

Oligophosphan-Liganden, XXX¹⁾**Mono- und Bis(distickstoff)molybdän(0)-Komplexe des dreizähnigen Chelat-Phosphans MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂: Synthesen, Strukturen und Reaktionen mit Kohlendioxid**

Lutz Dahlenburg* und Bernd Pietsch

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (FRG)

Eingegangen am 24. April 1988

Key Words: Dinitrogen complexes / Carbon dioxide complexes / Molybdenum complexes

Die Reduktion von *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂] · 0.75 THF mit fein verteilem Natrium in Gegenwart eines Äquivalents PM₂ in THF unter N₂ ergibt den Bis(distickstoff)-Komplex Mo(N₂)₂[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂](PM₂)₂ (**1**) als Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomeren. Die Umsetzung von **1** mit PM₂ liefert das Mono(distickstoff)-Derivat Mo(N₂)₂[MeP(CH₂CH₂CH₂CH₂PM₂)₂](PM₂)₂ (**2**), das auch aus *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂CH₂PM₂)₂] · 0.75 THF, Na, N₂ und überschüssigem PM₂ entsteht. **1** und **2** reagieren mit CO₂ zu Mo(CO₃)(CO)[MeP(CH₂CH₂CH₂CH₂PM₂)₂](PM₂)₂ (**3**), das im Vakuum, nicht aber in Lösung, PM₂ unter Bildung von Mo(CO₃)(CO)[MeP(CH₂CH₂CH₂CH₂PM₂)₂] (**4**) verliert. Für das *mer,cis*-Isomer von **2** liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor.

Oligophosphine Ligands, XXX¹⁾. – Mono- and Bis(dinitrogen)-molybdenum(0) Complexes Containing the Tridentate Chelate Phosphine MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂: Syntheses, Structures, and Reactions with Carbon Dioxide

The reduction of *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂] · 0.75 THF with highly dispersed sodium in the presence of one equivalent of PM₂, in THF under N₂, yields the bis(dinitrogen) complex Mo(N₂)₂[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂](PM₂)₂ (**1**) as a mixture of *cis* and *trans* isomers. Reaction of **1** with PM₂, affords the mono(dinitrogen) derivative Mo(N₂)₂[MeP(CH₂CH₂CH₂CH₂PM₂)₂](PM₂)₂ (**2**) which is also formed from *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂CH₂PM₂)₂] · 0.75 THF, Na, N₂, and excess PM₂. **1** and **2** react with CO₂ to give Mo(CO₃)(CO)[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂](PM₂)₂ (**3**) which in vacuo (but not in solution) forms Mo(CO₃)(CO)[MeP(CH₂CH₂CH₂CH₂PM₂)₂] (**4**) by loss of PM₂. The *mer,cis* isomer of **2** has been characterized by an X-ray structure analysis.

In mehreren vorausgegangenen Mitteilungen dieser Reihe hatten wir uns auch mit der Reaktivität solcher Metallkomplexe gegenüber CO₂ befaßt, in denen das Zentralatom von drei- oder vierzähnigen Phosphan-Liganden R_nP(CH₂CH₂CH₂PR_{3-n})_n (n = 0, 1) koordiniert ist, und in diesem Zusammenhang vornehmlich entsprechende Derivate der Platin-Metalle Rhodium²⁻⁵⁾ und Ruthenium⁶⁾ studiert. Diese Arbeiten haben wir nunmehr auf das Molybdän ausgedehnt.

Erste Versuche, CO₂-Komplexe dieses Metalls darzustellen, wurden von Chatt et al.⁷⁾ unternommen. Sie erhielten durch Ligandaustausch zwischen *cis*-Mo(N₂)₂(PM₂Ph)₄ und CO₂ ein als Mo(CO₂)₂(PM₂Ph)₄ formuliertes – in dieser Form aber vermutlich fehlinterpretiertes^{8,9c)} – Primärprodukt, das in Lösung unter Phosphan-Verlust zu zweikernigem Mo₂(μ-CO₃)₂(CO)₂(PM₂Ph)₆ assoziiert. In ähnlicher Weise soll die Reaktion von *trans*-Mo(N₂)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂ mit CO₂ in Toluol bei Bestrahlung des Gemisches zu einem (wiederum unter Vorbehalt) als Bis(kohlendioxid)-Komplex Mo(CO₂)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂ angesehenen Material führen¹⁰⁾, wohingegen bei Umsetzung im siedenden Lösemittel Mo(CO)₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂ und Ph₂P(O)CH₂CH₂P(O)Ph₂ als Produkte nachgewiesen wurden¹¹⁾. Verbürgte Bis(kohlendioxid)-Verbindungen von Mo(0), *trans*-Mo(CO₂)₂(PM₂)₄^{9a,c)}, *mer,trans*-Mo(CO₂)₂(PM₂)₃(CNiPr)^{9b,c)} und *mer,trans*-Mo(CO₂)₂(PM₂)₃(CNCH₂Ph)^{9c)}, wurden von Carmona et al. ausgehend von *cis*-Mo(N₂)₂(PM₂)₄¹²⁾ synthetisiert. Die Reaktion zwischen Mo(N₂)₂(PM₂)₄ und CO₂ kann allerdings außer zu Mo(CO₂)₂(PM₂)₄ auch zu den Mo(II)-Derivaten Mo(CO₃)(CO)(PM₂)₄ und Mo₂(μ-

CO₃)₂(CO)₂(PM₂)₆ sowie zu der gemischvalenten vierkernigen Verbindung Mo₄(μ₄-CO₃)(μ₂-O)₂(μ₂-OH)₄(O)₂(CO)₂(PM₂)₆ führen^{8,13)}.

Da die Bildung der mehrkernigen Nebenprodukte mit Dissoziationsprozessen der einzähnigen Stützliganden vom zentralen Molybdän-Atom verknüpft ist, erwarteten wir einen übersichtlicheren Reaktionsverlauf bei Einbindung des Zentralatoms in ein dissoziationsinterviertes Oligophosphan-Chelatsystem wie z. B. PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂. Die Bis(distickstoff)molybdän(0)-Komplexe dieses Liganden, *mer,trans*-Mo(N₂)₂[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂](PR₃) (PR₃ = PM₂, PM₂Ph, PMePh₂), die von uns bereits vor geraumer Zeit synthetisiert^{14,15)} und kürzlich auch von anderer Seite¹⁶⁾ beschrieben wurden, reagieren unter schonenden Bedingungen mit CO₂ jedoch nicht. Aus diesem Grunde haben wir uns um entsprechende N₂-Edukte des Molybdäns bemüht, die das basischere permethylierte Trisphosphan MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂ als stützenden Chelatliganden enthalten. Ihre Synthese, Charakterisierung und CO₂-Reaktionen werden nachfolgend beschrieben.

