

Chemie polyfunktioneller Moleküle, 94 [1]  
Chrom- und Wolfram-pentacarbonylderivate des 4-Methyl-  
1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptans (P<sub>3</sub>-Nortricyclans)

Jochen Ellermann\* und Alfons A. M. Demuth

Institut für Anorganische Chemie,  
Universität Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 25. November 1985. Angenommen 6. Dezember 1985)

*Chemistry of Polyfunctional Molecules, 94 [1].  
Chromium- and Tungsten-pentacarbonyl Derivatives of 4-Methyl-1,2,6-  
triphosphatricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptane (P<sub>3</sub>-Nortricyclane)*

The P<sub>3</sub>-nortricyclane 4-methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptane, CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>P)<sub>3</sub>, (**1**), is synthesized in a better yield than earlier described from P<sub>4</sub>, a Na/K alloy, and CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>Br)<sub>3</sub> in boiling 1,2-dimethoxyethane. It reacts with M(CO)<sub>5</sub>thf (M = Cr, W) in the molar ratios of 1:1, 1:2, and 1:3 to form the pentacarbonylmetal complexes CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>P)<sub>3</sub>[M(CO)<sub>5</sub>]<sub>n</sub> [n = 1, 2, 3; M = Cr (**a**), W (**b**)], (**2a**, **b**–**4a**, **b**). **1** gives with Mo(CO)<sub>5</sub>thf only mixtures of CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>P)<sub>3</sub>[Mo(CO)<sub>5</sub>]<sub>n</sub> and *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub> derivatives, which were identified by their infrared active A<sub>1</sub>ν(CO) modes at 2075 and 2025 cm<sup>-1</sup>.

All the new compounds have been characterized also by their <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR, IR, Raman, and mass spectra.

(Keywords: 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptane; Mono-, bi- and triligating ligand; Pentacarbonylchromium complexes; Pentacarbonyltungsten complexes; <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR, IR, Raman, mass spectra)

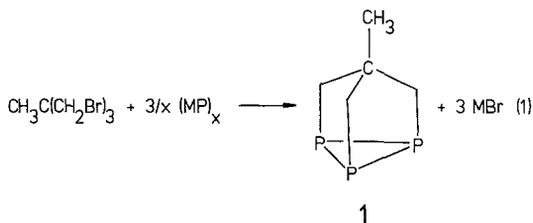
### Einleitung

Kürzlich berichteten wir über die Synthese des ersten all-*cis*-Organocyclotriphosphans, dem 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan (P<sub>3</sub>-Nortricyclan, **1**) [2]. Obwohl Untersuchungen über die Koordinationseigenschaften [3—10] der zu **1** homologen As<sub>3</sub>- und Sb<sub>3</sub>-Nortricyclane [9—15] bereits vorliegen, ist die Komplexchemie von **1** von besonderem Interesse, denn von den strukturanalogen Phosphor-Nortricyclanen P(SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P<sub>3</sub> [16] und P<sub>7</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [17] zeigt das zweite überraschenderweise keine Koordinationstendenzen [18]. In der vorliegenden Arbeit wird daher über das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber M(CO)<sub>5</sub>THF (M = Cr, Mo, W) berichtet. Zunächst sei jedoch eine Verbesserung bei der Synthese von **1** erwähnt.

## Ergebnisse und Diskussion

### Präparative Ergebnisse

Zur Darstellung von **1** in siedendem Monoglyme [Gl. (1)] verwendeten wir bisher [2] Alkalimetallphosphide (MP) ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ), die *in situ* aus  $\text{P}_4$  und flüssigen Na/K-Legierungen [19] (Molverhältnis Na:K = 4:3) nach Methoden von Fritz et al. [20, 21] hergestellt wurden.



Die Ausbeute an **1** betrug etwa 10% [2]. Sie läßt sich auf 20% steigern wenn man kaliumreichere, flüssige Legierungen [22] (Molverhältnis Na:K = 5:14) verwendet. Das so erhaltene, durch Sublimation und Umkristallisation gereinigte **1** diente dann als Ligand für die Umsetzungen mit  $M(\text{CO})_5\text{THF}$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{THF}$  = Tetrahydrofuran). Hierzu werden zunächst die Metallhexacarbonyl  $M(\text{CO})_6$  mit  $\text{THF}$  unter UV-Bestrahlung zu Lösungen von  $M(\text{CO})_5\text{THF}$  in  $\text{THF}$  umgesetzt. Das ebenfalls in  $\text{THF}$  gelöste **1** wird sodann entsprechend Gl. (2) mit diesen Lösungen im Molverhältnis 1:1, 1:2 und 1:3 zur Reaktion gebracht.



	$M$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
<b>1</b>	Cr	<b>2 a</b>	<b>3 a</b>	<b>4 a</b>
	W	<b>2 b</b>	<b>3 b</b>	<b>4 b</b>

Dabei fällt auf, daß für  $M = \text{Mo}$  bei allen Molverhältnissen neben Komplexen des Typs  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3[\text{Mo}(\text{CO})_5]_n$  ( $n = 1-3$ ) [IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) A_1$  2075  $\text{cm}^{-1}$ ] in beträchtlichem Umfang auch Verbindungen der Art *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3]_2$  oder *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\mu\text{-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3\text{-P,P'}\}_2\text{Mo}(\text{CO})_4]$  entstehen müssen. Man beobachtet nämlich in den IR-Spektren der Reaktionsprodukte zusätzlich die für *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{P}_2$ -Koordinationspolyeder ( $C_{2v}$ ) charakteristische  $\nu(\text{CO})$ -Bande ( $A_1$ ) [5] bei etwa 2020  $\text{cm}^{-1}$ . Da die *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Derivate sich wegen gleicher Lösungseigenschaften von den Molybdänpentacarbonyl-Komplexen nicht abtrennen ließen, war für beide eine weitergehende Charakterisie-

rung nicht möglich. Bei den Umsetzungen von **1** mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  bzw.  $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$  wurde die Bildung von Tetracarbonylderivaten nicht beobachtet. Dagegen ergab sich hier bei den Umsetzungen im Molverhältnis von 1:2 die Schwierigkeit, daß die Komplexe **3 a, b** immer mit etwas **4 a, b**, aber auch noch mit **2 a, b** verunreinigt waren. Da jedoch die Löslichkeiten der Komplexe mit zunehmenden Metallgehalt in der Reihenfolge **2 a, b**  $\rightarrow$  **3 a, b**  $\rightarrow$  **4 a, b** abnehmen, bereitete eine Auftrennung der Komponenten durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel und Kristallisationsverfahren keine Schwierigkeiten, wenn man einmal davon absieht, daß dadurch die Ausbeuten stark reduziert werden.

### Massenspektren

Die relativen Molmassen von **1**, **2 a, b**, **3 a, b** und **4 a, b** konnten massenspektrometrisch durch ihre Molekülionen und charakteristische Fragmentierungen belegt werden. Die wichtigsten Daten der Massenspektren finden sich im Experimentellen Teil.

