

PENTACARBONYLMETALLDERIVATE VON PHOSPHINIDENEN UND DIPHOSPHENEN *

HEINRICH LANG, OLLI ORAMA und GOTTFRIED HUTTNER*

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560,
D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. März 1985)

Summary

Reaction of $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) with $\text{R}(\text{PCl}_2)_2$ ($\text{R} = \text{mesityl}, \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) yields, depending on the reaction conditions as well as on the steric demand of R, phosphinidene compounds $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{P}=\text{R}$ and diphosphene species $[(\text{CO})_5\text{M}]_n\text{RP}=\text{PR}$ ($n = 1, 2$). With especially bulky substituents mono-nuclear diphosphene derivatives are the preferred reaction products. For dinuclear diphosphene compounds the Z-configuration is induced when R = mesityl while in other cases the E-configuration is the more stable form.

The structures of the new compounds are documented by X-ray analyses of three examples. The accumulated material allows for a comparative discussion of the ^{31}P NMR spectra, which often show unconventional low-field shifts (up to 1216 ppm), as well as of the characteristic UV/VIS spectra. For all compounds IR, ^1H NMR and mass spectra as well as correct analyses are presented.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit $\text{R}(\text{PCl}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Mesityl}, \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) ergibt je nach Reaktionsführung und sterischem Anspruch von R Phosphiniden-Komplexe $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{P}=\text{R}$ sowie Diphosphen-Komplexe $[(\text{CO})_5\text{M}]_n\text{RP}=\text{PR}$ ($n = 1, 2$). Die Bildung einkerniger Diphosphen-Komplexe ist bei sterisch besonders anspruchsvollen Substituenten begünstigt. Bei zweikernigen Diphosphen-Komplexen ist für R = Mesityl die Z-Konfiguration gegenüber der sonst stabileren E-Konfiguration begünstigt.

Die Strukturen der neuen Verbindungen werden an drei Beispielen durch Röntgenstrukturanalyse belegt. Die Fülle des vorliegenden Materials erlaubt eine vergleichende Diskussion der oft wegen ihrer extremen Tieffeldverschiebungen (bis 1216 ppm) ungewöhnlichen ^{31}P -NMR-Spektren sowie der charakteristischen

* Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, Würzburg, zum 60. Geburtstag gewidmet.

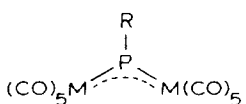
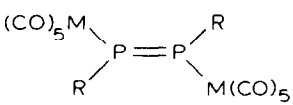
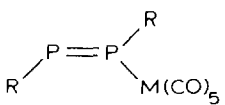
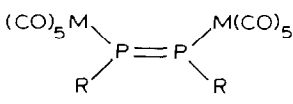
UV/VIS-Spektren. Sämtliche Verbindungen werden zudem IR-, $^1\text{H-NMR}$ und MS-spektroskopisch sowie elementaranalytisch belegt.

Einleitung

Die komplexstabilisierten Diphosphene, Diarsene und Distibene sind im Gegensatz zu den freien Doppelbindungssystemen seit längerer Zeit bekannt [1–3]. Die Chemie freier Diphosphene hat sich nach der Isolierung des ersten Vertreters R-P=P-R ($\text{R} = 2,4,6\text{-}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_6\text{H}_2$) [4] sehr rasch ausgeweitet, so dass heute eine breite Palette von Verbindungen des Typs R-X=X-R ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) bekannt ist [5–8]. Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten zur Komplexchemie von Phosphinidenen, Diphosphenen und ihren Elementhomologen [9–11] haben wir den Einfluss sperriger organischer Substituenten am Phosphor auf die Tendenz zur Bildung von Phosphiniden- und Diphosphene-Komplexen untersucht.

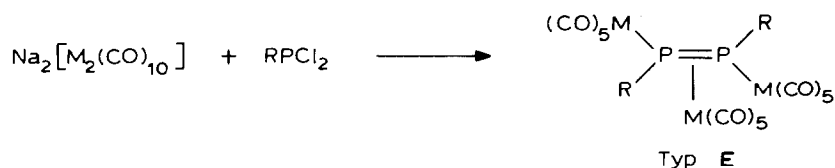
Als Synthesemethoden haben wir wie früher die Reaktion der Decacarbonyldimetallate von Chrom, Molybdän und Wolfram [12] mit Organyldihalogenphosphanen eingesetzt.

Mit sperrigen Resten R erhält man je nach den Reaktionsbedingungen die Verbindungen A–D. Dreikernige Verbindungen vom Typ E, wie sie für sterisch

	R	M	Verbindung
 <p>Typ A</p>	mes	Cr	Ia
	mes	W	Ib
 <p>Typ B</p>	sime	Cr	IIa
	sime	W	IIb
 <p>Typ C</p>	sime	Cr	IIIa
	sime	Mo	IIIb
	sime	W	IIIc
 <p>Typ D</p>	mes	Cr	IVa
	mes	Mo	IVb
	mes	W	IVc

SCHEMA 1. Schematische Zusammenstellung der neu dargestellten Verbindungen (mes = 2,4,6-Trimethylphenyl; sime = Bis(trimethylsilyl)methyl).

weniger anspruchsvolle Reste wie R = Phenyl [13,14] isoliert werden, bilden sich im Fall raumfordernder Reste nicht.



Phosphiniden-Komplexe $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{P}-\text{R}$ vom Typ A

Phosphiniden-Komplexe vom Typ A lassen sich bei der Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ mit RPCl_2 (R: mes = Mesityl, sime = Bis(trimethylsilyl)methyl) jeweils als erste Produkte nachweisen.

Für R = mes lassen sich als Komplexe vom Typ A Ia und Ib isolieren. Für R = sime beobachtet man zu Beginn der Reaktion tiefrot gefärbte Intermediate, die auf die Bildung von Verbindungen des Typs A schließen lassen. Mit $(\text{CO})_5\text{W}$ als Komplexfragment sind diese rotgefärbten Produkte noch am stabilsten. Nach kurzen Reaktionszeiten kann aus den tiefgefärbten Lösungen durch Chromatographie über Kieselgur ein Produktgemisch erhalten werden, in dem sich massenspektroskopisch $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{P}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ neben IIb und IIIc nachweisen lässt. Die Reindarstellung dieses Komplexes gelingt jedoch nicht.

Die Verbindungen I sind wesentlich beständiger als die einzige bis jetzt beschriebene analoge Verbindung $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)$ [9a]. Sie haben die für Phosphiniden-Komplexe und ihre Elementhomologen [9–11] charakteristische intensive Farbe und bilden wie diese metallisch glänzende Festkörper.

Nach Bandenlage und Extinktion (Tab. 1) entsprechen die Elektronenübergänge dem für Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibiniden-Komplexe bekannten Bild [10b]. Die trigonal planare Koordination des Phosphors in den Verbindungen I des Typs A wurde durch Röntgenstrukturanalyse an Ia bestätigt [15,16]. Ia besitzt kristal-

TABELLE 1
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I

Verbindung	IR $\nu(\text{CO})$ -Streck- schwingungen (cm^{-1})	UV λ (cm^{-1}) (ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$))	$^{31}\text{P-NMR}^a$ δ (ppm)	$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm)
$[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{P}-\text{mes}$ (Ia)	2088w, 2037s, 2005vw, 1987vs, 1968vw, 1957m	λ_1 : 17123 (ϵ_1 : 11200) λ_2 : 28089 (ϵ_2 : 5050)	1216(s)	2.08(S,6H) 2.34(S,3H) 6.98(S,2H) ^b
$[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{P}-\text{mes}$ (Ib)	2071vw, 2051m, 2004vw, 1988sh, 1983vs, 1978sh, 1953w, 1939vw	λ_1 : 17953 (ϵ_1 : 13600) λ_2 : 29498 (ϵ_2 : 6300)	961 (J(PW)) 176.4 Hz)	2.17(S,6H) 2.38(S,3H) 6.91(S,2H) ^b

^a In Toluol-*d*₈. ^b In CD_2Cl_2 .

