

Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von Diphenylphosphinito-*P*-metall(0)-Komplexen des Typs $[(C_2H_5)_3NH][O(C_6H_5)_2PM(CO)_5]$ ($M = Cr, Mo, W$)

Christina Zeiher, Wolfgang Hiller und Ingo-Peter Lorenz *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

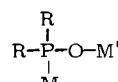
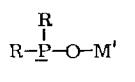
Eingegangen am 22. August 1984

Die luftstabilen Salze $[(C_2H_5)_3NH][O(C_6H_5)_2PM(CO)_5]$ (2) ($M = Cr, Mo, W$) mit dem im freien Zustand nicht beständigen Phosphinit-Liganden $(C_6H_5)_2PO^-$ lassen sich aus den Chlorphosphoran-Komplexen $(CO)_3MP(C_6H_5)_2Cl$ (1) oder aus den Diporphoxan-Komplexen $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ (3) durch basische Hydrolyse mit Triethylamin gewinnen. Die Strukturen von 2 werden durch IR-, 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren sowie durch Röntgenstrukturanalyse von 2b ermittelt. In 2b liegt eine sehr starke N – H \cdots O-Brückenbindung vor.

Synthesis, Crystal Structure, and Properties of Diphenylphosphinito-*P*-Transition Metal(0) Complexes of the Type $[(C_2H_5)_3NH][O(C_6H_5)_2PM(CO)_5]$ ($M = Cr, Mo, W$)

The air-stable complexes $[(C_2H_5)_3NH][O(C_6H_5)_2PM(CO)_5]$ (2) ($M = Cr, Mo, W$) can be prepared from the chlorophosphane complexes $(CO)_3MP(C_6H_5)_2Cl$ (1) or from the diporphoxane complexes $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ (3) by base hydrolysis with triethylamine. The free phosphinit ligand is not stable. The structures of 2 are elucidated by means of IR, 1H and ^{31}P NMR spectroscopy as well as by an X-ray structure analysis of 2b. A very strong N – H \cdots O bridging bond is found in 2b.

Im allgemeinen unterliegen Diorganylphosphinigsäuren R_2POH und ihre Derivate R_2PX ($X = O^-$, OR' , OPR_2) im freien Zustand einer Arbusov-ähnlichen Umlagerung in die thermodynamisch stabileren Phosphanoxid-Tautomeren $R_2P(O)H$ bzw. $R_2P(O)Y$ ($Y = e, R', PR_2$)¹⁾. Die einzigen Beispiele mit dreibindigem Phosphor sind nur im Fall der Substituenten $R = CF_3$ ²⁾ und $C(CH_3)_3$ ³⁾ bekannt und werden mit elektronischen und sterischen Argumenten begründet. In der schützenden Koordinationssphäre von Übergangsmetallen können diese Systeme jedoch gezielt aufgebaut und stabilisiert werden⁴⁾. In Analogie zur ausgedehnten Komplexchemie von Phosphit-Liganden $(RO)_2PO^-$ interessieren dabei besonders Komplexe mit zwei⁵⁾ oder drei⁶⁾ Phosphinit-Liganden pro Metall, da sie als neuartige mehrzählige metallorganische Sauerstoff-Liganden fungieren und z. T. sog. Tripeldecker-Verbindungen aufbauen können⁶⁾. Zahlreiche Beispiele kennt man von Komplexen mit gleichzeitig anwesenden R_2POH - und R_2PO^- -Liganden, die das thermodynamisch sehr stabile und symmetrische Ringsystem $M - PR_2 - O \cdots H \cdots O - PR_2$ ausbilden^{4,7–12)}. Nach einer von uns durchgeföhrten Röntgenstrukturanalyse an $(CO)_4Mn[(P(C_6H_5)_2O)_2H]$ liegt jedoch eine unsymmetrische O – H \cdots O-Brücke im ansonsten symmetrischen Moleköl vor¹³⁾. Relativ wenig ist dagegen bekannt über einfache monomere Komplexe mit nur einem ambidenten Phosphinit-Liganden (I, II), der außerdem auch als Brückenzligand (III)¹⁴⁾ auftreten kann.