### $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren

Die Daten der 100 MHz- $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **1** und **2 a, b—4 a, b** finden sich in Tabelle 1. Das Singulett der Methylgruppe bleibt für alle Verbindungen annähernd lagekonstant. Mit zunehmender Metallkoordination des Liganden **1** wird lediglich eine geringfügige Verschiebung zu tieferem Feld (Entschirmung) beobachtet. Das Signal der Methylenprotonen ist nur für **1** und **4 a, b** ( $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie) ein Singulett. Der monometallische Chromkomplex **2 a** zeigt ein Singulett für die am koordinierten P-Atom gebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppe und ein AB-System für die beiden anderen Methylengruppen. Dabei fällt ein Signal des AB-Systems mit dem  $\text{CH}_3$ -Signal zusammen. Es können jedoch die chemischen Verschiebungen des AB-Systems eindeutig berechnet werden [23]. Für den entsprechenden Wolframkomplex **2 b** reicht die Auflösung für eine vollständige Zuordnung des AB-Systems nicht mehr aus, da das  $\text{CH}_2$ -Signal stark mit dem Singulett der  $\text{CH}_3$ -Gruppe überlappt. In Tabelle 1 können deshalb für **2 b**  $\delta_A$  und  $\delta_B$  nicht angegeben werden. Ebenso sind die  $\text{CH}_2$ -Signale der bimetalischen Komplexe **3 a** und **3 b** wenig aussagekräftig. Man beobachtet drei nur wenig aufgelöste Multipletts. Mit zunehmender Metallkoordination an **1** erfahren die  $\text{CH}_2$ -Protonen erwartungsgemäß eine stärkere Entschirmung (Signalverschiebung zu tieferem Feld).

Deutlich aussagekräftiger als die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind die Daten der 40 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** und **2 a, b—4 a, b** (Tabelle 1).

Aufgrund der  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie von **1** und **4 a, b** zeigen deren  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nur ein Singulett. Für die Komplexe mit  $\text{C}_s$ -Symmetrie erhält man  $\text{AB}_2$ - (**2 a, b**) bzw.  $\text{A}_2\text{B}$ -Signale (**3 a, b**). Dabei enthält der A-

Tabelle 1.  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3$  (**1**),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$  (**2a**),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3\text{W}(\text{CO})_5$  (**2b**),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$  (**3a**),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3[\text{W}(\text{CO})_5]_2$  (**3b**),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$  (**4a**) und  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3[\text{W}(\text{CO})_5]_3$  (**4b**) ( $^1\text{H}$ : 100 MHz,  $\delta$  in ppm, int. TMS;  $^{31}\text{P}$ : 40 MHz,  $\delta^a$  in ppm, 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.;  $J$  in Hz)

	$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR		$J_{AB}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR		$J_{AB}$
	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$				
<b>1</b> <sup>b</sup>	1.50 s	1.30 s		−203.7 s		
<b>2a</b> <sup>b</sup>	1.50 s <sup>a</sup>	1.60, 1.46 AB; 1.70 s	13.8	−93.0, −209.2 AB <sub>2</sub>		220
<b>2b</b> <sup>b</sup>	1.52 s	1.58 Teil von AB <sup>c</sup> ; 1.72 s		−155.0, −203.7 AB <sub>2</sub>		212
<b>3a</b> <sup>c</sup>	1.57 s	2.21 m; 2.33 m; 2.46 m		−91.8, −216.1 A <sub>2</sub> B		162
<b>3b</b> <sup>c, d</sup>	1.61 s	2.26 m; 2.38 m; 2.51 m		−146.3, −198.7 A <sub>2</sub> B		158
<b>4a</b> <sup>c</sup>	1.58 s	2.61 s		−85.0 s		
<b>4b</b> <sup>c</sup>	1.62 s	2.67 s		−137.6 s		

<sup>a</sup> Negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung

<sup>b</sup>  $^1\text{H}$ : in  $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz;  $^{31}\text{P}$ : in  $\text{CHCl}_3$

<sup>c</sup>  $^1\text{H}$ : in Aceton- $d_6$ ;  $^{31}\text{P}$ : in Aceton

<sup>d</sup>  $^{31}\text{P}$ : 109 MHz

<sup>e</sup> Siehe Text

Teil von **2b**, der A<sub>2</sub>-Teil von **3b** und das Singulett von **4b** neben den systembedingten  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen noch zusätzliche, schwache Satelliten. Diese werden durch Kopplungen der  $^{183}\text{W}$ -Isotope mit den koordinierten P-Atomen verursacht und bestätigen die jeweiligen Koordinationsverhältnisse.

Die Signale der koordinierten P-Atome von **2a**, **b**—**4a**, **b** sind gegenüber denen des unkoordinierten **1** sämtlich tieffeldverschoben. Diese Tieffeldverschiebung nimmt beim Übergang vom Chrom zum Wolfram allerdings wieder stark ab [24].

### Schwingungsspektren

Für das gasförmige und das gelöste P<sub>3</sub>-Nortricyclan **1** wurde die C<sub>3v</sub>-Symmetrie bereits durch Photoelektronen- [25] und NMR-Spektren (siehe oben) nachgewiesen. IR- und Raman-Lösungsspektren von **1** (Tabelle 2) bestätigen in Verbindung mit Raman-Polarisationsmessungen (C<sub>3v</sub>: Rasse A<sub>1</sub> = polarisiert, E = depolarisiert, A<sub>2</sub> = IR- und Raman-inaktiv) diesen Sachverhalt. Da die IR- und Raman-Festkörperspektren von **1** mit den entsprechenden Lösungsspektren identisch sind, kann weiterhin gefolgert werden, daß auch **1** im Festzustand die C<sub>3v</sub>-Symmetrie beibehält. Nach der Schwingungsanalyse [4] sind für derartige Heteronortricyclane [4, 10] insgesamt 30 Valenz- und Deformationsschwingungen (10 A<sub>1</sub> + 5 A<sub>2</sub> + 15 E) zu erwarten [4]. Sie wurden für **1** alle, mit Ausnahme der IR- und Raman-inaktiven A<sub>2</sub>-Schwingungen, beobachtet (Tabelle 2). Die Charakteri-

Tabelle 2. Schwingungsbanden von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3$  (I) und  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$  (2a) in  $\text{cm}^{-1}$

