

LINEARE OLIGOPHOSPHAALKANE

XVIII *. ADDITION PH-FUNKTIONELLER METHYLENBISPHOSPHANE AN DIE $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -DREIFACHBINDUNG IN $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$

DAVID J. BRAUER, GERD HASSELKUSS ** und OTHMAR STELZER*

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal, Gausstr. 20, D-5600 Wuppertal 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 16. September 1986)

Summary

By means of the addition of the PH-functional methylenebisphosphanes $\text{R}^1\text{R}^2\text{-PCH}_2\text{PR}^3\text{H}$ (PCP) to the $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ triple bond in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ ($\text{Mo}\equiv\text{Mo}$) the complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{PCP})$ containing a five-membered ring system $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{C}$ are obtained. Starting with unsymmetrically substituted methylenebisphosphanes $\text{R}'_2\text{PCH}_2\text{PRH}$ only one isomer is formed, while the disecundary derivatives RHPCH_2PHR (as the diastereomeric mixture) gave two isomers of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{PCP})$ (A₂ and AB) as indicated by the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra.

X-ray structural analysis of the derivative of the racemate of *t*-BuHPCH₂PH(*t*-Bu) (space group *C2/c*, monoclinic, *a* 18.034(2), *b* 14.909(1), *c* 11.106(1) Å, α 90, β 99.788(8), γ 90°) reveals a puckered $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{C}$ five-membered ring system (dihedral angle $\text{P-Mo-Mo}'\text{-P}'$ 54.4(2)°) with square-pyramidal coordination geometry at the Mo atoms. Two of the CO ligands (C(6)-O(1) and C(6')-O(1')) are almost coplanar with the molybdenum atoms, while the terminal CO groups (C(7)-O(2) and C(7')-O(2')) are about orthogonal (dihedral angle C(7)-Mo-Mo'-C(7') 88.4(3), Mo-Mo' 3.2109(4), Mo-P 2.4567(8), P-C(8) 1.834(3), P-H(P) 1.37(3) Å).

Zusammenfassung

Durch Addition PH-funktioneller Methylenebisphosphane $\text{R}^1\text{R}^2\text{PCH}_2\text{PR}^3\text{H}$ (PCP) an die $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Dreifachbindung in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ ($\text{Mo}\equiv\text{Mo}$) gelangt man zu Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{PCP})$ mit fünfgliedrigen Ringsystemen $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{C}$. Sie fallen bei unsymmetrischer Substitution des PCP-Skeletts ($\text{R}'_2\text{PCH}_2\text{-}$

* XVII. Mitteilung siehe Lit. 1.

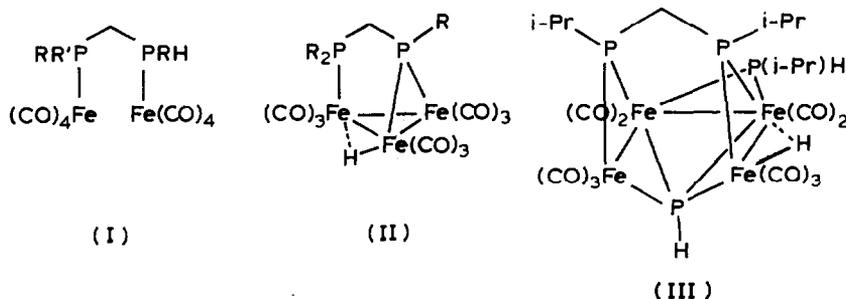
** Neue Adresse: Herberts GmbH, Christbusch 25, D-5600 Wuppertal 2 (B.R.D.)

PRH; $R' = R, H$) in Form eines Isomeren an. Werden disekundäre Derivate $RHPCH_2PRH$ (als Diastereomerengemische) eingesetzt, so treten die Additionsprodukte $(\eta^5-C_5H_5)_2Mo_2(CO)_4(RHPCH_2PRH)$ als Gemisch zweier Isomeren (A₂, AB) auf, wie die Analyse der $^{31}P\{^1H\}$ - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren zeigt.

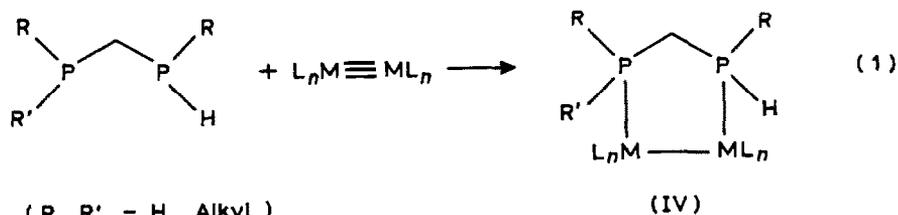
Die Röntgenstrukturanalyse des vom Racemat von *t*-BuHPCH₂PH(*t*-Bu) abgeleiteten Komplexes (Raumgruppe *C*2/*c*, monoklin, *a* 18.034(2), *b* 14.909(1), *c* 11.106(1) Å, α 90, β 99.788(8), γ 90°) zeigt das Vorliegen eines gewellten fünfgliedrigen Mo_2P_2C -Ringsystems (Dihedralwinkel P–Mo–Mo'–P' 54.4(2)°) mit verzerrt quadratisch pyramidalen Koordination an den Mo-Atomen an. Zwei der CO-Liganden (C(6)–O(1) und C(6')–O(1')) liegen mit den Mo-Atomen Mo und Mo' nahezu in einer Ebene (C(6)–Mo–Mo'–C(6') 162.5(3)°), während die terminalen (C(7)–O(2) und C(7')–O(2')) mit den beiden Mo-Atomen einen Dihedralwinkel von 88.4(3)° bilden (Mo–Mo' 3.2109(4), Mo–P 2.4567(8), P–C(8) 1.834(3), P–H(P) 1.37(3) Å).

