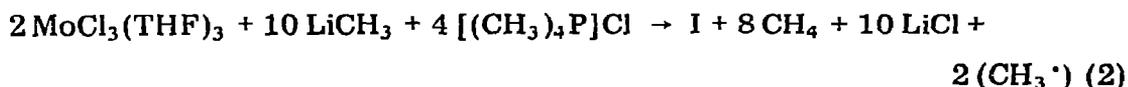
The orange, diamagnetic $\text{Mo}^{\text{II}} [(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_4$ has been prepared by direct reaction of the metallated ylid $[\text{Li}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_x$ with $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$ and also by reaction of $\text{Li}_4\text{Mo}_2(\text{CH}_3)_8 \cdot 4\text{THF}$ with $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{Cl}$.

Vor einigen Jahren berichteten wir über die Darstellung von dimeren Lithiumalkylchrom(II)-Komplexen mit einer starken Chrom—Chrom-Bindung [1]. Kürzlich konnten wir zeigen, dass diese Verbindungen mit Tetramethylphosphoniumhalogenid zu dem dimeren Chrom(II)-bis(dimethylphosphoniumdimethylid) $\text{Cr}_2 [(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_4$ reagieren, wobei die Chrom—Chrom-Bindung erhalten bleibt [2]. Das angewendete Verfahren ist auch zur Synthese der isosteren Molybdän(II)-Verbindung brauchbar.

Die Reaktion von Tetralithiumoctamethyldimolybdat(II) [3] mit Tetramethylphosphoniumchlorid in absolutem Tetrahydrofuran unter anaeroben Bedingungen führt zum dimeren Molybdän(II)-bis(dimethylphosphoniumdimethylid) (I). Es kann auch in einer Redoxreaktion durch direkte Einwirkung



von Lithiummethyl und Tetramethylphosphoniumchlorid auf Molybdäntrichlorid-tritetrahydrofuran [4] dargestellt werden (Gl. 2).



I kristallisiert in orangefarbenen Oktaedern, zersetzt sich im Bereich 256-275°C (beginnende Dunkelfärbung > 217°C), ist oxydations- und etwas hydrolyseempfindlich, löst sich in Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Benzol und Toluol und ist in Hexan unlöslich.

Aus dem Massenspektrum (LKB 9000, 70 eV, Einlasstemp. 70°C, Ionenquelle 270°C), folgt, dass es dimer ist und ein Molekelgitter bildet. Neben dem Molekül-Ion $[\text{Mo}_2\text{L}_4]^+$ 546 sind intensiv die Fragmente $[\text{Mo}_2\text{L}_3]^+$ 456 und $[\text{L}+\text{H}]^+$ 90 zu beobachten ($\text{L} = (\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$, ber. für ^{95}Mo).

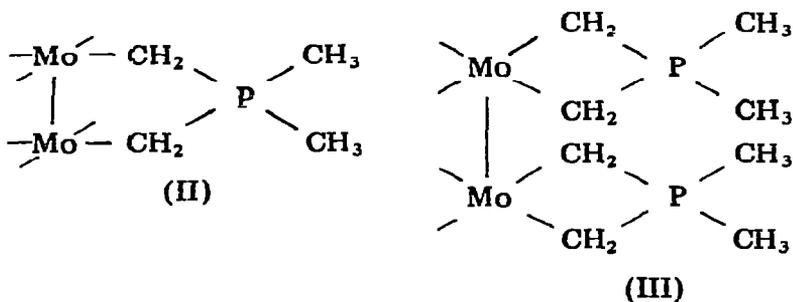
Das ^{31}P -Kernresonanzspektrum (JEOL-PET-100, protonenrauschentkoppeltes FT-Spektrum, 1170 scans, Lösungsmittel C_6D_6) zeigt nur ein starkes Signal bei $\delta(^{31}\text{P})$ 47.6 ppm (nach tieferem Feld gegen 85%ige H_3PO_4 als externer Standard).

Im ^1H -Kernresonanzspektrum in Deuterobenzol bei 20°C treten Dubletts bei τ 9.30 ($J(\text{H}_3\text{CP})$ 12.7 Hz) und τ 8.50 ($J(\text{H}_2\text{CP})$ 10.5 Hz) für die untereinander äquivalenten Methyl- und Methylenprotonen auf.

Das Infrarotspektrum (Nujol, Beckman IR 12) zeigt folgende Banden (in cm^{-1}): 1409m, 1285w, 1275m, 1001m, 968m, 927s, 877s, 856m, 813w(sh), 798m, 792w(sh), 772s, 727s, 651m, 566s, 464s. Die Banden bei 927 und 877 cm^{-1} werden den $\nu(\text{P}-\text{CH}_2)$ - und die bei 772 und 727 cm^{-1} den $\nu(\text{P}-\text{CH}_3)$ -Schwingungen zugeordnet, während Banden bei 566 und 464 cm^{-1} wahrscheinlich $\nu(\text{Mo}-\text{C})$ -Schwingungen entsprechen.

Typische metallorganische Reaktionen treten im Vergleich zur isosteren Chromverbindung in geschwächter Form auf. So ist I weniger hydrolyseempfindlich und kann im kristallinen Zustand kurzfristig an der Luft gehandhabt werden. Bei der Protolyse mit Eisessig bilden sich Molybdän(II)acetat und Tetramethylphosphoniumacetat. Tetrahydrofuranlösungen von I reagieren im Gegensatz zur Chromverbindung nur noch mit Benzophenon und nicht mehr mit Kohlendioxid. Die Zunahme der thermischen und kinetischen Stabilität der Mo-C-Bindung bei I wird dem induktiven Effekt der Phosphonium-Zentren und der Ausbildung von Chelatringen zugeschrieben.

Auf Grund des dimeren Molekulargewichtes, des Diamagnetismus bei d^4 -Konfiguration der zentralen Molybdänatome, des Auftretens nur eines ^{31}P -Signals und der Gleichwertigkeit der Methylen- und Methylprotonen untereinander wird für I eine symmetrische Struktur mit einer Mo-Mo-Bindung vorgeschlagen, die vom Strukturtyp des Molybdän(II)-acetats [5] mit der Anordnung II oder des $(\text{C}_4\text{H}_8)_4\text{Cr}_2\text{Li}_4$ [6] der Gruppierung III abgeleitet werden kann. Über den Bindungsgrad der Mo-Mo-Bindung muss eine Abstandsbestimmung entscheiden. Eine Röntgenstrukturanalyse ist im Gange.



Literatur

- 1 Vgl. E. Kurras et al., Symposium Koordinationschemie der Übergangselemente, Jena 1969, Sektion C, S.135-149 und dort zit. Lit.
- 2 E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Oehme und G. Engelhardt, Z. Chem., 14 (1974) 160.
- 3 B. Heyn und Ch. Haroske, Z. Chem., 12 (1972) 338; F.A. Cotton, J.M. Troup, T.R. Webb, D.H. Williamson und G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 3824.
- 4 J. Chatt und A.G. Wedd, J. Organometal. Chem., 27 (1971) C16.
- 5 D. Lawton und R. Mason, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 921.
- 6 J. Krause und G. Schödl, J. Organometal. Chem., 27 (1971) 59.

Erratum

J. Organometal. Chem., Vol. 81, No. 2 (November 19th, 1974)

Page 267, line 13 should read:

alkoxyl group appears to affect more the stability of the alkoxy-carbonyl com-