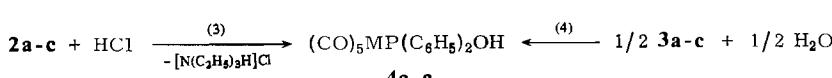
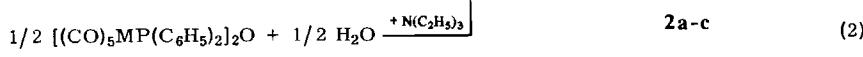
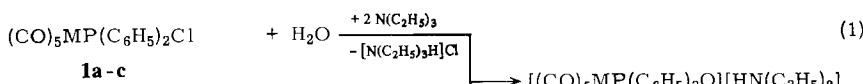
I: Phosphinito-*O*-
1-Elektronen- II: Phosphinito-*P*-
2-Elektronen- III: Phosphinito-*O,P*-Komplex
 3-Elektronen-Ligand

Kraihanzel und *Bartish* beschreiben die Synthese von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{Mo}(\text{CO})_5]$ (**2b**) durch Hydrolyse des Chlorphosphan-Komplexes $(\text{CO})_5\text{MoP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (**1b**) mit Hilfe von Triethylamin¹⁵⁾. Wir konnten ihr Ergebnis bestätigen und auf die anderen 6A-Elementhomologen erweitern. Darüber hinaus berichten wir über eine weitere Synthesemethode für die Salze Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-*P*)metall(0) (**2**) von Chrom, Molybdän und Wolfram aus den entsprechenden Tetraphenyldiphosphoxan-Komplexen $(\text{CO})_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ (**3**)¹⁶⁾ und ihre analytische und spektroskopische Charakterisierung. Von **2b** wurde außerdem eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt (vgl. Lit.¹⁷⁾).

Präparative Ergebnisse

Wegen der Hydrolyseanfälligkeit der Phosphor-Chlor-Bindung bietet sich als prinzipieller Syntheseweg für die Diphenylphosphinito-*P*-Komplexe **2** die Behandlung der leicht zugänglichen Chlorphosphan-Komplexe **1** mit Wasser an. In Analogie zu der von *Kraihanzel* et al.¹⁵⁾ für $\text{M} = \text{Mo}$ durchgeführten Umsetzung werden dabei in Gegenwart von Triethylamin nahezu quantitativ nach Gl. (1) die Salze **2a–c** erhalten. Die Trennung und Reinigung von Ammoniumchlorid erfolgt durch Wasserzugabe und Umkristallisation in Aceton oder Diethylether.

Diese Prozedur entfällt bei der zweiten Synthesevariante gemäß Gl. (2), die sich anbot, als uns die Darstellung der verbrückten Tetraphenyldiphosphoxan-Komplexe **3** gelang¹⁶⁾. Sie entstehen überraschend bei der Umsetzung der Diphenylphosphan-Komplexe $(\text{CO})_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit Organysulfonylchloriden RSO_2Cl durch Symmetrisierung der instabilen Intermediate $(\text{CO})_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}(\text{O})\text{SR}$ (= Sulfanyl-phosphinito-*P*-Komplexe)¹⁸⁾. Die hydrolytische Zersetzung von **3** gemäß Gl. (2) führt unter nucleophilem Angriff des Hydroxid-Ions am Phosphor ohne Nebenprodukte direkt zu den Triethylammoniumsalzen **2**.



M	Cr	Mo	W
1-4	a	b	c

Die diamagnetischen Komplexverbindungen **2a – c** fallen als farblose bis gelbliche, in polaren organischen Solventien lösliche, aber in gesättigten Kohlenwasserstoffen unlösliche Feststoffe an, die ohne Zersetzung schmelzen. Die gemessenen molaren Leitfähigkeiten Λ_m weisen **2a – c** angenähert als 1:1-Elektrolyte¹⁹⁾ aus, wobei sich der Wert für die Molybdän-Verbindung **2b** deutlich von dem Wert für die Verbindungen **2a, c** abhebt. Diese stärkere Dissoziation in **2b** wird in Übereinstimmung mit den IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Befunden auf stärkere Wasserstoff-Brückenbindungen in **2b** zurückgeführt. Bei der Behandlung von **2a – c** bzw. **3a – c** mit verdünnter Salzsäure gemäß Gl. (3) bzw. Gl. (4) entstehen die entsprechenden Diphenylphosphinigsäure-Komplexe $(CO)_3MP(C_6H_5)_2OH$ (**4**), die sich allerdings nicht in analysenreiner Form fassen ließen¹⁸⁾. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen von Kraihanzel et al.¹⁵⁾.

