

CAS-Registry-Nummern:

1, 119174-67-3; 2, 134735-29-8; [Nb(O)Cl₃], 13597-20-1; [Nb(S)Cl₃], 60994-00-5; [Nb(O)Cl₃(CH₃CN)₂], 64681-95-4; [Nb(S)Cl₃(CH₃CN)₂], 63510-32-7.

Eingegangen am 27. September 1990,
ergänzte Fassung am 24. April 1991 [Z 4212]

- [1] A. V. Butcher, J. Chatt, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2652.
- [2] Lj. Manojlovic-Muir, *Chem. Commun.* 1971, 147; *J. Chem. Soc. A* 1971, 686.
- [3] J. Chatt, Lj. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Chem. Commun.* 1971, 655; Lj. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 686.
- [4] Eine kürzlich erschienene neuerliche Untersuchung der Oxomolybdenkomplexe [K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 1437] zeigt, daß ein Kontinuum scheinbarer Mo=O-Bindungsverlängerung im Feststoff erreicht wird, wenn ein blaues [Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃] mit dem gelben Trichlorid [MoCl₃(PMe₂Ph)₃] verunreinigt ist. Diese Ergebnisse für Kristalle mit nicht aufgelöster Fehlordnung von Oxo- und Chloroliganden auf äquivalenten Plätzen könnten eine Erklärung für die berichtete Bindungsverlängerung und die beobachteten Farbunterschiede blau/grün sein; die Beobachtung unterschiedlicher Mo=O-Streckschwingungen für blaues und grünes [Mo(O)Cl₂(PMe₂Ph)₃] [1] ist jedoch nicht ganz so einfach als Folge einer geringfügigen Verunreinigung mit dem Trichlorid zu erklären.
- [5] F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2848, zit. Lit.
- [6] K. Wieghardt, G. Backes-Dahmann, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 777.
- [7] Y. Jean, A. Lledos, J. K. Burdett, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4506.
- [8] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1661.
- [9] V. C. Gibson, T. P. Kee, R. M. Sorrell, A. Bashall, M. McPartlin, *Polyhedron* 7 (1988) 2221.
- [10] Kristalldaten: Alle Kristalle waren monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*c*, *Z* = 4; **1b**: [C₆H₂-P₃ONbCl₃], *a* = 15.149(3), *b* = 11.344(3), *c* = 11.652(3) Å, β = 93.52(2)°, *M* = 443.50, *V* = 1996.83 Å³, ρ_{ber} = 1.475 g cm⁻³, *F*(000) = 904, *R* = 0.0426 für 2303 Reflexe [μ(MoKα) = 11.21 cm⁻¹], grüner Kristall der Größe 0.48 × 0.39 × 0.11 mm³; **2a**: [C₆H₂-P₃SNbCl₃], *a* = 15.190(3), *b* = 11.415(3), *c* = 11.690(3) Å, β = 93.76(2)°, *M* = 459.56, *V* = 2024.63 Å³, ρ_{ber} = 1.507 g cm⁻³, *F*(000) = 936, *R* = 0.0553 für 2652 Reflexe, [μ(MoKα) = 11.99 cm⁻¹], oranger Kristall der Größe 0.35 × 0.28 × 0.26 mm³; **2b**: [C₆H₂-P₃SNbCl₃], *a* = 15.151(3), *b* = 11.565(3), *c* = 11.668(3) Å, β = 92.34(2)°, *M* = 459.56, *V* = 2042.78 Å³, ρ_{ber} = 1.494 g cm⁻³, *F*(000) = 936, *R* = 0.0429 für 2888 Reflexe [μ(MoKα) = 11.88 cm⁻¹], grüner Kristall der Größe 0.342 × 0.37 × 0.26 mm³. Die Kristalle wurden unter Schutzgas in Lindemann-Kapillaren vermessen, für alle Berechnungen wurden absorptionskorrigierte Diffraktometerdaten mit *I*/σ(*I*) ≥ 3.0 verwendet. Nähere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können unter Angabe des vollständigen Literaturzitats beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, angefordert werden.
- [11] Nur aufgrund der röntgenstrukturanalytischen Ergebnisse konnte nicht sichergestellt werden, daß das O-Atom nicht Teil eines Hydroxyliganden ist; diese Möglichkeit konnte jedoch ausgeschlossen werden: Die IR- und ¹H-NMR-Spektren geben keinen Hinweis auf eine Hydroxylgruppe, und die Vibrationsmagnetometrie wies **1b** als diamagnetisch aus; [Nb(OH)Cl₃(PMe₂Ph)₃] wäre ein d¹-Komplex und daher paramagnetisch.
- [12] Bei der anfänglichen Verfeinerung wurde eine extrem lange Nb=O-Bindung von 2.087(5) Å gefunden, das anisotrope thermische Ellipsoid des Sauerstoffatoms ist in Nb-O-Richtung deutlich größer als senkrecht dazu, und weiterhin gab es eine Restelektronendichte (ca. 1.5 e) in dieser Richtung in einem Abstand von 0.51 Å vom Sauerstoffatom. Dies wurde so interpretiert, daß ein geringer Anteil eines zweiten, völlig isostrukturellen Moleküls mit einem axialen Cl-Atom fehlgeordnet im Kristall enthalten ist. Die Verfeinerung war zufriedenstellend bei Besetzung der axialen Positionen zu 80% durch Sauerstoff- und zu 20% durch Chloratome. Dies ergab einen Nb-Cl(4)-Abstand von 2.33(2) Å, einen ähnlichen Wert für die axiale Nb-Cl-Bindung von 2.409(4) Å beobachteten F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *Polyhedron* 4 (1985) 1103 im grünen Tetrachlorid [NbCl₄(PMe₂Ph)₃]; die Kristalle des grünen [NbCl₄(PMe₂Ph)₃] sind isomorph mit denen von **1b**. Sehr wahrscheinlich kann die Fehlordnung der Anwesenheit eines geringen Anteils dieser völlig isostrukturellen Verbindung im Kristall zugeschrieben werden (sie wird möglicherweise während der geringfügigen Zersetzung bei der Umwandlung von **1a** in **1b** gebildet); die Möglichkeit, daß die Verbindung mit 20% Anteil ein geometrisches Isomer der Oxoverbindung ist (d. h. die Verbindung mit 80% Anteil wäre tatsächlich übrig gebliebenes **1a**, und die offensichtliche Bindungsverlängerung