Verbindung Spektrum	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3$ (I)		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (2a)	
	IR	Raman	IR	Raman
Phase	KBr	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	KBr	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
$\nu(\text{CH}_3)$	E 2955 sst	2960 st	2960 s-m	2960 s, br
und	E 2925 st	2925 m-st	2920 s	2946 s, br, dp
$\nu(\text{CH}_2)$	$A_1$ 2900 st	2905 m-st	2910 m, p	2914 s-m
$A_2+2A_1+3E$	$A_1$ 2865 st	2870 m-st	2872 s-m, p	2865 s, br
	$A_2$ 2820 s	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Bande	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Bande	2827 ss
$\nu(\text{CO})$	E 2790 m	2795 s-m	2794 s, tp	2795 s, br
	$A_1^2$			2063 s-m
	$B_1$			1987 m
				1976 m
$\delta(\text{CH}_3)$	E 1456 st	1450 st	1452 s-m	1935 m, br, dp
$\delta(\text{CH}_2)$	$A_1$ 1428 st	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Bande	1433 ss	1895 s, p
$\delta(\text{CH}_2)$	E 1397 st	1402 st	1404 s-m	1452 ss, dp
			1404 s, dp	1404 s
			1387 s	
$\delta(\text{CH}_3)$	$A_1$ 1365 s	1375 s	1371 s	
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$	$A_1$ 1249 m	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Bande	1248 s	1247 s
			1244 s-m, p	1245 s, tp
			1365 ss	
			1428 ss	
			1404 s-m	
			1453 s	
			2065 m-st	
			1988 m-st	
			1960 Sch	
			1927 sst	
			1905 Sch	
			1940 sst, br	
			1985 m, Sch	
			2065 m	
			1976 m	
			1941 m	
			1930 s	
			1453 s	
			1404 s	
			1401 s, dp	
			1371 s	
			1248 s	
			1242 s-m	
			1374 ss	
			1242 s-m	
			1244 s-m, p	
			1365 ss	
			1428 ss	
			1404 s-m	
			1453 s	
			2065 m-st	
			1988 m-st	
			1960 Sch	
			1927 sst	
			1905 Sch	
			1940 sst, br	
			1985 m, Sch	
			2065 m	
			1976 m	
			1941 m	
			1930 s	
			1453 s	
			1404 s	
			1401 s, dp	
			1371 s	
			1248 s	
			1242 s-m	
			1374 ss	
			1242 s-m	
			1244 s-m, p	
			1365 ss	
			1428 ss	
			1404 s-m	
			1453 s	
			2065 m-st	
			1988 m-st	
			1960 Sch	
			1927 sst	
			1905 Sch	
			1940 sst, br	
			1985 m, Sch	
			2065 m	
			1976 m	
			1941 m	
			1930 s	
			1453 s	
			1404 s	
			1401 s, dp	
			1371 s	
			1248 s	
			1242 s-m	
			1374 ss	
			1242 s-m	
			1244 s-m, p	
			1365 ss	
			1428 ss	
			1404 s-m	
			1453 s	
			2065 m-st	
			1988 m-st	
			1960 Sch	
			1927 sst	
			1905 Sch	
			1940 sst, br	
			1985 m, Sch	
			2065 m	
			1976 m	
			1941 m	
			1930 s	
			1453 s	
			1404 s	
			1401 s, dp	
			1371 s	
			1248 s	
			1242 s-m	
			1374 ss	
			1242 s-m	
			1244 s-m, p	
			1365 ss	
			1428 ss	
			1404 s-m	
			1453 s	
			2065 m-st	
			1988 m-st	
			1960 Sch	
			1927 sst	
			1905 Sch	
			1940 sst, br	
			1985 m, Sch	
			2065 m	
			1976 m	
			1941 m	
			1930 s	
			1453 s	
			1404 s	
			1401 s, dp	
			1371 s	
			1248 s	
			1242 s-m	
			1374 ss	
			1242 s-m	
			1244 s-m, p	
			1365 ss	
			1428 ss	
			1404 s-m	
			1453 s	
			2065 m-st	
			1988 m-st	
			1960 Sch	
			1927 sst	
			1905 Sch	
			1940 sst, br	
			1985 m, Sch	
			2065 m	
			1976 m	
			1941 m	
			1930 s	
			1453 s	
			1404 s	
			1401 s, dp	
			1371 s	
			1248 s	
			1242 s-m	
			1374 ss	
			1242 s-m	
			1244 s-m, p	
			1365 ss	
			1428 ss	
			1404 s-m	
			1453 s	
			2065 m-st	
			1988 m-st	
			1960 Sch	
			1927 sst	
			1905 Sch	
			1940 sst, br	
			1985 m, Sch	
			2065 m	
			1976 m	
			1941 m	
			1930 s	
			1453 s	
			1404 s	
			1401 s, dp	
			1371 s	
			1248 s	
			1242 s-m	
			1374 ss	
			1242 s-m	
			1244 s-m, p	
			1365 ss	
			1428 ss	
			1404 s-m	
			1453 s	
			2065 m-st	
			1988 m-st	
			1960 Sch	
			1927 sst	
			1905 Sch	
			1940 sst, br	
			1985 m, Sch	
			2065 m	
			1976 m	
			1941 m	
			1930 s	
			1453 s	
			1404 s	
			1401 s, dp	
			1371 s	
			1248 s	
			1242 s-m	
			1374 ss	
			1242 s-m	
			1244 s-m, p	
			1365 ss	
			1428 ss	
			1404 s-m	
			1453 s	
			2065 m-st	
			1988 m-st	
			1960 Sch	
			1927 sst	
			1905 Sch	
			1940 sst, br	
			1985 m, Sch	
			2065 m	
			1976 m	
			1941 m	
			1930 s	
			1453 s	
			1404 s	
			1401 s, dp	
			1371 s	
			1248 s	
			1242 s-m	
			1374 ss	
			1242 s-m	
			1244 s-m, p	
			1365 ss	
			1428 ss	
			1404 s-m	
			1453 s	
			2065 m-st	
			1988 m-st	
			1960 Sch	
			1927 sst	
			1905 Sch	
			1940 sst, br	
			1985 m, Sch	
			2065 m	
			1976 m	
			1941 m	
			1930 s	
			1453 s	
			1404 s	
			1401 s, dp	
			1371 s	
			1248 s	
			1242 s-m	
			1374 ss	
			1242 s-m	
			1244 s-m, p	
			1365 ss	
			1428 ss	
			1404 s-m	
			1453 s	
			2065 m-st	
			1988 m-st	
			1960 Sch	
			1927 sst	
			1905 Sch	
			1940 sst, br	
			1985 m, Sch	
			2065 m	
			1976 m	
			1941 m	
			1930 s	
			1453 s	
			1404 s	
			1401 s, dp	
			1371 s	
			1248 s	
			1242 s-m	
			1374 ss	
			1242 s-m	
			1244 s-m, p	
			1365 ss	
			1428 ss	
			1404 s-m	
			1453 s	
			2065 m-st	
			1988 m-st	
			1960 Sch	
			1927 sst	
			1905 Sch	
			1940 sst, br	
			1985 m, Sch	
			2065 m	
			1976 m	
			1941 m	
			1930 s	
			1453 s	
			140	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verbindung Spektrum Phase	CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> P) <sub>3</sub> (1)		CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> P) <sub>3</sub> Cr(CO) <sub>5</sub> (2a)		Raman	
	IR KBr	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	IR KBr	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		
δ(C-C-H <sub>2</sub> )	E	1167 Sch ]	1170 s, Sch ]	1177 ss	fest	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	E	1160 st ]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Bande ]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Bande		
ν(CC)	E	1069 m	1071 s-m	1071 s, dp	1077 s	1073 s, dp
	A <sub>1</sub>	1059 sst	1054 st	1056 m	1062 s	1062 s
δ(P-C-H)	A <sub>1</sub>	933 m	930 s	928 s	931 s	931 s
	E	861 st	846 m	849 m	848 s	850 ss
ν(PC)	A <sub>1</sub>	787 m-st	breite	782 s-m	784 s	782 s, p
	E	687 m	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Bande ]	732 s-m	735 s	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Bande
δ(P-C-H)	E		715 m ]	785 s-m, p	700 s	
	E		690 ss	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Bande	675 s	669 s, p
δ(CrCO)	A <sub>1</sub>			670 Sch ]	675 s	669 s, p
	E			666 m-st	665 st	665 ss, br
δ(CrCO) B <sub>1</sub> o. B <sub>2</sub>	E			654 st	655 st	
	E			643 st	646 s	
ν(P <sub>3</sub> ) A <sub>1</sub> → A <sub>1</sub>	E			557 m	591 ss	587 ss
	E	529 m		530 sst, p	557 sst	555 sst, p
δ(CrCO) B <sub>1</sub> o. B <sub>2</sub>	E				517 ss	531 s, dp
	E					