Zusammensetzung und Struktur von **2a – c** wurden durch Elementaranalyse, IR-, ¹H- und ³¹P-NMR- sowie Massenspektren gesichert. Zur eindeutigen Charakterisierung dieser isotypen Diphenylphosphinito-P-Komplexe und zur Klärung der Frage nach möglichen Wasserstoff-Brückenbindungen N · · H · · O zwischen beiden ionischen Molekülteilen wurde stellvertretend an **2b** eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt.

IR-Spektren: Einen ersten Hinweis auf die Struktur der isotypen Komplexverbindungen **2a – c** liefern die IR-Lösungsspektren im v(CO)-Bereich (Tab. 1); sie weisen zwei Banden mittlerer Intensität und eine sehr starke, breite Bande auf, die den CO-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = 2A_1 + E$ (C_{4v} -Pseudosymmetrie) entsprechen. Die Lage der mittleren Bande (A_1) dient als Sonde für die Beurteilung der Ladungsübertragung Phosphinit-Metall-Carbonyl. Für die Donorkapazität der Phosphinit-Liganden $(C_6H_5)_2POX$ ($X = e, H, CH_3, PC_6H_5)_2$) in analogen Molybdänkomplexen ergibt sich demnach folgende Abstufung: $(C_6H_5)_2PO^- > (C_6H_5)_2POCH_3^{19)} > (C_6H_5)_2POH^{15)} > (C_6H_5)_2POP(C_6H_5)_2^{9,16)}$. Wie ein Spektrenvergleich zeigt, besitzen diese Phosphinit-Liganden ein deutlich größeres σ -Donor- π -Akzeptor-Verhältnis als ihre Thioanaloga $(C_6H_5)_2PSX^{12,20-22)}$. Die IR-Spektren von **2a – c** in KBr sind im v(CO)-Bereich bandenreicher und weniger übersichtlich als in Lösung. Für die P=O-Valenzschwingung erscheint im Erwartungsbereich von Phosphinit-Liganden ziemlichlagekonstant eine Bande bei 1033 cm^{-1} . Die Intensitätsschwachen v(NH)-Absorptionen erstrecken sich relativ langwellig über den Bereich von $2500 - 2200\text{ cm}^{-1}$ für **2b** und $2400 - 2100\text{ cm}^{-1}$ für **2a, c** und deuten starke Brückenbindungen an.

Tab. 1. Einige charakteristische Absorptionen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von **2a – c**

Verb.	v(C=O) ^{a)}	v(C=O) ^{b)}	v(P=O) ^{b)}	v(N-H) ^{b)}
2a	2052 m	2051 m	1925 sst	1034 m
	1969 sch	1973 m	1887 sst	2400 – 2100
	1930 sst, b	1940 sch		
2b	2064 m	2062 m	1938 sst	1034 m
	1981 sch	1985 m	1898 sst	2500 – 2200
	1938 sst, b	1949 sch		
2c	2063 m	2061 m	1923 sst	1033 m
	1976 sch	1972 m	1884 sst	2400 – 2100
	1932 sst, b	1937 sch		

^{a)} In $CHCl_3$. – ^{b)} In KBr.

Massenspektren: In den Massenspektren der Salze **2a–c** treten jeweils als Peaks höchster Masse die Spaltprodukte $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}]^+$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$ mit mittlerer Intensität und typischem Fragmentierungsmuster auf.