Einleitung

Der geringe Abstand der Donoratome befähigt ditertiäre Phosphane $R_2PCH_2PR_2$ Übergangsmetallatome in enger Nachbarschaft zu binden und Metall–Metall-Bindungen zu überbrücken [2]. Die resultierenden M_2P_2C -Fünfringsysteme stellen stabile Verbände mit verstärkter Metall–Metall-Wechselwirkung dar. Trägt das P–C–P-Gerüst funktionelle Gruppen (P–H), so kann es weitere Übergangsmetallatome binden und die Bildung von Clustern induzieren. In den kürzlich von uns synthetisierten Fe₃- und Fe₄-Clustern (II und III) fungieren Fe₂P₂C-Ringe als stabilisierende Einheiten. Ihr Aufbau verläuft über Zweikernkomplexe (I) PH-funktioneller Methylenbisphosphane $RR'PCH_2PRH$ ($R = \text{Alkyl}$; $R' = R, H$) [3–6] mit isolierten Fe(CO)₄-Gruppierungen.



Im Zusammenhang mit Arbeiten zur systematischen Synthese M_2P_2C -stabilisierter Clusterverbindungen waren nun Komplexverbindungen der PH-funktionellen Methylenbisphosphane, in denen das M_2P_2C -Gerüst mit einer Metall–Metall-Bindung bereits vorgebildet war, von besonderem Interesse. Sie sollten durch Anlagerung zweizähliger Donorsysteme PCP an Metall–Metall-Dreifachbindungen zugänglich sein.



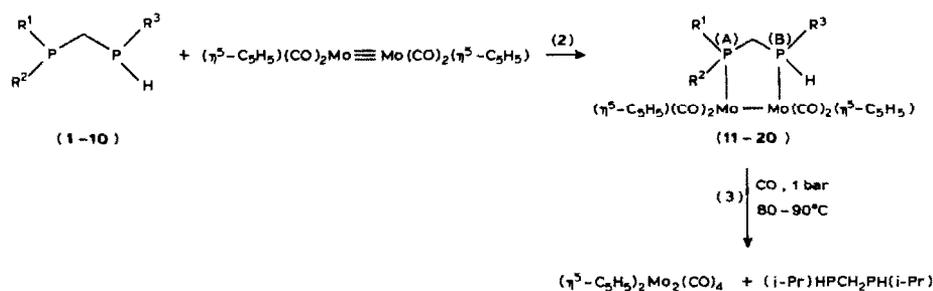
(R, R' = H, Alkyl)

Über die Addition tertiärer Phosphane an Metall-Metall-Mehrfachbindungssysteme wurde bereits berichtet [7]. Sie verläuft im allgemeinen glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten. Um Sekundärreaktionen bei der Addition der PH-funktionellen Methylenebisphosphane an die $\text{M} \equiv \text{M}$ -Mehrfachbindung nach Gl. 1 zu verhindern, wählten wir eine Verbindung mit wenig reaktiven Substituenten an den Metallatomen M. Als solche bot sich Tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän($\text{Mo} \equiv \text{Mo}$) an [7-9].

Addition PH-funktioneller Methylenebisphosphane $\text{R}^1\text{R}^2\text{PCH}_2\text{PR}^3\text{H}$ an $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$

Die PH-funktionellen Methylenebisphosphane $\text{R}^1\text{R}^2\text{PCH}_2\text{PR}^3\text{H}$ (1-10) [10] reagieren mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ glatt unter Bildung der rot gefärbten Komplexe 11-20 (Schema 1, Gl. 2).

Nach den Ergebnissen von Klingler, Butler und Curtis [9] verdrängen einzähnige Phosphanliganden die halbverbrückenden CO-Gruppen in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo} \equiv \text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ von der Rückseite der $\text{Mo} \equiv \text{Mo}$ her und liefern ausschliesslich die *trans*-Isomeren der Reaktionsprodukte $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LMoMoL}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$. Die Verknüpfung der beiden P-Donorsysteme in 11-20 durch eine CH_2 -Brücke schliesst, wie Untersuchungen an Molekülmodellen zeigen, Reaktionsprodukte mit *trans*-ständigen CO-Gruppen an beiden Mo-Atomen aus sterischen Gründen aus.



	1, 11	2, 12	3, 13	4, 14	5, 15	6, 16	7, 17	8, 18	9, 19	10, 20
R ¹	H	Me	Me	i-Pr	i-Pr	i-Pr	t-Bu	t-Bu	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph
R ²	H	H	Me	H	H	i-Pr	H	H	H	H
R ³	H	Me	Me	H	i-Pr	i-Pr	H	t-Bu	H	CH ₂ Ph

3a, 13a : Me₂PCH₂PMe₂

SCHEMA 1

Durch die Anhäufung sperriger Substituenten an den P-Atomen wird der Angriff des Methylenebisphosphans an der Mo≡Mo-Dreifachbindung des $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ wirkungsvoll blockiert. So reagieren das tertiärsekundäre Phosphan $(\text{PhCH}_2)_2\text{PCH}_2\text{PH}(\text{CH}_2\text{Ph})$ und die tertiären Phosphane $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, *i*-Pr) unter den Bedingungen der Synthese von **11–20** mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ nicht. Das tertiäre Phosphan $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ (**3a**) mit den wenig raumbesprechenden Me-Substituenten setzt sich dagegen mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ rasch zu **13a** um.

Die Komplexe **11–20** sind bei Raumtemperatur stabil. Bei erhöhter Temperatur erfolgt in CO-Atmosphäre Verdrängung des Methylenebisphosphans, wie am Beispiel von **15** gezeigt werden konnte (Schema 1, Gl. 3).

Die Komplexbildung der Methylenebisphosphane ist mit einer Tieffeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale bis zu ca. 80 ppm verbunden. Im Falle der primärsekundären Methylenebisphosphane nimmt die Kopplungskonstante $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P})$ bei Komplexbildung zu, während sie bei den tertiärsekundären Methylenebisphosphanen abnimmt.

Die Komplexe der als Diastereomergemische (Mesoform und Racemat) eingesetzten diskundären Methylenebisphosphane RHPCH_2PRH (**12**, **15**, **18** und **20**) treten in Form zweier Isomeren auf, die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vom Typ A_2 bzw. AB bzw. AX zeigen.