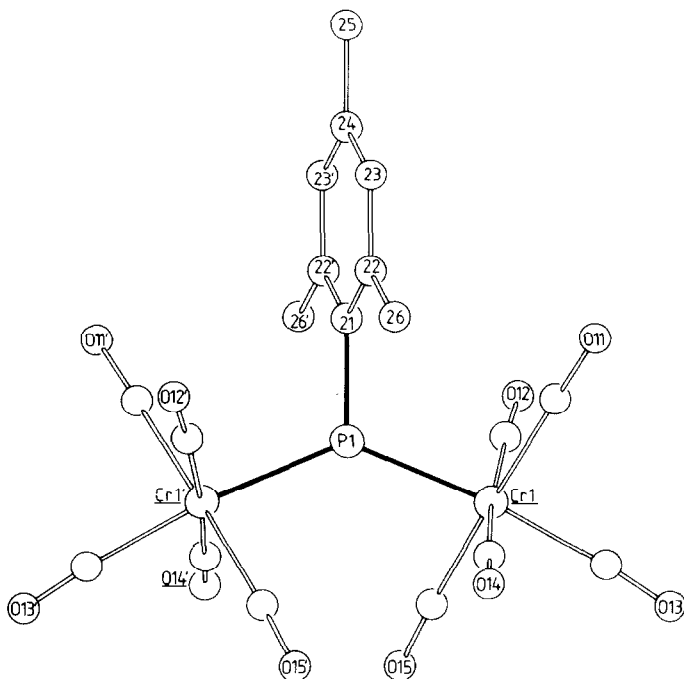


Fig. 1. Molekülstruktur von Ia im Kristall: wichtigste Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad): Cr(1)–P(1) 226.3(1), P(1)–C(21) 180.5(5), Cr(1)–P(1)–Cr(1') 133.9(1), Cr(1)–P(1)–C(21) 113.0(0).

lographische C_2 -Symmetrie (die Methylgruppe in 4-Stellung des Mesitylrestes ist hinsichtlich ihrer Rotationsstellung fehlgeordnet).

Die Cr–P-Bindungen sind durch die Chrom- d_π -Phosphor- p_π -Wechselwirkung erwartungsgemäss verkürzt (226.3(1) pm). Der Winkel Cr–P–Cr beträgt 133.9(1)°. Die Cr–P–C-Winkel betragen jeweils 113°.

Die im Festkörper beobachtete symmetrische Struktur entspricht nur einer der möglichen rotameren Formen von Verbindungen des Typs A: Die IR-Spektren der Verbindungen I zeigen mit acht Banden (Tab. 1), dass die Komplexe in Lösung in mehreren Formen vorliegen, die sich durch die Rotationsstellungen der $(CO)_5M$ -Gruppen unterscheiden. Diese Beobachtung wurde bei allen Komplexen $[(CO)_5M]_2E-R$ und ebenso bei den analogen Komplexen $[Cp(CO)_2Mn]_2E-R$ übereinstimmend gemacht [9–11].

Die Rotationsstellung des Arylrestes (Torsionswinkel: 83.7°) lässt keine Konjugation des aromatischen π -Systems mit dem 3-Zentren- $M\equiv P\equiv M-\pi$ -System zu. Die Stellung ist nicht allein eine Folge des sterischen Anspruchs in Ia, da auch der Phenylring im elektronisch analogen, aber sterisch wesentlich weniger anspruchsvolleren $[(CO)_5Cr]_2As-Ph$ ähnlich aus der Ebene des π -Systems $Cr\equiv As\equiv Cr$ herausgedreht ist [9f].

Neben der intensiven Farbe und der trigonal planaren Koordination des Phosphors ist für I insbesondere die ^{31}P -NMR-Resonanzlage bemerkenswert (Tab. 1). Phosphiniden-Komplexe zeigen die grössten bislang beobachteten Tieffeldverschiebungen: Für $[(CO)_5Cr]_2P(t-C_4H_9)$ beobachtet man eine Verschiebung von 1362 ppm, für $[Cp(CO)_2Mn]_2P-R$ werden Werte zwischen 884 und 896 ppm gemessen

[9a,9b]. Die Komplexe I fügen sich in diese Reihe ein; die Signale liegen bei 961 (Ib) bzw. 1216 ppm (Ia). Als Deutungsversuch für die ausserordentlich starke Tieffeldverschiebung wurde die Erhöhung des paramagnetischen Beitrags zum chemischen Shift auf Grund der nur schwachen Metall- d_{π} -Phosphor- p_{π} -Bindung schon früher vorgeschlagen [9a]. Diese Deutung wird durch die Beobachtung gestützt, dass das $(\text{CO})_5\text{W}$ -Derivat Ib im Vergleich zu dem analogen Chrom-Komplex Ia eine deutlich kleinere Tieffeldverschiebung zeigt. Die Cr-P-Bindung ist schwächer als die W-P-Bindung. Dies kann man aus dem Gang Hauptgruppenelement-Übergangsmetall-Bindungsenthalpien [17] sicher extrapolieren. Damit sollte der HOMO-LUMO-Abstand im 3-Zentren- 4π -System $\text{M}\equiv\text{P}\equiv\text{M}$ von $\text{M} = \text{Cr}$ zu $\text{M} = \text{W}$ anwachsen, die UV/VIS-Spektren (Tab. 1) können dies qualitativ bestätigen. Beide aufgeführten Banden sind sicher Übergänge im $\text{M}\equiv\text{P}\equiv\text{M}-\pi$ -System zuzuordnen [9b,18]; sie werden übereinstimmend beim Übergang von $\text{M} = \text{Cr}$ zu $\text{M} = \text{W}$ kurzweilig verschoben (Tab. 1).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) belegen ebenso wie die Massenspektren (exp. Teil, Tab. 4) die Identität der Verbindungen.

Diphosphenkomplexe

Die meisten bisher publizierten Synthesen von Diphosphenen bauen auf die Enthalo-genierung von Dihalogenphosphanen auf. Wenngleich über den Mechanismus solcher Reaktionen wenig bekannt ist [9b], ist eine der möglichen Reaktions-hypothesen die, dass die Halogenphosphane zu Phosphiniden enthalogeniert werden [19], die sich dann unter Bildung von Diphosphenen stabilisieren. Die chemische Verwandtschaft zwischen Phosphiniden-Komplexen vom Typ **A** und Diphosphen-Komplexen (Typ **B-D**) wird durch die Beobachtung gestützt, dass bei den hier beschriebenen Bildungs-Reaktionen **B-D** stets zunächst ausserordentlich intensiv gefärbte Produkte entstehen, die nach dem Typ des UV-VIS-Spektrums in jedem Fall Phosphiniden-Komplexen entsprechen dürften.

Die Isolierung der Phosphiniden-Komplexe I spricht zudem für diese Hypothese. Die wechselseitige Umwandlung von Verbindungen mit phosphinidenhomologen R-Sb- und diphosphenhomologen R_2Sb_2 -Komplexen ist zudem experimentell bestätigt [20].

Bei den hier beschriebenen Reaktionen zeigt sich, dass die relative Stabilität der drei verschiedenen Typen **B-D** von Diphosphen-Komplexen durch den Raumanspruch des organischen Substituenten R gesteuert wird. Mit dem Substituenten sime können Verbindungen vom Typ **B** und **C** isoliert werden, mit mes als Substituent bildet sich ausschliesslich **D**. In keinem Fall wird mit diesen sterisch anspruchsvollen Substituenten ein Komplex erhalten, in dem die π -Bindung des Diphosphens koordiniert ist; mit kleineren Resten R sind dagegen gerade diese hochsubstituierten Verbindungen vom Typ **E** die stabilen Produkte [2c,3,13].

Diphosphen-Komplexe vom Typ B

Diphosphen-Komplexe vom Typ **B** sind bereits mit $\text{R} = \text{Phenyl}$ bei Normalbedingungen existenzfähig [13]. Eine Reihe analoger Eisen-Komplexe wurde mit sterisch anspruchsvollen Substituenten nach Methoden syntetisiert [9d,21], wie wir sie für den Aufbau von R_2X_2 -Komplexen ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) eingeführt haben [2c,3,13].