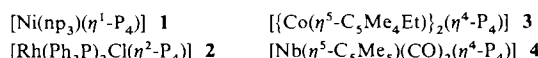
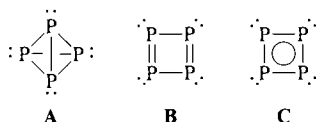
wäre ein Fehlordnungsartefakt), wurde auch in Erwägung gezogen, aber aufgrund der Abwesenheit einer zweiten Nb=O-Streckschwingung für **1a** im IR-Spektrum von **1b** verworfen.

- [13] Da Cl- und S-Atome eine ähnliche Elektronenzahl haben, wurde auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß **2b** ein geometrisches Isomer ist, wobei eine „äquatoriale“ Nb=S-Gruppe über die drei Chlorpositionen fehlgeordnet wäre. Diese Vorstellung wurde jedoch ausgeschlossen, da dann notwendigerweise die axiale Position vollständig durch Chloroliganden zu besetzen wäre und demzufolge eine wesentlich längere Bindung von ca. 2.4 Å beobachtet werden müßte; das thermische Ellipsoid dieses Atoms gibt keinen Hinweis auf Fehlordnungen, die die offensichtliche Bindungsverlängerung bewirken könnten. Weiterhin ist die Annahme einer Mischung aus **2a** und einem geometrischen Isomer zur Erklärung der Bindungsparameter in **2b** nicht im Einklang mit den IR-Spektren (siehe Abb. 3), die belegen, daß sowohl **2a** als auch **2b** nur aus einer einzigen Komponente bestehen. Die thermischen Ellipsoide des Schwefelatoms in **2b** (siehe Abb. 1) weisen keine Verzerrung in Nb-S-Richtung auf, und es gibt auch keinen Hinweis auf eine Fehlordnung der Art, wie sie in der Festkörperstruktur von **1b** auftritt.