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verbindung	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3$ (1)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (2a)
Spektrum	IR	IR
Phase	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
	Raman	Raman
Käfigdeform.	E 479 m	483 s
$\nu(\text{CrC})$		484 s-m, dp
$\nu(\text{CrC})$		462 Sch } 454 m } 447 Sch }
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_3)$	E 446 m	445 s, dp
$\nu(\text{P}_3)$ E $\leftrightarrow$ A'+A''	394 m	394 m, dp
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2)$	E 352 m	350 s-m, dp
$\delta(\text{C-C-C})$	A <sub>1</sub>	271 s
$\nu(\text{CrP})$	A <sub>1</sub>	391 sst, p
$\delta(\text{CrC}_2)$		359 m } 343 ss }
Gitterschwingungen	70 m	275 s
	52 m	184 m
		179 m, p
		140 m-st
		486 s-m
		466 m, tp
		453 m, p
		403 m, dp
		391 sst, p
		358 s, dp
		343 ss
		$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Bande

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter, p = polarisiert,

dp = depolarisiert, tp = teilpolarisiert.

sierung der Banden des  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüsts erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von *Hildbrand* und *Kaufmann* [26], die für das in  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$  enthaltene, gleiche aliphatische Gerüst Zuordnungen an Hand einer Normalkoordinatenanalyse trafen. Die Schwingungen des Phosphordreiringes sind in den *Raman*-Spektren von **1** sehr leicht zu erkennen, da sie die intensivsten Linien des gesamten Spektrums bilden. Man beobachtet sie bei etwa 529 ( $A_1, p$ ) und 393 ( $E, dp$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Von diesen stellt die symmetrische  $A_1$ -Schwingung eine Pulsationsbewegung dar, bei der die Valenzwinkel des  $\text{P}_3$ -Dreiringes unverändert bleiben, während bei der zweifach entarteten Schwingung gleichzeitig Abstände und Winkel des Phosphordreiringes verzerrt werden. Letztere besitzt daher sowohl Valenz- als auch Deformationsschwingungscharakter [27].

Bei der Koordination von **1** an ein oder zwei  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Reste wird die Symmetrie des  $\text{P}_3$ -Nortricyclans von  $C_{3v}$  nach  $C_s$  erniedrigt. Dies hat zur Folge, daß die Schwingungen nun alle IR- und *Raman*-aktiv sind und wie folgt transformieren:  $A_1 \rightarrow A' (p)$ ,  $A_2 \rightarrow A'' (dp)$  und  $E \rightarrow A' (p) + A'' (dp)$ . Dementsprechend sollten alle E-Schwingungsbanden aufspalten. Wie hier nur an einem Beispiel (**2a**, Tabelle 2) verdeutlicht (von **2b**, **3a, b** und **4a, b** werden nur die charakteristischen Banden im Experimentellen Teil mitgeteilt), läßt sich überraschenderweise diese Symmetrierniedrigung an Hand der Valenz- und Deformationsschwingungen des  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Gerüsts gar nicht oder kaum erkennen. Lediglich die  $\nu(\text{P}_3)$  der Rasse E zeigt im *Raman*-Spektrum die erwartete Aufspaltung. Dabei fällt auf, daß diese Bande im Mittel durch die Metallkoordination um etwa  $10 \text{ cm}^{-1}$ , und die  $\nu(\text{P}_3)$ -Schwingung der Rasse  $A'$  (aus  $A_1$  hervorgegangen) um ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben wird. Auch bei den Schwingungen des  $\text{PCr}(\text{CO})_5$ -Teils wird die Symmetrierniedrigung nach  $C_s$ , sieht man einmal von den Festkörperspektren mit ihren möglichen Kristalleffekten ab, nicht beobachtet. Vielmehr entsprechen Zahl und Konturen [28] der  $\nu(\text{CO})$ -Banden völlig den Erwartungen für ein  $\text{PCr}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeder der lokalen Symmetrie  $C_{4v}$ . In Übereinstimmung damit liefern *Raman*-Polarisationsmessungen auch nur  $4 \nu(\text{CO})$ -Emissionen [ $2 A_1 (p) + B_1 (dp) + E (dp)$ ].

Bei der Koordination von zwei  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Resten an **1** erhöht sich erwartungsgemäß die Zahl der  $\nu(\text{CO})$ -Banden auf 8 (siehe Exper. Teil). Für die  $\delta(\text{MCO})$ - und  $\nu(\text{MC})$ -Banden wird diese Verdopplung der Banden jedoch nicht mehr beobachtet, was nicht überrascht, denn ganz allgemein [28, 29] werden in diesem Bereich nur selten [5] alle Schwingungsbanden gefunden. Koordiniert schließlich **1** dreimal einzähnig an drei  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen (**4a, b**), so tritt keine Verdreifachung der  $\nu(\text{CO})$ -Banden auf, sondern man beobachtet, wie bei der zweimal einzähnigen Wirkungsweise (**3a, b**), maximal nur 8 CO-Valenzschwingungsbanden. Allerdings, und darin besteht der Unterschied, besitzt die Hälfte der  $\nu(\text{CO})$ -Banden

vermutlich die doppelte Intensität. „Vermutlich“ deshalb, weil die relativ breiten  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zwischen 2020 und 1900  $\text{cm}^{-1}$  stark überlappen [28] und hier genaue Intensitätsangaben nicht möglich sind. Jedoch stehen die davon deutlich abgetrennten, zwei scharfen  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei etwa 2080 ( $A_1^2$ ) und 2065 (ebenfalls  $A_1^2$ )  $\text{cm}^{-1}$  eindeutig im Intensitätsverhältnis von 1:2. Daraus kann geschlossen werden, daß von den drei koordinierten  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen zwei identische Positionen zum Liganden **1** einnehmen, während die dritte sich hiervon unterscheidet. Betrachtungen an Stereomodellen bestätigen diesen Sachverhalt, sie zeigen, daß aus räumlichen Gründen ein  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeder immer gegenüber den restlichen zwei etwas verdreht angeordnet sein muß. Auch bei der Koordination von nur 2  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Resten (**3 a, b**) ist wegen der räumlichen Enge die freie Drehbarkeit um die  $\text{M}-\text{P}$ -Bindungen soweit eingeschränkt, daß sich die Koordinationspolyeder auf Lücke zueinander anordnen müssen.

Bei den  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexen **2 b, 3 b** und **4 b** fällt die höherfrequente  $\nu(\text{P}_3)$ -Bande ( $A'$ ) bei etwa 560  $\text{cm}^{-1}$  in den Bereich der  $\delta(\text{WCO})$ -Banden (600—550  $\text{cm}^{-1}$ ) [29] und die niederfrequenten  $\nu(\text{P}_3)$ -Linien ( $A' + A''$ ) in das Gebiet der  $\nu(\text{WC})$ -Banden (470—390  $\text{cm}^{-1}$ ) [29]. Da außerdem die  $\nu(\text{WC})$ -Emissionen im Raman-Effekt ähnlich intensiv sind wie die  $\nu(\text{P}_3)$ -Banden, können für **2 b, 3 b** und **4 b** in den genannten Bereichen keine eindeutigen Bandenzuordnungen getroffen werden.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren destilliert, getrocknet und mit  $\text{N}_2$  gesättigt.  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_3$  wurde nach Lit. [30] dargestellt. Alle Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind unkorrigiert. IR-Spektren: Zeiss IMR 16 und 25, Perkin-Elmer 580 B. Raman-Spektren: Varian Cary 82, Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) bzw. Argonlaser (Erregerlinie 514.5 nm) der Fa. Spectra Physics.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Jeol JNM-C-60 HL bzw. Jeol JNM-PS-100.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Jeol JNM-PS-100 bzw. Jeol FT-JNM-GX 270. Massenspektren: Varian MAT 212 (IXE-5 Quelle).