Präparative Ergebnisse

Während der als CH₂Cl₂-Solvat zugängliche Trichloro-Komplex *mer*-MoCl₃[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] · CH₂Cl₂^{14,17)} in THF-Suspension unter N₂ in Gegenwart geringer Überschüsse einzähniger Phosphane PR₃ mit Natrium-Amalgam als Reduktionsmittel glatt in N₂-Derivate von Mo(0) übergeführt werden kann¹⁴⁾, ergibt die in entsprechender Weise

vorgenommene Na/Hg-Reduktion von *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂] · 0.75 THF¹⁷⁾ lediglich Mo(II)-Verbindungen des Typs *mer,trans*-MoCl₂[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂](PR₃)¹⁷⁾. Die demnach schwierigere Reduzierbarkeit des vom permethylierten Trisphosphan koordinierten Mo(III)-Komplexes reflektiert die gegenüber PhP(CH₂CH₂CH₂PPPh₂)₂ stärkere Donorkapazität von MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂ und deckt sich weiterhin mit dem elektrochemischen Redoxverhalten der beiden Trichloride: In ihren Cyclovoltamogrammen beobachtet man nach Überführung des Zentralatoms in die Oxidationsstufe II nämlich lediglich bei Phenyl-Substitution des Chelat-Phosphans zusätzliche kathodische Stromspitzen, die einer weiteren Reduktion der in Lösung vorhandenen Komplexe zugeordnet werden können¹⁷⁾.

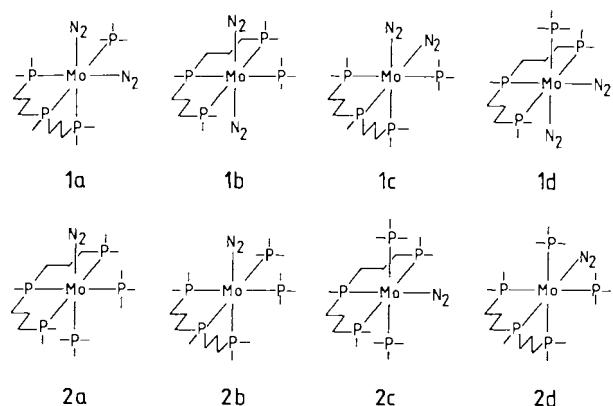


Abb. 1. Mögliche Strukturen der Komplexe Mo(N₂)₂[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂](PM₃) (1) (oben) und Mo(N₂)₂[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂]₂(PM₃)₂ (2) (unten)

Die Umwandlung von *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂] · 0.75 THF in N₂-Derivate von Mo(0) gelingt aber mit wirksameren Reduktionsmitteln wie z.B. feinverteilten Alkalimetallen: wird der Trichloro-Komplex in Gegenwart einer äquimolaren Menge an PM₃ unter N₂ mit einer Na-Dispersion in THF gerührt, so entsteht Mo(N₂)₂[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂](PM₃) (1) als ein stark zur Ölbildung neigendes Gemisch der *fac,cis*- und *mer,trans*-Isomere 1a und 1b (vgl. Abb. 1). Eine vollständige Trennung von 1a und 1b gelang zwar nicht, doch ließ sich durch Chromatographie

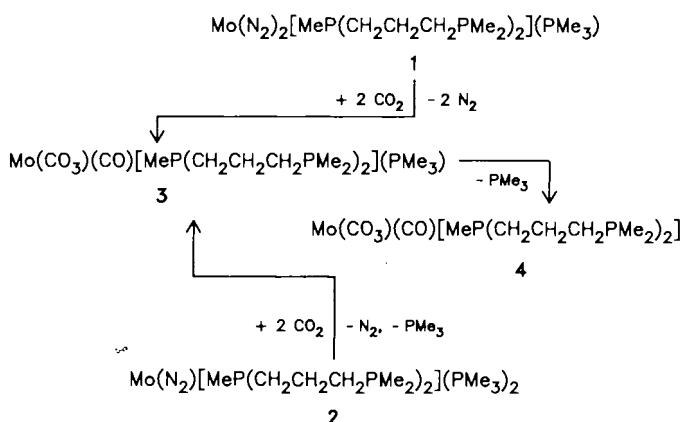
einer Lösung des Isomerengemisches in *n*-Hexan auf einer Kieselgel-Säule bei -30 °C das *fac,cis*-Isomer 1a weitgehend anreichern.

Der äußerst lufempfindliche Komplex 1 ist in Lösung unter N₂ haltbar, gibt beim Trocknen im Vakuum aber leicht N₂ ab. Der Zerfall von 1 im Vakuum dürfte, ähnlich wie es für den thermischen Abbau von *cis*-Mo(N₂)₂(PM₃)₄ vermutet wurde^{12b)}, durch Austritt eines der beiden N₂-Liganden aus der Koordinationssphäre und Bildung des unterkoordinierten 16-e-Fragments Mo(N₂)₂[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂](PM₃) eingeleitet werden. Da 16-e-Intermediate des allgemeinen Typs Mo(N₂)₂L₄ in den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritten einer ganzen Reihe von Substitutionsreaktionen an Bis(distickstoff)molybdän(0)-Komplexen durchlaufen werden¹⁸⁻²⁰⁾, sollte sich ein durch N₂-Dissoziation aus 1 hervorgehendes Komplexfragment Mo(N₂)₂[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂](PM₃) besonders deutlich daran zu erkennen geben, daß bei einem an der Bis(distickstoff)-Verbindung vorgenommenen Ligandenaustausch nur einer der beiden N₂-Liganden verdrängt wird. Eine solche gezielte Substitution gelingt mit PM₃, das selbst im Überschuß nur monosubstituierend wirkt und dabei quantitativ Mo(N₂)₂[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂](PM₃)₂ (2) in Form des reinen *mer,cis*-Isomers 2a (Abb. 1) liefert. Die ausschließliche Bildung dieser einen Koordinationsgeometrie, für die an sich vier Möglichkeiten bestehen (Abb. 1), gibt einen deutlichen Hinweis darauf, daß dem bei der Substitution durchlaufenen 16-e-Fragment eine quadratisch-planare Struktur mit apikal gebundenem N₂-Liganden zuweisen ist. Komplex 2 wird auch aus *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂PM₂)₂] · 0.75 THF, Na-Sand, und N₂ in Gegenwart von überschüssigem PM₃ erhalten. Er entsteht dann aber als Gemisch der in Abb. 1 skizzierten *mer,cis*- und *fac,cis*-Isomere 2a und 2b.