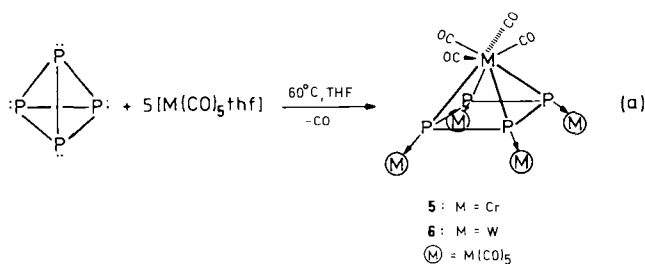
Der cyclo-P₄-Ligand als 12-Elektronen-Donor**

Von Manfred Scheer*, Eckhard Herrmann*,
Joachim Sieler und Matthias Oehme

Eine P₄-Einheit kann in Komplexen als tetrahedro-P₄-Ligand **A** wie in **1**^[1] und **2**^[2] sowie als cyclo-P₄-Ligand **B** (rechteckig) und **C** (quadratisch) wie in **3**^[3] bzw. **4**^[4] vorliegen. Komplexe, in denen alle vier freien Elektronenpaare eines cyclo-P₄-Liganden Bindungen zu je einem Metallatom eingehen, waren bisher nicht bekannt^[5].



Durch Umsetzung von weißem Phosphor mit [M(CO)₅(thf)], M = Cr oder W, [Gl. (a)] gelang nun die Darstellung von Komplexen, in denen eine quadratisch-plannare P₄-Einheit als 12-Elektronen-Donor fungiert.



Die Lage des ³¹P-NMR-Signals einer Lösung aus weißem Phosphor in THF (δ = -527.5) ändert sich in Gegenwart von [M(CO)₅(thf)], M = Cr oder W, bei Raumtemperatur praktisch nicht (δ = -528.4)^[6], d. h. eine Reaktion scheint nicht stattzufinden. Nach dem Erwärmen der Lösung auf

[*] Dr. M. Scheer, Prof. Dr. E. Herrmann
Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität
Weinbergweg 16, O-4050 Halle (Saale)

Doz. Dr. J. Sieler[*], Dipl.-Chem. M. Oehme[*]
Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig

[*] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

60 °C erscheinen im ^{31}P -NMR Spektrum zusätzlich komplexe Multipletts eines AM_2X -Spinsystems und aus der Lösung lassen sich die Komplexe **5** bzw. **6** isolieren. Offensichtlich wandelt sich der weiße Phosphor erst bei erhöhter Temperatur in den quadratisch-planaren P_4 -Liganden des Typs **C** um – unter gleichzeitiger Decarbonylierung einer $[\text{M}(\text{CO})_5]$ - zu einer $[\text{M}(\text{CO})_4]$ -Einheit.

5 bildet braune und **6** rote, lichtempfindliche Kristalle, die in CH_2Cl_2 , THF, Aceton und Pyridin sehr gut, in Diethylether und Toluol mäßig und in *n*-Pentan wenig löslich sind und kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden können.

Unter den Bedingungen der EI-Massenspektrometrie (70 eV, 100 °C) lassen sich **5** und **6** nicht unzerlegt ionisieren. Neben einem intensitätsschwachen Peak (5%) für P_4^+ (m/z 124) werden vor allem Peaks für die Fragment-Ionen $[\text{M}(\text{CO})_n]^+$ ($n = 6 \cdots 1$) gefunden. In den ^{31}P -NMR-Spektren von **5** und **6** in CD_2Cl_2 wird im Temperaturbereich von 198–301 K jeweils ein einzelnes Signal beobachtet, welches im Falle von **6** ein komplexes ^{183}W -Satellitenmuster aufweist^[7]. Löst man **5** oder **6** dagegen in THF, so treten in beiden Fällen aufgrund einer noch ungeklärten Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel die oben erwähnten Multipletts eines AM_2X -Spinsystems auf^[8]. Im Temperaturbereich von 215–301 K beobachtet man in den ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Verbindungen in CD_2Cl_2 jeweils zwei Signale, ein scharfes Singulett für die *cis*-ständigen CO-Gruppen und bei etwas tieferem Feld ein sehr breites Signal für die übrigen CO-Gruppen. Die IR-Spektren von **5** und **6** im Festzustand^[7] zeigen im Bereich der CO-Valenzschwingungen das für eine lokale C_{4v} -Symmetrie der $[\text{M}(\text{CO})_5]$ -Komplexfragmente typische Bild^[9].

