

**METALLKOMPLEXIERTE SULFINYLPHOSPHINITE ALS INTERMEDIATE
 BEI DER BILDUNG VON DIPHOSPHOXAN-KOMPLEXEN. SYNTHESE,
 EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR VON
 μ -(TETRAPHENYLDIPHOSPHOXAN)BIS[PENTACARBONYLMETALL(0)]-
 KOMPLEXEN, $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ (M = Cr, Mo, W)**

C. ZEIHNER, J. MOHYLA *, I.-P. LORENZ* und W. HILLER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
 D-7400 Tübingen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Oktober 1984)

Summary

The diphenylphosphane complexes $(CO)_5MP(C_6H_5)_2H$ (M = Cr, Mo, W) (Ia-Ic) react with sulfonyl chlorides, RSO_2Cl , (R = CH_3 , $p-CH_3C_6H_4$) in diethyl ether via the non-isolable sulfinylphosphinito-P complexes $(CO)_5M[P(C_6H_5)_2OS(O)R]$ (IIa-IIc) to give the homogeneous anhydrides, the diphosphoxane complexes $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ (IIIa-IIIc) and the sulfinylsulfones $R(O)SS(O)_2R$. The composition and structures of complexes III result from the IR, ^{31}P NMR and mass spectra. The crystal structure of IIIa has been determined; IIIa crystallizes in the space group *Cc*. Two nearly octahedrally arranged $(CO)_5CrP(C_6H_5)_2$ moieties are joined by an unsymmetrical oxygen-bridge in the all-*trans* position, the bond angle $P(1)-O-P(2)$ being 145° .

Zusammenfassung

Die Diphenylphosphankomplexe $(CO)_5MP(C_6H_5)_2H$ (M = Cr, Mo, W) (Ia-Ic) reagieren mit Sulfonylchloriden RSO_2Cl (R = CH_3 , $p-CH_3C_6H_4$) in Diethylether über die nicht isolierbaren Sulfinylphosphinito-P-Komplexe $(CO)_5M[P(C_6H_5)_2OS(O)R]$ (IIa-IIc) zu den homogenen Anhydriden, den Diphosphoxankomplexen $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ (IIIa-IIIc) und den Sulfinylsulfonen $R(O)SS(O)_2R$. Zusammensetzung und Struktur der Komplexe III ergeben sich aus den IR-, ^{31}P -NMR-

* Permanente Adresse: Sturt College of Advanced Education, Sturt Road, Bedford Park, S.A. 5042, Australien.

und Massenspektren. Die Kristallstruktur von IIIa wurde bestimmt; IIIa kristallisiert in der Raumgruppe *Cc*. Zwei nahezu oktaedrisch konfigurierte $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Einheiten sind über eine unsymmetrische Sauerstoffbrücke in *all-trans*-Position miteinander verbunden, der Bindungswinkel P(1)–O–P(2) beträgt 145° .

Einleitung

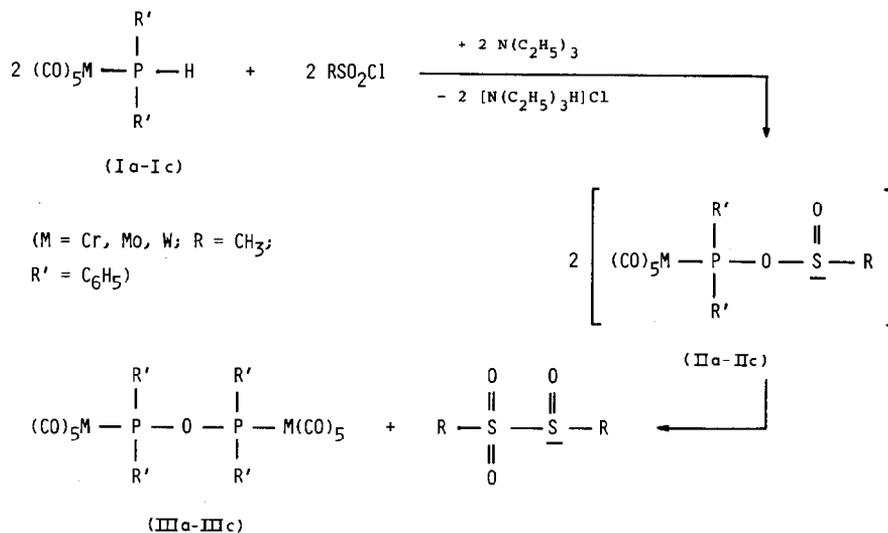
Mit Ausnahme der Trifluormethylderivate [1] sind die Phosphinigsäuren $\text{R}'_2\text{P}(\text{OH})$ und ihre Anhydride $(\text{R}'_2\text{P})_2\text{O}$ (= Diphosphoxane) im freien Zustand unbekannt; sie lagern sich in die thermodynamisch stabileren Phosphanoxid-Tautomere $\text{R}'_2(\text{O})\text{PH}$ bzw. $\text{R}'_2(\text{O})\text{PPR}'_2$ ($\text{R}' = \text{Alkyl, Aryl}$) um [2]. Durch den stark elektronegativen CF_3 -Substituenten wird die Basizität des Phosphoratoms verringert und die Arbusov-Michaelis-ähnliche Umlagerung verhindert; gleichzeitig wird die π -Acidität der Phosphangruppe erhöht und die Stabilität der P–O–P-Einheit vergrößert. Wie die isoelektronischen Diphosphinomethane $(\text{R}'_2\text{P})_2\text{CH}_2$ lässt sich auch das Diphosphoxan $[(\text{CF}_3)_2\text{P}]_2\text{O}$ über Substitutionsreaktionen in die Komplexchemie einführen [3,4].