Die für **11–20** zu diskutierenden Strukturen lassen sich von den Rotameren **A–D** der Muttersubstanz $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ (*Mo–Mo*) [7,8,11,12] durch paarweise Substitution der medialen CO-Gruppen $(\text{CO})_m$ (1, 1', 2, 2') ableiten (Fig. 1). Dabei kann das ekliptische C_{2v} -Rotamere **A** aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden. Der Ersatz der CO-Liganden 1 und 2 bzw. 1' und 2' im Rotameren **A** durch das P–C–P-Donorsystem führt zu einem gespannten $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{C}$ -Fünfring. Darüberhinaus liegen die verbleibenden CO-Gruppen mit den beiden Mo-Atomen (Mo, Mo') in einer Ebene und bilden mit der Mo–Mo'-Achse einen Winkel kleiner als 90° .

Die Substitution der CO-Gruppen 1' und 2 in **C** durch die P-Atome der Methylenebisphosphane führt, wie im Fall von **A**, zu einem gespannten $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{C}$ -Fünfring mit "Envelope"-Struktur. In den Rotameren **B** und **D** von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ ist die sterische Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülhälften vergleichbar [13].

Sowohl **B** als auch **D** liefern bei paarweiser Substitution der vicinalen CO-Liganden (2 und 1' bzw. 2 und 1' oder 1 und 2') durch die P-Atome des Racemats (mit C_2 -Achse) bzw. der Mesoform der Liganden HRPCH_2PRH verdrehte $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{C}$ -Fünfringsysteme mit äquivalenten bzw. nichtäquivalenten P-Atomen. Modellstudien zeigen, dass der verdrehte $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{C}$ -Fünfring im Vergleich zur Envelope-Struktur eine geringere Ringspannung aufweist. Die von der Racematform bzw. Mesoform der HRPCH_2PRH -Liganden **2**, **5**, **8** und **10** abgeleiteten Fünfringsysteme geben in Übereinstimmung mit den vorstehenden Überlegungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Singulett (A_2 -Spinsystem) bzw. Vierlinienmuster (AB -Spinsystem).

In den A_2 -Isomeren von **12**, **15**, **18** und **20** besetzen die sperrigen Substituenten **R** der HRPCH_2PRH -Liganden die energetisch günstige equatoriale Position des verzerrten $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{C}$ -Fünfrings.

Im Falle der AB -Isomeren von **12**, **15**, **18** und **20**, die sich von der Mesoform der P–C–P-Liganden **2**, **5**, **8** und **10** ableiten, besetzt einer der Substituenten **R** die ungünstige axiale Position in den $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{C}$ -Fünfringen von **B** bzw. **D**. Ist **R** ein

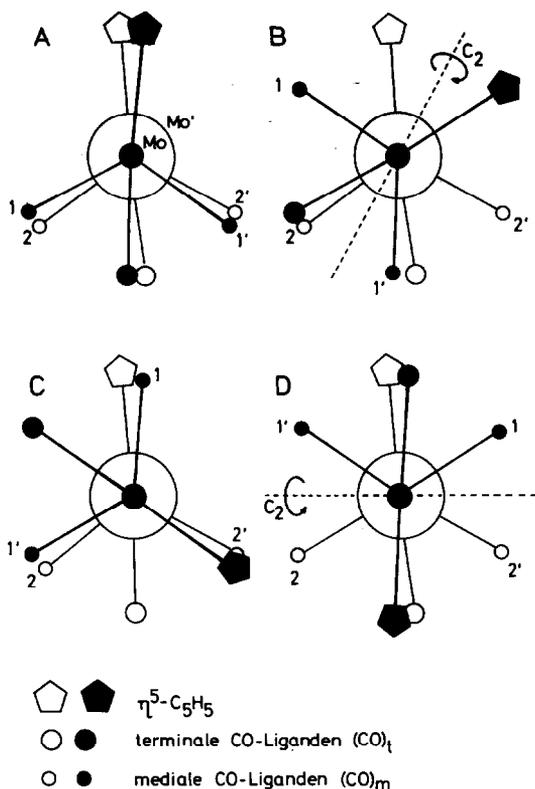


Fig. 1. Rotamere von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ und davon abgeleiteten Derivaten.

raumbeanspruchender Substituent, z.B. *i*-Pr, so lagert sich das AB-Isomere bei Erhitzen auf ca. 80°C in das sterisch weniger belastete A₂-Isomere um.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren von **12** und **15** zeigen in Übereinstimmung mit den vorstehenden Strukturvorschlägen zwei Signale für die CO-Gruppen des A₂-Isomeren. Während für das AB-Isomere von **15** erwartungsgemäss vier Signale gefunden werden (Fig. 2b), beobachtet man im Falle von **12** infolge Linienkoinzidenz nur drei. In $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind die Signale der AB- und A₂-Isomeren durch ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen in Dubletts aufgespalten (Fig. 2a, Tab. 2).

Die Komplexe der Methylenebisphosphane $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2$ (R = H, Me; **1**, **3a**) und $\text{RHPCH}_2\text{PH}_2$ (R = *i*-Pr, *t*-Bu, CH_2Ph ; **4**, **7**, **9**) und $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PRH}$ (R = Me, *i*-Pr; **3**, **6**) treten, wie die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen, in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster des P-C-P-Skeletts nur in Form eines A₂- oder AB- bzw. AX-Isomeren auf (Tab. 1). Dies wird für **13**, **13a**, **14** und **17** durch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Befunde bestätigt (Tab. 2).