Die Kristallstrukturanalyse von **6**^[10] (Abb. 1) zeigt, daß ein Komplex mit hoher Pseudosymmetrie gebildet wird. Zen-

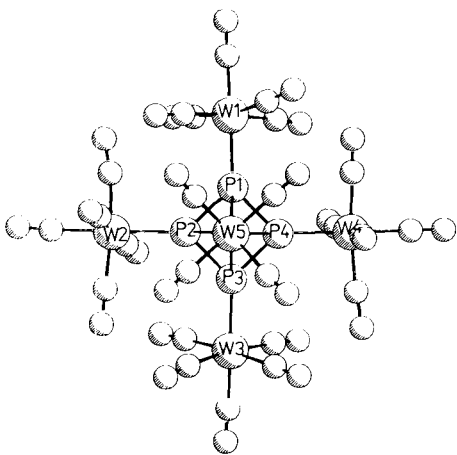


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-P2 2.148(9), P1-P4 2.155(9), P2-P3 2.161(9), P3-P4 2.147(9), P1-W1 2.451(7), P2-W2 2.445(7), P3-W3 2.457(6), P4-W4 2.428(7), P1-W5 2.620(7), P2-W5 2.592(6), P3-W5 2.602(6), P4-W5 2.601(7); P1-P2-P3 90.3(3), P2-P3-P4 89.6(3), P3-P4-P1 90.5(3), P4-P1-P2 89.7(3), W5-P1-W1 133.9(2), W5-P2-W2 135.6(2), W5-P3-W3 137.5(2), W5-P4-W4 134.5(2).

trale Einheit ist eine quadratisch-planare P_4 -Gruppe (Abweichung der Phosphoratome von der besten Ebene: 0.006(7) Å), die aus dem P_4 -Tetraeder formal durch homolytische Spaltung von zwei P-P-Bindungen entsteht. Die freierenden vier Valenzelektronen (VE) ergänzen die 14 VE einer $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Einheit zu 18 VE entsprechend der Edelgasregel. Das Wolframatom der $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Einheit ist über dem Zentrum des P_4 -Ringes angeordnet, so daß eine quadratische WP_4 -Pyramide entsteht (Abstand W- P_4 (Zentrum) =

2.111(1) Å). Die vier CO-Gruppen stehen gestaffelt zu den vier Phosphoratomen. Das freie Elektronenpaar eines jeden Phosphoratoms bindet zusätzlich jeweils eine $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Einheit. Somit stellt der zentrale *cyclo*- P_4 -Ligand dem Gesamtkomplex 12 VE zur Verfügung, die für Strukturtyp **C** maximal zu erwartende Zahl.

Die P-P-Bindungslängen (Mittelwert 2.153(9) Å) sind kürzer als eine P-P-Einfachbindung (2.21(2) Å^[12]) und entsprechen annähernd dem P-P-Abstand, der für die energetisch günstigste „antiaromatische“ Struktur **C** des Tetraphosphacyclobutadiens berechnet wurde (2.143 Å^[13]).

Ähnliche Abstände wurden auch bei **4** (Mittelwert 2.16 Å^[14]) und dem pseudotetraedrischen $[\text{W}_2(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{py})\text{P}_2]$ mit einem (μ - P_2)-Liganden (2.154(4) Å^[14]) gefunden. Die leicht drachenförmige Verzerrung des P_4 -Ringes in **4** kann mit den ungleichen Substituenten am Metall im 14-VE-Komplexfragment $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2]$ zusammenhängen. In **6**, das die hochsymmetrische $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Kappe enthält, sind alle P-P-Abstände innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

Die Ebene der vier terminalen Wolframatom liegt 0.408(1) Å unterhalb des P_4 -Quadrates. Die annähernd gleichen P- $\text{W}_{\text{terminal}}$ -Bindungslängen (Mittelwert 2.445(7) Å) sind vergleichbar mit den Bindungslängen in $[\text{W}(\text{CO})_5]$ - (μ_4 - P)[$\text{Co}_3(\text{CO})_9$] (2.427 Å^[15]), wo ein freies Elektronenpaar eines „nackten“ Phosphoratoms ein $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Komplexfragment stabilisiert. Erwartungsgemäß sind die P-W-Bindungslängen zum überdachenden Wolframatom etwas länger (Mittelwert 2.604(7) Å)^[16].