Die nichtfluorierten Diphosphoxane $(\text{R}'_2\text{P})_2\text{O}$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. auch $\text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{NR}_2$) können in der schützenden Koordinationssphäre von Metallen aufgebaut und durch geeignete Komplexfragmente als Brücken- [5–9], Chelat- [10–14] und einzähnige Liganden [12,13] stabilisiert werden. Wegen der unbekanntenen freien Liganden ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) muss die Synthese dieser Diphosphoxan-Komplexe über Reaktionen mit geeigneten komplexierten Vorstufen erfolgen. Die Autoren beschreiben die Austauschreaktion zwischen komplexierten Phosphinigsäure- und Chlorophosphan-Liganden, die basische Hydrolyse der P–Cl-Bindung in Chlorophosphan-Komplexen, die Umlagerungsreaktion des Tetraphenyldiphosphanoxid-Liganden oder die Addition von Wasser an cisoide Phosphazen-Liganden [5–14].

Auf eine weitere Variante stiessen wir bei unseren Untersuchungen über die Phosphor- bzw. Phosphorylhomologen von Sulfonamiden $\text{R}(\text{O})_2\text{SPR}'_2$ bzw. $\text{R}(\text{O})_2\text{SP}(\text{O})\text{R}'_2$ [15]. Bei der Umsetzung von Phosphinylchloriden $\text{R}'_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) mit Silbersulfiniten RSO_2Ag ($\text{R} = \text{CH}_3, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) lassen sich zwar intermediär Sulfinylphosphinate $\text{RS}(\text{O})\text{OP}(\text{O})\text{R}'_2$, Bindungsisomere der gewünschten Sulfonylphosphanoxide $\text{R}(\text{O})_2\text{SP}(\text{O})\text{R}_2$, spektroskopisch nachweisen, aber nur die reinen Anhydride der Phosphin- bzw. Sulfinsäuren, $[\text{R}'_2\text{P}(\text{O})]_2\text{O}$ bzw. $[\text{RS}(\text{O})]_2\text{O}$, tatsächlich isolieren [16]. Diese Beobachtung und die Ersetzbarkeit von Sauerstoff in Phosphor(V)-Verbindungen gegen die o.g. Komplexfragmente [5–9] regte uns zu den im folgenden beschriebenen Untersuchungen an. Wir beabsichtigten, die äusserst instabilen Sulfinylphosphinite am schützenden Metallkomplex aufzubauen und ihre Stabilität und Reaktivität zu überprüfen. Bei relativ stabilen Produkten wären Bindungsisomere der gesuchten Sulfonylphosphane durch Komplexstabilisierung zugänglich. Bei einer mit der von Sulfinylphosphinaten vergleichbaren Reaktivität [16] sollte eine "Disproportionierung" des gemischten Anhydridliganden zu Diphosphoxan-Komplexen führen.

Darstellung und Eigenschaften

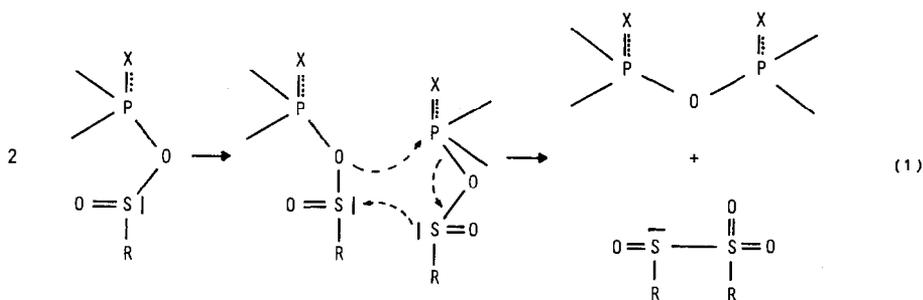
Bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (Ia–Ic) mit den Organylsulfonylchloriden RSO_2Cl ($\text{R} = \text{CH}_3, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) wird in Gegenwart von Triethylamin HCl in glatter Reaktion abgespalten. Unabhängig vom Organylrest R entstehen in guter Ausbeute stets die Zweikernkomplexe $[(\text{CO})_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (IIIa–IIIc) mit dem Tetraphenyldiphosphoxan-Brückenliganden. Verfolgt man den Reaktionsverlauf ^{31}P -NMR-spektroskopisch, so lässt sich intermediär die Bildung der metallkomplexierten Sulfinylphosphinite $(\text{CO})_5\text{M}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OS}(\text{O})\text{R}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (IIa–IIc) nachweisen (Schema 1). Die IR-spektroskopische Kontrolle versagt wegen Überlagerung von Absorptionsbanden sowohl im $\nu(\text{CO})$ - als auch im $\nu(\text{PO})$ - bzw. $\nu(\text{SO})$ -Bereich; beispielsweise bleiben Absorptionslage und -muster der jeweiligen Pentacarbonylstufen praktisch unverändert. Versuche, die Verbindungen IIa–IIc bei tiefen Temperaturen abzufangen und zu isolieren, schlugen bisher fehl.



SCHEMA 1

Die Intermediate II enthalten als Liganden die gemischten Anhydride der Diphenylphosphinig- und Sulfinensäure, die sich im freien Zustand spontan nach einem Arbusov-Michaelis-ähnlichen Mechanismus in die stabileren tautomeren Sulfinylphosphanoxide [17] umlagern. Im vorliegenden komplexierten Zustand verhalten sie sich wie gemischte Anhydride von Phosphinsäuren und anderen Säuren wie z.B. Carbon- [18] oder Sulfinensäuren [16], die z.T. schon bei Raumtemperatur und vermutlich über folgenden cyclischen Übergangszustand in ihre homogenen Bestandteile zerfallen (Gl. 1).