Bei der Umsetzung von sime-PCl_2 mit $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) entstehen nach anfänglicher Bildung tiefgefärbter Phosphiniden-Komplexe (s.o.) die Verbindungen IIa und IIb in guten Ausbeuten. Nebenprodukte sind Verbindungen vom Typ C (s.u.). Die Verbindungen IIa und IIb fallen nach chromatographischer Reinigung als tiefrot gefärbte Kristalle an.

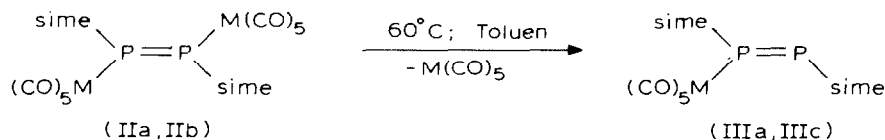
Das IR-Spektrum weist auf das Vorliegen zweier Pentacarbonylmetallgruppen hin. Im Spektrentyp stimmt es jeweils mit dem von $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{P}_2\text{Ph}_2$ überein, für das die *trans*-Anordnung durch eine Röntgenstrukturanalyse festgelegt worden ist.

Der für $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{P}_2\text{Ph}_2$ zunächst angegebene Wert für das ^{31}P -NMR-Resonanzsignal [13] erweist sich als falsch: IIa und IIb zeigen ihre ^{31}P -NMR-Signale bei 425.9 und 342.2 ppm, also wesentlich weniger tieffeldverschoben als Phosphiniden-Komplexe. Das NMR-Spektrum von $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{P}_2\text{Ph}_2$ wurde daher erneut vermessen [22]. Das ursprünglich bei 927 ppm gefundene Signal kommt demnach dem gespiegelten ^{31}P -NMR-Signal zu. Das wirkliche Signal ist bei Raumtemperatur und auch bei 0°C ausserordentlich breit und liegt bei 369 ppm. Die Breite des Signals lässt auf Austauschphänomene schliessen, deren Natur allerdings zunächst wegen fehlender NMR-Kapazität nicht geklärt werden konnte. Denkbar wäre sowohl ein Übergang zwischen side-on [13] und end-on Koordination eines $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Restes wie auch eine rasche *cis-trans*-Isomerisierung von **B**, d.h. ein Übergang zwischen den beiden Verbindungstypen **B** und **D**. Mit dem sperrigen *sime*-Substituenten findet man keine solchen dynamischen Phänomene. Die ^{31}P -NMR-Signale sind jeweils scharf und leicht auffindbar.

Im EI-Massenspektrum von IIb findet man das Signal für das Molekölion M^+ sowie die durch die sukzessive Decarbonylierung zu erwartenden Peaksequenzen. Für IIa kann unter EI-Bedingungen das Molekölion nicht beobachtet werden. Als Ion mit der höchsten Masse beobachtet man hier $(\text{IIa-Cr}(\text{CO})_5)^+$ (exp. Teil, Tab. 5). Dieses Ergebnis findet auch in der präparativen Chemie seine Bestätigung.

Verbindungen vom Typ C

Bei der Darstellung von IIa und IIb beobachtet man die Bildung der Komplexe vom Typ C (IIIa, IIIc). Nach kurzen Reaktionszeiten (1 h) steht hierbei die Bildung von IIa und IIb gegenüber IIIa und IIIc im Vordergrund. Nach längeren Reaktionszeiten (6 h) wird dagegen überhaupt kein IIa mehr gefunden; Hauptprodukt ist dann IIIa. Bei der Darstellung von IIb findet man auch nach 6 h noch kleine Anteile von IIb; Hauptprodukt ist jedoch auch hier der Komplex vom Typ C (IIIc). Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die Verbindungen II sich unter Abspaltung von $\text{M}(\text{CO})_5$ in die Verbindungen III umwandeln. Experimentell lässt sich dies bestätigen: Aus IIa bildet sich bei 60°C in Toluol IIIa. Nach 1 h Reaktionszeit ist in der Reaktionslösung kein IIa mehr vorhanden. Die Ausbeute an IIIa beträgt 80%. Analog reagiert IIb unter diesen Bedingungen in 73%iger Ausbeute zu IIIc.



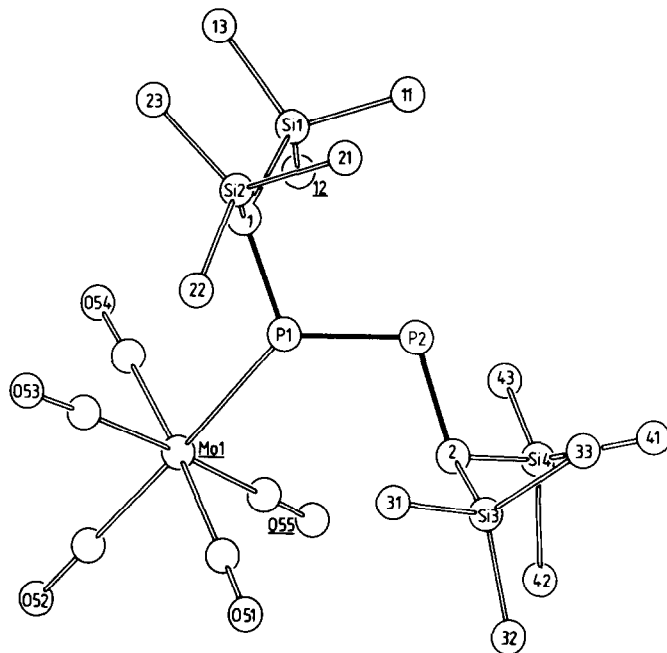


Fig. 2. Molekülstruktur von IIIb im Kristall; wichtigste Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad): Mo(1)–P(1) 247.2(2), P(1)–P(2) 200.6(3), P(1)–C(1) 180.4(6), P(2)–C(2) 181.3(7), C(1)–Si(1,2) 188.15, C(2)–Si(3,4) 187.8, Mo(1)–P(1)–(C1) 119.3(2), P(2)–P(1)–C(1) 106.9(2), P(1)–P(2)–C(2) 104.5(2), Mo(1)–P(1)–P(2) 133.8(1).

Die Verbindungen **C** erweisen sich demnach gegenüber den Verbindungen **II** als die stabileren Produkte.

Die relative Stabilität der Verbindungsform **B** und **C** hängt vom Raumanpruch der Substituenten **R** ab. Für die hier untersuchten Substituenten **R** = sime, mes werden Produkte vom Typ **B** überhaupt nur für **R** = sime beobachtet; mit **R** = mes entstehen *cis*-konfigurierte Verbindungen vom Typ **D**. Dieser Argumentationsweise entspricht auch die Beobachtung, dass im homologen Arsen-System mit Dichlortris(trimethylsilyl)methyl-arsan und $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ nurmehr das freie Diarsen $\text{R}-\text{As}=\text{As}-\text{R}$ ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$) gebildet wird [23].

Mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CPCl}_2$ und $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ wird unter den zur Darstellung von **A–C** eingesetzten Synthesebedingungen keine Reaktion mehr beobachtet. Auch wenn man das freie Diphosphen $\text{R}-\text{P}=\text{P}-\text{R}$ ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$) als Edukt einsetzt, lassen sich keine Metallcarbonylderivate erhalten [5f]. In Richtung der höher substituierten Diphosphen-Komplexe lässt sich dieses sterische Argument ebenfalls ausbauen: Im System $\text{Ph}-\text{P}=\text{P}-\text{Ph}/\text{Cr}(\text{CO})_5$ ist die end-on- und side-on-koodinierte Verbindung $\text{Ph}-\text{P}=\text{P}-\text{Ph}$ ($\text{Cr}(\text{CO})_5$)₃ die stabilste [13]. Bei $\text{R}-\text{As}=\text{As}-\text{R}/\text{M}(\text{CO})_5$ und $\text{R}-\text{Sb}=\text{Sb}-\text{R}/\text{Cr}(\text{CO})_5$ werden mit kleinen Resten ebenfalls stets dreikernige Verbindungen isoliert [2c,3,24].

Die Komplexe **III** stellen intensiv gelbe Festkörper dar. Ihr Bau wurde an IIIb durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert (Fig. 2) [15,16].

