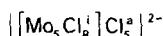
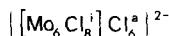
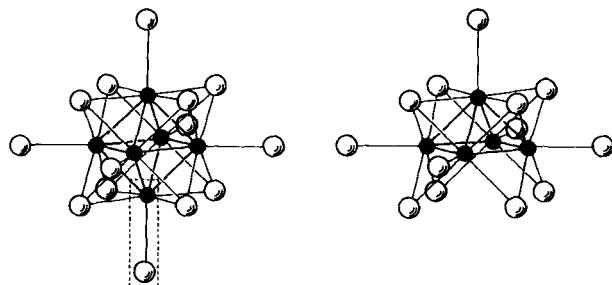


Biger, statt von  $K_3MoCl_6$  vom sogenannten „monomeren“  $MoCl_2^{[2]}$  auszugehen, das leicht und schnell vor der eigentlichen Synthese hergestellt und sofort weiterverarbeitet werden kann:

Durch Umsetzung von  $Mo(CO)_6$  (2.40 g) in flüssigem Chlor ( $-60^\circ C$ ) bildet sich zunächst das Carbonylchlorid  $Mo(CO)_4Cl_2^{[4]}$ , das bei Zersetzung im Vakuum das Startmaterial  $MoCl_2$  liefert. Nach Beschicken des Reaktionsgefäßes mit dem Lösungsmittelgemenge  $AlCl_3 + KCl + BiCl_3$  (17 g) sowie mit  $Bi$  (880 mg) und Abschmelzen erfolgt die eigentliche Reaktion während 5 h bei  $306^\circ C$  (Benzophenon-Siedebad). Die tiefdunkle, homogene Schmelzlösung enthält danach die komplexen Anionen  $Mo_6Cl_{14}^{2-}$  und  $Mo_5Cl_{13}^{2-}$ . Nach Extraktion des Schmelzkuchens mit halbkonzentrierter Salzsäure wird  $Mo_6Cl_{14}^{2-}$  zum Teil in Kristallnadeln als  $(H_3O)_2Mo_6Cl_{14} \cdot 6H_2O$ , der Rest mit 8-Chinolinol als  $(oxinH)_2Mo_6Cl_{14}$  abgetrennt. Das in Lösung bleibende  $Mo_5Cl_{13}^{2-}$  wird mit Tetrabutylammoniumchlorid ausgefällt. Das trockene Rohprodukt lässt sich durch Lösen in Dichlormethan und Überstichen mit Petroläther umkristallisieren. Man erhält so eine tiefschwarze, feinkristalline Substanz der Zusammensetzung  $Mo_5Cl_{13}C_{32}H_{72}N_2^{[5]}$ ; Ausbeute: 500–600 mg (19–23%, bezogen auf  $Mo(CO)_6$ ).

$(n\text{-Bu}_4N)_2Mo_5Cl_{13}$  ist luftbeständig und bei Raumtemperatur je nach Ordnungsgrad mehr oder weniger löslich in Alkohol, leicht löslich in Dichlormethan und Aceton. Verdünnte Lösungen sind gelbbraun. Bei langsamer Kristallisation ist die Substanz in schwarzen, glänzenden Kristallen erhältlich.

Das Komplexsalz kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe  $P4/n$  (Nr. 85) mit  $a = 13.481(7)$ ,  $c = 14.725(7)\text{ Å}$ ;  $Z = 2$  ( $d_{\text{ref}} = 1.769$ ,  $d_{\text{exp}} = 1.77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Die Atome besetzen folgende Positionen [x; y; z]: Mo(1) in 2(c) mit [1/4; 1/4; 0.3699(2)], Mo(2) in 8(g) mit [0.3814(1); 0.2214(1); 0.2435(1)], Cl(1) in 8(g) mit [0.4036(3); 0.3485(3); 0.3638(3)], Cl(2) in 8(g) mit [0.4009(3); 0.3475(3); 0.1271(3)], Cl(3) in 2(c) mit [1/4; 1/4; 0.5338(6)], Cl(4) in 8(g) mit [0.5581(3); 0.1833(3); 0.2443(3)]. Die  $\text{Bu}_4N$ -Kationen umgeben die Positionen 2(a) und 2(b). Bei der Strukturbestimmung mit Diffraktometer-Daten ( $MoK_\alpha$ , 2613 Reflexe  $hkl$ ,  $R = 0.061$ ) ergaben sich große Schwierigkeiten wegen der ausgeprägten Pseudosymmetrie nach  $I\bar{4}/m$ .