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale im Bereich von 246–250 ppm zeigen eine signifikant grössere ^{13}C - ^{31}P -Dublettaufspaltung als diejenigen im Bereich von 241.7–244.5 ppm. Wir ordnen daher die bei niedrigem Feld liegenden Signale den Carbonylbanden zu, die sich in "trans"-Position (CO-Liganden $(\text{CO})_m$ in der vom Rotameren **B** bzw. **D** abgeleiteten Struktur) zu den P-Atomen des P-C-P-Liganden befinden

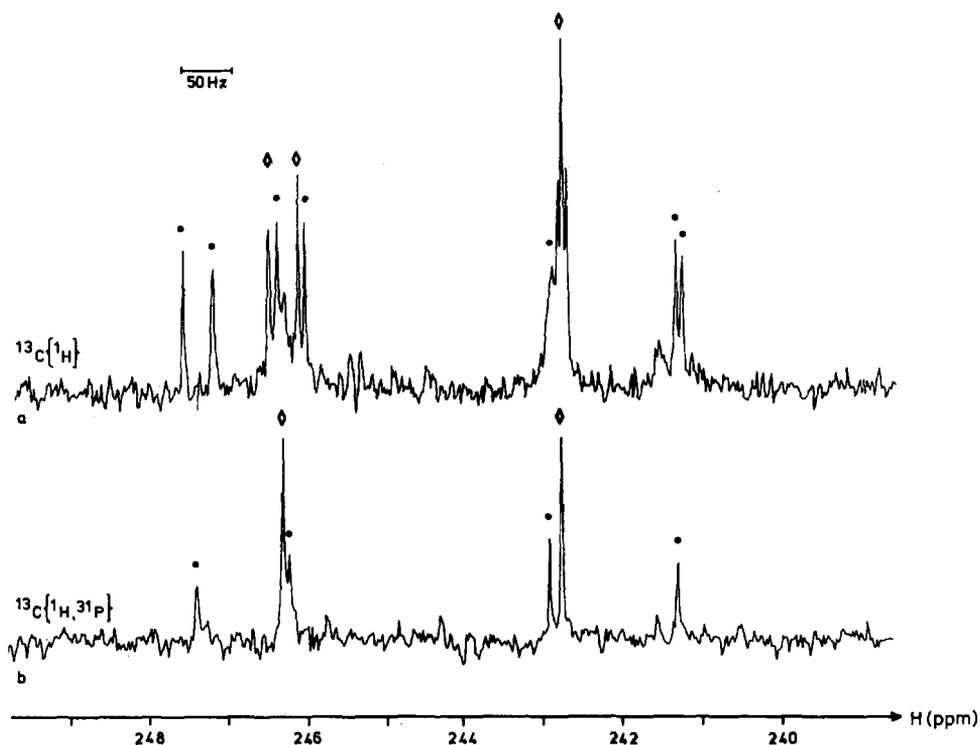


Fig. 2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren von **15** (● AB-Isomeres, ◇ A_2 -Isomeres).

[4,14,15]. Den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen bei höherem Feld entsprechen die CO-Liganden, die zur Mo-P-Bindung einen Winkel von $\leq 90^\circ$ bilden (CO-Liganden $(\text{CO})_1$).

Im Infrarotspektrum zeigen **11–13**, **17** und **18** (CH_2Cl_2 -Lösung) zwei nahezu

TABELLE 1

^{31}P -NMR DATEN DER KOMPLEXE **11–20** (Chemische Verschiebung in ppm relativ zu 85% H_3PO_4 ; Kopplungskonstanten (Hz) in Klammern)

	A_2 -Isomeres	AB- bzw. AX-Isomeres		$^2J(\text{PP})$
		$\delta(\text{P(A)})$	$\delta(\text{P(B)})$	
11	-57.2 (340) ^a			
12	-11.9 (360) ^a	-5.7	-28.5 (360) ^a	(52)
13		-5.6	-13.3 (360) ^a	(50)
13a	5.2			
14		35.8 (327) ^a	-65.3 (340) ^a	(47)
15	27.0 (340) ^a	35.4 (340) ^a	13.4 (340) ^a	(50)
16		38.0	28.0 (340) ^a	(46)
17		51.7 (345) ^a	-65.9 (350) ^a	(44)
18	40.7 (340) ^a	49.3 (345) ^a	29.5 (345) ^a	(41)
19		18.5 (350) ^a	-65.1 (350) ^a	(54)
20	9.4 (350) ^a	16.8	0.4	(60)

^a N(PH).

TABELLE 2

¹³C-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN 12-15 UND 17 (Chemische Verschiebung in ppm bezogen auf TMS; Kopplungskonstanten^a (Hz) in Klammern)

	AB- bzw. AX-Isomeres CO-Liganden	242.0 (7.5) 241.4 (6.0) 242.7 (6.9) 242.2 (6.0)	A ₂ -Isomeres CO-Liganden	C (η ⁵ -C ₅ H ₅)	C (P-CH ₂ -P)	C(α) des P-ständigen Alkylrestes	C(β)
12	247.0 ^b 247.0 ^b	242.0 (7.5) 241.4 (6.0)	247.0 (27) ^b 241.8 (7.5)	91.3 ^c 91.2 ^c	34.4 ^b	15.3 ^b	
13	249.2 (27) 247.8 (29)	242.7 (6.9) 242.2 (6.0)		91.6 91.5	39.5 (67) ^d 45.7 (60) ^f	23.2 (40) ^e (PMe ₂) 15.8 (39) ^e (PMeH) 23.4 (42) ^e	
13a			249.9 (27) 242.5 (3.0)	92.0			
14	248.4 (30) 248.0 (30)	244.5 ^b 244.5 ^b		92.0 91.7	29.5 (38) ^d	26.5 (70) ^e	23.4 (40) ^g
15	247.4 (29) 246.2 (29)	242.9 241.3 (6.0)	246.3 (29) 242.8 (7.5)	91.3 ^c 90.1 ^c	29.6 ^b	27.2 ^b	21.6 ^b 20.3 ^b
17	246.0 (26) 245.6 (30)	242.7 (9.0) 241.7 (3.0)		91.3 90.8	34.3 (37) ^d	22.1 (70) ^e	28.6

^a ²J(PC), ^b Limitenkonizidenz, ^c Isomere, ^d N | ¹J(P(A)-C) + ¹J(P(B)-C) |, ^e N | ¹J(P(A)-C) + ³J(P(B)-C) | bzw. N | ¹J(P(B)-C) + ³J(P(A)-C) |, ^f Triplet, ^g N | ²J(P(A)-C) + ⁴J(P(B)-C) |.