Die an die P_2 -Achse des Diphosphens gebundenen Substituentenatome liegen in jedem Fall mit der P_2 -Hantel in einer Ebene. Auffällig ist, dass der PP-Abstand in

TABELLE 2. SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN II-IV

Verbindung	IR $\nu(\text{CO})$ -Strettschwingungen (cm^{-1})	UV λ (cm^{-1}) (ϵ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$))	NMR: δ (ppm) (J in Hz)	^1H
			^{31}P	
$[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{P}=\text{P}[\text{time}]_2$ (IIa)	2063vw, 2056m, 1987m, 1968vs, 1959s, 1952m, 1945vs	λ_1 : 21186 (ϵ_1 : 12400) λ_2 : 28248 (ϵ_2 : 3700) λ_3 : 32730 (ϵ_3 : 20200)	425.9(S)	0.38(S,18H) 3.38(bs,2H) ^b
$[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{P}=\text{P}[\text{time}]_2$ (IIb)	2056s, 1989w, 1963vs, 1942vs ^a 2080w, 2062w, 1996vw, 1963vs, 1952vs, 1944m, 1933s	λ_1 : 19723 (ϵ_1 : 12000) λ_2 : 26178 (ϵ_2 : 6900) λ_3 : 32154 (ϵ_3 : 9550)	342.2 (J (PW) 268)	0.39(S,18H) 3.44(bs,2H) ^b
$[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{P}=\text{P}[\text{time}]_2$ (IIIa)	2062m, 1958vs, 1953sh, 1943s	λ_1 : 22935 (ϵ_1 : 11300) λ_2 : 31545 (ϵ_2 : 8000)	475.8 (D,1P, J (PP) 516) 444.3	0.17(S,9H); 0.25(S,9H) 2.08(DD,1H, ² J (PH) 4.8, ³ J (PH) 28.3)
$[(\text{CO})_5\text{Mo}]_2\text{P}=\text{P}[\text{time}]_2$ (IIIb)	2072m, 1966s, 1957vs, 1947s	λ_1 : 23474 (ϵ_1 : 16400) λ_2 : 32258 (ϵ_2 : 8900)	465.4 (D,1P, J (PP) 516) 433.0 (D,1P, J (PP) 515)	2.51(D,1H, ³ J (PH) 31.2) ^c 0.11(S,9H); 0.19(S,9H) 2.10(DD,1H, ² J (PH) 5.8, ³ J (PH) 28.4)
$[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{P}=\text{P}[\text{time}]_2$ (IIIc)	2071m, 2063vw, 1960s, 1953vs, 1939s, 1912vw	λ_1 : 23364 (ϵ_1 : 16200) λ_2 : 31645 (ϵ_2 : 9100)	443.8 (D,1P, J (PP) 514) 388.1 (D,1P, J (PP) 514, J (PW) 232)	2.41(DD,1H, ² J (PH) 1.9, ³ J (PH) 32.3) ^c 0.19(S,9H); 0.28(S,9H) 2.30(DD, ² J (PH) 7, ³ J (PH) 27.5)
$[(\text{CO})_2\text{Cr}]_2\text{P}=\text{P}[\text{mes}]_2$ (IVa)	2077w, 2057s, 1969vs, 1964vs, 1962sh, 1949m	λ_1 : 19379 (ϵ_1 : 23200) λ_2 : 25575 (ϵ_2 : 4150) λ_3 : 28249 (ϵ_3 : 5450)	419.4(S)	2.45(DD, ² J (PH) 1.7, ³ J (PH) 33.0) ^c 2.28(S,3H) 2.49(S,6H)
$[(\text{CO})_5\text{Mo}]_2\text{P}=\text{P}[\text{mes}]_2$ (IVb)	2085m, 2065(s), 2061sh, 2006w, 1979(sh), 1975vs, 1968vs, 1963(s), 1955s, 1932vw	λ_1 : 19230 (ϵ_1 : 26800) λ_2 : 25641 (ϵ_2 : 8600) λ_3 : 32258 (ϵ_3 : 12000)	367.7(S)	7.00(S,2H) ^c 2.16(S,3H) 2.43(S,6H) 6.79(S,2H) ^b
$[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{P}=\text{P}[\text{mes}]_2$ (IVc)	2086w, 2064m, 2062sh, 2002vw, 1977sh, 1971vs, 1965s, 1959m, 1948s, 1927vw	λ_1 : 18726 (ϵ_1 : 26500) λ_2 : 25906 (ϵ_2 : 9400) λ_3 : 32362 (ϵ_3 : 14600)	313.6 (J (PW) 116)	2.16(S,3H) 2.36(S,6H) 6.24(S,2H) ^b

^a In CH_2Cl_2 , ^b In CDCl_3 , ^c In CD_2Cl_2 .

IIIb noch kürzer ist als bisher für freie Diphosphene [5,6] und auch deren Komplexe [5,6,21,25] gefundene Bindungslängen. Eine Deutung für die Abstandsverkürzung liesse sich in der Polarisierung der PP-Bindung eines Phosphors durch die Koordination an eine $(\text{CO})_5\text{M}$ -Gruppe erklären. Der PP-Abstand in IIIb ist noch etwas kürzer als der entsprechende Abstand in der analogen Chrom-Verbindung $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{sime}_2$ (202.7(3) pm) [25].

Die Verbindungen III zeigen jeweils mehr $\nu(\text{CO})$ -Banden als für eine ungestörte lokale C_{4v} -Symmetrie des $(\text{CO})_5\text{M}$ -Fragments zu erwarten wären (Tab. 2). Die ^{31}P -NMR-Resonanzen der Komplexe III beobachtet man in dem für Diphosphene typischen Bereich. Die beiden unterschiedlich koordinierten Phosphorzentren geben sich im Spektrum vom AB-Typ als je ein Dublett zu erkennen. Die Kopplungskonstanten zwischen den beiden Phosphorkernen liegen bei 500 Hz (Tab. 2). Entsprechend findet man im ^1H -NMR-Spektrum der *sime*-substituierten Verbindungen IIIa–IIIc für den α -ständigen Wasserstoff jeder der beiden chemisch verschiedenen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppen ein Signalmuster, das die unterschiedliche Kopplung der zwei Phosphorkerne klar erkennen lässt [26].

Die Verbindungen vom Typ C ergeben unter EI-Bedingungen jeweils klar interpretierbare Massenspektren. Neben dem Molekölion beobachtet man die durch sukzessive Abspaltung von Carbonylgruppen entstehende Fragmentionen. Weiter findet man charakteristische Signale für die Abspaltung von Methylgruppen (exp. Teil, Tab. 5).

Verbindungen vom Typ C entstehen mit dem sterisch anspruchsvollen Rest *sime* und sind, wie oben diskutiert, stabiler als die zweikernigen Komplexe vom Typ B. Mit dem sterisch ebenfalls anspruchsvollen Mesitylrest beobachtet man unter den angewendeten Bedingungen die Bildung von C nicht.

Diphosphen-Komplexe vom Typ D

Das ebene Gerüst des sperrigen Mesitylsubstituenten begünstigt bei den zweikernigen Diphosphen-Komplexen die *cis*-Anordnung entsprechend Verbindungstyp D. Bei der Reaktion von *mes*- PCl_2 mit $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) werden neben Phosphiniden-Komplexen (s.o.) die für $\text{M} = \text{Cr}$ und W isolierbar sind, die *cis*-Diphosphen-Komplexe IVa–IVc als intensiv rotviolett gefärbte Verbindungen erhalten.

Das Bandenmuster der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (Tab. 2) unterscheidet sich klar von dem, das man für II beobachtet, wobei weniger die Bandenzahl als ihre Intensität den Unterschied ausmacht (Tab. 2). Figur 3 stellt die beiden Spektrentypen einander gegenüber. Dass die Verbindungen IV in der Tat *cis*-konfiguriert sind, wird durch die Röntgenstrukturanalyse von IVb belegt (Fig. 4) [15,16].