Im Falle von II werden die "Dimetallaphosphinsäureanhydride" III und die Sulfinensäureanhydride erhalten. Im letztgenannten Fall entstehen anstelle der symmetrischen Anhydride wegen der Basizität des Schwefelatoms die stabileren tautomeren Sulfinylsulfone $\text{R}(\text{O})\text{SS}(\text{O})_2\text{R}$, die in Ether abgetrennt und nach



Literaturangaben identifiziert werden [19]. Sulfinylsulfone werden ebenfalls nach der Umsetzung von Sulfinaten mit Carbonsäurechloriden als "Disproportionierungsprodukte" von Sulfinylcarboxylaten nachgewiesen [20]. Experimentell und von der Charakterisierung her am einfachsten verlaufen die Umsetzungen mit CH_3SO_2Cl , weshalb im experimentellen Teil nur diese beschrieben werden.

Bis auf die von Kraihanzel dargestellte Molybdänverbindung [5] waren die auf diese neuartige Weise, über eine "Disproportionierungs- oder Symmetrisierungsreaktion" koordinierter Liganden zugänglichen Komplexe III bisher unbekannt. Die in Lit. [5] diskutierten analytischen und spektroskopischen Daten können bestätigt bzw. erweitert werden (vgl. Tab. 1). Von IIIa wurde darüberhinaus eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt.

Die farblosen bis leicht gelblichen Komplexe III sind in allen aprotischen Solventien ohne Zersetzung löslich. Bei vorsichtiger Zugabe von stark verdünnter Salzsäure entstehen die Hydrolyseprodukte $(CO)_5MP(C_6H_5)_2OH$, mit Triethylamin bilden sich die Salze $[(C_2H_5)_3NH][O(C_6H_5)_2PM(CO)_5]$ [21,22]. Durch Luftzutritt werden Lösungen von III langsam zersetzt, während sie im festen Zustand an der Luft über Monate lagerfähig sind. Beim Sublimieren im Hochvakuum tritt Zersetzung ein. Da Tetraphenyldiphosphoxan bisher nur als äusserst instabiles Intermediat postuliert wurde [23], muss die hohe Reaktivität des freien Liganden durch die Komplexierung verloren gehen. Das Ausbleiben der Arbusov-Michaelis-Umlagerung

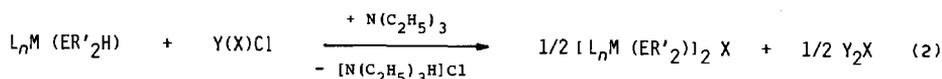
TABELLE 1

ANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE IIIa-IIIc

Komplex	Schmp. (°C)	Farbe	Summenformel (Molmasse)	Analysewerte (Gef. (ber.) (%))			Molmassen m/e (osmometr.) ^a
				C	H	M	
IIIa	178	hellgelb	$C_{34}H_{20}O_{11}P_2Cr_2$ (770,47)	52.76 (53.00)	2.66 (2.62)	13.27 (13.50)	770 (746)
IIIb	156	farblos	$C_{34}H_{20}O_{11}P_2Mo_2$ (858,35)	47.71 (47.58)	2.26 (2.35)		862 ^b (834)
IIIc	181	farblos	$C_{34}H_{20}O_{11}P_2W_2$ (1034,17)	39.78 (39.49)	2.02 (1.95)		1034 ^c (975)

^a In $CHCl_3$ -Lösung bei 37°C, Eichsubstanz Benzil. ^b Bezogen auf ⁹⁸Mo. ^c Bezogen auf ¹⁸⁴W.

in IIIa–IIIc ist wie beim $[(CF_3)_2P]_2O$ [1] auf die äusserst geringe Basizität der Phosphoratome zurückzuführen und erklärt die Stabilität beider Verbindungstypen bis über $100^\circ C$. Wegen der Abwesenheit typischer Phosphanreaktionen können die Komplexe III [vgl. Lit. 6] den Verbindungen des fünfwertigen Phosphors, speziell den Phosphanoxid-Derivaten, zugeordnet werden. Damit ist der Komplextyp III verwandt mit dem Phosphinsäureanhydrid $[(C_6H_5)_2(O)P]_2O$. Die Ersetzbarkeit von Sauerstoff durch die Komplexfragmente $(CO)_5M$ ($M = Cr, Mo, W$) zeigt sich auch in den Intermediaten IIa–IIc, die so gesehen Analoga von Sulfinylphosphinaten $(C_6H_5)_2(O)POS(O)R$ [16] sind. Diese Betrachtungsweise erklärt die ähnliche Reaktivität der Intermediate II und von Sulfinylphosphinaten $(C_6H_5)_2(O)POS(O)R$, aber auch die ausgeprägte Stabilität der Diphosphoxane $[(CF_3)_2P]_2O$ und III mit schwach basischen Phosphoratomen. Damit ist wegen der leichten Zugänglichkeit von Übergangsmetallkomplexen mit sekundären Phosphanliganden (I) ein eleganter Weg angedeutet, weitere homonukleare Diphosphoxan Komplexe gemäss Schema 1 zu synthetisieren. Die direkte Kondensation zweier metallkomplexierter Phosphinigsäure-Moleküle $L_nM[P(C_6H_5)_2OH]$, die z.B. bei Phosphinsäuren die Anhydride $[OP(C_6H_5)_2]_2O$ ergibt, führt im vorliegenden Fall nicht zum gewünschten Diphosphoxan-Komplex $[L_nMP(C_6H_5)_2]_2O$ [24]. Andererseits vermuten wir, dass die Reaktion gemäss Schema 1 sowohl auf andere Säurechloride wie Sulfonylchloride als auch auf die homologen Arsan- und Stibanliganden übertragbar ist. Damit wären Diphosphoxan-, Diarsoxan-, Distiboxan- und z.B. ihre thioanalogen Komplexe gemäss Gl. 2 zugänglich:



L_nM = 16-Elektronenkomplexfragment; E = P, As, Sb;

Y = RS(O), X = O; Y = R₂P, X = O, S.