TABELLE 3

CO-VALENZSCHWINGUNSFREQUENZEN (cm^{-1}) VON 11–13a, 17 UND 18 (Lösungsmittel Di-chlormethan)

			I_s^a	I_a^b	$2\theta^c$ (°)
11	1860	1810	1	0.61	76
12	1855	1805	1	0.67	79
13	1855	1805	1	0.60	75
13a	1855	1805	1	0.62	77
17	1860	1810	1	0.57	74
18	1855	1810	1	0.60	75

^a Intensität ν_{sym} . ^b Intensität ν_{asym} . ^c $I_a/I_s = \tan^2\theta$.

lagekonstante Banden im CO-Valenzschwingungsbereich bei 1855–1860 bzw. 1805–1810 cm^{-1} (Tab. 3). Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Banden lässt sich für den Winkel zwischen den geminalen CO-Liganden ein Wert von ca. 80° abschätzen [16]. Dies ist in Übereinstimmung mit den eingangs diskutierten Modellstudien und wird durch die Analyse der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten bestätigt. Im Gegensatz hierzu befinden sich die geminalen CO-Gruppen in den Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LMoMoL}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ einzähniger Phosphane ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPh})_3$) in "trans"-Position und schliessen Winkel von ca. 120° ein [9].

Röntgenstrukturanalyse von 18

Um eine detailliertere Information über den Aufbau des $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{C}$ -Ringsystems, die Koordinationsgeometrie an den Mo-Atomen sowie die Konformation an der Mo–Mo-Achse zu erhalten, wurde an einem repräsentativen Beispiel der nach Gl. 2 (Schema 1) dargestellten Verbindungen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Das Komplexmolekül 18 liegt im Kristall auf einer kristallographischen C_2 -Achse, die durch das C-Atom des P–C–P-Liganden und die Mitte der Mo–Mo'-Bindung verläuft. An den Mo-Atomen liegt eine quadratisch pyramidale Koordination vor, in der die Cyclopentadienylliganden die axiale Position besetzen (Tab. 4). Die Anordnung der CO-Liganden, P(t-Bu)H-Donorgruppen und Cyclopentadienylliganden in Bezug auf die Mo–Mo'-Achse (Fig. 3, 4) entspricht der in Fig. 1 für Struktur B skizzierten Konformation, wie z.B. der Torsionswinkel $Z(\text{Cp})\text{--Mo--Mo}'\text{--}Z(\text{Cp})'$ von $-59.5(1)^\circ$ zeigt. $Z(\text{Cp})$ entspricht dabei dem Schwerpunkt des C_5 -Ringes. Obwohl für die Muttersubstanz $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ die Konformation D (Fig. 1) gefunden wurde [11,12], stimmen vergleichbare Bindungslängen gut mit denen von 18 überein (so z.B. der Mo–Mo'-Abstand in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ 3.235(1) Å [12] und 18 3.2109(4) Å). Der Mo–P-Abstand in 18 (2.4567(8) Å) ist deutlich kürzer als in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Br}$ (2.532(2) Å [17]) trotz gleichartiger P–Mo–CO-Anordnung.

Der gewellte $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{C}$ -Ring liegt in der verdrillten Konformation vor. Diese Ringform ist gegenüber der "Envelope"-Form für das Racemat des Phosphanliganden (t-Bu)HPCH₂PH(t-Bu) bevorzugt, da hier beide sperrigen Reste (t-Bu) die sterisch günstige equatoriale Position einnehmen können. Im Falle der Envelope-Konformation würde sich einer der beiden t-Bu-Reste des Liganden in axialer Position befinden.

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) VON 18

Mo-Mo' ^a	3.2109(4)	Mo-C(6)	1.940(3)	C(1)-C(2)	1.400(4)
Mo-P	2.4567(8)	Mo-C(7)	1.928(3)	C(1)-C(5)	1.408(5)
Mo-Z(Cp) ^b	2.014(3)	C(6)-O(1)	1.174(3)	C(2)-C(3)	1.419(4)
Mo-C(1)	2.396(3)	C(7)-O(2)	1.158(4)	C(3)-C(4)	1.414(5)
Mo-C(2)	2.371(3)	P-C(8)	1.834(3)	C(4)-C(5)	1.394(5)
Mo-C(3)	2.308(3)	P-C(9)	1.874(3)	C(9)-C(10)	1.524(5)
Mo-C(4)	2.293(3)	P-H(P)	1.37(3)	C(9)-C(11)	1.518(5)
Mo-C(5)	2.347(3)	C(8)-H(8)	0.87(3)	C(9)-C(12)	1.524(5)
Z(Cp)-Mo-Mo'	121.73(9)	Mo-P-C(8)	112.5(1)		
Z(Cp)-Mo-P	125.43(9)	Mo-P-H(P)	116(1)		
Z(Cp)-Mo-C(6)	120.1(1)	C(8)-P-H(P)	98(1)		
Z(Cp)-Mo-C(7)	117.3(1)	Mo-P-C(9)	123.3(1)		
P-Mo-Mo'	75.60(2)	C(8)-P-C(9)	103.9(2)		
P-Mo-C(7)	81.6(1)	C(9)-P-H(P)	99(1)		
C(6)-Mo-C(7)	75.9(1)	P-C(8)-P'	107.1(2)		
C(6)-Mo-Mo'	64.43(9)	Mo-C(6)-O(1)	167.5(2)		
P-Mo-C(6)	113.94(9)	Mo-C(7)-O(2)	174.5(3)		
C(7)-Mo-Mo'	119.4(1)				

^a $x', y', z' = 1 - x, y, 0.5 - z$. ^b Z(Cp) ist der Schwerpunkt des C₅-Rings.