Charakteristisch ist zunächst wieder der kurze PP-Abstand (202.6(2) pm). IVb besitzt kristallographische C_2 -Symmetrie. Schon in Fig. 4 ist zu erkennen, dass die P_2 -Hantel mit ihren vier Substituentenatomen nicht genau in einer Ebene liegt. Qualitativ erkennt man auch, dass es weniger die sterische Wechselwirkung zwischen den Mesitylen-Substituenten als vielmehr die Abstossung zwischen den Pentacarbonyl-Metalleinheiten ist, welche die für IVb beobachtete Torsion der PP-Doppelbindung verursacht (Torsionswinkel Mo-P-P-Mo 14.9° , $\text{Mo-P-P-C}_{\text{mes}}$ 169.4° ; $\text{C}_{\text{mes}}-\text{C}_{\text{mes}}$ 309.5 pm). Dass zwei Mesitylreste, die einander in *Z*-Stellung an einer Element-Element-Doppelbindung gegenüber stehen, sich wechselseitig nicht sehr

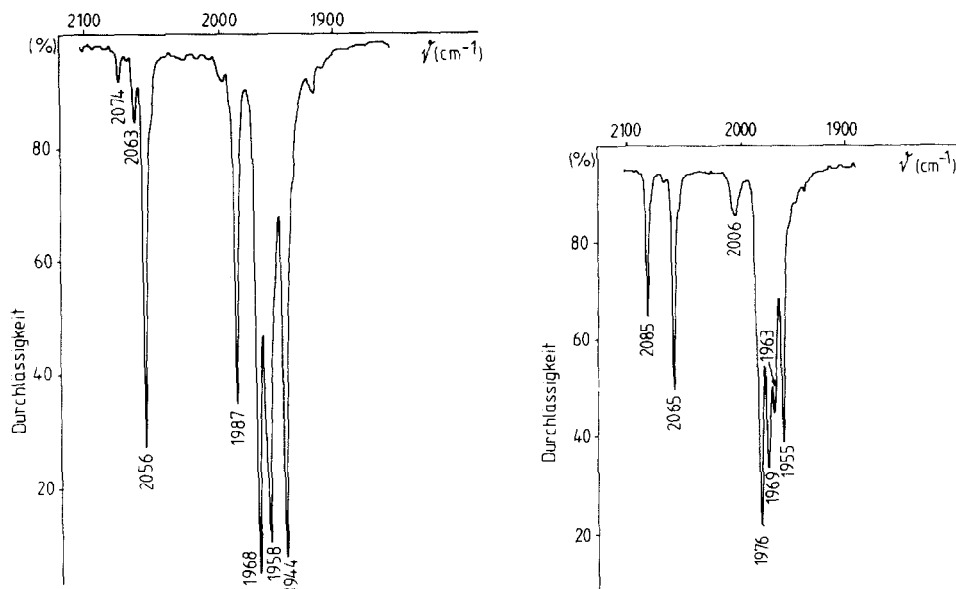


Fig. 3. IR-Spektren der Verbindungen IIa (links) und IVb (rechts) in n-Pentan.

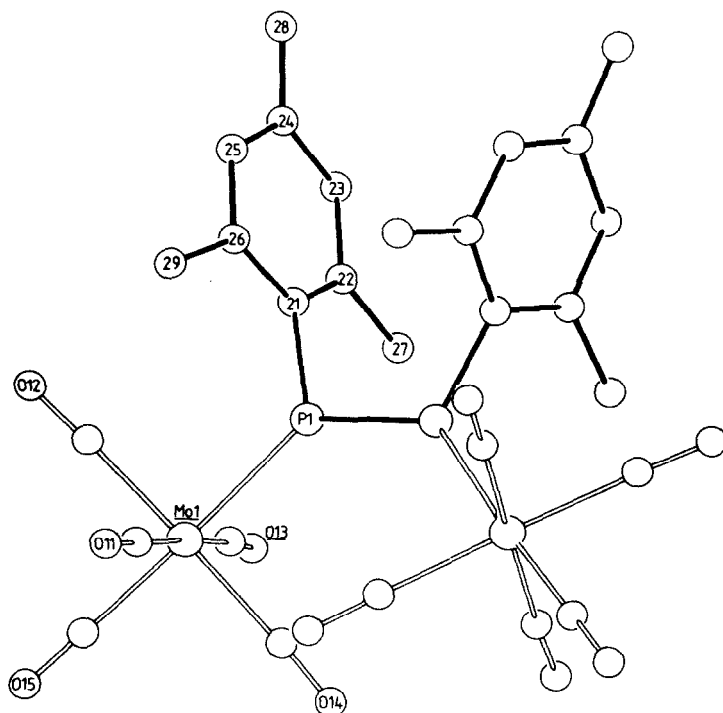


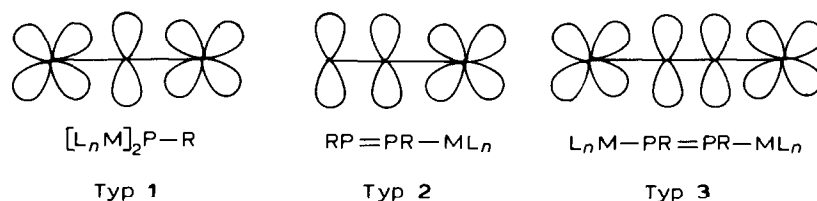
Fig. 4. Molekülstruktur von IVb im Kristall; wichtigste Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad): Mo(1)–P(1) 245.4(2), P(1)–P(1') 202.6(2), P(1)–C(21) 181.2(4), Mo(1)–P(1)–C(21) 120.5(1), Mo(1)–P(1)–P(1') 132.3(0), C(21)–P(1)–P(1') 107.0(1).

stören, kann man auch aus der Beobachtung ableiten, dass Disilene mit *Z*-*mes*₂-Anordnung bei Raumtemperatur stabil sind (*mes*₄Si₂ [27], *mes*₂(*t*-C₄H₉)₂Si₂ [28], *mes*₂(N(SiMe₃)₂)₂Si₂ [28]). Bei den zuletzt aufgeführten Verbindungen sind auch die *E*-Isomeren bekannt [28]. Die Tatsache, dass neben den *E*-Isomeren auch die *Z*-Isomeren vorkommen, zeigt, dass die Anordnung *Z*-*mes*₂X₂ räumlich günstig ist.

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen IV (Tab. 2) belegen die Identität der Verbindungen.

In den EI-Massenspektren von IV beobachtet man jeweils das Molekülion mit der dazugehörigen Fragmentserie $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1, 2, \dots, 10$). Zusätzlich tritt jeweils ein intensives Signal für das Fragmention (CO)₅MP-*mes*⁺ und seine Decarbonylierungsprodukte (CO)_{*n*}MP-*mes*⁺ ($n = 4, 3, 2, 1$) auf. Die Spaltung der PP-Bindung in IV zu einkernigen Phosphiniden-Komplexen (CO)₅MP-*mes*, die sich hiermit andeutet, sollte sich vielleicht auch präparativ realisieren lassen. Sie würde in der Komplexchemie von Stibinidenen und Distibinen ein Analogon haben [20].

Die Komplexe vom Typ A–D sind ausnahmslos intensiv gefärbte Verbindungen. Das für die Phosphiniden-Komplexe I im UV/VIS-Spektrum beobachtete Absorptionsmuster entspricht dem für andere [L_{*n*}M]₂E–R-Verbindungen charakteristischen Spektrentyp [9–11]. Die farbgebenden Banden sind Elektronenübergängen im 3-Zentren-4π-System vom Typ 1 zuzuordnen [10b].



SCHEMA 2. π -Systeme der Verbindungen I–IV.