### 4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan (**1**)

19.6 ml (0.13 mol Na/0.36 mol K) Na/K-Legierung werden unter starkem Rühren direkt in eine auf 80 °C erwärmte Suspension von 15.1 g (0.49 mol) weißem Phosphor in 250 ml Monoglyme getropft. Nach 3 h Erhitzen bei 80 °C werden 24.7 ml (163 mmol) 1,3-Dibrom-2-brommethyl-2-methyl-propan,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_3$ , gelöst in 75 ml Monoglyme, unter Rückfluß zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch noch 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren der Alkalibromide und der überschüssigen Phosphide wird das rote Filtrat zur Trockne im Vakuum eingengt und **1** sublimativ aus dem Rückstand abgetrennt. Das gelbliche Sublimat wird aus 85 ml Heptan umkristallisiert. **1** löst sich gut in THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ , mäßig in Benzol, Diethylether und Heptan,

kaum in Methanol und ist unlöslich in Aceton und Wasser. Ausb.: 5.26 g (19.9%), farblose Kristalle. Schmp.: 128 °C.

$C_5H_9P_3$  (162.05). Ber. C 37.06, H 5.60. Gef. C 37.06, H 5.58.

MS (FD, THF):  $m/z$  = 162 ( $M^+$ ); (EI, 70 eV, Quellentemp. 100 °C, Einlaßtemp. 20 °C):  $m/z$  (rel. Int. %) = 162 (100,  $M^+$ ), 147 (5,  $M-CH_3$ ), 117 (6,  $M-CH_2P$ ), 116 (5,  $M-CH_3$ , —P), 107 (5,  $CH_2P_3$ ), 100 (20,  $M-P_2$ ), 93 (6,  $P_3$ ), 85 [11,  $C(CH_2)_3P$ ], 75 (6,  $CHP_2$ ), 69 [6,  $CH_3C(CH_2)_3$ ], 55 [11,  $CH_3C(CH_2)_2$ ], 45 (6,  $CH_2P$ ).

*4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan-pentacarbonylchrom(O)*  
(2a)

455 mg (2.07 mmol)  $Cr(CO)_6$  werden in 50 ml THF unter Rühren 3 h mit UV-Licht bestrahlt, die Lösung wird dann innerhalb 5 min zu 290 mg (1.79 mmol) **1** in 20 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren bei 20 °C zieht man das Solvens unter vermindertem Druck ab und sublimiert unumgesetztes  $Cr(CO)_6$  bei 70 °C und 1 Pa heraus. Den verbleibenden Rückstand nimmt man in 5 ml  $CH_2Cl_2$  auf, filtriert von Unlöslichem ab und engt die gelbe Lösung fast zur Trockne ein. Das ausgefallene **2a** wird mit 2 ml Pentan und 0.4 ml  $CH_2Cl_2$  unter Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen auf –24 °C kristallisiert **2a** analysenrein aus. Es ist gut löslich in THF,  $CH_2Cl_2$  und  $CHCl_3$ , kaum in Diethylether und unlöslich in Pentan. Ausb.: 201 mg (32%), gelbe Kristalle. Schmp.: 100 °C.

$C_{10}H_9CrO_5P_3$  (354.10). Ber. C 33.92, H 2.56. Gef. C 33.95, H 2.58.

MS (Bez. auf  $^{52}Cr$ , EI, 70 eV, Quellentemp. 100 °C, Einlaßtemp. 20 °C):  $m/z$  (rel. Int. %) = 354 (17,  $M^+$ ), 214 (94,  $M-5 CO$  sukzessiv), 162 [6,  $CH_3C(CH_2P)_3$ ], 145 (2,  $CrP_3$ ), 114 (8,  $CrP_2$ ), 80 (6,  $CrCO$ ), 52 (100,  $Cr$ ).

*4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan-pentacarbonylwolfram(O)*  
(2b)

1.02 g (2.90 mmol)  $W(CO)_6$  werden in 50 ml THF unter Rühren 3 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von  $W(CO)_6/THF$  werden direkt 400 mg (2.47 mmol) **1**, gelöst in 20 ml THF, gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird filtriert und das Solvens unter vermindertem Druck abgezogen. Aus dem festen, gelben Produkt wird bei 70 °C und 1 Pa unumgesetztes  $W(CO)_6$  absublimiert. Den verbleibenden Rückstand nimmt man in 4 ml Pentan und 1 ml  $CH_2Cl_2$  unter Erwärmen auf. Bei –24 °C kristallisiert **2b** in hellgelben Nadeln aus. Es ist gut löslich in THF,  $CH_2Cl_2$  und  $CHCl_3$ , kaum in Diethylether und unlöslich in Pentan. Ausb.: 730 mg (60.8%). Schmp.: 108 °C.

$C_{10}H_9O_5P_3W$  (485.95). Ber. C 24.72, H 1.87. Gef. C 24.82, H 1.90.

MS (Bez. auf  $^{184}W$ , EI, 70 eV, Quellentemp. 100 °C, Einlaßtemp. 80 °C):  $m/z$  (rel. Int. %) = 486 (39,  $M^+$ ), 346 (78,  $M-5 CO$  sukzessiv), 342 (39,  $M-4 CO$ , —P, —H), 316 (43,  $M-5 CO$ , —P, +H), 162 [91,  $CH_3C(CH_2P)_3$ ], 100 [22,  $CH_3-C(CH_2)_3P$ ]. IR (KBr):  $\nu(CO)$ : 2075 m ( $A_1^2$ ), 1985 m ( $B_1$ ), 1960 st, Sch + 1915 sst ( $E + A_1^1$ );  $\nu(CC)$ : 1076 s, 1060 s—m, 1002 s, 932 s (3  $A' + A''$ );  $\nu(PC)$  und  $\delta(P-C-H)$ : 782 s, 732 s, 699 s;  $\delta(WCO)$ : 592 m—st (E), 570 m—st (E), +  $\nu(P_3)$ : 560 Sch ( $A'$ );  $\nu(WC)$ : 456 s—m, 444 s—m ( $A_1 + E$ );  $\nu(P_3)$ : 408 s, 380 m—st ( $A' + A''$ )  $cm^{-1}$ . IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(CO)$ : 2080 m ( $A_1^2$ ), 1990 Sch ( $B_1$ ) + 1945 sst ( $E + A_1$ );  $\delta(WCO)$ : 595 m ( $E$ ), 574 m ( $E$ );  $\nu(P_3)$ : 560 s—m ( $A'$ )  $cm^{-1}$ . Raman (fest):  $\nu(CO)$ : 2070 m—st ( $A_1^2$ ), 1985 st ( $B_1$ ), 1971 sst (E), 1934 sst ( $A_1$ );  $\nu(CC)$ : 1076 s, 1061 s, 930 s;  $\nu(PC)$  und  $\delta(P-C-H)$ : 784 s, 734 s, 699 s;  $\delta(WCO)$ : 598 ss (E);  $\nu(P_3)$ : 557 m—st;  $\delta(WCO)$ : 532 s ( $B_1$  oder  $B_2$ );  $\nu(WC)$  und  $\nu(P_3)$ : 459 m—st, 446 st, 432 m—st, 411 m—st;  $\nu(WP)$  und  $\delta(WC_2)$ : 135 m, Sch + 123 m—st + 105 st, Sch + 93 sst  $cm^{-1}$ .