Unsere bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Sulfinyldiphenylphosphinate $(C_6H_5)_2(O)POS(O)R$ nicht [16] und die Sulfinyldiphenylphosphinite $(C_6H_5)_2POS(O)R$ weder als freie [17] noch als komplexierte Liganden beständig sind. Andererseits besteht die bemerkenswerte Stabilität dreibindigen Phosphors in perfluormethylierten Phosphinigsäuren und ihren Anhydriden [1]. Wir beabsichtigen deshalb, Sulfinylphosphinite als gemischte Anhydride von Phosphinig- und Sulfinsäure durch P- und S-ständige CF_3 -Substituenten zugänglich zu machen, um auf unserer Suche nach 5B-Homologen von Sulfonamiden zumindest ihre Bindungsisomeren zu erhalten.

Spektren

Die IR Spektren der Komplexe IIIa–IIIc stimmen nahezu überein (vgl. Tab. 2). Sie zeigen im $\nu(CO)$ -Bereich die für eine $M(CO)_5$ -Gruppierung erwartete schwache Bande bei ca. 2075 cm^{-1} (A_1) und die sehr starke, im kurzwelligen Bereich leicht

TABELLE 2

IR- UND ^{31}P -NMR-DATEN DER KOMPLEXE IIa–IIc UND IIIa–IIIc

Komplex	$\nu(\text{CO})^a$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CO})^b$ (cm^{-1})	$\nu(\text{POP})^b$ (cm^{-1})	$\delta(\text{PR}_2\text{O})^c$ (ppm)
IIa	–	–	–	149.2 (s)
IIb	–	–	–	126.6 (s)
IIc	–	–	–	99.8 (s)
IIIa	2073s-m	2069m	851st	178.3 (s)
	1998ss	2001s	743s	
	1958sst	1951sch 1932sst		
IIIb	2076s-m	2077m	860st	151.8 (s)
	2001ss	2005s	742s	
	1961sst	1952sch 1929sst		
IIIc	2078s-m	2075m	859st	127.5 (s) $^1J(\text{WP})$ 248 Hz
	1998ss	1999s	742s	
	1957sst	1945sch		
		1921sst		

^a In CHCl_3 -Lösung. ^b Fest/KBr. ^c In CHCl_3 -Lösung/Standard 85% H_3PO_4 ext.

unsymmetrische Absorption bei 1960 cm^{-1} ($A_1 + E$). Dazwischen erscheint zudem relativ lagekonstant die eigentlich IR-verbotene B_1 -Schwingung als einziges Indiz für eine Verzerrung der C_{4v} -Symmetrie am Metall. Absorptionslage und -muster der Pentacarbonylstufe sind typisch bei P-verbrückten Diorganylphosphan-Liganden mit elektronegativen Substituenten [25]. Die Abwesenheit einer Bande zwischen $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ für eine P=O-Bindung des tautomeren $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ -Liganden und das Auftreten zweier charakteristischer Absorptionen für ν_{as} und $\nu_s(\text{POP})$ bei $850\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ bzw. 740 cm^{-1} zeigen eine symmetrische P–O–P-Baueinheit an [26]. Sie liegen um mehr als 100 Wellenzahlen längerwellig als beim vergleichbaren Diphenylphosphinsäureanhydrid [26]. Ansonsten erkennt man nur noch die typischen Valenz- und Deformationsschwingungen der Phosphor-Phenyl-Gruppierung und die $\delta(\text{MCO})$. Aussagekräftige IR-Spektren der Intermediate IIa–IIc zu erhalten ist nicht möglich wegen störender Überlagerung von Absorptionsbanden und ungünstiger Konzentrationsverhältnisse durch gleichzeitig anwesende Ausgangs- und Endprodukte.

Mehr Information liefern in dieser Hinsicht die ^{31}P -NMR-Spektren. Tabelle 2 gibt die im Erwartungsbereich liegenden Werte für die Komplexe II und III an. Auch bei den Zweikernkomplexen IIIa–IIIc wird jeweils nur ein einziges Signal beobachtet, das in der Reihe von $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$ um nahezu konstante Werte von $25\text{--}26\text{ ppm}$ zu höherem Feld verschoben wird. Dieser durch Nachbaranisotropie erklärbarer Effekt [27] ist somit die am deutlichsten vom Metall beeinflusste Messgröße. Aufgrund dieser gleichgrossen Differenzen bei den ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen kann für das hypothetische freie Diphosphoxan $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{O}$ ein Näherungswert von $\delta \approx 100\text{ ppm}$ abgeleitet werden. Die $^{31}\text{P}\text{--}^{183}\text{W}$ -Spin–Spin-Kopplung im Komplex IIIc konnte wegen zweier symmetrischer Satelliten um das zentrale Signal bei δ 127.5 ppm mit 248 Hz bestimmt werden. Das jeweils bei etwas höherem Feld benachbarte ^{31}P -NMR-Signal der Intermediate IIa–IIc erscheint gleich nach Reaktionsbeginn

und bei Raumtemperatur mit weitaus schwächerer Intensität, verschwindet aber schon nach wenigen Minuten. Wird die Umsetzung bei -50°C durchgeführt, treten nur die Signale der Ausgangsverbindungen I und dieser Intermediate II – im Intensitäts- und damit Mengenverhältnis 7/1 – auf, die aber beim Aufarbeiten nach Erwärmung auf Raumtemperatur zugunsten der Endprodukte III gänzlich verschwinden. Im Vergleich mit den entsprechenden Phosphinsäurederivaten $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{O})\text{P}]_2\text{O}$ [28] bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{O})\text{POS}(\text{O})\text{R}$ [16] liegen die ^{31}P -NMR-Signale der Komplexe IIIa–IIIc bzw. IIa–IIc zwischen 100–150 ppm zu tieferem Feld verschoben. Extrapoliert man wegen der konstanten Differenzwerte bei den chemischen Verschiebungen in der homologen Komplexreihe IIa–IIc in gleicher Weise wie vorher, so erhält man für das im freien Zustand unbekanntes Sulfinylphosphinit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POS}(\text{O})\text{R}$ einen δ -Wert von ca. 74 ppm.