Die für Komplexe vom Typ C beobachteten langwelligeren Absorptionen sind ihrer Intensität nach (Tab. 2) ebenfalls als π - π^* -Übergänge mit beträchtlichem charge-transfer-Charakter aufzufassen. Die Übergänge sind wesentlich längerwellig als die π - π^* -Übergänge in freien Diphosphenen [5a], für die ein Bereich von 30000–35000 cm⁻¹ charakteristisch erscheint. Eine solche langwellige Verschiebung ist als Folge einer Verlängerung des chromophoren Systems durch das Donororbital des L_{*n*}M-Fragmentes, welches π -Symmetrie aufweist, zu erwarten. Die farbgebenden π -Systeme von Phosphiniden-Komplexen (Verbindungen I, π -Systemtyp 1) und einkernigen Diphosphen-Komplexen (Verbindungen III, π -Systemtyp 2) unterscheiden sich qualitativ nicht. Im Quantitativen besteht der Unterschied darin, dass ein terminales Metallorbital durch ein Phosphor-*p*-Orbital ersetzt ist. Beide Systeme sind 3-Zentren-4π-Systeme. In beiden sind daher einander entsprechende Elektronenübergänge zu erwarten, welche bei den Diphosphen-Komplexen kürzerwellig auftreten sollten als bei den Phosphiniden-Komplexen, da die π -Wechselwirkung zwischen den Phosphor-*p*-Orbitalen stärker sein dürfte als die π -Wechselwirkung zwischen Phosphor-*p*- und Metall-*d*-Orbitalen. Zudem kann man erwarten, dass das HOMO bezüglich der PP-Wechselwirkung im π -System 2 bindenden Charakter hat, während es im π -System 1 aus Symmetriegründen nicht bindend ist. Die beobachteten Spektren (Tab. 2) entsprechen dieser sehr vereinfachten Deutung. Für die Verbindungen vom Typ C, die ein nichtkoordiniertes freies Elektronenpaar

am Phosphor enthalten, sollten zudem intensitätsschwache $n-\pi^*$ -Übergänge auftreten. Während für nicht komplexgebundene Diphosphene längerwellige intensitätsschwache Absorptionen beobachtet werden, die sich versuchsweise solchen $n-\pi^*$ -Übergängen zuordnen lassen, findet man für die Komplexe vom Typ **C** die entsprechenden Banden nicht. Sie sind vermutlich unter den intensiven $\pi-\pi^*$ -Übergängen dieser Komplexe verborgen. In den zweikernigen Diphosphen-Komplexen ist das π -System gegenüber dem in den einkernigen Derivaten (π -Systemtyp **2**) noch einmal um ein wechselwirkungsfähiges mit zwei Elektronen besetztes Orbital verlängert (π -Systemtyp **3**). Die farbgebenden Übergänge erfolgen in diesem 4-Zentren- 6π -System. Die längswelligen Banden sind erwartungsgemäss gegenüber denen im 3-Zentren- 4π -System vom π -Systemtyp **2** langwellig verschoben; sie liegen etwas kürzerwellig als die längerwelligen $\pi-\pi^*$ -Absorptionen in Phosphiniden-Komplexen.

E- und *Z*-konfigurierte Diphosphen-Komplexe unterscheiden sich erwartungsgemäss nicht in der Bandenlage, jedoch stark in der Extinktion der längswelligen farbgebenden Absorption (Tab. 2). Diese ist für die *Z*-konfigurierten Verbindungen vom Typ **D** etwa doppelt so hoch wie für die Komplexe vom Typ **B**, welche *E*-Konfiguration aufweisen. Dieser Unterschied der relativen Intensitäten ist einsichtig: Die einzelnen Komponenten des Übergangsmoments addieren sich bei der *Z*-Anordnung (näherungsweise C_2 - bzw. C_s -Symmetrie) anders als bei den *E*-konfigurierten Spezies (näherungsweise C_i -Symmetrie). Ähnlich charakteristische Extinktionsunterschiede zwischen *E*- und *Z*-konfigurierten π -Systemen sind auch für konjugierte Diene bekannt [29].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Kieselgel: Fa. Merck. IR-Spektren: Zeiss IMR 40, CaF_2 -Küvetten, Lösungsmittel *n*-Pentan; es gilt: vs = sehr stark, sh = Schulter, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach. ^{31}P -NMR-Spektren [22]: Bruker AM 400, in CD_2Cl_2 bei 298 K, rel. 85% H_3PO_4 mit $\delta(P(OMe)_3)$ 139 ppm. 1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80-FT; Standard intern durch Lösungsmittel: $CDCl_3$ 7.24, CD_2Cl_2 5.32 und Aceton- d_6 2.05 ppm, rel. TMS (ext.). Für alle NMR-Spektren gilt: δ -Werte positiv = tieferes Feld, negativ = höheres Feld; es gilt: S = Singulett, D = Dublett, DD = Dublett von Dublett, M = Multiplett. MS: Finnigan (Varian) MAT 112 S (Einlass Ofenschiffchen, 50°C). UV-Spektren: Philips PYE Unicam SP 8-500; Lösungsmittel Toluol. CHN-Elementaranalysen: CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba. Metall und Phosphor wurden nach klassischen colorimetrischen Methoden bestimmt.

Darstellung der Verbindungen I–IV

Allgemeine Vorschrift. 1 g $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ ($M = Cr$: 2.33 mmol, $M = Mo$: 1.93 mmol, $M = W$: 1.44 mmol) [12] wird in 100 ml THF gelöst und bei 25°C mit einer äquimolaren Menge an $RPCl_2$ ($R = sime$ [30], mes [31]) versetzt. Es tritt eine allmähliche Farbintensivierung nach rot bis rotviolett ein. Nach beendeter Reaktionszeit (Tab. 3) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über Kieselgel chromatographiert (Säulendimension 35×2.5 cm, *n*-Pentan, $-20^\circ C$). Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unten beschrieben. Ausbeuten, Zersetzungs- bzw.

Schmelzpunkte, Molmassen und Analysendaten der Verbindungen I–IV sind der Tab. 3 zu entnehmen.

Isolierung der Verbindungen I. Die Verbindungen I werden jeweils mit den Laufmitteln n-Pentan und n-Pentan/CH₂Cl₂ = 10/1 als intensiv blaue Zonen eluiert, die nach Umkristallisieren aus n-Pentan bei –30°C metallisch glänzende Kristalle ergeben.

Isolierung der Verbindungen II. Die Verbindungen II werden mit Laufmitteln wie n-Pentan und n-Pentan/Toluol = 10/1 als rote Zonen ausgewaschen. Nach Umkristallisation aus wenig n-Pentan bei –30°C fallen die Komplexe II in Form dunkelroter Kristalle an.

Isolierung der Verbindungen III. Die Verbindungen IIa–c werden als intensiv gelbe Zonen mit n-Pentan eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum und Umkristallisieren aus n-Pentan fallen die einkernigen Verbindungen vom Typ C analysenrein in Form intensiv gelber Kristalle an.

Anm.: Die Verbindungen III können zudem von den Verbindungen II durch fraktionierte Kristallisation aus n-Pentan bei –30°C abgetrennt werden. Die Komplexe III werden dabei als erste Fraktion erhalten.

Isolierung der Verbindungen IV. Die Z-konfigurierten Diphosphen-Komplexe IVa–IVc werden mit n-Pentan und n-Pentan/CH₂Cl₂ = 5/1 als intensiv rotviolette Zonen direkt im Anschluss an die Phosphinidenkomplexe I ausgewaschen. Es ist ratsam, einen Vorlauf (enthält eine Mischung aus Phosphiniden- und Diphosphen-Komplexen) zu entnehmen.