Der in Hexan, Benzol, Toluol, Diethylether, THF und Aceton lösliche Chelatkomplex 2 unterscheidet sich in mehrererlei Hinsicht von der formal analogen Verbindung Mo(N₂)₂(PM₃)₅^{12b,21,22)}: Letztere ist äußerst lufempfindlich und vermag einen ihrer PM₃-Liganden gegen N₂ reversibel auszutauschen^{12b)}; 2a und 2b hingegen sind bezüglich einer PM₃/N₂-Resubstitution irreversibel und können an Luft gehandhabt werden.

Spektroskopische und strukturanalytische Resultate

Das IR-Spektrum einer Lösung von 1a,b in Toluol zeigt im Bereich für $\tilde{\nu}$ (NN) die für das *cis*-Isomer 1a zufordernden zwei Absorptionen als intensive Banden bei 1967 und 2025 cm⁻¹, die in Analogie zu den an *cis*-Mo(N₂)₂(PM₃)₄ gemessenen Werten, 1965 und 2010 cm⁻¹^{12b)}, zugeordnet wurden. Die asymmetrische NN-Valenzschwingung des *trans*-Isomeres 1b absorbiert bei 1955 cm⁻¹. Die IR-Spektren des reinen Mono(distickstoff)-Komplexes 2a und des Isomeren-Gemisches 2a,b ließen in den verschiedensten Medien für beide Isomere praktisch deckungsgleiche Banden erkennen, deren Wellenzahlen in Nujol 1940, in Benzol 1948, in Toluol 1952, in Cyclohexan 1967 und in *n*-Hexan 1970 cm⁻¹ betrugen. Auch andere Mono(distickstoff)-Chelatkomplexe des Molybdäns, die eine ähnliche *mer/fac*-Isomerie wie 2a,b auf-



weisen, z. B. $\text{Mo}(\text{N}_2)[\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2][1,2-(\text{Me}_2\text{As})_2\text{C}_6\text{H}_4]$ ²³⁾, liefern für die NN-Valenzschwingungen ihrer Isomere solch überlagerte IR-Banden.

Die Zuordnung der **1a,b** und **2a,b** kennzeichnenden Koordinationsgeometrien gelang mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie. Die an [D₆]Benzol-Lösungen des Isomerengemischs **1a,b** bei 146 MHz beobachteten Aufspaltungsmuster gehören zum Spektrentyp AM₂X und weisen je eine trans-ständige P-Kerne charakterisierende starke Kopplung zwischen P_A und P_X auf. Von den in Abb. 1 für Komplex **1** dargestellten Koordinationsmöglichkeiten sind nach diesen Befunden damit nur die Strukturen **a** und **b** möglich. Die individuelle Zuweisung der beiden Spinsysteme zu **1a** und **1b** erfolgte durch Spektrenvergleich mit Hilfe einer Probe, in der die *cis*-Verbindung **1a** chromatographisch angereichert worden war. Mit P_{A,X} ≡ MeP(CH₂)₂ bzw. PMe₃ bei willkürlicher welchselseitiger Zuordnung der Resonanzen und P_M ≡ -CH₂PMe₂ gilt für die beiden Isomere: **1a**: δ(P_A) = 4.28, δ(P_M) = -0.54, δ(P_X) = -9.05, cis-²J(P_AP_M) = cis-²J(P_MP_X) = 23, trans-²J(P_AP_X) = 97 Hz; **1b**: δ(P_A) = 0.71, δ(P_M) = -2.17, δ(P_X) = -4.83, cis-²J(P_AP_M) = 27, trans-²J(P_AP_X) = 101, cis-²J(P_MP_X) = 22 Hz.

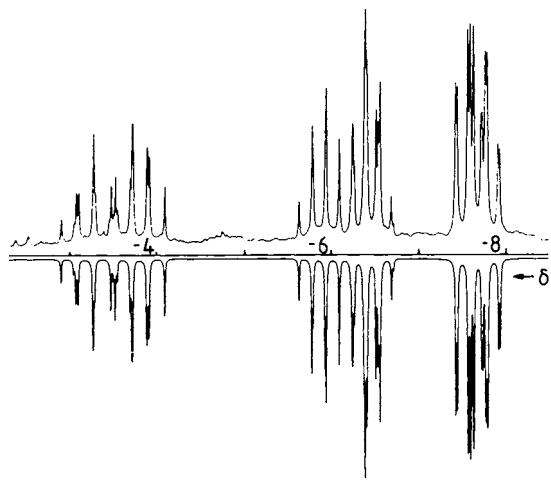


Abb. 2. Experimentelles und simuliertes ³¹P-NMR-Spektrum von *mer,cis*-Mo(N₂)[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃)₂ (**2a**)