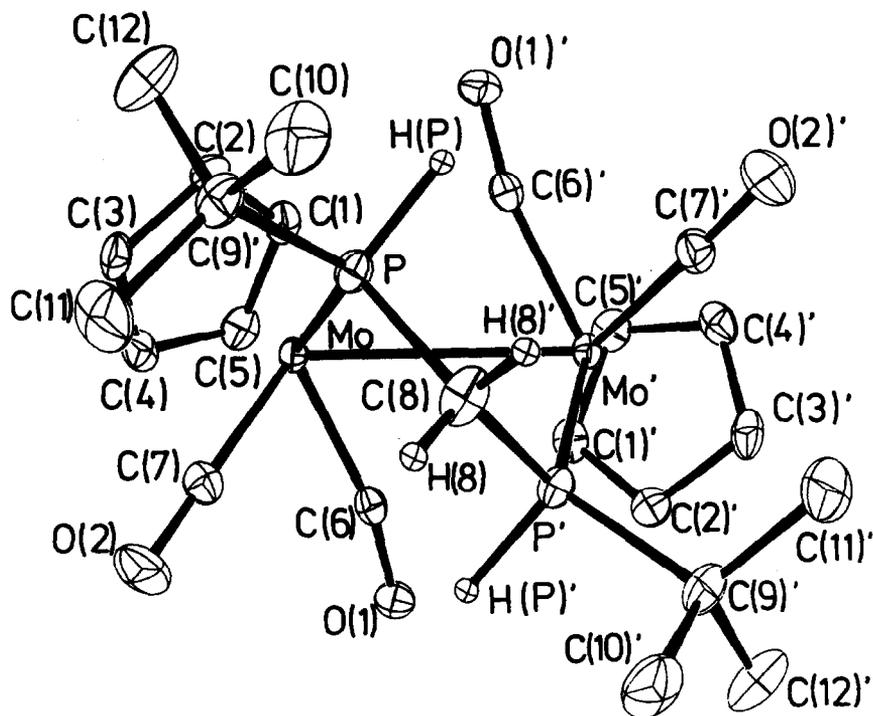


Fig. 3. Molekülstruktur von 18.

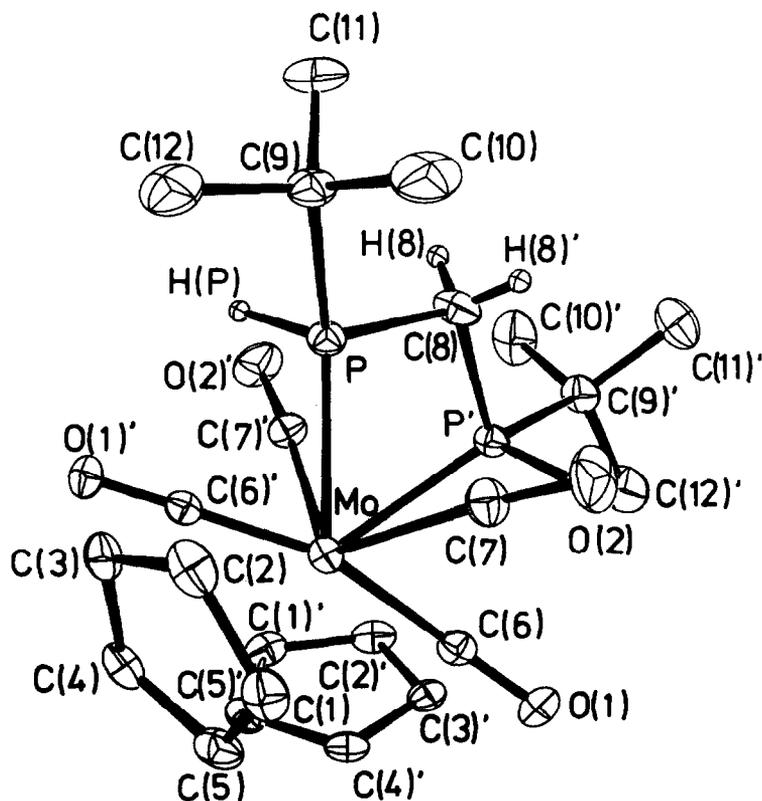


Fig. 4. Projektion von **18** längs der Mo–Mo'-Achse.

Der Torsionswinkel Mo–P···P'–Mo' von $58.5(1)^\circ$ (0° im Falle der Envelope-Struktur) ermöglicht eine spannungsfreie Überbrückung der Mo–Mo'-Bindung. Der P–C(8)–P'-Winkel ($107.1(2)^\circ$) ist daher nicht aufgeweitet, obwohl die Mo–Mo'-Bindung $0.261(2)$ Å länger als der P···P-Kontakt ist.

Experimenteller Teil

Die Methylenbisphosphane **1–10** [10] sowie $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ [7–9] wurden nach Literaturmethoden dargestellt. Arbeitsmethoden und Geräte siehe Ref. [1].

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von **11–20** und **3a**

Zu einer Suspension bzw. Lösung von je 1.0 g (2.3 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ in 20 ml Dichlormethan bzw. Toluol wurden die in Tab. 5 angegebenen Mengen der Phosphane gegeben. Die Reaktionslösungen färbten sich intensiv kirschrot, ungelöstes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ ging in Lösung. Nach 30 min Rühren wurde das Lösungsmittel i. Vak. (20°C , 0.01 mbar) abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde in 6 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und an einer Kiesel-

