

# Darstellung und Charakterisierung der Tetrahedrane $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_3\text{P}$ ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) sowie der Derivate $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{Mo}(\text{CO})_5$ und $[\text{CpW}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{W}(\text{CO})_5$

Thomas Kilthau, Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler<sup>[†]</sup>

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 27. Mai 1994

**Key Words:**  $\mu_3$ -Phosphorus-trimolybdenum tetrahedrane /  $\mu_3$ -Phosphorus-tritungsten tetrahedrane

## Synthesis and Characterization of the Tetrahedranes $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_3\text{P}$ ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) and Their Derivatives $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{Mo}(\text{CO})_5$ and $[\text{CpW}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{W}(\text{CO})_5$

The reaction of  $\text{Na}[\text{CpM}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) with  $\text{PCl}_3$  in diglyme yields the cluster compounds  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{Mo}(\text{CO})_5$  (**2a**) and  $[\text{CpW}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{W}(\text{CO})_5$  (**2b**) in good yields as well as the tetrahedranes  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{P}$  (**3a**) and  $[\text{CpW}(\text{CO})_2]_3\text{P}$  (**3b**) as side products. Compounds **3a, b** are

obtained independently by the reaction of **2a, b** with  $\text{PPh}_3$ . The clusters **2a, b** and **3a, b** were characterized spectroscopically (IR, NMR, MS), and X-ray structure determinations were carried out on **2a, b**.

Die Verknüpfung von substituentenfreien Hauptgruppenelementen mit Übergangsmetallen ist seit einigen Jahren in der metallorganischen Chemie von besonderem Interesse<sup>[1]</sup>. So sind alle Glieder der homologen Reihe  $\text{As}_n[\text{CpM}(\text{CO})_2]_{4-n}$  ( $n = 1-3$ ) ( $\text{M} = \text{Mo}$ )<sup>[2]</sup> bekannt. Eine einfache Synthese der Cluster mit  $n = 1, 2$  stellt dabei die Umsetzung von  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  mit metallischem Arsen dar. Von der homologen Reihe  $\text{P}_n[\text{CpM}(\text{CO})_2]_{4-n}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) sind bisher nur die Cluster mit  $n = 2, 3$  beschrieben, die Scherer<sup>[3]</sup> durch Umsetzung von  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  mit weißem Phosphor erhalten konnte. Wir berichten hier über die Synthese der fehlenden Glieder  $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_3\text{P}$  (**3a, b**) sowie der Additionsverbindungen  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{Mo}(\text{CO})_5$  (**2a**) und  $[\text{CpW}(\text{CO})_2]_3\text{P}-\text{W}(\text{CO})_5$  (**2b**).

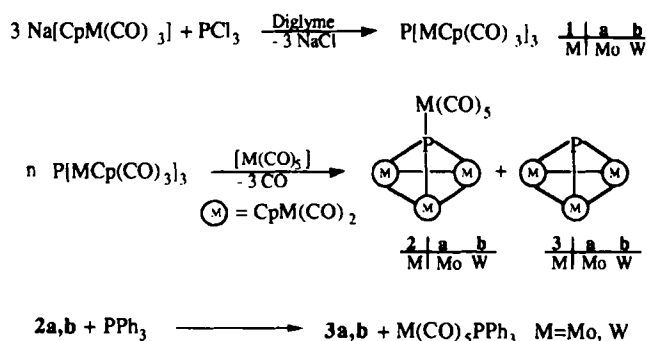
### Synthese von **2a, b** und **3a, b**

Setzt man  $\text{Na}[\text{CpM}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) mit frisch destilliertem  $\text{PCl}_3$  in Diglyme (Diethylenglycol-dimethylether) bei 140–150°C um, so erhält man eine dunkelbraune Lösung. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung können die Cluster **2a** und **2b** in mäßigen Ausbeuten isoliert werden. Zusätzlich werden geringe Mengen der Tetrahedrane  $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_3\text{P}$  [ $\text{M} = \text{Mo}$  (**3a**),  $\text{W}$  (**3b**)] erhalten.