[Z254.1]

Abb. 1. Anionische Chloromolybdänkomplexe mit  $[Mo_6]$ - und  $[Mo_5]$ -Cluster.

Die Struktur von  $(n\text{-Bu}_4N)_2Mo_5Cl_{13}$  wird aus isolierten  $Mo_5Cl_{13}^{2-}$ -Einheiten aufgebaut. In diesen bilden die Mo-Atome eine quadratische Pyramide, die von acht  $Cl^{\text{i}}$ -Atomen in Form eines Würfels umgeben ist (Abb. 1). Jedes Mo-Atom ist an vier  $Cl^{\text{i}}$  und zusätzlich an je ein endständiges  $Cl^{\text{a}}$  gebunden. Der Aufbau des Clusters entspricht also vollständig einem  $\left[ \left[ Mo_6Cl_8^{\text{i}} \right] Cl_6^{\text{a}} \right]^{2-}$ -Cluster, welchem formal eine  $(Mo-Cl^{\text{a}})$ -Einheit fehlt. Die Mo-Mo-Bindungsabstände sind mit 2.602(3) und 2.563(3) Å etwas kleiner als die Abstände im  $Mo_6$ -Cluster (2.61 Å). Dies entspricht qualitativ einer Zunahme der

Binduselektronen pro M—M-Bindung. Die Abstände  $Mo-Cl^{\text{i}}$  liegen zwischen 2.434 und 2.473 Å. Die Abstände  $Mo-Cl^{\text{a}}$  betragen abhängig von der Stellung des  $Cl^{\text{a}}$ -Atoms 2.418 oder 2.440 Å. Aus der Zusammensetzung ergibt sich für die Mo-Atome die formale Oxidationsstufe 2.20. Die fünf Mo-Atome der  $Mo_5$ -Gruppe besitzen zusammen also noch 19 Elektronen für Mo—Mo-Bindungen. Die Verbindung ist dementsprechend paramagnetisch.

Die Struktur und auch unsere sonstigen Beobachtungen deuten darauf hin, daß der Komplex  $[Mo_5Cl_8]^{3+}$  ein Zwischenstück beim Aufbau der  $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ -Gruppe ist.

Eingegangen am 5. Mai 1975 [Z 254]

CAS-Registry-Nummern:  
 $[(n\text{-C}_4H_9)_2N]_2Mo_5Cl_{13}$ : 55913-48-9.

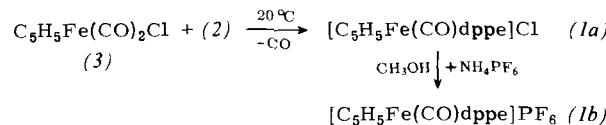
- [1] H. Schäfer, H. G. v. Schnerring, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle u. H. Baumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 281 (1967).
- [2] G. Holste u. H. Schäfer, J. Less Common Met. 20, 164 (1970).
- [3] R. M. Friedman u. J. D. Corbett, Inorg. Chem. 12, 1134 (1973); zit. Lit.
- [4] R. Colton u. J. B. Tomkins, Aust. J. Chem. 19, 1143 (1966).
- [5] Analysenwerte (berechnet): Mo 33.3 % (33.69), Cl 31.8 % (32.34), C 27.96 % (26.95), N 1.95 % (1.965), H 5.02 % (5.09). C/H/N-Analysen durch Fa. Bernhardt, 5251 Elbach über Engelskirchen.