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 5.6 mmol $[\text{M}(\text{CO})_6]$, M = Cr oder W, in 250 mL THF wird bei Raumtemperatur mit UV-Licht (Hg-Mitteldrucktauchlampe) so lange bestrahlt, bis 5.6 mmol CO entstanden sind. Die so gewonnene Lösung engt man im Vakuum auf 50 mL ein, versetzt mit 124 mg (1 mmol) P_4 , gelöst in 15 mL THF, rührt zunächst 30 min bei Raumtemperatur, erwärmt auf 60 °C und engt sofort bei dieser Temperatur im Vakuum zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 20 mL *n*-Pentan suspendiert, abfiltriert und mit *n*-Pentan mehrmals heiß extrahiert. (Aus den Extrakten kristallisieren im Falle von M = W 150 mg **6** (8%) aus.) Der gewaschene Rückstand wird in 10 mL CH_2Cl_2 aufgenommen. Anschließend engt man im Vakuum auf etwa 5 mL ein, gibt 1 mL einer Mischung aus $\text{Et}_2\text{O}/n$ -Pentan (1:1) hinzu und läßt zur Kristallisation bei –40 °C stehen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/n$ -Pentan (4:1:1, ca. –40 °C) erhält man im Falle von M = Cr 0.3 g (28%) **5** (Zers. 150 °C) und im Falle von M = W 0.7 g (40%) **6** (Zers. 175 °C).

Eingegangen am 8. März 1991 [Z 4483]

- [1] np_3 = Tris(2-diphenylphosphinoethyl)amin; P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 91 (1979) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 469.
- [2] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 403–416.
- [3] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 100 (1988) 423–424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 405; O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 35 (1987) 1140–1144.
- [4] O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1395–1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1355.
- [5] Übersichten: M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* 30 (1990) 41–55; O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1104; M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* 6 (1987) 351–382.
- [6] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (32.438 MHz, 85 proz. H_3PO_4 (ext.)), ca. 0.1 M Lösungen.
- [7] ^{31}P -NMR (81.026 MHz, CD_2Cl_2 , 85proz. H_3PO_4 (ext.)): **5**: δ = 158.2 (301 K), 152.3 (198 K); **6**: δ = 19.2 (301 K), 13.9 (198 K); ^{13}C -NMR (50.327 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): **5** (301 K): δ = 212.1 (s), 213.8 (br, $W_{1/2}$ = 60 Hz); **5** (215 K): δ = 211.4 (s), 212.7 (br, $W_{1/2}$ = 80 Hz); **6** (301 K): δ = 193.1 (s), 194.8 (br, $W_{1/2}$ = 90 Hz); **6** (215 K): δ = 191.7 (s), 194.1 (br, $W_{1/2}$ = 80 Hz); Unterhalb 215 K kristallisiert der Komplex aus. IR (KBr): **5**: $\tilde{\nu}$ = 2070 (s), 1936 (vs); **6**: $\tilde{\nu}$ = 2072 (vs), 1942 (vs) cm^{-1} ; IR (CH_2Cl_2): **5**: $\tilde{\nu}$ = 2062 (m), 2017 (w), 1980 (vs), 1954 (sh); **6**: $\tilde{\nu}$ = 2064 (m), 2035 (w), 1958 (vs), 1932 (sh) cm^{-1} .
- [8] M. Scheer, M. Dargatz, E. Herrmann, unveröffentlicht.
- [9] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1982, S. 114.