TABELLE 5

ANSÄTZE, AUSBEUTEN UND ANALYTISCHE DATEN FÜR DIE KOMPLEXVERBINDUNGEN 11–20 UND 13a

	Phosphan (g (mmol))	Ausbeute (g (%))	Analysen (Gef. (ber.) (%))			Molmasse ^a
			C	H	P	
11	0.18 (2.4) 1	0.55 (46)	34.91 (35.03)	3.04 (3.13)	11.98 (12.06)	518
12	0.26 (2.4) 2	0.94 (75)	37.64 (37.60)	3.74 (3.69)	10.90 (11.44)	517 ^b
13	0.29 (2.4) 3	1.16 (90)	38.40 (38.86)	4.05 (3.95)	10.95 (10.95)	560
13a	0.32 (2.4) Me ₂ PCH ₂ PMe ₂	0.32 (25)	39.20 (40.02)	4.08 (4.24)	9.92 (10.86)	574
14	0.29 (2.4) 4	0.92 (72)	41.00 (41.01)	3.75 (3.95)	10.81 (10.81)	532 ^b
15	0.39 (2.4) 5	1.16 (85)	41.69 (42.16)	4.74 (4.72)	9.94 (10.35)	602
16	0.49 (2.4) 6	1.03 (71)	44.53 (45.02)	5.18 (5.35)	9.42 (9.67)	616 ^b
17	0.33 (2.4) 7	0.82 (63)	40.10 (40.01)	3.93 (4.24)	10.77 (10.86)	574
18	0.46 (2.4) 8	0.92 (60)	45.23 (45.16)	4.83 (5.05)	9.63 (9.70)	
19	0.41 (2.4) 9	0.55 (39)	43.55 (43.73)	3.48 (3.48)	10.11 (10.25)	608
20	0.63 (2.4) 10	0.42 (26)	49.77 (50.15)	3.98 (4.03)	8.72 (8.93)	

^a Massenspektroskopisch; bezogen auf ⁹⁸Mo. ^b Höchste Masse ($M^+ - 28 m/e$).

gelsäule chromatographiert (Kieselgel Si 60, 1.5 × 20 cm, Laufmittel Dichlormethan). Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 5.

Umsetzung von 15 mit CO

In eine Lösung von 0.39 g (2.4 mmol) 15 in 80 ml Toluol wurde CO 3 h unter kräftigem Rühren bei 100°C eingeleitet. Im Reaktionsgemisch konnte H(i-Pr)-PCH₂PH(i-Pr) ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch ($\delta(P) - 44.4$ ppm), (η^5 -C₅H₅)₂-Mo₂(CO)₆(Mo-Mo) infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden.

Röntgenstrukturanalyse von 18

Die Einkristalle von 18 wurden unter Argon in Glaskapillaren abgeschmolzen und die Kristallsysteme aus Weissenbergaufnahmen erstellt. Die Intensitätsdaten ($4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$) wurden nach dem $\omega - 2\theta$ -Verfahren an einem Siemens AED 1-Diffraktometer unter Verwendung Zr-filtrierter Mo-K _{α} -Strahlung (λ 0.71073 Å) gesammelt. Die Schritte wurden so gewählt, dass die Peakbreite 2/3 der Scanbreite betrug. Lag die Intensität zwischen 2 und 25 σ , wurde die Messung wiederholt und die Ergebnisse gemittelt. Die Intensität dreier Standardreflexe wurden wiederholt gemessen, um die Stabilität des Kristalls und der Messelektronik zu überprüfen. Die Daten wurden entsprechend korrigiert und nach numerischer Absorptionskorrektur in Strukturamplituden umgewandelt. Die Zellkonstanten (295 K) wurden nach

TABELLE 6

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON 18

Formel	$C_{23}H_{32}Mo_2O_4P_2 \cdot CH_2Cl_2$
M	626.33 + 84.93
Kristallsystem	monoklin
a (Å)	18.034(2)
b (Å)	14.909(1)
c (Å)	11.106(1)
α (°)	90
β (°)	99.788(8)
γ (°)	90
Z	4
d_x (g cm ⁻³)	1.605
Raumgruppe	$C2/c$
Kristallgrösse (mm)	0.23 × 0.51 × 0.58
μ (Mo- K_α) (cm ⁻¹)	11.5
Transmissionsfaktoren	0.7077–0.7964
Monitorkorrektur	0.996–1.003
gemessene Quadranten	$\bar{h} k l, h k l$
unabhängige Reflexe	2583
beobachtete Reflexe	2332
Parameter	177
R^a	0.026/0.030
R_w^a	0.037/0.038
$\Delta\rho^b$ (e/Å ³)	0.59 bis -0.53
w	$1/(\sigma^2(F) + 0.0002 F^2)$

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$; für $F \geq 4\sigma(F)$, bzw. für alle Daten. ^b Maximale bzw. minimale Dichten der abschliessenden Differenz-Fourier-Darstellung.

TABELLE 7

LAGE UND ISOTROPE ODER ÄQUIVALENTE ^a ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DER NICHT IDEALISIERTEN ATOME VON 18

Atom	x	y	z	U
Mo	0.41232(1)	0.34374(1)	0.19101(2)	0.03133(9)
C(1)	0.3892(2)	0.4776(2)	0.2980(3)	0.048(1)
C(2)	0.3376(2)	0.4124(2)	0.3213(3)	0.049(1)
C(3)	0.2924(2)	0.3899(2)	0.2079(3)	0.054(1)
C(4)	0.3179(2)	0.4422(2)	0.1170(3)	0.054(1)
C(5)	0.3778(2)	0.4955(2)	0.1717(3)	0.052(1)
C(6)	0.4815(2)	0.3615(2)	0.0771(3)	0.0386(9)
C(7)	0.3765(2)	0.2630(2)	0.0582(3)	0.049(1)
O(1)	0.5113(1)	0.3740(2)	-0.0076(2)	0.0514(8)
O(2)	0.3539(2)	0.2206(2)	-0.0275(2)	0.085(1)
P(1)	0.43093(4)	0.20184(5)	0.30458(7)	0.0382(2)
H(P)	0.465(2)	0.207(2)	0.424(3)	0.052(9)
C(8)	0.5000	0.1288(3)	0.2500	0.056(2)
H(8)	0.479(2)	0.095(2)	0.190(3)	0.07(1)
C(9)	0.3520(2)	0.1240(2)	0.3230(3)	0.053(1)
C(10)	0.3832(2)	0.0428(3)	0.3983(4)	0.079(2)
C(11)	0.3085(3)	0.0962(3)	0.1995(4)	0.092(2)
C(12)	0.2991(2)	0.1753(3)	0.3916(5)	0.089(2)
Cl(1) ^b	0.0951(3)	0.2625(7)	0.2982(5)	0.223(4)
Cl(2) ^b	0.0446(5)	0.3538(4)	0.270(1)	0.270(7)
C(13)	0.0000	0.2584(7)	0.2500	0.156(6)

^a Äquivalente Temperaturfaktoren = $\frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^*$. ^b Besetzungsfaktor 0.5.