### Einfache Synthese von $[C_5H_5Fe(CO)dppe]^+$ und photochemische Überführung in den Distickstoff-Komplex $\left[ \{C_5H_5Fe(dppe)\}_2N_2 \right]^{2+}$

Von Dieter Sellmann und Ernst Kleinschmidt<sup>[\*]</sup>

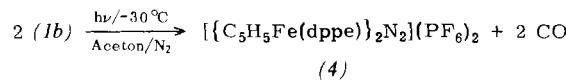
Der kationische Komplex  $[C_5H_5Fe(CO)dppe]^+$  (*1*) [ $dppe = (C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$  (*2*)] ließ sich bisher nur umständlich synthetisieren<sup>[2]</sup>.

Wir fanden, daß (*1*) auch einfacher erhältlich ist:



Festes (*3*)<sup>[3]</sup> wird mit (*2*) vermengt, dazu gibt man wenig Tetrahydrofuran; unter stürmischer CO-Entwicklung bildet sich innerhalb von 2–3 s gelbes (*1a*), das nach Auflösen in Methanol, Umrütteln mit  $NH_4PF_6$  und Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$  in nahezu quantitativer Ausbeute das analysenreine Salz (*1b*) ergibt.

Aus diesem Produkt konnten wir den dppe-stabilisierten  $Fe-N_2$ -Komplex (*4*) gewinnen<sup>[4, 5]</sup>:

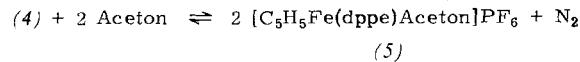


Dabei entsteht neben (*4*) der Aceton-Komplex  $[C_5H_5Fe(dppe)Aceton]PF_6$  (*5*). Da (*4*) in THF nahezu unlöslich, (*5*) hingegen gut löslich ist, lassen sich die beiden Komplexe durch Extraktion mit THF trennen. Die THF-Lösungen von (*5*) ergeben mit  $N_2$  ebenfalls (*4*), was zu einer Gesamtausbeute von 75 % an (*4*) führt. – Die bequeme Synthese des Ausgangsmaterials und die hohen Ausbeuten von (*1b*) und (*4*) machen (*4*) zu einem leicht zugänglichen  $N_2$ -Komplex.

(*4*) ist nach zweimaligem Waschen mit THF/Äther als analysenreiner, oranger Festkörper erhältlich. Da im IR-Spektrum für den  $N_2$ -Liganden keine, im Raman-Spektrum jedoch eine sehr intensive  $v_{N_2}$ -Bande bei  $2040 \text{ cm}^{-1}$  auftritt, besitzt

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Sellmann und Dipl.-Chem. E. Kleinschmidt  
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
 8 München 2, Arcisstraße 21

das Kation von (4) wahrscheinlich eine zentrosymmetrische FeNNFe-Gruppierung. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $[\text{D}_6]$ -Aceton,  $-78^\circ\text{C}$ ) ist neben den Multiplets der dppe-Protonen ( $\tau = 2.2$ , 7.47 und 7.68) für die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen ein scharfes Signal bei  $\tau = 5.50$  zu beobachten; gegenüber dem  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signal von (1b) bei  $\tau = 4.94$  ist das  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signal von (4) um mehr als 0.5 ppm nach hohem Feld verschoben. Die Substitution von CO durch  $\text{N}_2$  erhöht also offensichtlich die Elektronendichte am Zentralmetall. (4) reagiert bei Raumtemperatur mit Aceton zu (5).