- [10] Kristallstrukturanalyse von **6**: Rote Blättchen, $0.1 \times 0.08 \times 0.12 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $P1$, $Z = 2$, $a = 11.945(3)$, $b = 12.604(3)$, $c = 14.446(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 100.54(1)$, $\beta = 106.64(1)$, $\gamma = 94.60(1)^\circ$, $V = 2028.2 \text{ \AA}^3$ ($T = 291 \text{ K}$). Datensammlung: Huber-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung ($\gamma = 0.7107 \text{ \AA}$), $\theta/2\theta$ -Scan, $2^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$, 7304 gemessene Reflexe, 7201 symmetrieunabhängig. Unter Verwendung von 5255 Reflexen mit $F > 3\sigma(F)$ wurde die Struktur mit Direkten Methoden gelöst^[11]. Die anisotrope Verfeinerung (514 Parameter) konvergierte bei $R = 0.065$, $R_w = 0.068$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55344, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] G. M. Sheldrick: *SHELX-86*, Programm zur Strukturlösung und Verfeinerung, Göttingen 1986.
- [12] L. R. Maxwell, S. B. Hendrichs, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **3** (1935) 699.
- [13] G. Ohanessian, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, J.-P. Flament, S. S. Shaik, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2219–2224.
- [14] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffmann, J. J. Koh, *Polyhedron* **4** (1985) 893–895.
- [15] R. Lal De, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B* **40** (1985) 1250–1257. Vgl. auch $[\text{W}(\text{CO})_5\text{PMe}_3]$ ($d(\text{P}-\text{W}) = 2.516 \text{ \AA}$): F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 4440–4442.
- [16] Vgl. hierzu $[\mu\text{-W}(\text{CO})_4(\text{MeP})_6]$ ($d(\text{P}-\text{W}) = 2.502 \text{ \AA}$): P. S. Elmes, B. M. Gatehouse, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* **82** (1974) 235–241.

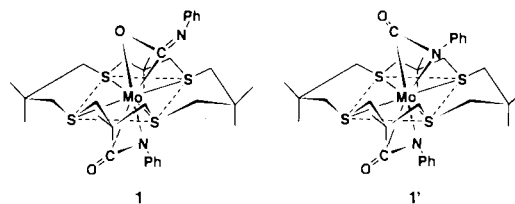
trans*-[Mo(η^2 -O,C-PhNCO)(η^2 -C,N-PhNCO)-(syn-Me₈[16]anS₄)]: Neuartige Differenzierung zwischen den C=O- und C=N-Bindungen in PhNCO auf stereochemisch unterschiedlichen axialen Lagen*

Von Toshikatsu Yoshida*, Tomohiro Adachi, Kenji Kawazu, Akira Yamamoto und Nobuyoshi Sasaki

Kürzlich konnten wir zeigen, daß die $[\text{Mo}(\text{syn-Me}_8[16]\text{-anS}_4)]$ -Einheit in Komplexen des Typs *trans*-[MoL₂(syn-Me₈[16]anS₄)] ($L = \text{N}_2$, PhNC) die beiden axialen, η^1 -koordinierten π -Säureliganden auf unterschiedliche Weise elektronisch beeinflusst^[1]. Dies rührt nach theoretischen Betrachtungen von einem stereoelektronischen Effekt her, der aus der pyramidalen Verzerrung des MoS₄-Gerüsts der $[\text{Mo}(\text{syn-Me}_8[16]\text{-anS}_4)]$ -Einheit resultiert. So enthält der Komplex *trans*-[Mo(PhNC)₂(syn-Me₈[16]anS₄)] sowohl stark gewinkelte als auch nahezu lineare Isocyanid-Liganden. Außerdem befinden sich die Liganden in den beiden axialen Positionen der $[\text{Mo}(\text{syn-Me}_8[16]\text{-anS}_4)]$ -Einheit in stereochemisch unterschiedlichen Umgebungen; die von den Kohlenstoffatomen des Makrocyclus umgebene Seite ist sterisch überladen, die andere Seite nicht^[2]. Demzufolge sollte die $[\text{Mo}(\text{syn-Me}_8[16]\text{-anS}_4)]$ -Einheit zwei π -Säureliganden mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften in axialen Positionen unterscheiden können. Dies bestätigt sich im Bis(phenylisocyanat)-Komplex **1**, in dem der gegenüber dem (η^2 -C,N-PhNCO)-Liganden sterisch weniger anspruchsvolle (η^2 -O,C-PhNCO)-Ligand ganz spezifisch die sterisch überladene axiale Position einnimmt. Nach theoretischen Berechnungen an **1** und seinen möglichen Isomeren wie etwa **1'** ist diese neuartige Differenzierung zwischen den C=O- und C=N-Bindungen in PhNCO auf sterische Faktoren zurückzuführen.

