

mikrokristalliner Feststoff wurde erhalten; Ausbeute 209 mg (89%). C,H-Analyse: gef.: C 62.84, H 8.71%; ber.: C 62.76, H 8.82%. Komplex **8** wurde analog synthetisiert; Ausbeute 87%.

**9:** Eine Lösung von **7** (821 mg, 1.00 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) wurde bei Raumtemperatur in einer Ethen-Atmosphäre 20 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrfach mit Aceton oder Pentan (5 mL) gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. Ein rotvioletter, luftstabiler mikrokristalliner Feststoff wurde isoliert; Ausbeute 745 mg (quant.). C,H-Analyse: gef.: C 59.42, H 9.29%; ber.: C 59.50, H 9.18%. Die Verbindungen **10–13** wurden auf vergleichbarem Weg synthetisiert; Ausbeuten ca. 95%.

Polynorbornen ausgehend von **3:** Eine Lösung von Norbornen (59 mg, 0.63 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.7 mL) wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von **3** (4.9 mg, 6.25  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.3 mL) versetzt. Die viskose Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt und anschließend an Luft mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) versetzt, das 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol und Ethylvinylether in Spuren enthielt. Die Lösung wurde 20 min gerührt und nach Filtration über eine kurze Säule mit Kieselgel in heftig röhrendes Methanol getropft. Man erhielt ein weißes, körniges Polymer, das mehrfach mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde; Ausbeute 56 mg (95%), 90% *trans*,  $M_n = 34.5 \text{ kg mol}^{-1}$  PDI (Toluol): 1.04.

Eingegangen am 2. Mai 1995 [Z 7950]

**Stichworte:** Carbenkomplexe · Diazoverbindungen · Metathese · Rutheniumverbindungen

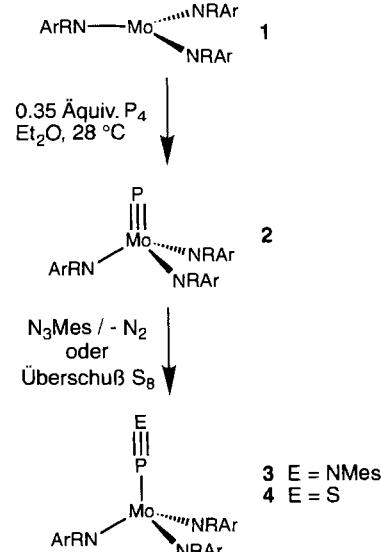
- [1] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975.
- [2] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858–9859.
- [3] Übersichten zu ROMP: a) R. H. Grubbs in *Comprehensive Organometal Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1982**, S. 499–551; b) K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1983**; c) M. Leconte, J. M. Basset, F. Quignard, C. Larroche in *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 1 (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, **1986**, S. 371–420; d) R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*, 907–915; e) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158–165; f) J. Feldman, R. R. Schrock, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 1–74; g) D. S. Breslow, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 1141–1195.
- [4] Z. Wu, A. D. Benedicto, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4975–4977.
- [5] M. Hillmyer, Dissertation, California Institute of Technology, **1994**.
- [6] a) G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856–9857; b) S.-H. Kim, N. Bowden, R. H. Grubbs, *ibid.* **1994**, *116*, 10801–10802; c) S. J. Miller, S.-H. Kim, Z.-R. Chen, R. H. Grubbs, *ibid.* **1995**, *117*, 2108–2109.
- [7] Zum Einsatz von Diazoalkanen in der präparativen Metallorganik siehe: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 855–868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 800–813; b) *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 486–499; c) W. A. Herrmann, I. Schweizer, M. Creswick, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *65*, C17–C20; d) W. A. Herrmann, C. Bauer, G. Krichbaum, H. Kunkely, M. L. Ziegler, D. Speth, E. Guggolz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 878–900; e) W. A. Herrmann, C. Bauer, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, C54–C58; f) W. A. Herrmann, G. W. Krichbaum, C. Bauer, B. Kombouris, H. Pfisterer, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *ibid.* **1984**, *262*, 89–122; g) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1498–1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1480–1482; h) A. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1127–1128.
- [8] P. Schwab, R. H. Grubbs, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Kristalle aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan; Kristallgröße  $0.2 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}$ ; triklin, Raumgruppe **P1**,  $Z = 2$ ;  $a = 10.6413(14)$ ,  $b = 12.392(2)$ ,  $c = 17.730(2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 107.088(8)$ ,  $\beta = 93.811(7)$ ,  $\gamma = 105.750(9)^\circ$ ;  $V = 2123.5(5) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.341 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\theta = 4.0–50.0^\circ$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator, 20–0-Scan,  $T = 158 \text{ K}$ ); 7782 gemessene Reflexe, 7347 unabhängige, davon 6411 beobachtete [ $F > 3.0\sigma(F)$ ], semiempirische Absorptionskorrektur (min./max. Transmission 0.7742/0.8871); Direkte Methoden (SHELXTL PLUS), Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung, Wasserstoffatome isotrop, alle anderen Atome anisotrop verfeinert;  $R = 0.035$ ,  $R_w = 0.036$ ; Reflex/Parameter-Verhältnis 8.8; Restelektronendichte  $+0.63/-0.52 \text{ e \AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Hinterlegungsnummer CSD-59036 angefordert werden.
- [10] M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, E. Onate, L. A. Oro, B. Zeier, *Organometallics* **1994**, *13*, 4258–4265.
- [11] S. T. Nguyen, Dissertation, California Institute of Technology, **1995**.