Entfernung des Stickstoffs aus dem Gleichgewicht und Abziehen des Lösungsmittels liefert (5) in Form schwarzer Kristalle, aus denen mit  $\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{NH}_3$  in THF die analyesenreinen, roten Komplexe



entstehen. (4) ergibt mit CO bzw.  $\text{NaBH}_4$  die Verbindungen (1b) bzw.  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe(dppe)}\text{H}]$ . Letztere läßt sich analyesenrein als gelbe Kristalle isolieren [ $\tau_{\text{Fe}-\text{H}} 25.6$ ;  $\nu_{\text{Fe}-\text{H}} 1860 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{KBr}$ )].

Eingegangen am 20. Mai 1975 [Z 259]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ : 12107-04-9 /  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}] \text{PF}_6$ : 55904-75-1 /  $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe(dppe)}\}_2\text{N}_2] (\text{PF}_6)_2$ : 55853-18-4 /  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe(dppe)}\text{Aceton}] \text{PF}_6$ : 55853-20-8 /  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe(dppe)}\text{N}_2\text{H}_4] \text{PF}_6$ : 55853-22-0 /  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe(dppe)}\text{NH}_3] \text{PF}_6$ : 55853-24-2 /  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe(dppe)}\text{H}]$ : 51509-20-7.

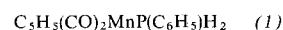
- [1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 15. Mitteilung: D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, J. Organometal. Chem., im Druck.
- [2] M. L. H. Green u. R. N. Whiteley, J. Chem. Soc. A 1971, 1943; M. L. Brown, J. L. Cramer, J. A. Ferguson, T. J. Meyer u. N. Winterton, J. Am. Chem. Soc. 94, 8707 (1972); R. J. Haines u. A. L. Du Preez, Inorg. Chem. 11, 330 (1972).
- [3] (3) wurde nach B. D. Dombek u. R. J. Angelici, Inorg. Chim. Acta 7, 345 (1973), durch Luftoxidation von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  und Umsetzung mit  $\text{NaCl}$  dargestellt.
- [4] Zum Verfahren siehe D. Sellmann u. G. Maisel, Z. Naturforsch. 27b, 465, 718 (1972).
- [5] Der zu (4) analoge Komplex  $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dmpe})\}_2\text{N}_2] (\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit dem wesentlich nucleophileren Liganden Äthylenbis(dimethylphosphoran) wurde bereits früher auf anderem Wege erhalten: W. E. Silverthorn, Chem. Commun. 1971, 1310.

## Stabilisierung unbekannter Phosphane: Sekundäre Amino- und Alkoxyphosphane als Komplexliganden<sup>[\*\*]</sup>

Von Gottfried Huttner und Hans-Dieter Müller<sup>[\*]</sup>

Sekundäre Phosphane  $\text{RP(H)X}$ , die neben einer  $\text{P}-\text{H}$ -Bindung zugleich eine  $\text{P}-\text{X}$ -Bindung ( $\text{X} = \text{NHR, NR}_2, \text{OR, Cl}$ ) enthalten, sind in freiem Zustand nicht existenzfähig. Sie zersetzen sich unter  $\alpha$ -Eliminierung zu Phosphinidenen ( $\text{R}-\text{P}$ ) bzw. deren Folgeprodukten. Bei Untersuchungen zur Komplex-Stabilisierung von Phosphinidenen ist uns erstmals die Stabilisierung solcher im freien Zustand instabilen Phosphane als Komplexliganden gelungen.

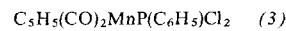
Umsetzung von Cyclopentadienyldicarbonylmangan(phenylphosphoran)



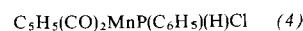
[\*] Doz. Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. H. D. Müller  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

mit  $N,N$ -Dichlorcyclohexylamin,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCl}_2$  (2), in Tetrahydrofuran (THF) ergibt ein braunrotes Produkt, aus dem sich ein Gemisch von

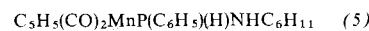


und



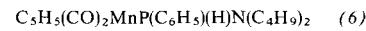
durch Sublimation als gelbe Festsubstanz abtrennen läßt.