4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan-  
bis[pentacarbonylchrom(O)] (**3a**)

630 mg (2.86 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub> werden in 85 ml *THF* unter Rühren 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von Cr(CO)<sub>5</sub>*THF* werden direkt 220 mg (1.36 mmol) **1**, gelöst in 30 ml *THF*, gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens unter vermindertem Druck abgezogen. Der gelbe Rückstand wird in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, filtriert, die Lösung auf ein Drittel ihres Volumens eingengt und erneut filtriert. Aus dem Filtrat wird das Rohprodukt mit 25 ml Pentan gefällt, abfiltriert und der Niederschlag in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Man filtriert, versetzt das Filtrat mit 10 ml Pentan und läßt bei -24 °C auskristallisieren. **3a** fällt in Form gelber Nadeln an. Es löst sich gut in *THF* und Aceton, mäßig in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CHCl<sub>3</sub> und ist unlöslich in Diethylether und Pentan. Ausb.: 120 mg (16.2%). Schmp.: 128 °C.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>10</sub>P<sub>3</sub> (546.14). Ber. C 32.99, H 1.66. Gef. C 32.97, H 1.62.

MS (Bez. auf <sup>52</sup>Cr, EI, 70 eV, Quellentemp. 130 °C, Einlaßtemp. 100 °C): *m/z* (rel. Int. %) = 546 (42, M<sup>+</sup>), 266 (51, M-10 CO sukzessiv), 354 [4, M-Cr(CO)<sub>5</sub>], 214 [79, CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>P<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cr], 166 (8, Cr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>), 162 [4, CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>P<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 108 [7, Cr(CO)<sub>2</sub>], 80 (10, CrCO), 52 (30, Cr). IR (KBr): ν(CO): 2 080 m (A<sub>1</sub><sup>2</sup>), 2 070 m (A<sub>2</sub><sup>2</sup>), 2 015 m (B<sub>1</sub>), 2 000 m (B<sub>1</sub>), 1 988 m—st. Sch (E) + 1 948 sst (E), 1 924 st (A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1 912 st (A<sub>1</sub><sup>1</sup>); ν(CC): 1 059 s—m + 1 055 Sch, 927 s; ν(PC): 782 s, 737 s—m; δ(CrCO): 674 m (A<sub>1</sub>), 662 Sch + 648 st, 641 st (3 E), 534 s (B<sub>1</sub> oder B<sub>2</sub>); ν(P<sub>3</sub>): 568 s—m (A'), ν(CrC): 475 m, 460 m (E + A<sub>1</sub>); ν(P<sub>3</sub>): 412 s, 392 s (A' + A') cm<sup>-1</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CO): 2 080 m (A<sub>1</sub><sup>2</sup>), 2 070 m—st (A<sub>2</sub><sup>2</sup>), 1 982 sst (E), 1 962 sst (E) + 1 945 Sch (A<sub>1</sub><sup>1</sup>) + 1 920 Sch (A<sub>1</sub><sup>1</sup>); δ(CrCO): 672 st, Sch (E) + 665 st (E) + 652 st (E), 540 s (B<sub>1</sub> oder B<sub>2</sub>); ν(P<sub>3</sub>): 570 s (A'); ν(CrC): 478 s—m, 460 m (E + A<sub>1</sub>) cm<sup>-1</sup>. Raman (fest): ν(CO): 2 082 s—m (A<sub>1</sub><sup>2</sup>), 2 065 m (A<sub>1</sub><sup>2</sup>), 2 022 Sch (B<sub>1</sub>) + 2 006 sst (B<sub>1</sub>), 1 983 m—st (E), 1 963 Sch + 1 954 m—st (E + A<sub>1</sub><sup>1</sup>), 1 923 s—m (A<sub>1</sub><sup>1</sup>); ν(CC): 1 079 s, 1 064 ss, 1 033 ss, 930 ss (3 A' + A''); ν(PC): 784 s, 740 s, 722 s (2 A' + A''); δ(CrCO): 680 s, 661 s, 645 s + 639 Sch (A<sub>1</sub> + 3 E), 542 s (B<sub>1</sub> oder B<sub>2</sub>); ν(P<sub>3</sub>): 570 m—st (A'); ν(CrC): 473 m, 453 m (E + A<sub>1</sub>); ν(P<sub>3</sub>): 414 m, Sch + 394 st (A' + A''); ν(CrP): 200 Sch + 193 m; δ(CrC<sub>2</sub>): 115 sst + 100 m, Sch (cm<sup>-1</sup>).

4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan-  
bis[pentacarbonylwolfram(O)] (**3b**)

1.23 g (3.50 mmol) W(CO)<sub>6</sub> werden in 85 ml *THF* unter Rühren 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von W(CO)<sub>5</sub>*THF* werden direkt 270 mg (1.67 mmol) **1**, gelöst in 20 ml *THF*, gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens unter vermindertem Druck abdestilliert. Der gelbe Rückstand wird in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, filtriert, die Lösung auf ca. 10 ml eingengt und erneut filtriert. Aus dem Filtrat kristallisieren bei -24 °C 500 mg gelbes Rohprodukt aus. Dieses wird in 3 ml heißem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Bei -24 °C kristallisiert gelbes **3b** aus. Es ist gut löslich in *THF* und Aceton, mäßig in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CHCl<sub>3</sub> und unlöslich in Diethylether und Pentan. Ausb.: 300 mg (22.2%). Schmp.: 150—151 °C.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>10</sub>P<sub>3</sub>W<sub>2</sub> (809.85). Ber. C 22.25, H 1.12. Gef. C 22.26, H 1.12.

MS (Bez. auf <sup>184</sup>W, EI, 70 eV, Quellentemp. 100 °C, Einlaßtemp. 40 °C): *m/z* (rel. Int. %) = 810 (89, M<sup>+</sup>), 530 (89, M-10 CO sukzessiv), 528 (89, M-9 CO, —P, +H), 526 (55, M-9 CO, —P, —H), 514 [23, M-W(CO)<sub>4</sub>], 500 (66, M-10 CO, —P, +H), 498 (34, M-10 CO, —P, —H), 486 [66, M-W(CO)<sub>3</sub>], 346 [70, M-W(CO)<sub>5</sub>, —5 CO sukzessiv], 342 [45, M-W(CO)<sub>5</sub>, —4 CO, —P, —H], 316 [34, M-W(CO)<sub>5</sub>, —5 CO, —P, +H], 162 [77, CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>P<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. IR (KBr): ν(CO): 2 080 m—st (A<sub>1</sub><sup>2</sup>), 2 070