Die Felddesorptions-Massenspektren der Komplexe IIIa–IIIc belegen mit den jeweiligen Molekülpeaks ohne Bruchstücks-Bildung die Zusammensetzung. In den elektronenstossinduzierten Massenspektren (Tab. 3) wird der Molekülpeak lediglich für instabileres IIIb nicht gefunden, als Peak höchster Masse erscheint hier das Ion $[(\text{CO})_5\text{MoP}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{O}]^+$. In allen Massenspektren zeigen die Ionen $[\text{M}(\text{CO})_4\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{O}]^+$, $[\text{M}(\text{CO})_2\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{O}]^+$, $[\text{MP}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{O}]^+$, $[\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]^+$ und $[\text{M}(\text{CO})_6]^+$ die höchsten Intensitäten. Die Zuordnung der Wolfram enthaltenden Spezies wird durch ihr typisches Isotopenmuster erleichtert. Man erkennt stets den Zerfall von IIIa–IIIc in die Hexacarbonyle und Chelatkomplexe $(\text{CO})_4\text{M}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$ und dann erst die sukzessive CO-Fragmentierung dieser drei Spezies, bevor sie weiter zerfallen. Das Auftreten des Diphenylphosphinigsäure-Komplexes $(\text{CO})_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und seiner Bruchstücke in den Massenspektren muss wohl auf hydrolytische Zersetzung vor oder bei dem Messvorgang zurückgeführt werden. Phenylfreie $(\text{CO})_4\text{MP}_2^-$ bzw. höhermolekulare Einheiten mit dem interessanten P_2 -Liganden konnten nicht identifiziert werden.

Molekülstruktur von $[(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$ (IIIa)

Die Chromverbindung IIIa besteht aus zwei nahezu unverzerrt oktaedrisch konfigurierten $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Fragmenten, die über die beiden Phosphoratome des Te-

TABELLE 3

ELEKTRONENSTOSSINDUZIERTE MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE IIIa–IIIc (Elektronenenergie 70 eV, Temperatur der Ionenquelle 200°C , Intensitäten in Klammern)

Fragment	IIIa ^a	IIIb ^b	IIIc ^c
$[\text{M}_2(\text{CO})_{10}\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{O}]^+$	770(3)	–	1034(2)
$[\text{M}_2(\text{CO})_7\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{O}]^+$	686(14)	–	950(2)
$[\text{M}_2(\text{CO})_4\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{O}]^+$	602(10)	–	866(2)
$[\text{M}(\text{CO})_5\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{O}]^+$	–	626(12)	–
$[\text{M}(\text{CO})_4\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{O}]^+$	550(21)	596(28)	682(4)
$[\text{M}(\text{CO})_2\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{O}]^+$	494(11)	540(80)	626(6)
$[\text{MP}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{O}]^+$	438(100)	484(100)	570(6)
$[\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]^+$	253(7)	299(23)	386(12)
$[\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$	237(13)	283(21)	369(21)
$[\text{M}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}]^+$	–	440(4)	526(7)
$[\text{M}(\text{CO})_6]^+$	220(11)	266(28)	352(73)

bezogen auf das Isotop ^a ^{52}Cr , ^b ^{98}Mo , ^c ^{184}W .

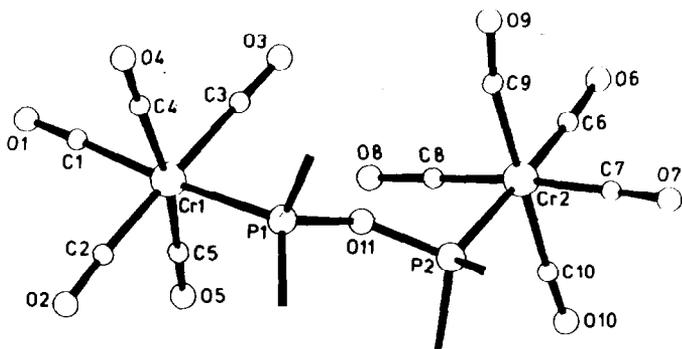


Fig. 1. Molekülstruktur und Atombezeichnung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$ (IIIa).

traphenyldiphosphoxanliganden $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ miteinander verknüpft sind (vgl. Fig. 1). Die Lageparameter sind in Tab. 5, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 6 zusammengefasst. Die Bindungsabstände und -winkel innerhalb der beiden $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Bausteine und der Diphenylphosphinito-P-Liganden

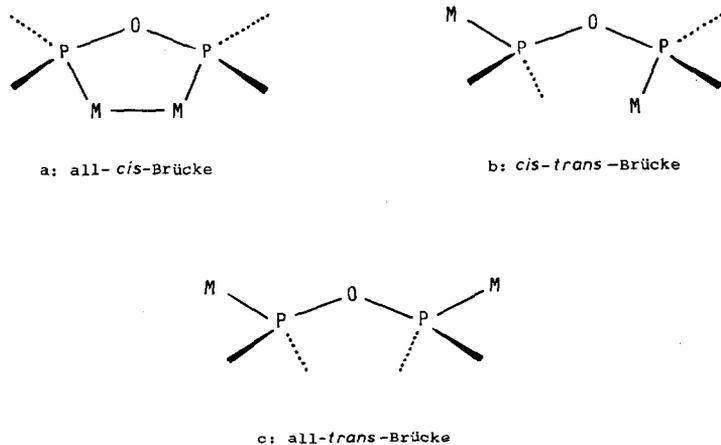


Fig. 2. Mögliche Brückenfunktionen des Diphosphoxan-Liganden.