Die Reindarstellung von (4) gelingt nicht, da sich dieser Komplex beim Versuch chromatographischer Reinigung auch bei  $-30^\circ\text{C}$  unter Disproportionierung in (1) und (3) zersetzt. Als sehr beständiges Derivat von (4) kann jedoch



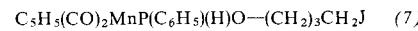
erhalten werden, wenn dem Reaktionsgemisch von Anfang an Cyclohexylamin zugesetzt wird. (5) ist bei Raumtemperatur selbst an Luft stabil;  $\alpha$ -Eliminierung von  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$  wird auch unter verschärften Bedingungen nicht beobachtet.

Mit  $N$ -Chlordibutylamin,  $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{NCl}$ , reagiert (1) bereits ohne Zusatz von Amin zu



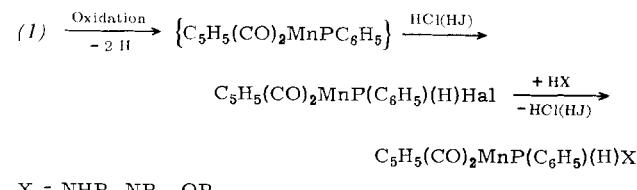
das als gelbes Öl isoliert wird. (6) ist ebenfalls bei  $20^\circ\text{C}$  an Luft beständig.

Mit  $\text{J}_2$  bildet sich aus (1) in THF der Komplex



dessen  $\omega$ -Jodbutoxy-Substituent durch Ätherspaltung von THF mit dem bei der Reaktion gebildeten  $\text{HJ}$  entsteht. Auch dieser Komplex ist bei Raumtemperatur beständig; die für den freien Phosphan-Liganden zu erwartende  $\alpha$ -Eliminierung von  $\omega$ -Jodbutanol wird nicht beobachtet.

Da die Reaktion von Phenylphosphoran mit Oxidationsmitteln wie  $N$ -Halogenaminen oder Jod über Phenylphosphimide,  $\{\text{C}_6\text{H}_5\text{P}\}$ , zu Cyclooligophosphanen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ ), führt<sup>[1]</sup>, nehmen wir an, daß die hier beschriebenen Reaktionen über die Zwischenstufe von komplex-gebundenem Phenylphosphiden<sup>[2]</sup> ablaufen<sup>[3]</sup>:



### Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten werden unter  $\text{N}_2$ -Schutz durchgeführt.

Darstellung von (3)–(5): Zur Lösung von 2.0 g (7.0 mmol) (1) in 50 ml THF werden bei  $-60^\circ\text{C}$  zuerst 1.2 ml (9.7 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$  und anschließend 0.9 ml (6.4 mmol) (2) auf einmal unter Rühren zugegeben. Man läßt die entstehende rote Lösung innerhalb 1 h auf  $10^\circ\text{C}$  erwärmen, entfernt ausgefälles  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3\text{Cl}$  durch Filtration über Silicagel und zieht das Lösungsmittel ab. Durch zweimalige Chromatographie bei  $-30^\circ\text{C}$  (Silicagel Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, 3%  $\text{H}_2\text{O}$ ; Säule:  $l = 20$ ,  $\varnothing = 2 \text{ cm}$ ) läßt sich (5) als gelbbraune Zone mit Toluol/n-Pentan 2:1 eluieren und nach Abziehen des Lösungsmittels analysenrein erhalten.  $\text{Fp} = 42^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , ext. conc.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\delta$  [ppm]): 37.7 (P); Mol-Masse 383 (massenspektr.); Ausbeute: 290 mg (11%). – Ohne Zusatz von Cyclohexylamin entsteht auf analoge Weise nach anfänglicher Rotfärbung eine gelbe Reaktionslösung, aus der sich