TABELLE 3

SYNTHETISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I–IV

Pro- dukt	Reaktionszeit (min)	Lauf- mittel ^a	Ausbeute ^b (mg(%))	Schmp. ^c (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Ber.(gef.)(%))			
						C	H	M	P
Ia	90	n-Pentan	300(24)	127	C ₁₉ H ₁₁ Cr ₂ O ₁₀ P (534.26)	42.72 (43.51)	2.08 (2.20)		
Ib	120	10/1	550(48)	124	C ₁₉ H ₁₁ O ₁₀ PW ₂ (797.97)	28.60 (28.82)	1.39 (1.66)		
IIa	90	n-Pentan	250(28)	126	C ₂₄ H ₃₈ Cr ₂ O ₁₀ P ₂ Si ₄ (764.85)	37.69 (37.74)	5.01 (4.90)	13.60 (13.86)	8.10 (7.68)
IIf	60	10/1	100(14)	150	C ₂₄ H ₃₈ O ₁₀ P ₂ Si ₄ W ₂ (1028.56)	28.03 (27.89)	3.72 (3.43)		
IIIa	400	n-Pentan	400(60)	112	C ₁₉ H ₃₈ CrO ₅ P ₂ Si ₄ (572.80)	39.84 (39.50)	6.69 (6.35)	9.08 (8.92)	10.81 (10.52)
IIIb	30	n-Pentan	450(76)	118	C ₁₉ H ₃₈ MoO ₅ P ₂ Si ₄ (616.74)	37.00 (36.72)	6.21 (5.85)	15.56 (15.81)	10.04 (9.91)
IIIc	400	n-Pentan	350(69)	112	C ₁₉ H ₃₈ O ₅ P ₂ Si ₄ W (704.65)	32.39 (32.36)	5.44 (5.56)		
IVa	90	10/1	350(44)	196	C ₂₈ H ₂₂ Cr ₂ O ₁₀ P ₂ (684.42)	49.14 (48.84)	3.24 (3.27)	15.19 (15.42)	9.05 (9.30)
IVb	20	8/1	420(56)	131	C ₂₈ H ₂₂ Mo ₂ O ₁₀ P ₂ (772.31)	43.55 (44.00)	2.87 (3.16)		
IVc	120	8/1–5/1	140(20)	131	C ₂₈ H ₂₂ O ₁₀ P ₂ W ₂ (948.13)	35.47 (35.94)	2.34 (2.14)		

^a n-Pentan/CH₂Cl₂. ^b Bez. auf eingesetztes Na₂[M₂(CO)₁₀]. ^c Unkorrigierte Werte.

TABELLE 4
MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN I

Ion	[(CO) ₅ Cr] ₂ P-2.4.6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ (1a)		[(CO) ₅ W] ₂ P-2.4.6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ ^a (1b)	
	<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel.}	<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel.}
<i>M</i> ⁺	534	8	798	52
<i>M</i> ⁺ - CO	506	16	770	44
<i>M</i> ⁺ - 2CO	478	3	742	30
<i>M</i> ⁺ - 3CO	450	27	714	73
<i>M</i> ⁺ - 4CO	422	1	686	1
<i>M</i> ⁺ - 5CO	394	1	658	100
<i>M</i> ⁺ - 6CO	366	38	630	66
<i>M</i> ⁺ - 7CO	338	81	602	87
<i>M</i> ⁺ - 8CO	310	39	574	27
<i>M</i> ⁺ - 9CO	282	19	546	3
<i>M</i> ⁺ - 10CO	254	97	518	7
MPR ⁺	202	10		
RP ⁺	150	1	150	7
R ⁺	119	3	119	6
<i>M</i> ⁺	52	100	184	7

^a Zusätzlich wird das Auftreten von W(CO)₆⁺ und dessen Fragmentierung beobachtet.

Anm.: Eine zusätzliche Isolierungsmöglichkeit besteht in der fraktionierten Kristallisation aus n-Pentan bei -30°C. Die Phosphinidenkomplexe I werden dabei als erste Fraktion, die Verbindungen IV als zweite Fraktion erhalten.

TABELLE 5
MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN II UND III

(Des weiteren werden Fragmentierungswege beschriftet, die von R₂P₂M⁺, RP₂M⁺ bzw. RP₂⁺ ausgehen und über die Abspaltung von CH₃- bzw. SiMe₃-Gruppierungen führen. Die beobachteten Intensitäten sind jedoch gering)

Ion	IIa ^a		IIb ^b		IIIa		IIIb		IIIc	
	<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel.}	<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel.}	<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel.}	<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel.}	<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel.}
<i>M</i> ⁺ (<i>M</i> ⁺ - M'(CO) ₅ bei II)	572	22	705	9	572	1	617	28	705	3
<i>M</i> ⁺ - CO			677	1						
<i>M</i> ⁺ - 2CO	516	1	649	5	516	1	561	29	649	1
<i>M</i> ⁺ - 3CO			621	5	488	1	533	7	621	2
<i>M</i> ⁺ - 4CO	460	11	593	1	460	1	505	16	593	1
<i>M</i> ⁺ - 5CO	432	100	565	10	432	9	477	33	565	4
<i>M</i> ⁺ - 5CO - CH ₃					417	2	462	12	550	2
<i>M</i> ⁺ - 5CO - SiMe ₃					359	1	404	1	492	3
P ₂ CHSiMe ₃ ⁺	148	24	148	7	148	2	148	2	148	7
PCHSiMe ₃ ⁺					117	21			117	14
SiMe ₃ ⁺	73	70	73	100	73	100	73	100	73	100
PM' ⁺	83	2	215	2	83	1	127	5		
<i>M</i> ⁺⁺	52	50	184	3	52	8			184	2

^a PR₂M⁺ 273(2), P₂CHSiMe₂⁺ 133(13). ^b *M*⁺ 1028(1), *M*⁺ - 2CO 972(1), *M*⁺ - 3CO 944(1), *M*⁺ - 4CO 916(2), *M*⁺ - 5CO 888(1), *M*⁺ - 6CO 860(1), *M*⁺ - 7CO 832(2), *M*⁺ - 9CO 776(1), *M*⁺ - 10CO 748(1).

TABELLE 6
 MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN IV

Ion	IVa		IVb ^a		IVc	
	<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel.}	<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel.}	<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel.}
<i>M</i> ⁺	684	4	722	21	948	57
<i>M</i> ⁺ - 2CO	628	2	716	1		
<i>M</i> ⁺ - 3CO	600	1	688	33	864	33
<i>M</i> ⁺ - 4CO	572	1	660	1	836	16
<i>M</i> ⁺ - 5CO	544	4	632	17	808	32
<i>M</i> ⁺ - 6CO	516	1	604	27	780	9
<i>M</i> ⁺ - 7CO	488	19	576	35	752	27
<i>M</i> ⁺ - 8CO	460	20	548	26	724	38
<i>M</i> ⁺ - 9CO	432	6	520	21	696	24
<i>M</i> ⁺ - 10CO	404	29	492	86	668	100
MP ₂ R ₂ ⁺	352	13	396	62	484	13
<i>M</i> ⁺ /2	342	21	386	23	474	4
<i>M</i> ⁺ /2 - CO	314	1			446	1
<i>M</i> ⁺ /2 - 2CO	286	2	330	1	418	2
<i>M</i> ⁺ /2 - 3CO	258	3	302	28	390	7
<i>M</i> ⁺ /2 - 4CO	230	4	274	17	362	9
<i>M</i> ⁺ /2 - 5CO	202	3	246	100	334	44
P ₂ R ₂ ⁺	300	1	300	40	300	5
P ₂ R ⁺			181	46	181	3
PR ⁺			150	33	150	1
R ⁺	119	4	119	43	119	8
<i>M</i> ⁺	52	100	96	18	184	4

^a Daneben wird noch Mo(CO)₆⁺ sowie die sukzessive Abspaltung aller sechs CO-Gruppen beobachtet.

Thermolyse von [M(CO)₅]₂P=P[CH(SiMe₃)₂]₂ (IIa,b)

100 mg [(CO)₅M]₂P=P[CH(SiMe₃)₂]₂ (IIa,b) (M = Cr: 0.131 mmol, M = W: 0.097 mmol) gelöst in 40 ml Toluol werden bei 63°C 1 h gerührt. Dabei tritt ein Farbwechsel von rot nach gelb ein. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 10⁻² mbar wird der Rückstand in wenig n-Pentan aufgenommen und über 5 cm Kieselgel filtriert. Anschliessende Umkristallisation aus n-Pentan ergibt analysenreines IIIa bzw. IIIc. Ausbeute: IIIa = 60 mg (80%); IIIc = 50 mg (73%). (Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes IIa bzw. IIb). Schmelzpunkte, Molmassen und Analysendaten der Verbindungen IIIa und IIIc sind der Tab. 3 zu entnehmen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M, für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren E. Pilz und K. Knoll sind wir für die Aufnahme von Massenspektren, Frau M. Glas für die Durchführung von Elementaranalysen dankbar.