Für das aus der Umsetzung von **1** mit PMe₃ erhaltene *mer,cis*-Isomer **2a** des Komplexes Mo(N₂)[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃)₂ lieferte das bei Raumtemperatur in [D₈]Toluol aufgenommene 146-MHz-³¹P-NMR-Spektrum lediglich stark überlagerte Signalgruppen. Durch Abkühlen der Lösung auf 220 K wurde das in Abb. 2 dargestellte AMNQ₂-Aufspaltungsmuster erhalten, das aus der Reihe der vier für **2** denkbaren geometrischen Isomere eindeutig das in Abb. 1 mit **a** gekennzeichnete anzeigt. Die dem in Abb. 2 gleichfalls wiedergegebenen rechnerisch reproduzierten Spektrum²⁴⁾ zugehörigen Parameter sind: δ(P_A) = -3.53, δ(P_M) = -6.09, δ(P_N) = -6.37, δ(P_O) = -7.64, trans-²J(P_AP_M) = 84.0, cis-²J(P_AP_N) = -18.3, cis-²J(P_AP_O) = -29.2, cis-²J(P_MP_N) = -23.5, cis-²J(P_MP_O) = -23.9, cis-²J(P_NP_O) = -18.2 Hz [Wahl der relativen Vor-

zeichen der *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten in Anlehnung an die Literatur²⁵⁾; Zuordnung von MeP(CH₂)₂ und PMe₃ zu P_A, P_M und P_N nicht sicher]. Um zu klären, ob die völlig unterschiedlichen Erscheinungsbilder der bei Raumtemperatur und bei 220 K aufgenommenen Spektren lediglich auf eine Temperaturabhängigkeit der Differenzen der ³¹P-Verschiebungen im Fünfspin-System oder aber auf Isomerisierungsprozesse zurückzuführen ist, wurde die Koordinationsgeometrie von **2a** auch mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie überprüft. Die erhaltenen Spektren zeigten sowohl bei 310 K als auch bei 220 K die allein mit der *mer,cis*-Koordination **2a** gemäß Abb. 1 zu vereinbaren 8 Resonanzen [δ = 15.14 (br. dd, J = 4, 16 Hz), 17.19 (m), 21.83 (br. d, J = 3 Hz), 25.11 (m), 27.34 (m), 29.83 (m), 36.23 (br. d, J = 15 Hz), 39.36 (m)], so daß eine bei höherer Temperatur ablaufende Isomerisierung des Komplexes ausgeschlossen werden kann.

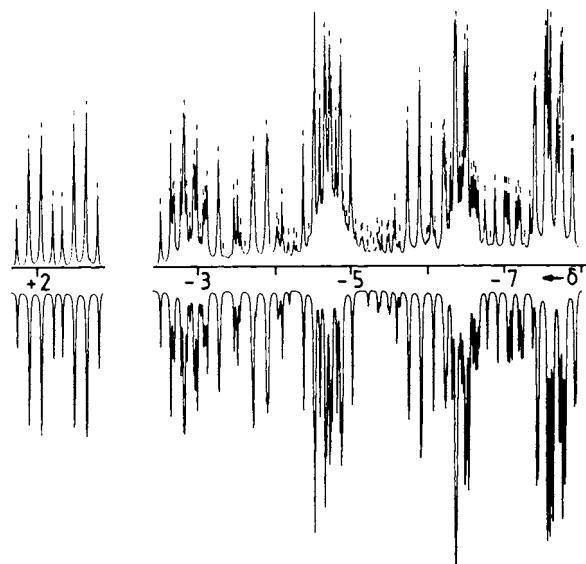


Abb. 3. Experimentelles und simuliertes ³¹P-NMR-Spektrum eines 1:1-Isomerengemisches von *mer,cis*-Mo(N₂)[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃)₂ (**2a**) und *fac,cis*-Mo(N₂)[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂](PMe₃)₂ (**2b**)

Das aus *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂] · 0.75 THF, N₂ und PMe₃ durch Reduktion mit Natrium-Amalgam hervorgegangene Isomerengemisch des Komplexes **2** ergab in [D₈]Toluol bei 220 K das in Abb. 3 dargestellte 146-MHz-³¹P-NMR-Spektrum. Wie das dort ebenfalls abgebildete rechnerisch simulierte Spektrum²⁴⁾ zeigt, stellt es eine Überlagerung des AMNQ₂-Musters von **2a** mit einem als AMNOP beschreibbaren Spinsystem dar, das sich nur mit der *fac,cis*-Geometrie **2b** gemäß, Abb. 1 verträgt. Das Konzentrationsverhältnis **2a**:**2b** liegt nahe bei 1:1. Die für die Computer-Darstellung des Spektrums von **2b** benutzten Verschiebungen und Kopplungskonstanten lauten: δ(P_A) = 1.72, δ(P_M) = -2.82, δ(P_N) = -4.41, δ(P_O) = -4.96, δ(P_P) = -6.80, cis-²J(P_AP_M) = -24.0, cis-²J(P_AP_N) = -22.6, cis-²J(P_AP_O) = -22.5, trans-²J(P_AP_P) = 86.4, cis-²J(P_MP_N) = -19.8, cis-²J(P_MP_O) = -19.2, cis-

$^2J(P_M P_p) = -26.5$, $trans-^2J(P_N P_O) = 90.3$, $cis-^2J(P_N P_p) = -21.8$, $cis-^2J(P_O P_p) = -18.1$ Hz (wegen der relativen Vorzeichen von $cis-^2J$ und $trans-^2J$ vgl. Lit.²⁵⁾). Aufgrund seines ausschließlich *cis*-Kopplungen aufweisenden Signals lässt sich der Kern P_M dem zum N_2 -Liganden *trans*-ständigen Me_2P -Substituenten des Trisphosphans zuweisen; weitergehende Zuordnungen können jedoch nur willkürlich getroffen werden.