^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren: Die ^1H -NMR-Spektren von **2a–c** (Tab. 2) zeigen vier charakteristische Signalgruppen. Die Protonen der *N*-ständigen Ethylgruppen absorbieren im Vergleich mit denjenigen von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{HCl}$ deutlich lageverschoben (1.1(i)–2.8(q) ppm, $^3J_{\text{HH}} = 7.43$ Hz), das Multiplett der *P*-ständigen Phenylgruppen erscheint lagekonstant bei 7.2–7.8 ppm, das breite Signal für das *N*-ständige Proton dagegen in Abhängigkeit vom Metall bei 5–6 ppm (**2a, c**) bzw. bei 9.8 ppm (**2b**) nicht aufgelöst. Diese auffällige Tieffeldverschiebung des Protonensignals für **2b** wird auf stärkere Wasserstoff-Brückenbindungen $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ zurückgeführt (vgl. Kristallstrukturen von **2b** und **2c**¹⁷⁾.

Tab. 2. ^1H - und $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Daten von **2a–c** (δ in ppm, J in Hz)

Verb.	NCH_2CH_3 ^{a)}	NCH_2CH_3 ^{a)}	NH ^{a)}	PC_6H_5 ^{a)}	$P(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ ^{b)}
2a	1.13 (t)	2.74 (q)	5.85 (s, b)	7.2–7.8 (m)	116.9 (s)
2b	1.11 (t)	2.66 (q)	9.79 (s, b)	7.2–7.7 (m)	115.8 (s)
2c	1.12 (t)	2.70 (q)	5.14 (s, b)	7.2–7.7 (m)	81.9 (s) $^1J_{\text{WP}} = 268$

a) CDCl_3 -Lösung. – b) CHCl_3 -Lösung.

Die $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren von **2a–c** sind jeweils durch ein einziges Signal im Erwartungsbereich von Phosphinito-*P*-Liganden gekennzeichnet; für die Wolfram-Verbindung **2c** lässt sich die $^1J_{\text{WP}}$ -Kopplung mit 268 Hz durch die beiden symmetrischen Satelliten ableiten. Wegen der größeren Elektronendichte am Phosphor liegen die ^{31}P -NMR-Signale von **2a–c** bei höherem Feld als diejenigen der neutralen Komplexe $(\text{CO})_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OX}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$)^{9,10}. Im Gegensatz zu den Diphosphoxan-Komplexen $[(\text{CO})_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)¹⁶ beobachtet man in der Reihe von $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$ nicht die erwartete nahezu konstante Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals (vgl. Tab. 2) im Sinne eines durch Nachbaranisotropie erklärbaren Effekts²³, wodurch sich nur noch bedingt ein durchaus plausibler Näherungswert von $\delta = 65$ für den freien Diphenylphosphinit-Liganden $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}^-$ extrapolieren lässt.

Kristallstruktur von **2b**

Im Anion ist das Molybdänatom von 5 Carbonyl- und einem Diphenylphosphinito-*P*-Liganden nahezu oktaedrisch, das Phosphoratom von 2 Phenylgruppen, dem Sauerstoff- und Molybdänatom dagegen stark verzerrt tetraedrisch umgeben (vgl. Abb. 1). Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 3 und 4 aufgeführt. Im Vergleich mit den 4 äquatorialen Mo–C(1–4)-Abständen ist die zur Phosphinitgruppe *trans*-ständige Bindung Mo–C(5) mit 197 pm wegen des *trans*-Effektes von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}$ deutlich verkürzt. Auch der Mo–P-Abstand ist im Vergleich zum berechneten Einfachbindungsabstand, der sich aus den entsprechenden Kovalenzradien ergibt, mit 255 pm relativ kurz. Durch die leichte Abwinkelung des Phosphinit-Liganden auf den Winkel P–Mo–C(5) von 171° verkleinern sich die Bindungswinkel P–Mo–C(1) und P–Mo–C(4) auf ca. 84° und vergrößern sich die von P–Mo–C(2) und P–Mo–C(3) auf 95° bzw. 99° . Während die pseudotetraedrischen Bindungswinkel am Phosphor Mo–P–O(6) und Mo–P–C(phenyl) bis auf 114° bzw. 115° aufgeweitet sind, sind die Winkel O–P–C(phenyl) auf ca. 106° verkleinert.