m—st ( $A_2^+$ ), 2015 m, Sch ( $B_1$ ) + 1998 st ( $B_1$ ), 1980 sst (E) + 1965 sst (E) + 1940 sst ( $A_1^+$ ) + 1910 sst ( $A_1$ ) breit;  $\nu(\text{CC})$ : 1065 s—m, 1058 s—m, 999 s, 929 s—m (3  $A' + A''$ );  $\nu(\text{PC})$ : 782 s, 738 s, 719 s (2  $A' + A''$ );  $\delta(\text{WCO})$ : 592 m, 569 m—st und  $\nu(\text{P}_3)$ : 560 Sch;  $\nu(\text{WC})$  und  $\nu(\text{P}_3)$ : 444 s, 409 s, 378 m—st ( $\text{cm}^{-1}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$ : 2090 m ( $A_2^+$ ), 2080 m ( $A_2^+$ ), 1998 m ( $B_1$ ), 1964 sst (E), 1942 sst (E);  $\delta(\text{WCO})$ : 593 m, 571 m (2 E)  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (fest):  $\nu(\text{CO})$ : 2081 s—m ( $A_2^+$ ), 2072 m ( $A_2^+$ ), 1996 m—st ( $B_1$ ), 1983 st ( $B_1$ ), 1966 s—m (E), 1948 s—m (E), 1925 m ( $A_1^+$ ), 1912 m ( $A_1^+$ );  $\nu(\text{CC})$ : 1080 s, 1066 s, 995 ss, 930 s (3  $A' + A''$ );  $\nu(\text{PC})$ : 786 s, 741 s, 723 s (2  $A' + A''$ );  $\delta(\text{P—C—H})$ : 700 ss;  $\nu(\text{P}_3)$ : 572 m—st ( $A_1$ );  $\delta(\text{WCO})$ : 529 s ( $B_1$  oder  $B_2$ );  $\nu(\text{WC})$  und  $\nu(\text{P}_3)$ : 479 m, 460 Sch + 446 sst, 435 Sch + 420 m—st, 408 m;  $\nu(\text{WP})$  und  $\delta(\text{WC}_2)$ : 161 m, 128 m—st, Sch + 112 sst ( $\text{cm}^{-1}$ ).

*4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan-tris[pentacarbonylchrom(O)] (4a)*

1.17 g (5.32 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  werden in 90 ml *THF* unter Rühren 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  werden direkt 280 mg (1.73 mmol) **1**, gelöst in 20 ml *THF*, gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens unter vermindertem Druck abdestilliert. Der gelbe Rückstand wird in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, filtriert, die Lösung auf 10 ml eingengt und mit 20 ml Pentan versetzt. **4a** fällt dabei als gelber, mikrokristalliner Niederschlag aus. **4a** ist mäßig löslich in *THF* und Aceton, kaum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  und unlöslich in Diethylether und Pentan. Ausb.: 100 mg (7.8%). Zers.: ab 200 °C.

$\text{C}_{20}\text{H}_9\text{Cr}_3\text{O}_{15}\text{P}_3$  (738.19). Ber. C 32.54, H 1.23. Gef. C 32.52, H 1.22.

MS (Bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ , EI, 70 eV, Quellentemp. 150 °C, Einlaßtemp. 150 °C):  $m/z$  (rel. Int. %) = 738 (22,  $M^+$ ), 546 [19,  $M-\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 354 [5,  $M-2\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 318 (37,  $M-15\text{CO}$  sukzessiv), 266 [52,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3\text{Cr}_2$ ], 249 (2,  $\text{Cr}_3\text{P}_3$ ), 218 (18,  $\text{Cr}_3\text{P}_2$ ), 214 [100,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3\text{Cr}$ ], 187 (2,  $\text{Cr}_3\text{P}$ ), 166 (10,  $\text{Cr}_2\text{P}$ ), 162 [14,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3$ ], 104 (5,  $\text{Cr}_2$ ), 80 (6,  $\text{CrCO}$ ), 52 (43, Cr). IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$ : 2085 m ( $A_2^+$ ), 2065 st ( $A_2^+$ ), 2020 Sch + 2000 m, Sch + 1980 m—st, Sch + 1950 st, Sch + 1940 sst, Sch + 1920 sst (2  $B_1 + 2\text{E} + 2\text{A}_1^+$ );  $\nu(\text{CC})$ : 1078 ss, 1061 s—m, 930 s (2  $A_1 + \text{E}$ );  $\nu(\text{PC})$ : 738 s—m;  $\delta(\text{CrCO})$ : 672 m, Sch + 668 m—st + 662 m—st, Sch, 643 st ( $A_1 + 3\text{E}$ );  $\nu(\text{P}_3)$ : 571 s ( $A_1$ );  $\delta(\text{CrCO})$ : 544 s ( $B_1$  oder  $B_2$ );  $\nu(\text{CrC})$ : 481 m—st, 458 m—st;  $\nu(\text{P}_3)$ : 410 s, 390 ss ( $\text{cm}^{-1}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$ : 2080 s—m ( $A_2^+$ ), 2065 m—st ( $A_2^+$ ), 1995 s—m, Sch + 1964 sst + 1950 st, Sch + 1920 s, Sch ( $B_1 + 2\text{E} + \text{A}_1^+$ );  $\delta(\text{CrCO})$ : 670 m—st, 660 m—st, 650 m—st (3 E)  $\text{cm}^{-1}$ . Raman (fest):  $\nu(\text{CO})$ : 2082 s—m ( $A_2^+$ ), 2067 m ( $A_2^+$ ), 1994 m—st ( $B_1$ ), 1967 s (E), 1940 Sch + 1928 s—m (2  $A_1^+$ );  $\nu(\text{PC})$ : 737 s, 715 s ( $A_1 + \text{E}$ );  $\delta(\text{CrCO})$ : 675 s, 660 s, 540 s;  $\nu(\text{P}_3)$ : 571 st ( $A_1$ );  $\nu(\text{CrC})$  und  $\nu(\text{P}_3)$ : 479 sst + 458 m, Sch, 417 m, 395 st;  $\nu(\text{CrP})$  198 m—st und  $\delta(\text{CrC}_2)$ : 155 m, 120 sst, 100 sst ( $\text{cm}^{-1}$ ).

*4-Methyl-1,2,6-triphosphatricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan-tris[pentacarbonylwolfram(O)] (4b)*

1.9 g (5.4 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  werden in 85 ml *THF* unter Rühren 5 h mit UV-Licht bestrahlt. Zu der Lösung von  $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$  werden direkt 270 mg (1.67 mmol) **1**, gelöst in 25 ml *THF*, gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens unter vermindertem Druck abgezogen. Der gelbe Rückstand wird in 35 ml warmen *THF* gelöst. Nach Abkühlen auf  $-24^\circ\text{C}$  wird filtriert, das Filtrat auf 15 ml eingengt und Ausgefällenes durch Erhitzen gelöst. Bei  $-24^\circ\text{C}$  kristallisiert **4b** als gelber, mikrokristalliner Niederschlag aus. Er wird mit 10 ml Diethylether gewaschen. **4b** ist mäßig löslich in *THF* und Aceton, kaum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  und unlöslich Diethylether und Pentan. Ausb.: 1.0 g (53%). Zers.: ab 198 °C.

$\text{C}_{20}\text{H}_9\text{O}_{15}\text{P}_3\text{W}_3$  (1133.75). Ber. C 21.19, H 0.80. Gef. C 21.19, H 0.83.