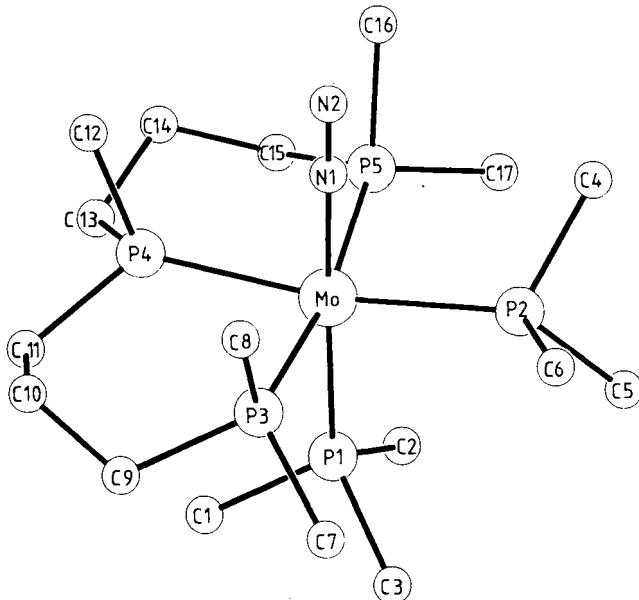


Abb. 4. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur **2a**

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von **2a**

Bindung	Länge	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Mo-P(1)	247.0(1)	P(1)-Mo-P(2)	95.0(1)	P(3)-Mo-P(5)	171.1(1)
Mo-P(2)	245.7(1)	P(1)-Mo-P(3)	91.5(1)	P(4)-Mo-P(5)	85.1(1)
Mo-P(3)	244.2(1)	P(1)-Mo-P(4)	94.7(1)	P(1)-Mo-N(1)	178.0(1)
Mo-P(4)	241.8(1)	P(1)-Mo-P(5)	93.1(1)	P(2)-Mo-N(1)	83.1(1)
Mo-P(5)	244.0(1)	P(2)-Mo-P(3)	95.2(1)	P(3)-Mo-N(1)	87.8(1)
Mo-N(1)	197.8(4)	P(2)-Mo-P(4)	170.0(1)	P(4)-Mo-N(1)	87.2(1)
N(1)-N(2)	112.7(6)	P(2)-Mo-P(5)	92.0(1)	P(5)-Mo-N(1)	87.9(1)
		P(3)-Mo-P(4)	86.9(1)	Mo-N(1)-N(2)	179.3(4)

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die für **2a** bereits aus spektroskopischen Daten abgeleitete pseudooktaedrische *mer,cis*-Koordinationsgeometrie, die nach den in Tab. 1 zusammengestellten Bindungsparametern lediglich leicht verzerrt ist (vgl. auch Abb. 4). Der end-on-gebundene N_2 -Ligand ist in praktisch idealer Weise linear mit dem Molybdän-Atom verknüpft: Valenzwinkel $Mo-N-N$ 179.3(5) $^\circ$. Der Metall-N-Abstand, 197.8(4) pm, und die N-N-Bindungslänge, 112.7(6) pm, zeigen keine signifikanten Abweichungen von den an den vergleichbaren Mono(distickstoff)-Komplexen $M(N_2)(PM_{3})_5$ ($M = Mo^{21}$, W^{26}) gemessenen Werten. Wie bei den letztgenannten Verbindungen wird auch bei **2a** aufgrund des gegenüber PR_3 leicht

erhöhten *trans*-Einflusses von N_2 der längste Metall-P-Abstand zwischen Zentralatom und der zum N_2 -Liganden in *trans*-Position befindlichen PM_{3} -Gruppe beobachtet: $d[Mo-P(1)] = 247.0(1)$ pm gegenüber 241.8(1)–245.7(1) pm für die restlichen Mo-P-Bindungen.

Reaktionen mit Kohlendioxid

Der Mono(distickstoff)-Komplex $Mo(N_2)[MeP(CH_2CH_2CH_2PM_{3})_2](PM_{3})_2$ setzt sich sowohl als isomerenreine Verbindung **2a** als auch als Isomerengemisch **2a,b** mit CO_2 bei Normaldruck und Raumtemperatur in einer Lösung von *n*-Hexan in glatter Reaktion zum orangen Carbonatocarbonyl-Derivat $Mo(CO_3)(CO)[MeP(CH_2CH_2CH_2PM_{3})_2](PM_{3})$ (**3**) um. Verbindung **3** entsteht auch aus dem Isomerengemisch **1a,b** des Bis(distickstoff)-Komplexes $Mo(N_2)_2[MeP(CH_2CH_2CH_2PM_{3})_2](PM_{3})$ und CO_2 , wobei sich in diesem Fall allerdings die gewählten Reaktionsbedingungen wesentlich auf die Zusammensetzung der gebildeten Produkte auswirken. So war z. B. durch Röhren einer eisgekühlten Lösung von **1a,b** in *n*-Hexan unter CO_2 keine Umsetzung zu erreichen; bei Raumtemperatur verlief die Reaktion so langsam, daß die Abscheidung des in unpolaren Solvenzien unlöslichen Komplexes **3** aus dem Reaktionsgemisch selbst nach 2 d noch nicht beendet war. Einleiten von CO_2 in eine CO_2 -gesättigte Lösung des Komplexes **1** in *n*-Hexan führte hingegen zu einer raschen und quantitativen Bildung von **3**; d. h. es bedarf zum vollständigen Austausch der N_2 -Liganden von **1a,b** gegen CO_2 ersichtlich einer stetigen Entfernung des freigesetzten N_2 aus dem Reaktionssystem. Dementsprechend ließ sich auch im Autoklaven unter CO_2 -Druck, also unter Bedingungen, die sich für die Synthese von *trans*- $Mo(CO_2)_2(PM_{3})_4$ aus *cis*- $Mo(N_2)_2(PM_{3})_4$ als günstig erwiesen hatten^{9a,c}, keine vollständige Umsetzung von **1** zu **3** erzielen. Allerdings waren in den so erhaltenen Reaktionsgemischen neben **1** und **3** auch untergeordnete Mengen eines nicht in reiner Form isolierbaren Produktes enthalten, das sich an seinen spektroskopischen Daten als $Mo(\eta^2-CO_2)$ -Addukt zu erkennen gab: IR (Nujol): $\nu = 1671, 1155, 1100\text{ cm}^{-1}$ bw. 1631, 1130, 1075 cm^{-1} nach Markierung mit $^{13}CO_2$; ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta(^{13}CO_2) = 204$ [vgl. *trans*- $Mo(CO_2)_2(PM_{3})_4$ ^{9c}]; $\tilde{\nu} = 1670, 1155, 1100\text{ cm}^{-1}$, $\delta = 206$].