Die stärkste Verzerrung erfährt mit 99.8° der Winkel C(11) – P – C(21) zwischen den beiden Phenylgruppen, die innerhalb der Fehlergrenzen gleichweit vom Phosphoratom entfernt sind (183 pm). Der gegenüber dem Erwartungswert für P = O-Doppelbindungen²⁴⁾ um 3 pm verlängerte Abstand P – O(6) von 153 pm ist aber deutlich kürzer als der in Diphenylphosphinigsäure-Komplexen^{12,13)}.

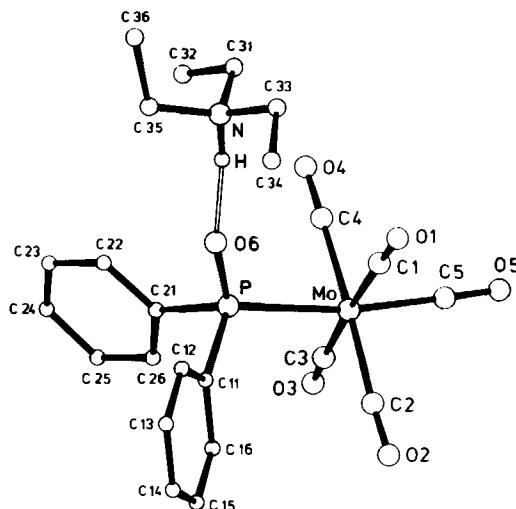


Abb. 1. Molekülstruktur und Atombezeichnung von **2b**

Tab. 3. Abstände [pm] in **2b**; Standardabweichungen in Klammern, Atomnumerierung entsprechend Abb. 1

Mo – P	255.0(2)	C1 – 01	115(1)
Mo – C1	202.3(9)	C2 – 02	117(1)
Mo – C2	201.2(6)	C3 – 03	116(1)
Mo – C3	202.3(10)	C4 – 04	114(1)
Mo – C4	202.4(8)	C5 – 05	116(1)
Mo – C5	196.6(9)	C31 – C32	149(2)
P – O6	153.3(6)	C33 – C34	149(1)
P – C11	183.4(6)	C35 – C36	147(2)
P – C21	182.7(8)		
N – C31	151(1)	N – H	105
N – C33	150(1)	O6 – H	154
N – C35	150(1)	N...O6	257.8(7)

Tab. 4. Winkel [$^\circ$] in **2b**; Standardabweichungen in Klammern, Atomnumerierung entsprechend Abb. 1

P – Mo – C1	84.1(3)	Mo – P – O6	113.8(2)
P – Mo – C2	94.5(2)	Mo – P – C11	115.6(2)
P – Mo – C3	98.8(3)	Mo – P – C21	115.4(3)
P – Mo – C4	83.5(3)	O6 – P – C11	105.1(4)
P – Mo – C5	170.6(3)	O6 – P – C21	105.6(4)
C1 – Mo – C2	88.8(3)	C11 – P – C21	99.8(3)
C1 – Mo – C3	177.0(4)		
C1 – Mo – C4	90.9(4)	P – O6 – H	159
C1 – Mo – C5	88.7(4)	H – H – O6	169
C2 – Mo – C3	89.9(3)		
C2 – Mo – C4	178.0(4)		
C2 – Mo – C5	91.4(3)		
C3 – Mo – C4	90.5(4)		
C3 – Mo – C5	88.5(4)		
C4 – Mo – C5	90.6(4)		

Aus den Bindungslängen und -winkeln im Kation $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}^+$ leitet sich die trigonal-pyramidalen Umgebung des zentralen Stickstoffatoms ab, dessen Abstand zum Sauerstoff O(6) des $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$ -Liganden mit 258 pm bemerkenswert kurz ist. Er ist

damit deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien $d(\text{N} - \text{H})$ und dem van-der-Waals-Abstand $d(\text{H} \cdots \text{O})$ und weist auf eine sehr starke Wasserstoffbrückenbindung hin²⁵⁾. Aus der Lage des H-Atoms resultieren tatsächlich die Bindungsabstände $\text{N} - \text{H} = 105 \text{ pm}$ und $\text{O}(6) \cdots \text{H} = 154 \text{ pm}$ und ein Bindungswinkel $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}(6)$ von 169° . Ein Vergleich mit den entsprechenden, deutlich unterschiedlichen Abstandswerten in der Wolfram-Verbindung **2c**¹⁷⁾ erklärt wegen der geringeren Abschirmung die Tieffeldlage dieses Protons im Molybdän-Komplex **2b**.