TABELLE 4

KRISTALLDATEN VON IIIa

Formel	$[(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$
Molmasse	770.47
Kristallklasse	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>
Gitterkonstanten	<i>a</i> 1021.7 (2) pm <i>b</i> 1995.4(3) pm <i>c</i> 1710.0(3) pm β 98.14(3) $^\circ$
Zellvolumen	V 3450.9×10^6 pm ³
Formeleinheiten	<i>Z</i> = 4
Dichte	$\rho_x = 1.483$ g cm ⁻³

TABELLE 5

LAGEPARAMETER UND ÄQUIVALENTE ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN B_{aq} ($\times 10^4$ pm²) DER ATOME IN IIIa (Standardabweichungen in Klammern; zur Bezeichnen der Atome siehe Fig. 1) $B_{\text{aq}} = 4/3 (B_{11}a^{*2} \dots + B_{12}a^*b^*\cos \gamma \dots)$

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{aq}
Cr(1)	0.0	0.0414	0.5	3.5
Cr(2)	0.5179(1)	0.04152(5)	0.73192(6)	3.4
P(1)	0.1505(2)	0.12934(8)	0.54139(9)	2.8
P(2)	0.3685(2)	0.12793(7)	0.69140(8)	2.8
O(1)	-0.1803(6)	-0.0727(3)	0.4456(4)	7.6
O(2)	-0.2337(6)	0.1380(4)	0.4748(5)	8.3
O(3)	0.2388(6)	-0.0495(3)	0.5223(4)	6.7
O(4)	0.0358(8)	0.0613(4)	0.3260(3)	8.8
O(5)	-0.0738(6)	0.0095(3)	0.6624(3)	5.9
O(6)	0.6994(6)	-0.0752(3)	0.7832(4)	8.2
O(7)	0.7428(6)	0.1389(3)	0.7568(5)	10.4
O(8)	0.2746(5)	-0.0480(3)	0.7072(3)	6.1
O(9)	0.5965(6)	0.0152(3)	0.5730(4)	7.0
O(10)	0.4770(8)	0.0496(4)	0.8994(4)	9.5
O(11)	0.2668(9)	0.1042(1)	0.6155(6)	2.9
C(1)	-0.1126(6)	-0.0294(3)	0.4626(4)	4.3
C(2)	-0.1395(6)	0.1015(4)	0.4820(4)	5.8
C(3)	0.1587(5)	-0.0158(3)	0.5163(3)	2.7
C(4)	0.0171(9)	0.0538(5)	0.3990(5)	7.2
C(5)	-0.0456(5)	0.0247(3)	0.6037(3)	2.8
C(6)	0.6269(8)	-0.0287(4)	0.7599(5)	5.9
C(7)	0.6586(9)	0.1020(4)	0.7462(6)	4.9
C(8)	0.3822(8)	-0.0138(4)	0.7173(5)	5.4
C(9)	0.5518(9)	0.0239(4)	0.6347(5)	5.8
C(10)	0.4863(7)	0.0509(4)	0.8413(3)	4.3
C(11)	0.2535(6)	0.1496(3)	0.4662(4)	3.8
C(12)	0.207(1)	0.18796(6)	0.4013(4)	5.6
C(13)	0.288(1)	0.2041(5)	0.3409(5)	8.7
C(14)	0.4043(9)	0.1679(4)	0.3447(4)	6.6
C(15)	0.4401(8)	0.1392(7)	0.4031(5)	8.6
C(16)	0.3759(7)	0.1224(5)	0.4609(4)	5.4
C(21)	0.0838(6)	0.2097(3)	0.5687(4)	3.5
C(22)	0.1403(8)	0.2710(4)	0.5458(6)	5.5
C(23)	0.071(1)	0.3282(4)	0.5739(7)	9.2
C(24)	-0.0250(9)	0.3264(4)	0.6189(5)	10.5
C(25)	-0.0656(8)	0.2658(5)	0.6355(5)	5.6
C(26)	-0.0153(6)	0.2125(4)	0.6117(4)	4.3
C(31)	0.4247(6)	0.2094(3)	0.6632(3)	3.5
C(32)	0.5299(7)	0.2085(4)	0.6169(4)	5.2
C(33)	0.5803(8)	0.2755(4)	0.5973(5)	8.1
C(34)	0.531(1)	0.3314(4)	0.6248(5)	6.6
C(35)	0.4261(9)	0.3309(4)	0.6701(5)	5.9
C(36)	0.3816(9)	0.2698(4)	0.6846(4)	6.1
C(41)	0.2678(6)	0.1485(3)	0.7672(3)	2.8
C(42)	0.3220(8)	0.1869(4)	0.8316(4)	6.5
C(43)	0.252(1)	0.1942(4)	0.8931(4)	6.0
C(44)	0.1267(9)	0.1770(6)	0.8891(6)	9.7
C(45)	0.0650(6)	0.1262(4)	0.8262(4)	5.1
C(46)	0.1465(6)	0.1172(4)	0.7620(3)	3.9

unterschieden sich kaum. Der P–O–P-Winkel von 145° in IIIa ist im Vergleich zu dem von 100° im Chelatkomplex $(\text{CO})_4\text{Cr}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ [12] stark vergrößert. Er ist grösser als im cyclo-Trimetaphosphat oder Pyrophosphat [29]. Auffällig ist ausserdem die cisoide Position der P-ständigen Phenylringe und die bezüglich des P–O–P-Winkels all-*trans*-Substitution durch die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Baueinheiten am Phosphor. Röntgenstrukturanalytisch wurde bisher nur die *cis-trans*-Struktur