In der gegenüber den Redoxverhältnissen im System $Mo(N_2)_2(PM_{3})_4/CO_2$ offenbar deutlich erleichterten Oxidierbarkeit des Molybdän-Atoms durch CO_2 in den Systemen **1/CO₂** und **2/CO₂** sehen wir eine Folge der höheren elektronischen Belastung des Zentralmetalls von **1** und **2** durch den zweifachen Chelatgriff des $MeP(CH_2CH_2CH_2PM_{3})_2$ -Ligan-

Der orange, siebenfach koordinierte Komplex **3** weicht nicht nur in seiner Farbe sondern auch in seinem Dissoziationsverhalten deutlich von dem formal analogen dunkelblauen Derivat $Mo(CO_3)(CO)(PM_{3})_4$ ^{8,13} ab: während letzteres in Lösung PM_{3} verliert und dabei zu zweikernigem $Mo_2(\mu-CO_3)_2(CO)_2(PM_{3})_6$ assoziiert⁸, ist **3** selbst bei 70°C in Lösung noch nicht nachweisbar dissoziiert. Allerdings gibt der Komplex beim Trocknen im Diffusionspumpenvakuum seinen PM_{3} -Liganden ab und geht dabei irrever-

sibel in $\text{Mo}(\text{CO}_3)(\text{CO})[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$ (**4**) über, das ähnlich wie die vergleichbaren Mo(II)-Komplexe $\text{Mo}_2(\mu\text{-CO}_3)_2(\text{CO})_2\text{L}_4$ ($\text{L} = \text{PMe}_3^8, \text{PMe}_2\text{Ph}^7$) zweikernig zu formulieren sein dürfte.

Nujol-Verreibungen von **3** zeigen für die CO- und CO_3^{2-} -Liganden IR-Absorptionen bei 1780 und 1598 cm^{-1} ; für **4** liegen diese bei 1740 und 1598 cm^{-1} . Das ^{31}P -NMR-Spektrum einer Lösung von **3** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ist bei 146 MHz vom Typ A_2MQ [$\text{P}_A \equiv \text{Me}_2\text{P}$; $\text{P}_M, \text{P}_Q \equiv \text{MeP}(\text{CH}_2-)_2$, PMe_3 mit willkürlicher Signalzuordnung] und weist folgende Parameter auf: $\delta(\text{P}_A) = 31.54$, $\delta(\text{P}_M) = 6.04$, $\delta(\text{P}_Q) = -2.77$, $^2J(\text{P}_A\text{P}_M) = 17$, $^2J(\text{P}_A\text{P}_Q) = 58$, $^2J(\text{P}_M\text{P}_Q) = 202 \text{ Hz}$. Die sehr große Kopplungskonstante $^2J(\text{P}_M\text{P}_Q)$ entspricht einer „*trans*“-Anordnung von PMe_3 und Trisphosphphan-Brücken-P-Atom im heptakoordinierten Komplex, während die äquivalenten Me_2P -Substituenten des Chelatliganden nach Maßgabe der für $^2J(\text{P}_A\text{P}_M)$ und $^2J(\text{P}_A\text{P}_Q)$ beobachteten Werte relativ zu PMe_3 und $\text{MeP}(\text{CH}_2-)_2$ „*cis*“-Positionen besetzen sollten. Das PMe_3 -Dissoziationsprodukt **4** zeigte folgende ^{31}P -NMR-Daten (C_6D_6 , 146 MHz): $\delta(-\text{CH}_2\text{PMe}_2) = 29.56$ (d), $\delta[\text{MeP}(\text{CH}_2-)_2] = 16.57$ (t), $^2J(\text{PP}) = 90 \text{ Hz}$. ^{13}C -markiertes **3**, $\text{Mo}^{13}\text{CO}_3\text{-}(^{13}\text{CO})[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2](\text{PMe}_3)$, ergab in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 91 MHz folgende ^{13}C -NMR-Daten: $\delta(\text{CO}) = 288.01$ [ddt, $^2J(\text{PC}) = 9$ und 26 Hz , $^2J(\text{P}_2\text{C}) = 48 \text{ Hz}$], $\delta(\text{CO}_3^{2-}) = 164.45$ [t, $^3J(\text{P}_2\text{C}) = 8 \text{ Hz}$]. Eine Kopplung zwischen den beiden ^{13}C -Kernen trat nicht auf, so daß **3** als Komplex mit diskreten CO- und CO_3^{2-} -Liganden und nicht etwa als Derivat des bislang nur durch $\text{IrCl}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PMe}_3)_3$ belegten „Kopf-Schwanz“-verknüpften Strukturelementen $[\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{O}]^{2-}$ ²⁷ formuliert werden muß.

Für die finanzielle Unterstützung der Arbeit sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrometer (Perkin-Elmer 577, 325 und 225). — NMR-Spektren: Bruker AM 360 (145.79 MHz bei ^{31}P und 90.56 MHz bei ^{13}C). ^{13}C -Verschiebungen relativ zum C_6D_6 -Signal [bezogen auf $\delta(\text{TMS}) = 0.0$]; H_3PO_4 externer Standard für ^{31}P -NMR. Positive δ -Werte zeigen Tieffeld-Verschiebungen an.

[*Bis(3-dimethylphosphinopropyl)methylphosphan*]bis(*distickstoff*)(*trimethylphosphan*)molybdän(0) (**1**): Zu 2.51 g (4.9 mmol) $\text{mer-MoCl}_3[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2] \cdot 0.75 \text{ THF}$ ¹⁷ und 0.37 g (4.9 mmol) PMe_3 , gelöst in 125 ml THF, wurde unter N_2 Na-Sand (0.50 g, 21.7 mmol; Alfa Products) gegeben und das Reaktionsgemisch unter einem Vorratsvolumen von 1 l N_2 16 h gerührt. Die dabei nach anfänglicher Grünfärbung gebildete tiefrote Lösung wurde abpipettiert und i. Vak. zur Trockne eingeengt. Der nach Digerieren des verbleibenden Rückstands mit *n*-Hexan (60 ml) erhaltenen Extrakt wurde über 15 ml Kieselgel 60 (Merck; Aufschämmung in *n*-Hexan) unter Kühlung mit fließendem Wasser filtriert, wobei mit insgesamt 400 ml *n*-Hexan gründlich nachgewaschen wurde. Nach Eindampfen der vereinigten Filtrate i. Vak. verblieben 0.81 g (34%) des Isomerengemisches **1a,b** als tiefrotes Öl, das teilweise in ein orangefarbenes Kristallisiert überging. Beim Trocknen des Produkts i. Vak. einer Hg-Diffusionspumpe war Schaumbildung infolge teilweisen N_2 -Verlustes zu beobachten, so daß die elementaranalytischen Ergebnisse zwischen den für die Zusammensetzungen

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{MoN}_4\text{P}_4$ [noch intakte Bis(distickstoff)-Verbindung] und $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{MoN}_2\text{P}_4$ [durch quantitative Abspaltung eines N_2 -Liganden entstandener Mono(distickstoff)-Komplex] lagen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{MoN}_4\text{P}_4$ (480.30) Ber. C 35.01 H 7.55 N 11.66

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{MoN}_2\text{P}_4$ (452.29) Ber. C 37.18 H 8.02 N 6.19

Gef. C 36.06 H 7.88 N 8.39

[*Bis(3-dimethylphosphinopropyl)methylphosphan*]mono(*distickstoff*)bis(*trimethylphosphan*)molybdän(0) (**2**): Der Komplex kann sowohl aus **1** durch Substitution als auch aus *mer*- $\text{MoCl}_3[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2] \cdot 0.75 \text{ THF}$ durch Reduktion dargestellt werden.