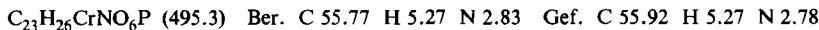
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sach- und Personalmitteln. Besonderen Dank schulden wir Herrn Professor Dr. J. Strähle für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

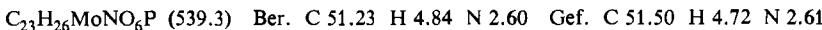
Alle präparativen Arbeiten sowie die Aufnahme der Spektren wurden unter Schutzgas und mit stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Komplexe **1**^{15,26)} und **3**¹⁶⁾ erfolgte nach Literaturangaben. — Massenspektren: Varian MAT 711A. — IR-Spektren: Beckman IR 12 und Perkin-Elmer IR 598. — ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenzen 80 bzw. 32.391 Hz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O). — Leitfähigkeiten: WTW Universal Digitalmeter LF 610 E, Vergleichssubstanz $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}] \text{Cl}$: $\Lambda_m = 81 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) (molare Leitfähigkeit Λ_m , 10^{-3} M Lösung in CH_3OH bei 23°C). — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104.

1. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe **2a–c** aus **1a–c**:* Eine Lösung von 1.5 mmol $(\text{CO})_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (**1**) und 2.0 mmol $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 5 ml Wasser und 30 ml Diethylether wird 2 h bei 25°C gerührt, wobei die anfänglich hellgelbe Lösung sich entfärbt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der farblose Rückstand mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat kein Chlorid mehr nachzuweisen ist, und mit wenig Aceton aufgenommen. Beim Abkühlen fallen farblose Kristalle aus, die aus Diethylether nochmals umkristallisiert werden.

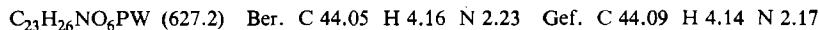
1.1. *Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)chrom(0)* (**2a**): Einwaage 619 mg (1.5 mmol) **1a**. Ausb. 675 mg (91%), Schmp. 131°C . — Molare Leitfähigkeit $\Lambda_m = 62 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.



1.2. *Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)molybdän(0)* (**2b**): Einwaage 685 mg (1.5 mmol) **1b**. Ausb. 760 mg (94%), Schmp. 129°C . — Molare Leitfähigkeit $\Lambda_m = 72 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.



1.3. *Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)wolfram(0)* (**2c**): Einwaage 817 mg (1.5 mmol) **1c**. Ausb. 865 mg (92%), Schmp. 130°C . — Molare Leitfähigkeit $\Lambda_m = 64 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.



2. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe **2a–c** aus **3a–c**:* Eine Lösung von 0.2 mmol $[(\text{CO})_5\text{MP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$ (**3**) in 10 ml Chloroform wird mit 1 ml Wasser und 1 ml Triethylamin versetzt. Nach 2stdg. Rühren wird die Flüssigkeit abgezogen und der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen, i. Vak. kurz getrocknet und mit 10 ml Diethylether zum Umkristallisieren aufgenommen.

2.1. **2a:** Einwaage 155 mg (0.2 mmol) **3a.** Ausb. 129 mg (65%), Schmp. 131 °C.

Gef. C 55.94 H 5.21 N 2.81

2.2. **2b:** Einwaage 170 mg (0.2 mmol) **3b.** Ausb. 135 mg (62%), Schmp. 130 °C.

Gef. C 51.34 H 4.75 N 2.58

2.3. **2c:** Einwaage 205 mg (0.2 mmol) **3c.** Ausb. 168 mg (67%), Schmp. 131 °C.

Gef. C 43.98 H 4.07 N 2.20

3. Kristallstrukturbestimmung von **2b***)

Stäbchenförmige Einkristalle mit den ungefähren Abmessungen $0.17 \times 0.25 \times 0.5$ mm ergaben sich durch langsames Auskristallisieren aus Diethylether. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) anhand von 25 zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel.