## Eine Molybdän-Phosphor-Dreifachbindung: Synthese, Struktur und Reaktivität von $[\text{Mo}(\text{P})(\text{NRAr})_3]$ , einem Komplex mit terminalem Phosphidoliganden\*\*

Catalina E. Laplaza, William M. Davis und Christopher C. Cummins\*

Der Amidomolybdän(III)-Komplex  $[\text{Mo}(\text{NRAr})_3]$  **1** ( $\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ ,  $\text{Ar} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ ) mit dreifach koordiniertem Metallzentrum hat eine ausgeprägte Affinität gegenüber atomarem Stickstoff. So reagiert **1** mit Distickstoffmonoxid<sup>[1]</sup> oder Distickstoff<sup>[2]</sup> unter Spaltung der N-N-Bindung zum Molybdän(vi)-Komplex  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NRAr})_3]$  mit terminalem Nitridoliganden. Um zu überprüfen, ob sich diese Affinität auch auf dreiwertige Atome der höheren Homologe erstreckt, haben wir die Reaktion von **1** mit weißem Phosphor untersucht. Wir berichten nun über die Synthese und Struktur des monomeren Phosphido( $\text{P}^{3-}$ )-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{P})(\text{NRAr})_3]$  **2** mit einer Molybdän-Phosphor-Dreifachbindung. Zweifach oder dreifach verbrückende  $\text{P}_1$ -Liganden in zwei- oder dreikernigen Metallkomplexen sind bekannt<sup>[3]</sup>, ein terminaler  $\text{P}_1$ -Ligand ist präzedenzlos<sup>[4]</sup>.

Rotoranges  $[\text{Mo}(\text{NRAr})_3]$  **1** ist ein trigonal-planarer High-spin-Komplex, isolabel mit einem Stickstoff- oder Phosphoratom<sup>[5]</sup>. Daß **1** im Gegensatz zu den ebenfalls bekannten Dimeren  $[\text{M}_2\text{X}_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ;  $\text{X} = \text{Alkyl, Amido, Alkoxy}$ ) mit MM-Dreifachbindung<sup>[6]</sup> als Monomer stabil ist, kann zumindest teilweise auf den beachtlichen sterischen Anspruch der drei NRAr-Liganden zurückgeführt werden. Zugabe von 0.35 Äquivalenten  $\text{P}_4$  (Überschuß von 40%) zu einer 0.05 M Lösung von **1** in Diethylether führt innerhalb von etwa 45 min zu einer Farbänderung der Lösung nach braungrün (Schema 1). Diese dunkle Färbung der Lösung röhrt jedoch nicht von **2** her, dessen Lösungen wie auch die isolierte Substanz selbst eine goldgelbe Farbe aufweisen.  $^1\text{H}$ - und  $^{2}\text{H}$ -NMR-Spektren<sup>[7]</sup> von Proben, die der Reaktionslösung zu verschiedenen Zeitpunkten – zwischen 5 und 60 min Reaktionszeit – entnommen wurden, ließen jedoch keinerlei Rückschlüsse auf die Anwesenheit von Zwischenprodukten zu. Analysenreines **2** wurde in guter Ausbeute (ca. 79%) durch Umlenkristallisieren aus Di-