TABELLE 6

BINDUNGLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) IM DIPHOSPHOXAN-KOMPLEX IIIa (Standardabweichungen in Klammern; zur Bezeichnung der Atome siehe Fig. 1)

Bindungslängen			
Cr(1)–P(1)	237.3(1)	Cr(2)–P(2)	234.2(2)
Cr(1)–C(1)	187.8(6)	Cr(2)–C(6)	181.2(8)
Cr(1)–C(2)	185.4(7)	Cr(2)–C(7)	186.6(8)
Cr(1)–C(3)	197.1(5)	Cr(2)–C(8)	176.2(8)
Cr(1)–C(4)	177.7(9)	Cr(2)–C(9)	178.0(9)
Cr(1)–C(5)	192.6(5)	Cr(2)–C(10)	195.1(6)
P(1)–O(11)	168.6(9)	P(2)–O(11)	161.4(9)
P(1)–C(11)	181.9(7)	P(2)–C(31)	181.2(6)
P(1)–C(21)	182.8(7)	P(2)–C(41)	181.3(6)
C(1)–O(1)	111.9(9)	C(6)–O(6)	121.9(10)
C(2)–O(2)	119.9(9)	C(7)–O(7)	112.8(10)
C(3)–O(3)	105.3(8)	C(8)–O(8)	128.5(10)
C(4)–O(4)	119.8(11)	C(9)–O(9)	122.1(11)
C(5)–O(5)	112.4(8)	C(10)–O(10)	101.3(9)
Bindungswinkel			
P(1)–Cr(1)–C(1)	176.5(2)	P(2)–Cr(2)–C(6)	176.6(3)
P(1)–Cr(1)–C(2)	91.3(2)	P(2)–Cr(2)–C(7)	91.2(3)
P(1)–Cr(1)–C(3)	84.3(2)	P(2)–Cr(2)–C(8)	87.3(3)
P(1)–Cr(1)–C(4)	92.2(3)	P(2)–Cr(2)–C(9)	94.2(3)
P(1)–Cr(1)–C(5)	94.9(2)	P(2)–Cr(2)–C(10)	91.4(2)
C(1)–Cr(1)–C(2)	90.6(3)	C(6)–Cr(2)–C(7)	91.8(4)
C(1)–Cr(1)–C(3)	93.6(3)	C(6)–Cr(2)–C(8)	89.7(4)
C(1)–Cr(1)–C(4)	85.0(4)	C(6)–Cr(2)–C(9)	84.3(4)
C(1)–Cr(1)–C(5)	88.1(3)	C(6)–Cr(2)–C(10)	90.0(3)
C(2)–Cr(1)–C(3)	174.8(3)	C(7)–Cr(2)–C(8)	178.4(4)
C(2)–Cr(1)–C(4)	85.9(4)	C(7)–Cr(2)–C(9)	90.1(4)
C(2)–Cr(1)–C(5)	89.1(3)	C(7)–Cr(2)–C(10)	92.4(4)
C(3)–Cr(1)–C(4)	91.5(4)	C(8)–Cr(2)–C(9)	89.8(4)
C(3)–Cr(1)–C(5)	94.1(2)	C(8)–Cr(2)–C(10)	87.9(3)
C(4)–Cr(1)–C(5)	171.4(3)	C(9)–Cr(2)–C(10)	173.9(4)
Cr(1)–P(1)–O(11)	111.3(2)	Cr(2)–P(2)–O(11)	109.9(2)
Cr(1)–P(1)–C(11)	111.6(2)	Cr(2)–P(2)–C(31)	121.4(2)
Cr(1)–P(1)–C(21)	118.4(2)	Cr(2)–P(2)–C(41)	111.6(2)
O(11)–P(1)–C(11)	100.4(4)	O(11)–P(2)–C(31)	103.9(3)
O(11)–P(1)–C(21)	108.5(3)	O(11)–P(2)–C(41)	106.0(4)
C(11)–P(1)–C(21)	105.0(3)	C(31)–P(2)–C(41)	102.7(3)
P(1)–O(11)–P(2)	145.3(2)		
Cr(1)–C(1)–O(1)	175.2(6)	Cr(2)–C(6)–O(6)	176.2(7)
Cr(1)–C(2)–O(2)	175.1(7)	Cr(2)–C(7)–O(7)	178.0(9)
Cr(1)–C(3)–O(3)	175.2(5)	Cr(2)–O(8)–O(8)	173.2(7)
Cr(1)–C(4)–O(4)	176.9(8)	Cr(2)–C(9)–O(9)	169.1(7)
Cr(1)–C(5)–O(5)	174.2(5)	Cr(2)–C(10)–O(10)	172.0(8)

am Beispiel von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$ [8] nachgewiesen. Damit sind zwei der drei möglichen Brückenfunktionen (vgl. Fig. 2) an den beiden bekannten Komplexbeispielen verwirklicht. Die auf 161–169 pm verkürzte P–O-Bindungslänge muss auf signifikante $d_{\pi-p_{\pi}}$ -Doppelbindungsanteile zurückgeführt werden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen Ia–Ic wurden nach Literaturangaben dargestellt [30]. Für die spektroskopischen Messungen dienten die folgenden Geräte: IR: Perkin–Elmer IR 598 und Beckman IR 12; ^{31}P -NMR: Bruker WP 80; MS: Varian MAT 711A; Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius CAD 4.

Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (IIIa–IIIc)

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1.5 mMol Phosphankomplex I in 10 ml Diethylether wird mit 0.3 ml (2.2 mMol) Triethylamin versetzt. Nach langsamem Zutropfen von 0.12 ml (1.5 mMol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, gelöst in 5 ml Diethylether, und achtstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird von ausgefallenem $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{Cl}$ abfiltriert. Das Filtrat wird auf 5 ml eingeeengt und auf -30°C abgekühlt, wobei farblose bis hellgelbe, nur wenig luftempfindliche Kristalle ausfallen, die abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet werden (vgl. Tab. 1).

μ -(Tetraphenyldiphosphoxan)bis[pentacarbonylchrom(0)] (IIIa). Ansatz 565 mg $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$ (Ia), Ausbeute 423 mg (73%).

μ -(Tetraphenyldiphosphoxan)bis[pentacarbonylmolybdän(0)] (IIIb). Ansatz 630 mg $(\text{CO})_5\text{MoP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$ (Ib), Ausbeute 285 mg (44%).

μ -(Tetraphenyldiphosphoxan)bis[pentacarbonylwolfram(0)] (IIIc). Ansatz 765 mg $(\text{CO})_5\text{WP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$ (Ic), Ausbeute 527 mg (68%).

Kristallstrukturanalyse von IIIa

Einkristalle von IIIa wurden durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung in Diethylether auf -30°C erhalten. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte auf dem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Fa. Enraf-Nonius, Delft) anhand von 25 genau zentrierten Reflexen (siehe Tab. 4). Mit monochromatischer Mo-K_{α} -Strahlung wurden bei 20°C im Beugungswinkelbereich bis $\theta_{\max} = 29^\circ$ mit ω/θ scan 4578 Reflexintensitäten gemessen. Aus den gefundenen Auslöschungen folgten die Raumgruppen $C2/c$ bzw. Cc , von denen sich letztere durch die Verfeinerungsrechnung bestätigte. Die Lösung der Struktur gelang mit einer Pattersonsynthese [31]. Eine Verfeinerung des Strukturmodells [2712 unabhängige Intensitäten mit $I > 3\sigma(I)$] mit anisotropen Temperaturparametern führte zu einem Gütefaktor von 0.045. Bei der Einbeziehung der berechneten H-Atompositionen ergab sich schliesslich der R -Wert zu $R = 0.037$ und $R_w = 0.036$. Die Lageparameter der Atome finden sich in Tab. 5*.

* Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51059, der Autoren und des Zeitschriftenzitats, angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die grosszügige Unterstützung mit Sach- und Personalmitteln. Herrn Prof. Dr. J. Strähle sind wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse zu besonderem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 J.E. Griffiths und A.B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1507; 84 (1962) 3442.
- 2 A.K. Bhattacharya und G. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 415, und dort zit. Lit.
- 3 A.B. Burg und R.A. Sinclair, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5354; *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2160.
- 4 R.C. Dobbie und M.J. Hopkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1290.
- 5 C.S. Kraihanzel und C.M. Bartish, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3572.
- 6 H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3574.
- 7 R.J. Haines, A. Pidcock und M. Safari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 830.
- 8 E. Lindner, S. Hoehne und J.-P. Gumz, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 937.
- 9 A.L. du Preez, I.L. Marais, R.J. Haines, A. Pidcock und M. Safari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1918.
- 10 H.W. Choi und E.L. Mutterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 153.
- 11 G.M. Gray und C.S. Kraihanzel, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) 209.
- 12 E.H. Wong, R.M. Ravenelle, E.J. Gabe, F.L. Lee und L. Prasad, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 321.
- 13 E.H. Wong, L. Prasad, E.J. Gabe und F.C. Bradley, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 321.
- 14 O.J. Scherer, R. Konrad, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2676.
- 15 I.-P. Lorenz, J.K. Thekumparampil und C. Zeiher, *Inorg. Chim. Acta*, 79B (1983) 197; I.-P. Lorenz und J.K. Thekumparampil, *Chemiedozententagung 1982 in Kaiserslautern*.
- 16 M. Gutensohn, *Statsexamensarbeit Universität Tübingen 1980*.
- 17 J.K. Thekumparampil, *Dissertation Universität Tübingen 1980*.
- 18 G. Sosnovsky und D.J. Rawlinson, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 2325.
- 19 H. Brederick, A. Wagner, H. Beck und R.-J. Klein, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 2736.
- 20 M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39 (1966) 967.
- 21 W. Hiller, C. Zeiher und I.-P. Lorenz, *Acta Cryst.*, 40C (1984) 1806.
- 22 C. Zeiher, W. Hiller und I.-P. Lorenz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 23 E.J. Spanier und F.E. Caropreso, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3348.
- 24 I.-P. Lorenz und C. Zeiher, unveröffentlichte Ergebnisse; C. Zeiher, *Dissertation Universität Tübingen 1984*.
- 25 C.S. Kraihanzel und C.M. Bartish, *J. Organomet. Chem.*, 43 (1972) 343.
- 26 D.E.C. Corbridge, *Top. Phosphorus Chem.*, 6 (1969) 235.
- 27 S.O. Grim, D.A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5573.
- 28 G.M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1976.
- 29 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., S. 691, Clarendon Press Oxford 1975.
- 30 W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
- 31 B.A. Frenz und Enraf-Nonius, *Structure Determination Package SDP-PLUS*.