$C_{23}H_{26}MoNO_6P$, $M = 539.38$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1074.6(2)$, $b = 1083.1(3)$, $c = 1213.6(3)$ pm, $\alpha = 115.01(3)$ °, $\beta = 95.49(3)$ °, $\gamma = 94.91(3)$ °, $V = 1259.6 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $d_r = 1.422$ g · cm $^{-3}$.

Tab. 5. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter B [10 4 pm 2] in **2b**. B entspricht der Formel $B = (4/3) [B_{11}a^{*2} + \dots + B_{12}a^{*}b^{*}\cos\gamma + \dots]$. Standardabweichungen in Klammern, Atomnumerierung entsprechend Abb. 1

Atom	x	y	z	B	Atom	x	y	z	B
Mo	0.39249(5)	0.24065(5)	0.20701(5)	1.4	C14	0.348(1)	0.8562(9)	0.375(1)	5.7
P	0.2345(2)	0.3840(2)	0.1652(1)	1.7	C15	0.347(1)	0.778(1)	0.442(1)	5.8
O1	0.5260(7)	0.2758(9)	-0.0029(6)	6.3	C16	0.3118(9)	0.6355(8)	0.3783(7)	3.4
O2	0.5839(6)	0.4969(7)	0.4038(5)	4.2	C21	0.0801(6)	0.3650(7)	0.2119(7)	2.5
O3	0.2811(7)	0.1935(7)	0.4224(6)	5.6	C22	-0.0281(8)	0.345(1)	0.128(1)	4.5
O4	0.1984(9)	-0.0092(8)	0.0095(9)	8.4	C23	-0.1471(8)	0.327(1)	0.156(1)	7.5
O5	0.5829(7)	0.0390(7)	0.2100(9)	7.0	C24	-0.1619(9)	0.330(1)	0.269(1)	7.4
O6	0.2077(6)	0.3560(6)	0.0295(4)	3.4	C25	-0.054(1)	0.354(1)	0.356(1)	6.2
N	0.1675(6)	0.2137(6)	-0.2061(5)	2.8	C26	0.0638(8)	0.3708(9)	0.3262(8)	4.0
C1	0.4749(7)	0.2635(8)	0.0722(7)	3.1	C31	0.122(1)	0.064(1)	-0.2431(9)	4.6
C2	0.5117(7)	0.4044(7)	0.3317(6)	2.5	C32	0.003(1)	0.038(1)	-0.198(1)	6.9
C3	0.3188(8)	0.2152(8)	0.3448(7)	3.2	C33	0.2900(9)	0.228(1)	-0.2516(8)	4.1
C4	0.2687(9)	0.0804(8)	0.0805(8)	4.0	C34	0.352(1)	0.373(1)	-0.2021(1)	6.6
C5	0.5132(8)	0.1151(8)	0.2099(8)	3.5	C35	0.0686(9)	0.286(1)	-0.2399(8)	4.3
C11	0.2777(6)	0.5711(6)	0.2499(6)	2.0	C36	0.028(1)	0.241(2)	-0.372(1)	8.8
C12	0.2798(8)	0.6514(8)	0.1866(8)	3.6	H	0.193	0.277	-0.111	5.0
C13	0.315(1)	0.7943(9)	0.249(1)	5.1					

* Die Lage des H-Atoms wurde einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und nicht in die Verfeinerung einbezogen.

Im Bereich bis $\Theta_{\max} = 25$ ° wurden bei 293 K mit ω/Θ -scan und Mo- K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) 6089 Reflexe registriert ($h \pm 13, k + 27, l + 23$; Meßgeschwindigkeit variabel). Nach Lorentz-, Polarisations-, empirischer Absorptionskorrektur²⁷ ($\mu = 7.618$ cm $^{-1}$) und der Mittelung verblieben 4285 symmetrieunabhängige Reflexe. Zur Strukturbestimmung wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die sich im Verlauf der Rechnun-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50995, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

gen bestätigte. Die Lagen der Mo- und P-Atome wurden aus einer Patterson-Synthese, die der C-, N- und O-Atome aus anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen erhalten. Die Positionen der H-Atome der Alkyl- und Phenylgruppen wurden berechnet und nur in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Die endgültige Verfeinerung [4110 Reflexe mit $I > 3 \cdot \sigma(I)$, 289 Parameter] der Lagen aller Atome (außer H) mit anisotropen Temperaturparametern führte zu $R = 0.055$