TABELLE 8

ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN (\AA^2) DER NICHTWASSERSTOFFATOME FÜR 18

Atom	$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(1,2)$	$U(1,3)$	$U(2,3)$
Mo	0.0241(2)	0.0333(2)	0.0355(2)	0.00151(9)	0.0017(1)	-0.00372(9)
C(1)	0.042(2)	0.039(2)	0.061(2)	0.009(1)	0.003(1)	-0.014(1)
C(2)	0.045(2)	0.051(2)	0.052(2)	0.012(1)	0.015(1)	-0.008(1)
C(3)	0.027(1)	0.058(2)	0.075(2)	0.007(1)	0.003(1)	-0.015(2)
C(4)	0.045(2)	0.060(2)	0.053(2)	0.024(2)	-0.005(1)	-0.004(2)
C(5)	0.048(2)	0.038(2)	0.070(2)	0.013(1)	0.011(2)	0.007(1)
C(6)	0.036(1)	0.037(1)	0.040(1)	0.003(1)	-0.002(1)	0.002(1)
C(7)	0.043(2)	0.055(2)	0.048(2)	-0.005(1)	0.003(1)	-0.009(1)
O(1)	0.054(1)	0.063(1)	0.039(1)	0.002(1)	0.011(1)	0.009(1)
O(2)	0.093(2)	0.097(2)	0.062(2)	-0.026(2)	0.002(1)	-0.036(2)
P(1)	0.0329(4)	0.0360(4)	0.0463(4)	-0.0055(3)	0.0082(3)	-0.0012(3)
C(8)	0.046(3)	0.034(2)	0.091(4)	0.0000	0.021(3)	0.0000
C(9)	0.044(2)	0.048(2)	0.069(2)	-0.018(2)	0.017(2)	0.000(2)
C(10)	0.073(3)	0.061(2)	0.105(3)	-0.023(2)	0.022(2)	0.023(2)
C(11)	0.087(3)	0.097(3)	0.086(3)	-0.061(3)	-0.002(2)	0.001(2)
C(12)	0.069(3)	0.082(3)	0.131(4)	-0.015(2)	0.056(3)	0.007(3)
Cl(1)	0.206(6)	0.34(1)	0.136(4)	-0.018(6)	0.075(4)	0.039(5)
Cl(2)	0.44(2)	0.141(4)	0.247(8)	-0.100(6)	0.10(1)	-0.024(6)
C(13)	0.24(1)	0.099(7)	0.113(7)	0.0000	-0.024(8)	0.0000

üblichen Verfahren aus den Braggischen Winkeln von 40 Reflexen ermittelt. Tabelle 6 gibt kristallographische Daten von 18 wieder.

Die Lage der Mo- und P-Atome wurde mit der Schweratommethode ermittelt. Die Koordination der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome wurden der nachfolgenden Elektronendichtedarstellung entnommen. Das CH_2Cl_2 -Molekül ist um die C_2 -Achse fehlgeordnet. Die Verfeinerung wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Minimalisierung der Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit dem Programm SHELX-76 [18] durchgeführt. Dispersionskorrigierte relativistische Formfaktoren wurden für alle Atome [19], mit Ausnahme von Wasserstoff (SDS), verwendet. Für alle Mo-, Cl-, P-, O- und C-Atome wurden anisotrope thermische Parameter eingeführt. Die an P und C(8) gebundenen H-Atome wurden isotrop in die Verfeinerung aufgenommen, während die die t-Bu- und C_5H_5 -Gruppen nach dem Reitermodell (C-H 0.95 Å) verfeinert wurden.

Die Verfeinerung konvergierte zufriedenstellend. Die abschliessende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine chemisch signifikanten Details. Die Lageparameter der Atome von 18 sind in Tab. 7, anisotrope Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome in Tab. 8 zusammengefasst, Fig. 3 gibt die Nummerierung der Atome wieder [20].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. K. Gehrman, Hoechst AG, Werk Knapsack, danken wir für die kostenlose Bereitstellung von Chemikalien. Herrn. Dr. J. Hahn und Herrn. Dipl.

Chem. A. Germeshausen, Institut für Anorganische Chemie, Universität Köln, gilt unser Dank für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Literatur

- 1 S. Hietkamp, T. Lebbe, G.U. Spiegel und O. Stelzer, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 2 R.J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.*, 12 (1983) 99.
- 3 D.J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 187; *Angew. Chem.*, 96 (1984) 696.
- 4 D.J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, G. Müller und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 35.
- 5 D.J. Brauer, G. Hasselkuss, S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 961.
- 6 D.J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1677.
- 7 R.J. Klingler, W.M. Butler und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3535.
- 8 M.D. Curtis und R.J. Klingler, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 23.
- 9 R.J. Klingler, W.M. Butler und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5034.
- 10 S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3400.
- 11 F.C. Wilson und D.P. Shoemaker, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 809.
- 12 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1086
- 13 R.D. Adams und F.A. Cotton, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 153.
- 14 P.S. Braterman, D.W. Milne, E.W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1027.
- 15 S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 16 R.J. Haines, R.S. Nyholm und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 1606; A.R. Manning, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1984; W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3721.
- 17 G.A. Sim, J.G. Sime, D.I. Woodhouse und G.R. Knox, *Acta Crystallogr.*, B35 (1979) 2403.
- 18 G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Programm zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Cambridge 1976.
- 19 *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. VI, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 20 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52210, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.