Schema 1. Synthese von **2–4**.

[\*] C. E. Laplaza, Dr. W. M. Davis, Prof. Dr. C. C. Cummins  
 Department of Chemistry 2-227  
 Massachusetts Institute of Technology  
 Cambridge, MA 02139 (USA)  
 Telefax: Int. + 617/253-7030  
 E-mail: ccummins@mit.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CAREER award für C. C. C., CHE-9501992) und vom Department of Chemistry des MIT unterstützt. Wir danken Michael G. Fickes für eine Spende von Mesitylazid und Aaron L. Odom für Hilfe bei den Röntgenstrukturanalysen.

ethylether bei  $-35^{\circ}\text{C}$  erhalten. Der Phosphido( $\text{P}^{3-}$ )-Ligand in **2** ist stark entschirmt; das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta = 1216$ .  $^1\text{H}$ -,  $^2\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des diamagnetischen Komplexes **2** ähneln sehr denen des entsprechenden Nitrido-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NRAr})_3]$ <sup>[11]</sup>. **2** löst sich in organischen Lösungsmitteln und ist unter Inertgas bei  $28^{\circ}\text{C}$  als Feststoff wie auch in Lösung mehrere Tage stabil.

Um sicherzustellen, daß **2** monomer vorliegt und der  $\text{P}_1$ -Ligand terminal gebunden ist, wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1)<sup>[8]</sup>. **2** kristallisiert in diskreten, neutralen Einheiten, der Mo-P-Vektor liegt auf einer

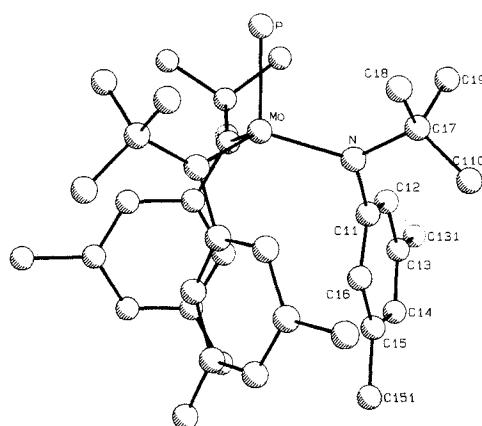


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall (PLUTO-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Mo1-P1 2.119(4), Mo1-N1 1.966(7), N1-C11 1.46(1), N1-C17 1.52(1); P1-Mo1-N1 104.8(2), N1-Mo1-N1 113.7(1), Mo1-N1-C11 111.1(5), Mo1-N1-C17 133.7(5), C11-N1-C17 114.1(6).

dreizähligen kristallographischen Achse. Der Mo-P-Abstand beträgt 2.119(4)  $\text{\AA}$ ; dieser Wert ist konsistent mit dem Vorliegen einer Molybdän-Phosphor-Dreifachbindung<sup>[19]</sup>. Das Molybdänatom ist vom Phosphor- und den drei Stickstoffatomen pseudotetraedrisch umgeben. Die gleiche Gerüstgeometrie wurde kürzlich auch für die Komplexe  $[\text{Ti}(\text{Cl})(\text{NRAr})_3]$ <sup>[110]</sup> und  $[\text{Sn}(\text{I})(\text{NRAr})_3]$ <sup>[11]</sup> gefunden. Auch in diesen Verbindungen sind die drei NRAr-Liganden wie üblich propellerartig angeordnet, wobei der einzelne axiale Substituent am Zentralatom durch *tert*-Butyl-Gruppen abgeschirmt wird. In der Kristallstruktur von **2** zeigt sich dieses Charakteristikum in einem *intermolekularen* Molybdän-Phosphor-Abstand von 9.553(3)  $\text{\AA}$ .