Aus **1** durch Substitution: 1.00 g (2.1 mmol) eines wie voranstehdend beschriebenen erhaltenen Isomerengemisches **1a,b** wurden unter N_2 in 20 ml Benzol gelöst und mit 1.0 ml PMe_3 versetzt. Nach 8 stdg. Röhren bei Raumtemp. wurde filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingedampft. Dabei schieden sich 1.08 g (97%) gelbe Kristalle ab, die sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch als reines *mer,cis*-Isomer **2a** erwiesen.

Aus *mer*- $\text{MoCl}_3[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2] \cdot 0.75 \text{ THF}$ durch Reduktion: Zu 6.00 g (11.8 mmol) des Trichloro-Komplexes in 300 ml THF wurden 1.90 g (25.0 mmol) PMe_3 und 1.00 g (43.5 mmol) Na-Sand gegeben. Nach 16 stdg. Röhren unter N_2 (Vorratsvolumen: 1 l) wurde das dunkelbraune Reaktionsgemisch filtriert. Der nach Eindampfen des Filtrats erhaltene Rückstand wurde in Toluol (insgesamt 150 ml) gelöst und die Toluol-Lösung über Kieselgel 60 (8 ml einer Toluol-Aufschämmung) filtriert. Beim erneuten Entfernen des Lösemittels i. Vak. kristallisierten 3.10 g (49%) eines beige Gemischs der Isomere **2a** und **2b**.

$\text{C}_{17}\text{H}_{45}\text{MoN}_2\text{P}_5$ (528.37) Ber. C 38.65 H 8.58 N 5.30
Gef. C 38.34 H 8.65 N 5.43

[*Bis(3-dimethylphosphinopropyl)methylphosphan*]carbonato(*carbonyl*)(*trimethylphosphan*)molybdän(II) (**3**) sowie [*Bis(3-dimethylphosphinopropyl)methylphosphan*]carbonato(*carbonyl*)-molybdän(II) (**4**): Die Komplexe entstehen sowohl aus **1** als auch aus **2** und CO_2 .

Reaktion von **1** mit Kohlendioxid: 480 mg (1.0 mmol) des Isomerengemisches **1a,b** wurden in 30 ml CO_2 -gesättigtem *n*-Hexan gelöst, wobei sich **3** augenblicklich als orangegelber Niederschlag abscheidet begann. Dieser wurde nach 20 min abfiltriert und mit 3 × 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Nach kurzer Trocknung i. Ölumpenvak. wurden so ca. 300 mg (58%) des Komplexes **3** erhalten. Einleiten von CO_2 in die Mutterlauge führte zum erneuten Ausfallen von **3**, von dem auf diese Weise weitere 190 mg (37%) gewonnen wurden.

Reaktion von **2** mit Kohlendioxid: 280 mg (0.53 mmol) des Isomerengemisches **2a,b** wurden in einer Lösung von 10 ml *n*-Hexan 12 h der Einwirkung einer CO_2 -Atmosphäre ausgesetzt. In dieser Zeit fielen 250 mg (92%) des orangen Komplexes **3** aus, die wie oben beschrieben gesammelt wurden.

Beim Trocknen der auf beiden Wegen gewonnenen Produkte i. Vak. einer Hg-Diffusionspumpe zum Zwecke der Elementaranalyse wurde innerhalb von 7 h das koordinierte PMe_3 von **3** vollständig abgegeben, wobei **4** erhalten wurde.

3: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{MoO}_4\text{P}_4$ (512.29) Ber. C 37.51 H 7.08

4: $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{MoO}_4\text{P}_3$ (436.22) Ber. C 35.79 H 6.24

Gef. C 35.73 H 6.23

Röntgenstrukturanalyse von **2a**²⁸: Die kristallographischen Messungen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer des Typs Syntex P2₁ der Universität Hamburg bei 20 °C unter Verwendung von MoK_α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.07 \text{ pm}$) durchgeführt. Die Daten wurden während eines Gastaufenthalts von L. D. an der Universität Konstanz mit Hilfe der dort installierten

SHELXTL-Programme²⁹⁾ ausgewertet. Die ungefähren Abmessungen des aus einer übersättigten Benzol-Lösung bei Raumtemp. gewachsenen Einkristalls von **2a** ($C_{17}H_{45}MoN_2P_5$, 528.37) betragen $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm. Er kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 956.8(2)$, $b = 1804.2(4)$, $c = 1588.2(4)$ pm, $\beta = 104.39(2)^\circ$, $V = 2649 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $D_{\text{ber.}} = 1.33$ g · cm $^{-3}$ und $\mu = 7.68$ cm $^{-1}$. Es wurden 6714 Intensitäten im $\Theta/2\Theta$ -Scan bis zu $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$ gesammelt. Der benutzte Datensatz umfaßte 6146 unabhängige Reflexe mit 5004 signifikanten Strukturfaktoren [$|F_o| > 4\sigma(F_o)$]. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Struktur wurde durch Patterson- und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Das erhaltene Strukturmodell wurde nach Vollmatrix-LSQ-Methoden mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nichtwasserstoff-Atome verfeinert. Wasserstoff-Lagen blieben unberücksichtigt. Für 226 Parameter konvergierte die Verbesserung bei $R = 0.039$ und $R_w = 0.050$ (Gewichtssetzung: $w = 1$). Tab. 2 enthält die abschließenden Koordinaten und Temperaturfaktoren.