[*] Prof. Dr. T. Yoshida, T. Adachi, K. Kawazu, A. Yamamoto, N. Sasaki
Department of Chemistry, Faculty of Integrated Arts and Sciences
University of Osaka Prefecture
Sakai, Osaka 591 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid for Scientific Research (No. 02804050) vom Japanese Ministry of Education Science and Culture gefördert. Me₈[16]anS₄ = 3,3,7,7,11,11,15,15-Octamethyl-1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecan.



trans-[Mo(η^2 -O,C-PhNCO)(η^2 -C,N-PhNCO)(syn-Me₈[16]anS₄)] **1**

trans-[Mo(η^2 -C,N-PhNCO)₂(syn-Me₈[16]anS₄)] **1'**

Die Umsetzung von *trans*-[Mo(N₂)₂(syn-Me₈[16]anS₄)]^[1b] mit der 2.5molaren Menge PhNCO in Toluol bei Raumtemperatur liefert **1** in 35 % Ausbeute als thermisch stabile Kristalle^[3]. Da im IR-Spektrum die C=O- (1702 cm⁻¹) und die C=N-Streckschwingung (1570 cm⁻¹) beobachtet wird, muß ein PhNCO-Ligand über die C=N-Bindung und der andere über die C=O-Bindung koordinieren, wie auch anhand der Kristallstrukturanalyse bewiesen wird (Abb. 1)^[4].

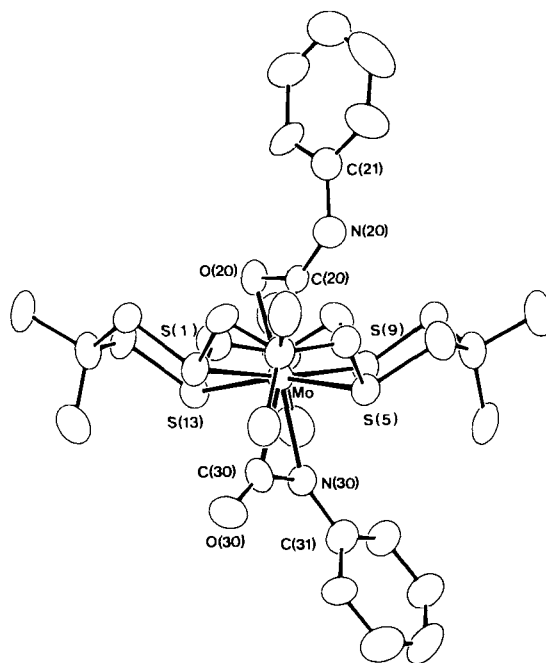


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo-S(1) 2.471(3), Mo-S(5) 2.472(4), Mo-S(9) 2.448(3), Mo-S(13) 2.491(4), C(20)-N(20) 1.279(11), C(30)-O(30) 1.243(14); S(1)-Mo-S(5) 89.9(1), S(5)-Mo-S(9) 90.4(1), S(9)-Mo-S(13) 91.1(1), S(1)-Mo-S(13) 90.6(1), C(30)-Mo-N(30) 34.9(4), C(20)-N(20)-C(21) 124.9(12), N(30)-C(30)-O(30) 138.8(10), C(30)-N(30)-C(31) 124.9(10).

Komplex **1** kristallisiert als diskrete monomere Einheit, wobei sich das Mo-Atom in leicht verzerrt oktaedrischer Umgebung befindet. Die (η^2 -C=O)- und -C=N)-Bindungen stehen gestaffelt zueinander und jeweils ekliptisch zu einem *trans*-S-Mo-S-Vektor. Diese Konformation wurde auch in *trans*-[Mo(CH₂=CH₂)₂(PMe₃)₄]^[5] und *trans*-[Mo(CO₂)₂-(iPrNC)(PMe₃)₃]^[6] beobachtet und durch theoretische Berechnungen als stabilste Konformation bestätigt^[7]. Eine starke Bindung der beiden PhNCO-Liganden läßt sich aus den kurzen Bindungslängen Mo-C(20) und Mo-C(30) (2.075(8) bzw. 2.118(11) Å) ableiten, die deutlich kürzer sind als die Mo-C-Abstände in *trans*-[Mo(CH₂=CH₂)₂-(PMe₃)₄] (2.270(5) Å)^[5] und *trans*-[Mo(HC=CH)₂(syn-Me₈[16]anS₄)] (2.166(12) Å)^[8]. Die Struktur der $[\text{Mo}(\eta^2\text{-O,C-PhNCO})]$ -Einheit ähnelt dem $[\text{Mo}(\eta^2\text{-CO}_2)]$ -Teil im