Derivatisierung von  $[\text{Mo}(\text{P})(\text{NRAr})_3]$  **2** mit Mesitylazid<sup>[1,2]</sup> führt in einer langsamen (ca. 22 h bei  $28^{\circ}\text{C}$ ), an die Staudinger-Reaktion<sup>[13]</sup> erinnernden Umsetzung, zum diamagnetischen, dunkelblau-grünen Komplex  $[\text{Mo}(\text{PNMes})(\text{NRAr})_3]$  **3** (Schema 1). Dabei kommt es laut  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle nicht zur Anreicherung von beobachtbaren Zwischenstufen. Das Signal des zweifach koordinierten Phosphors in **3** liegt mit  $\delta^{31}\text{P} = 159$  im erwarteten Bereich<sup>[31]</sup>. Da **3** isolobal mit den linearen Nitrosyl-Komplexen  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{NRAr})_3]$ <sup>[14]</sup> und  $[\text{Cr}(\text{NO})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ <sup>[15]</sup> ist, sollte der Winkel am Phosphor nahe  $180^{\circ}$  liegen. Diese Erwartung wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 2)<sup>[16]</sup>. Die  $\text{PMo}(\text{NRAr})_3$ -Einheit ist verglichen mit der in Iminophosphenium **2** nahezu ungestört. **3** ist unseres Wissens das einzige Beispiel für einen terminal komplexierten („Monophosphadiazonium“)( $\text{PNR}^+$ )-Rest<sup>[17]</sup>.

Reaktion von **2** mit elementarem Schwefel im Überschuß oder einem Episulfid führt glatt zum tiefroten Phosphormonosulfid-Komplex  $[\text{Mo}(\text{PS})(\text{NRAr})_3]$  **4**<sup>[18]</sup>.  $^1\text{H}$ -,  $^2\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **4** sind mit seiner Formulierung als Monomer

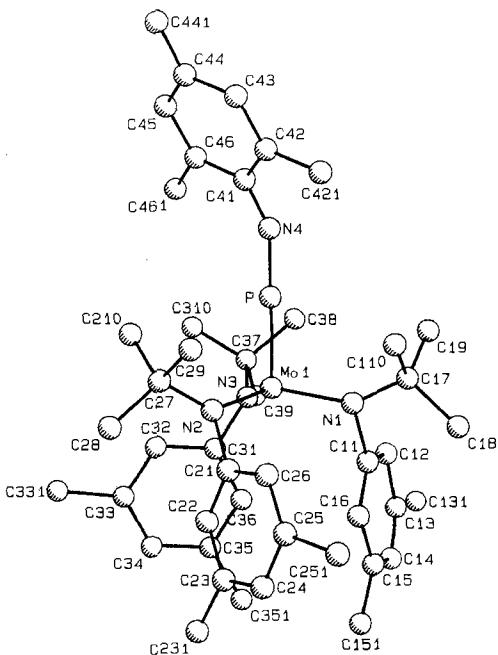
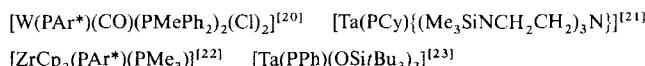


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** [15].

konsistent; das Signal des zweifach koordinierten Phosphors im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegt bei  $\delta = 383$ . Weitere Arbeiten zur Charakterisierung von **4** sind im Gange.

Das Interesse an Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetall- und Phosphoratomen gipfelte in den jüngsten Untersuchungen über terminale Phosphiniden(PR)-Komplexe<sup>[19]</sup> wie die in Schema 2 zusammengefaßten, die den grundlegenden Arbeiten von Lappert et al. über  $[\text{M}(\text{PAr}^*)\text{Cp}_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ;  $\text{Ar}^* = 2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) folgten<sup>[24]</sup>. Frühere Berichte über an



Schema 2. Komplexe mit terminalen Phosphiniden(PR)-Liganden. Cy = Cyclohexyl,  $\text{Ar}^* = 2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ .

Metallzentren dreifach gebundene Phosphoratome beschränken sich auf die Hypothese von Chisholm et al., daß sich  $[\text{W}(\text{P})(\text{OCH}_2\text{tBu})_3]$ , welches aber auch nicht direkt beobachtet werden konnte, bei der Umsetzung von weißem Phosphor mit  $[\text{W}_2(\text{OCH}_2\text{tBu})_6(\text{HNMe}_2)_2]$  bildet<sup>[25]</sup>; letztlich isoliert wurden jedoch der Komplex  $[\text{W}(\eta^3\text{-P}_3)(\text{OCH}_2\text{tBu})_3(\text{HNMe}_2)]$ <sup>[26]</sup> mit koordiniertem  $\text{P}_3$ -Dreiring und der Cluster  $[\text{W}_3(\eta^3\text{-P})(\text{OCH}_2\text{tBu})_9]$ . Die hier beschriebenen Ergebnisse sind insofern einzigartig, als daß ein stabiler Komplex mit einer Metall-Phosphor-Dreifachbindung durch einfache Umsetzung von weißem Phosphor mit einem Komplex, dessen Metallzentrum in niedriger Oxidationsstufe vorliegt, dargestellt wird. In einer gleichzeitig eingereichten Publikation berichten Zanetti, Schrock und Davis über einen anderen Weg, den terminalen  $\text{P}_1$ -Liganden einzuführen: In den von ihnen beschriebenen Komplexen  $[\text{M}(\text{P})\{(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}\}]$ ,  $\text{M} = \text{Mo, W}$ , stammt das Phosphoratom aus der Spaltung eines bereits an das Metall gebundenen Phenylphosphido(PPh<sub>3</sub>)-Liganden<sup>[4]</sup>. Viele interessante Fragen bezüglich der Reaktivität des terminalen  $\text{P}_1$ -Liganden können nun bearbeitet werden.  $[\text{Mo}(\text{P})(\text{NRAr})_3]$  **2** gehört zusammen mit den Phosphaalkinen<sup>[3]</sup> zur wachsenden Klasse von Verbindungen mit einfach koordiniertem Phosphor.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff in einem Handschuhkasten unter Verwendung wasserfreier, entgaster Lösungsmittel durchgeführt. 1 wurde nach Literaturvorschrift [1] hergestellt.

2: Zu einer Lösung von 2.015 g (3.13 mmol) 1 in 60 mL Diethylether wurden bei 28 °C unter Röhren 136 mg (1.10 mmol, 0.35 Äquiv.) weißer Phosphor gegeben. Binnen 90 min verfärbte sich das Reaktionsgemisch von orangerot nach braungrün, ein <sup>2</sup>H-NMR-Spektrum zeigte vollständigen Umsatz von 1 nach dieser Zeit. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, und das Filtrat wurde bis auf ca. 30 mL eingeeignet. Aus dieser Lösung fiel innerhalb mehrerer Stunden bei -35 °C 2 aus. Ausbeute 1.661 g (2.46 mmol, 78.7%) gelber, kristalliner Feststoff, Schmp. 221–224 °C. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.59 (s, 3H, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 5.50 (s, 6H, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 1.97 (s, 18H, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 1.35 (s, 9H, C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 150.03 (s, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 136.35 (q, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 129.84 (d, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 127.15 (d, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 59.93 (s, C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 33.40 (s, C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.80 (m, C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.23 (q, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1216 (s). Elementaranalyse für C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>D<sub>18</sub>MoN<sub>3</sub>P (ber./gef.): C 64.17/64.40, H 8.08/8.13, N 6.24/6.09.