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} ^{a)} von *mer,cis*-Mo(N_2) $[MeP(CH_2CH_2CH_2PMes_2)_2](PMes_3)_2$ (**2a**)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Mo	0.01580(4)	0.65707(2)	0.76099(2)	0.0283(1)
P(1)	0.20889(13)	0.60301(7)	0.87918(7)	0.0406(4)
P(2)	-0.12321(16)	0.54152(8)	0.72732(10)	0.0528(5)
P(3)	0.15741(14)	0.63715(8)	0.65513(8)	0.0462(4)
P(4)	0.11515(13)	0.78102(7)	0.77879(8)	0.0412(4)
P(5)	-0.12481(13)	0.69730(7)	0.86084(8)	0.0431(4)
N(1)	-0.1403(4)	0.6968(2)	0.6645(3)	0.047(1)
N(2)	-0.2298(6)	0.7198(3)	0.6102(3)	0.080(2)
C(1)	0.3788(7)	0.6554(5)	0.9257(5)	0.095(3)
C(2)	0.1756(8)	0.5810(5)	0.9861(4)	0.091(3)
C(3)	0.2940(11)	0.5153(5)	0.8615(5)	0.127(4)
C(4)	-0.3220(8)	0.5524(5)	0.7054(8)	0.132(5)
C(5)	-0.0996(11)	0.4607(4)	0.8036(7)	0.122(5)
C(6)	-0.1200(13)	0.4882(6)	0.6285(7)	0.158(6)
C(7)	0.2330(8)	0.5457(4)	0.6322(5)	0.083(3)
C(8)	0.0641(7)	0.6640(4)	0.5411(3)	0.076(3)
C(9)	0.3301(6)	0.6895(4)	0.6685(4)	0.064(2)
C(10)	0.3168(7)	0.7746(4)	0.6736(4)	0.074(3)
C(11)	0.2964(6)	0.8034(3)	0.7618(4)	0.062(2)
C(12)	0.0075(7)	0.8513(3)	0.7052(4)	0.070(2)
C(13)	0.1408(6)	0.8318(3)	0.8834(4)	0.063(2)
C(14)	0.0031(7)	0.8389(3)	0.9152(4)	0.069(2)
C(15)	-0.0465(6)	0.7657(4)	0.9475(3)	0.061(2)
C(16)	-0.2957(6)	0.7470(4)	0.8084(4)	0.068(2)
C(17)	-0.1971(8)	0.6330(4)	0.9325(5)	0.081(3)

$$\text{a)} U_{\text{eq}} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3.$$

CAS-Registry-Nummern

1: 121865-97-2 / 2a: 121865-98-3 / 2: 121958-21-2 / 3: 121865-99-4 / 4: 121866-00-0 / *mer*-MoCl₃[MeP(CH₂CH₂CH₂PMes₂)₂]: 116122-71-5 / CO₂: 124-38-9

²⁹⁾ XXIX. Mitteilung: L. Dahlenburg, N. Höck, H. Berke, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2083.

³⁰⁾ L. Dahlenburg, C. Prengel, *Organometallics* **3** (1984) 934.

³¹⁾ L. Dahlenburg, C. Prengel, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 63.

- 4) L. Dahlenburg, C. Prengel, N. Höck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 718.
- 5) L. Dahlenburg, C. Prengel, *Inorg. Chim. Acta* **122** (1986) 55.
- 6) M. Antberg, L. Dahlenburg, K.-M. Frosin, N. Höck, *Chem. Ber.* **121** (1988) 859.
- 7) J. Chatt, M. Kubota, G. J. Leigh, F. C. March, R. Mason, D. J. Yarrow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 1033.
- 8) E. Carmona, F. Gonzales, M. L. Poveda, J. M. Marin, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3365.
- 9) ^{9a)} R. Alvarez, E. Carmona, M. L. Poveda, R. Sanchez-Delgado, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2731. — ^{9b)} R. Alvarez, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, J. M. Marin, A. Monge, M. L. Poveda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1326. — ^{9c)} R. Alvarez, E. Carmona, J. M. Marin, M. L. Poveda, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2286.
- 10) J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *Transition Met. Chem.* **8** (1983) 383.
- 11) T. Ito, T. Kokubo, T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 136.
- 12) ^{12a)} E. Carmona, J. M. Marin, M. L. Poveda, J. L. Atwood, R. D. Rogers, G. Wilkinson, *Angew. Chem.* **94** (1982) 467; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 441; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1116. — ^{12b)} E. Carmona, J. M. Marin, M. L. Poveda, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3014.
- 13) E. Carmona, *J. Organomet. Chem.* **358** (1988) 283.
- 14) L. Dahlenburg, B. Pietsch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 70.
- 15) B. Pietsch, L. Dahlenburg, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42** (1986) 995.
- 16) T. A. George, M. A. Jackson, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 924.
- 17) B. Pietsch, L. Dahlenburg, *Inorg. Chim. Acta* **145** (1988) 195.
- 18) J. Chatt, R. A. Head, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1638.
- 19) B. J. Carter, J. E. Bercaw, H. B. Gray, *J. Organomet. Chem.* **181** (1979) 105.
- 20) R. A. Henderson, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **27** (1983) 197.
- 21) E. Carmona, J. M. Marin, M. L. Poveda, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **238** (1982) C63.
- 22) ^{22a)} F. G. N. Cloke, K. P. Cox, M. L. H. Green, J. Bashkin, K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 393. — ^{22b)} M. Brookhart, K. Cox, F. G. N. Cloke, J. C. Green, M. L. H. Green, P. M. Hare, J. Bashkin, A. E. Derome, P. D. Grebenik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 423.
- 23) ^{23a)} T. A. George, R. C. Tisdale, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5157. — ^{23b)} T. A. George, R. C. Tisdale, *Polyhedron* **5** (1986) 297. — ^{23c)} T. A. George, R. C. Tisdale, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2909.
- 24) Simulationsprogramm PANIC (Bruker-Software).
- 25) Bezuglich der relativen Vorzeichen von *cis*-²J(PP) (negativ) und *trans*-²J(PP) (positiv) siehe u.a.: ^{25a)} J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **9** (1972/1973) 1. — ^{25b)} R. J. Goodfellow, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1676. — ^{25c)} M. V. Baker, L. D. Field, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2010.
- 26) E. Carmona, A. Galindo, M. L. Poveda, R. D. Rogers, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4033.
- 27) T. Herskovitz, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1615.
- 28) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53754, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 29) G. M. Sheldrick, *SHELXTL, komplettes Programm zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten*, Göttingen 1983.

[132/89]