MS (Bez. auf  $^{184}\text{W}$ , EI, 70 eV, Quellentemp. 150 °C, Einlaßtemp. 140 °C):  $m/z$  (rel. Int. %) = 1 134 (17,  $M^+$ ), 810 [6,  $M\text{-W}(\text{CO})_5$ ], 714 (18,  $M\text{-15 CO}$  sukzessiv), 710 (26,  $M\text{-14 CO}$ , —P, —H), 682 (10,  $M\text{-15 CO}$ , —P, —H), 530 [16,  $M\text{-W}(\text{CO})_5$ , —10  $\text{CO}$  sukzessiv], 528 [46,  $M\text{-W}(\text{CO})_5$ , —9  $\text{CO}$ , —P, +H], 526 [21,  $M\text{-W}(\text{CO})_5$ , —9  $\text{CO}$ , —P, —H], 500 [8,  $M\text{-W}(\text{CO})_5$ , —10  $\text{CO}$ , —P, +H], 486 [6,  $M\text{-2 W}(\text{CO})_5$ ], 374 [7,  $M\text{-2 W}(\text{CO})_5$ , —4  $\text{CO}$  sukzessiv], 265 {100,  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3\text{W}_2]^{2+}$ }, 162 [14,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3$ ]. IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$ : 2 085 m ( $A_1^?$ ), 2 070 st ( $A_1^?$ ), 2 010 m, Sch + 1 996 m—st, Sch + 1 980 st, Sch + 1 947 sst (2  $B_1$  + 2 E), 1 930 Sch + 1 910 sst (2  $A_1^?$ );  $\nu(\text{CC})$ : 1 056 s—m, 992 s, 925 s—m (2  $A_1$  + E);  $\nu(\text{PC})$ : 778 ss, 733 s ( $A_1$  + E);  $\delta(\text{P—C—H})$ : 710 ss (E);  $\delta(\text{WCO})$ : 590 m, 564 m—st;  $\nu(\text{WC})$  und  $\nu(\text{P}_3)$ : 479 s—m, 439 s, 404 s—m, 380 m ( $\text{cm}^{-1}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$ : 2 095 s—m ( $A_1^?$ ), 2 080 st ( $A_1^?$ ), 2 000 m, Sch + 1 965 sst, 1 950 sst ( $B_1$  + 2 E);  $\delta(\text{WCO})$ : 590 m, 569 m;  $\nu(\text{WC})$ : 480 s—m, 436 s—m ( $\text{cm}^{-1}$ ). Raman (fest):  $\nu(\text{CO})$ : 2 088 s—m ( $A_1^?$ ), 2 074 m—st ( $A_1^?$ ), 2 003 m ( $B_1$ ), 1 988 st ( $B_1$ ), 1 967 s (E), 1 945 s—m (E), 1 933 s—m ( $A_1^?$ ), 1 919 m ( $A_1^?$ );  $\nu(\text{CC})$ : 1 078 s, 1 066 s, 931 ss (2  $A_1$  + E);  $\nu(\text{PC})$ : 785 s, 739 s ( $A_1$  + E);  $\delta(\text{P—C—H})$ : 715 s (E);  $\delta(\text{WCO})$  und  $\nu(\text{P}_3)$ : 582 m—st, 572 m—st;  $\delta(\text{WCO})$ : 534 s ( $B_1$  oder  $B_2$ );  $\nu(\text{WC})$  und  $\nu(\text{P}_3)$ : 480 st, 446 sst, 423 m, 406 m;  $\nu(\text{WP})$  und  $\delta(\text{WC}_2)$ : 172 m, 122 m—st, 90 m—st ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Versuche zur Darstellung von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3[\text{Mo}(\text{CO})_5]_n$  ( $n = 1\text{—}3$ )

In Analogie zur Darstellung der Chromkomplexe **2a**, **3a** und **4a** wurde versucht die homologen Molybdän-Derivate zu synthetisieren. Es wurden nur Gemische erhalten (siehe allgemeiner Teil).

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, sowie der Hoechst AG Frankfurt/Main danken wir für die Unterstützung und Förderung der vorliegenden Arbeit.

## Literatur

- [1] 93 Mitt, *Ellermann J, Moll M, Brehm L* (1986) *Z Anorg Allg Chem*, im Druck
- [2] *Ellermann J, Demuth AAM* (1984) *Angew Chem* 96:785; (1984) *Angew Chem Int Ed Engl* 23:805
- [3] *Ellermann J, Schössner H* (1976) *J Organomet Chem* 118:C69
- [4] *Ellermann J, Lindner HA, Schössner H, Thiele G, Zoubek G* (1978) *Z Naturforsch* 33b:1386
- [5] *Ellermann J, Lindner HA, Gäbelein H* (1979) *J Organomet Chem* 172:39
- [6] *Ellermann J, Lietz M* (1981) *J Organomet Chem* 213:C4
- [7] *Ellermann J, Mader L* (1982) *Z Anorg Allg Chem* 485:36
- [8] *Ellermann J, Hagen K, Krauss HL* (1982) *Z Anorg Allg Chem* 487:130
- [9] *Ellermann J, Veit A* (1982) *Angew Chem* 94:377; (1982) *Angew Chem Int Ed Engl* 21:375
- [10] *Ellermann J, Veit A* (1985) *J Organomet Chem* 290:307
- [11] *Ellermann J, Schössner H* (1974) *Angew Chem* 86:646; (1974) *Angew Chem Int Ed Engl* 13:601
- [12] *Thiele G, Zoubek G, Lindner HA, Ellermann J* (1978) *Angew Chem* 90:133; (1978) *Angew Chem Int. Ed Engl* 17:135, und die dort zitierte Lit

- [13] *Ellermann J, Lietz M* (1980) *Z Naturforsch* 35b:1514; (1982) 37b:73
- [14] *Thiele G, Rotter HW, Lietz M, Ellermann J* (1984) *Z Naturforsch* 39b:1344
- [15] *Ellermann J, Veit A* (1985) *Z Naturforsch* 40b:948
- [16] *Fritz G, Uhlmann R, Hoppe KD, Hönle W, v Schnering HG* (1982) *Z Anorg Allg Chem* 491:83
- [17] *Fritz G, Härer J, Schneider KH* (1982) *Z Anorg Allg Chem* 487:44
- [18] *Fritz G* (1982) *Comm Inorg Chem* 1:353; v *Schnering HG, Simon A* (1984) *Abh Rhein-Westf Akad Wiss N325:26* und die dort zitierte Lit
- [19] *Becker G, Hölderich W* (1975) *Chem Ber* 108:2484
- [20] *Fritz G, Hölderich W* (1975) *Naturwissenschaften* 62:573
- [21] *Fritz G, Uhlmann R* (1978) *Z Anorg Allg Chem* 440:168
- [22] *Ellis JE, Flom EA* (1975) *J Organomet Chem* 99:263
- [23] *Günther H* (1983) *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl. Thieme, Stuttgart, S 148
- [24] *Baudler M, Salzer F, Hahn J* (1982) *Z Naturforsch* 37b:1529 und die dort zitierte Lit
- [25] *Gleiter R, Köppel H, Hofmann P, Schmidt HR, Ellermann J* (1985) *Inorg Chem*, 24: 4020
- [26] *Hildbrand J, Kaufmann G* (1970) *Spectrochim Acta Part A* 26:1407
- [27] *Ozin GA* (1970) *J Chem Soc A* 2307
- [28] *Adams DM* (1967) *Metal-ligand and related vibrations*. Edward Arnold, London, p 98
- [29] *Gäbelein H, Ellermann J* (1978) *J Organomet Chem* 156:389
- [30] *Stetter H, Böckmann W* (1951) *Chem Ber* 84:836