3: Zu einer Lösung von 0.400 g (0.594 mmol) 2 in 10 mL Diethylether wurden unter Röhren 253 mg (1.57 mmol) Mesitylazid in 2 mL Diethylether gegeben. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 3–4 h blaugrün. Aus der nach insgesamt 22 h Reaktionszeit eingeeigneten und auf -35 °C gekühlten Lösung fiel 3 als dunkelblaugrüner, kristalliner Feststoff. Ausbeute 0.35 g (0.43 mmol, 73%), Schmp. 181–183 °C. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.95 (s, 2H, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>), 6.67 (s, 3H, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 6.00 (br, 6H, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 2.80 (s, 6H, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>), 2.28 (s, 3H, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>), 2.08 (s, 18H, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 1.45 (s, 9H, C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 149.79 (s, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 136.65 (q, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 131.66 (s), 131.03 (d, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 130.00 (s), 129.47 (s), 127.90 (d), 127.82 (d), 61.58 (s, C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 34.33 (q, C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 34.00 (m, C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.38 (q, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 20.68 (q, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>), 20.21 (q, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 159 (s). Elementaranalyse für C<sub>45</sub>H<sub>47</sub>D<sub>18</sub>MoN<sub>4</sub>P (ber./gef.): C 66.97/67.31, H 8.12/8.09, N 6.94/6.89.

4: Methode a: Zu einer Lösung von 301 mg (0.447 mmol) 2 in 10 mL Diethylether wurden unter Röhren 575 mg (2.24 mmol) elementarer Schwefel gegeben. Die Reaktionslösung nahm binnen 1.5 d eine purpurrote Farbe an, ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte vollständigen Umsatz von 2 nach 43 h an. Überschüssiger Schwefel wurde abfiltriert, das Filtrat eingeeignet und gekühlt. Aus dieser Lösung fiel 4 als dunkelroter, kristalliner Feststoff. Ausbeute 197 mg (0.279 mmol, 62%). Methode b: Zu einer Lösung von 353 mg (0.524 mmol) 2 in 10 mL Diethylether wurden unter Röhren ca. 70 mg (0.6 mmol) Cyclohexensulfid (7-Thiabicyclo[4.1.0]heptan) getropft. Die Reaktionslösung färbte sich purpurrot. Nach 1.5 h wurde filtriert, das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingeeignet und der verbleibende Rückstand wieder in Diethylether aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde 4 bei -35 °C als dunkelroter, kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute 186 mg (0.26 mmol, 50%), Schmp. 175–180 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.62 (s, 3H, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 5.89 (s, 6H, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 2.01 (s, 18H, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 1.45 (s, 9H, C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 148.37 (s, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 136.90 (q, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 130.76 (d, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 128.32 (d, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>), 63.01 (s, C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 33.86 (q, C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 33.36 (m, C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.30 (q, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 383 (s). Elementaranalyse für C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>D<sub>18</sub>MoN<sub>3</sub>PS (ber./gef.): C 61.25/61.58, H 7.71/761, N 5.95/5.95.

Eingegangen am 28. April 1995 [Z 7940]

**Stichworte:** Komplexe mit Phosphorliganden · Mehrfachbindungen · Molybdänverbindungen · Phosphorverbindungen

- [1] C. E. Laplaza, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4999.
- [2] C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861.
- [3] Übersichtsartikel über Verbindungen mit niederkoordiniertem Phosphor: *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, New York, **1990**; O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104; W. A. Herrmann, *ibid.* **1986**, *98*, 57 bzw. **1986**, *25*, 56. Ein Phosphidoligand als Brücke zwischen zwei Übergangsmetallzentren: M. C. Fermin, J. W. Ho, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6003.
- [4] Schrock et al. konnten ebenfalls einen Komplex mit terminalem P<sub>1</sub>-Liganden herstellen: N. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 18.
- [5] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
- [6] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2. Aufl., Oxford University, New York, **1993**; M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 419–425.