$$\text{und } R_w = 0.080. R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, \quad R_w = \left(\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2} \right)^{1/2}. \quad \text{Eine abschließende Dif-}$$

ferenz-Fourier-Synthese zeigte als höchsten Peak die Lage des Brücken-H-Atoms. Bei einer weiteren Verfeinerung unter Einschluß der Lageparameter dieses H-Atoms mit einem individuellen isotropen Temperaturfaktor konnte jedoch keine Verbesserung des Strukturmodells erreicht werden. Alle Rechnungen wurden auf einem Digital PDP 11/60 Computer unter Verwendung des SDP²⁸⁾ durchgeführt. Die Lage- und Temperaturparameter finden sich in Tab. 5, Abstände und Winkel in Tab. 3 und 4.

- 1) G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 2, S. 1, und Vol. 4, S. 463, Wiley, New York 1972.
- 2) J. E. Griffiths und A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1507 (1960); **84**, 3442 (1962).
- 3) V. L. Foss, V. A. Solodenko, Y. A. Veits und I. F. Lutsenko, Zh. Obsch. Khim. **49**, 1724 (1979) [Chem. Abstr. **92**, 5862s (1980)].
- 4) D. M. Roundhill, R. P. Sperline und W. B. Beaulieu, Coord. Chem. Rev. **26**, 263 (1978).
- 5) G. M. Gray und C. S. Kraihanzel, J. Organomet. Chem. **146**, 23 (1978).
- 6) W. Kläui, W. Eberspach und R. Schwarz, J. Organomet. Chem. **252**, 347 (1983).
- 7) P. M. Treichel und L. D. Rosenheim, Inorg. Chem. **20**, 1539 (1981).
- 8) E. H. Wong und F. C. Bradley, Inorg. Chem. **20**, 2333 (1981).
- 9) E. H. Wong, L. Prasad, E. J. Gabe und F. C. Bradley, J. Organomet. Chem. **236**, 321 (1982).
- 10) G. M. Gray und C. S. Kraihanzel, J. Organomet. Chem. **238**, 209 (1982).
- 11) U. Schubert, R. Werner, L. Zimmer und H. Werner, J. Organomet. Chem. **253**, 363 (1983).
- 12) F. A. Cotton, L. R. Falvello, M. Tomas, G. M. Gray und C. S. Kraihanzel, Inorg. Chim. Acta **82**, 129 (1984).
- 13) R. Fawzi, W. Hiller, I.-P. Lorenz, J. Mohyla und C. Zeiher, J. Organomet. Chem. **262**, C43 (1984).
- 14) E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. **110**, 3889 (1977).
- 15) C. S. Kraihanzel und C. M. Bartish, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3572 (1972).
- 16) C. Zeiher, J. Mohyla, I.-P. Lorenz und W. Hiller, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 17) W. Hiller, C. Zeiher und I.-P. Lorenz, Acta Crystallogr., Sect. C **40**, 1806 (1984).
- 18) C. Zeiher, Dissertation, Univ. Tübingen 1984.
- 19) N. J. Garry, Coord. Chem. Rev. **7**, 81 (1971).
- 20) C. S. Kraihanzel und C. M. Bartish, J. Organomet. Chem. **43**, 343 (1972).
- 21) E. Lindner und W. P. Meier, J. Organomet. Chem. **114**, 67 (1976).
- 22) W. P. Meier, Dissertation, Univ. Tübingen 1976.
- 23) S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5573 (1967).
- 24) E. Lindner, E. Tamoutsidis, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber. **116**, 3151 (1983).
- 25) A. Bondi, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964); Z. Rahim und B. N. Barman, Acta Crystallogr., Sect. A **34**, 761 (1978).
- 26) W. Strohmeier und F.-J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).
- 27) N. Walker und D. Stuart, Acta Crystallogr., Sect. A **39**, 159 (1983).
- 28) B. A. Frenz u. Ass., Inc., Structure Determination Package, College Station, Texas, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.

[262/84]