Literatur

- (a) P.S. Elmes, M.L. Scudder und B.O. West, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 281; (b) J.C. Green, M.L.H. Green und G.E. Morris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 212; (c) H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1358.

- 2 (a) M. Jacob und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 31; (b) P.S. Elmes, P. Leverett und B.O. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 747; (c) G. Huttner, H.-G. Schmid, A. Frank und O. Orama, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 234.
- 3 G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth und O. Scheidsteger, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 215; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 411.
- 4 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4587; *ibid.*, 104 (1982) 6167.
- 5 (a) A.H. Cowley, *Polyhedron*, 3 (1984) 389; (b) A.H. Cowley, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 386; (c) A.H. Cowley, N.C. Norman und S. Quashie, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5007; (d) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, J.G. Lasch, S.K. Mehrotra, N.C. Norman, M. Pakulski, B.R. Whittlesey, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2582; (e) A.H. Cowley, N.C. Norman und M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1054; (f) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, J.G. Lasch, N.C. Norman, M. Pakulski, F. Ando und T.C. Wright, *Organometallics*, 3 (1984) 1044; (g) A.H. Cowley und M. Pakulski, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 2125; (h) A.H. Cowley und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1491; (i) A.H. Cowley, J.G. Lasch, N.C. Norman, M. Pakulski und B.R. Whittlesey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 891; (j) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, S.K. Mehrotra, N.C. Norman und M. Pakulski, *ibid.*, (1983) 528; (k) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, J.G. Lasch, N.C. Norman, M. Pakulski, F. Ando und T.C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7751; (l) A.H. Cowley, J.G. Lasch, N.C. Norman und M. Pakulski, *ibid.*, 105 (1983) 5506; (m) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, N.C. Norman und M. Pakulski, *ibid.*, 105 (1983) 4845; (n) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, M. Pakulski und C.A. Stewart, *ibid.*, 105 (1983) 1655; (o) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, J.G. Lasch, S.K. Mehrotra, N.C. Norman, M. Pakulski und C.A. Stewart, *Phosphorus and Sulfur*, 18 (1983) 3; (p) A.H. Cowley, J.G. Lasch, N.C. Norman und M. Pakulski, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 978; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1493; (q) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, T.H. Newman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5820.
- 6 (a) M. Yoshifuji, K. Shibayama und N. Inamoto, *Chem. Lett.*, (1984) 115; (b) M. Yoshifuji, K. Shibayama und N. Inamoto, *Heterocycles*, 22 (1984) 681; (c) M. Yoshifuji, K. Shibayama, K. Ando und N. Inamoto, *ibid.*, 21 (1984) 475; (d) M. Yoshifuji, K. Toyota und N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 689; (e) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita und K. Nishimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2495; (f) M. Yoshifuji und N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 4855; (g) M. Yoshifuji, K. Shibayama, I. Shima und N. Inamoto, *Phosphorus and Sulfur*, 18 (1983) 11; (h) M. Yoshifuji, K. Ando, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 418.
- 7 (a) C. Couret, J. Escudié, Y. Madaule, H. Ranaivonjatovo und J.-G. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 2769; (b) J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo und J.-G. Wolf, *ibid.*, 24 (1983) 3625; (c) G. Bertrand, C. Couret, J. Escudié, S. Majid und J.P. Majoral, *ibid.*, 23 (1982) 3567; (d) J. Escudié, C. Couret, J.D. Andriamizaha und J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C76.
- 8 (a) B. Cetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A.J. Thorne und H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 691; (b) H. Schmid, C. Wirkner und K. Issleib, *Z. Chem.*, 23 (1983) 67; (c) M. Veith und V. Huch, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 4219; (d) E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl und W. Schoeller, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 486; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 639; (e) E. Niecke und R. Rüger, *ibid.*, 95 (1983) 154; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 155; (f) E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek und W.M. Schoeller, *Phosphorus and Sulfur*, 18 (1983) 35; (g) C.N. Smit, F.M. Lock und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 3011; (h) C.N. Smit, Th.A. van der Unaap und F. Bickelhaupt, *ibid.*, 24 (1983) 2031.
- 9 (a) G. Huttner, J. Borm und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) C33; (b) H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 574; (c) G. Huttner, H.D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 705; (d) K.M. Flynn, B.D. Murray, M.M. Olmstead und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7460.
- 10 (a) B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 43; (b) J. v. Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1392; (c) J. v. Seyerl und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 207; (d) J. v. Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 844; (e) G. Huttner und H.-G. Schmid, *ibid.*, 87 (1975) 454; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 433; (f) G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, *ibid.*, 87 (1975) 455; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 434.
- 11 (a) J. v. Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 843; (b) U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 281.

- 12 E. Lindner, H. Behrens und S. Birkle, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 165.
- 13 J. Borm, L. Zsolnai und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1477.
- 14 J. Borm und G. Huttner, Publikation in Vorbereitung.
- 15 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD51284, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 16 Messbedingungen: Syntax P3-Diffraktometer, Mo- K_α , λ 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω -scan, empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: EXTL (G.M. Sheldrick, Göttingen, Revision 1982).
Verbindung Ia: $C_{19}H_{11}Cr_2O_{10}P$, Molmasse 534.26; Raumgruppe *Pbcn*; a 1350.4(7), b 1222.5(8), c 1264.4(7) pm; V 2087×10^6 pm³; $Z = 4$; d_{ber} 1.70 g cm⁻³; μ -Mo- K_α 12.2 cm⁻¹; T 223 K; 1085 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$); $R_1 = 0.051$, $R_2 = 0.059$.
Verbindung IIIb: $C_{19}H_{38}MoO_5P_2Si_4$, Molmasse 616.74; Raumgruppe $P\bar{1}$, a 909.7(2), b 1082.6(6), c 1800.1(5) pm; α 77.25(4), β 100.07(2), γ 114.69(3)°; V 1564.10^6 pm³; $Z = 2$; d_{ber} 1.31 g cm⁻³; μ -Mo- K_α 6.9 cm⁻¹; T 298 K; 3435 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$); $R_1 = 0.060$, $R_2 = 0.065$.
Verbindung IVb: $C_{28}H_{22}Mo_2O_{10}P_2$, Molmasse 772.31; Raumgruppe *C2/c*; a 2489(1), b 1227.0(5), c 1394.8(7) pm; β 131.62(3)°; V 3184×10^6 pm³; $Z = 4$; d_{ber} 1.61 g cm⁻³; μ -Mo- K_α 9.3 cm⁻¹; T 298 K; 1739 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$); $R_1 = 0.026$, $R_2 = 0.029$.
- 17 H.A. Skinner und J.A. Connor, *Pure and Appl. Chem.*, 57 (1985) 79; für die Bindungsenthalpie einer Metall-Phosphan-Bindung siehe G. Al-Takhin, J.A. Connor, G. Pilcher und H.A. Skinner, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 263.
- 18 N.M. Kostič und R.F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 337.
- 19 U. Schmidt, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 535; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 523.
- 20 U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 357.
- 21 K.M. Flynn, M.M. Olmstead und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2085.
- 22 Wir danken den Herren Dr. C.G. Anklin (Fa. Spectrospin/Bruker, Fällanden-Zürich) und E. Humpfer (Fa. Bruker, Karlsruhe) für die Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren.
- 23 H. Lang und G. Huttner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 24 G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai und O. Orama, *Organometallics*, 4 (1985) 326.
- 25 K.M. Flynn, H. Hope, B.D. Murray, M.M. Olmstead und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7750.
- 26 Die Analyse des ¹H-NMR-Spektrum von [(CO)₅Cr]P₂[CH(SiMe₃)₂]₂ (l.c. [25]) ist entsprechend zu revidieren.
- 27 R. West, M.J. Fink und J. Michl, *Science (Washington, D.C.)* 214 (1981) 1343.
- 28 M.J. Michalczyk, R. West und J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 29 D.H. Williams und I. Flemming, *Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung*, Georg-Thieme Verlag Stuttgart, 3. Auflage.
- 30 M.J.S. Gynane, A. Hudson, M.F. Lappert, P.P. Power und H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2428.
- 31 J.F. Brazier, F. Mathis und R. Wolf, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 262 (1966) Serie C, 1393.