- [7] Wir benutzen häufig die <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie zur Überwachung der Reaktionen von Deuterium-markierten, paramagnetischen Komplexen wie [Mo(N<sub>3</sub>RAr)<sub>3</sub>] I, siehe *NMR of Paramagnetic Molecules* (Hrsg.: G. N. La Mar, W. D. Horrocks Jr., R. H. Holm), Academic Press, New York, **1973**.
- [8] Kristall von 2 · THF, Kristallgröße ca. 0.28 × 0.24 × 0.12 mm, aus THF bei -35 °C. Datensammlung auf Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung) bei -86 °C. 2109 Reflexe wurden bis zu einem 2θ-Wert von 45° gemessen. Raumgruppe *P6<sub>3</sub>*; *a* = 11.434(1), *c* = 18.051(3) Å, *V* = 2043.7(5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *M<sub>r</sub>* = 719.80, *ρ<sub>ber.</sub>* = 1.169 g cm<sup>-3</sup>. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, Nichtwasserstoffatome wurden mit Ausnahme von denen des fehlgeordneten THF anisotrop verfeinert. Die abschließende Kleinst-Quadrat-Verfeinierung (263 Parameter) mit 1585 beobachteten Reflexen (*I* > 3.00σ(*I*)) konvergierte bei *R* = 0.058 und *R<sub>w</sub>* = 0.062. Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine chemisch relevanten Maxima. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] Die P-P-Dreifachbindungsänge in gasförmigem P<sub>2</sub> beträgt 1.895 Å: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**. Die Mo-Mo-Dreifachbindungsänge in [Mo<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] beträgt 2.214 Å: M. H. Chisholm, F. A. Cotton, B. A. Frenz, W. W. Reichert, L. W. Shive, B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4469. Die Summe der Kovalenzradien von Mo und P in einer Mo-P-Dreifachbindung kann daher mit 2.055 Å angenommen werden.
- [10] A. R. Johnson, P. W. Wanandi, C. C. Cummins, W. M. Davis, *Organometallics* **1994**, *13*, 2907.
- [11] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Organometallics* **1995**, *14*, 577.
- [12] Mesitylazid (Vorsicht! Organische Azide neigen zu spontanen Explosionen!) wurde nach folgender Vorschrift hergestellt: I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2330.
- [13] Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353.
- [14] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, unveröffentlicht. Zur Synthese von [Mo(NO)(NRAr)<sub>3</sub>] siehe Lit. [1].
- [15] D. C. Bradley, C. W. Newing, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 219.
- [16] Röntgenstrukturanalyse von 3: Kristallgröße ca. 0.38 × 0.29 × 0.12 mm. Datensammlung auf Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung) bei -86 °C. 5628 Reflexe wurden bis zu einem 2θ-Wert von 54.9° gemessen. Raumgruppe *Pna<sub>2</sub>1*; *a* = 22.626(2), *b* = 18.380(2), *c* = 10.619(1) Å, *V* = 4416(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *M<sub>r</sub>* = 788.95, *ρ<sub>ber.</sub>* = 1.186 g cm<sup>-3</sup>. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop oder isotrop, aromatische Ringe als starre Gruppen verfeinert. Aufgrund der schlechten Qualität des Kristalls betrachten wir diese Struktur nur als eine Bestätigung der Atomkonnektivitäten und diskutieren die Bindungsängen und -winkel hier nicht im Detail. Die abschließende Kleinst-Quadrat-Verfeinierung (160 Parameter) mit 2943 beobachteten Reflexen (*I* > 3.00σ(*I*)) konvergierte bei *R* = 0.095 und *R<sub>w</sub>* = 0.084. Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine chemisch relevanten Maxima. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [17] Das freie „Monophosphadiazonium“-Ion [PNAr<sup>4+</sup>] (Ar<sup>4</sup> = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) wurde als Tetrachloroaluminat isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert: E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715.
- [18] Dies ist unseres Wissens das erste Beispiel für einen terminalen PS-Liganden. Zu Diskussionen über komplexiertes Phosphormonooxid siehe O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 852; W. A. Herrmann, *ibid.* **1991**, *103*, 835 bzw. **1991**, *30*, 818; J. F. Corrigan, S. Doherty, N. J. Taylor, A. J. Carty, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9799.
- [19] A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 81.
- [20] A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734.
- [21] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756.
- [22] Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3158.
- [23] J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11159.
- [24] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282; P. Bohra, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1884.
- [25] M. H. Chisholm, K. Folting, J. W. Pasterczyk, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3057.
- [26] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, J. W. Pasterczyk, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *133*, 17.