Die Bildung der trigonal-pyramidalen Cluster **2a, b** und **3a, b** kann mit dem in Schema 1 gezeigten Reaktionsablauf gedeutet werden. Im ersten Reaktionsschritt entsteht unter Eliminierung von  $\text{NaCl}$   $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_3\text{P}$  (**1a, b**), in dem eine pyramidale  $\text{M}_3\text{P}$ -Gruppierung ohne Metall-Metall-Bindungen vorliegt. **1a, b** ist jedoch unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nicht stabil und geht unter Eliminierung von CO sowie Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen in die Tetrahedrane **3a, b** über. Durch Anlagerung eines  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragments an das Phosphoratom von **3a, b** entstehen **2a, b**. Unter den Reaktionsbedingungen findet offenbar eine partielle Zerlegung der Edukte und Produkte statt, was die Gegenwart carbonylhaltiger Fragmente wie  $\text{M}(\text{CO})_5$  in der Reaktionslösung sowie die Isolierung von größeren Mengen  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  er-

klärt. Die Synthese der Tetrahedrane **3a, b** ist auch ausgehend von **2a, b** möglich (Schema 1). Hierbei wird mit  $\text{PPh}_3$  das  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragment aus **2a, b** unter Bildung von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$  eliminiert.

Schema 1



Die Konstitution der Verbindungen **2a, b** und **3a, b** folgt aus <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und Massenspektren sowie Elementaranalysen und ist für **2a, b** röntgenstrukturanalytisch bewiesen.

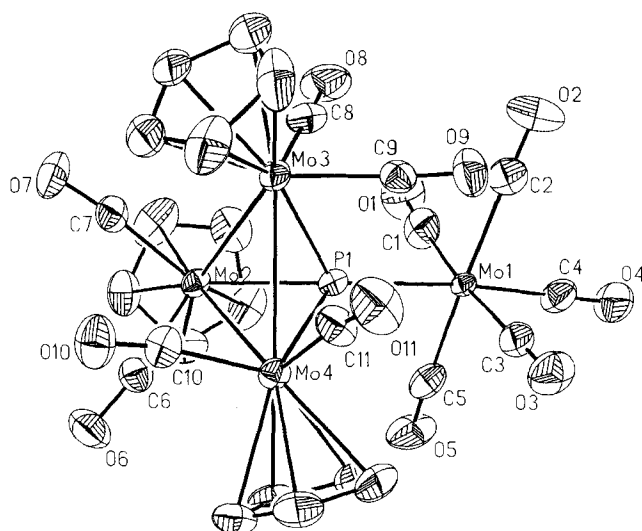
### Molekülstruktur von **2a, b**

Die Verbindungen **2a** und **2b** sind isostrukturell (Abb. 1). In beiden Verbindungen liegt ein trigonal-pyramidaler  $\text{M}_3\text{P}$ -Cluster vor, in dem die Metallatome die Eckpunkte der Basis, das Phosphoratom die Spitze der Pyramide bilden. Nach der 18 VE-Regel sind in **2a, b** nur Einfachbindungen zu erwarten, was mit dem Mo–Mo–[309.2(1)–312.0(1) pm] und den W–W-Abständen<sup>[4]</sup> [307.2(2)–310.5(2) pm] im Einklang steht. Die Mo– und W–P-Abstände betragen 242.2(2)–247.0(2) bzw. 242.9(4)–247.6(4) pm. Die Innenwinkel des Tetrahedrangerüsts sind am Phosphoratom für **2a** 78.3(1)–79.5(1)°, für **2b** 77.6(1)–79.1(1)°, in der  $\text{M}_3$ -Basis 59.5(1)–60.4(1)° für **2a** und 59.3(1)–60.4(1)° für **2b**. Die  $\text{M}_3$ -Grundfläche stellt ein gleichseitiges Dreieck dar.

[†] Verstorben am 30. April 1991. – Korrespondenzautor: Prof. Dr. Walter Siebert, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg.

Jedes der drei  $\text{CpM}(\text{CO})_2$ -Fragmente nimmt in bezug auf die Ebene der drei Metallatome eine andere Orientierung ein. Die Fragmente  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(2)$  und  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(3)$  sind zueinander in *anti*-Stellung, wobei die CO-Gruppen an M(3) auf der Seite des P-Atoms liegen (Abb. 2). Die Carbonylgruppen des  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(4)$ -Fragments besitzen bezüglich der Anordnung der anderen Fragmente *gauche*-Konformation; die CO-Gruppen stehen bezüglich dem Metalldreiring äquatorial  $[\text{C}(11)\text{O}(11)]$  und axial  $[\text{C}(10)\text{O}(10)]$ . Eine vergleichbare räumliche Orientierung der Carbonylgruppen wird auch in  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{As}$  beobachtet<sup>[2]</sup>. Die mittleren Metall–C(Cp)-Abstände zeigen keine signifikanten Unterschiede und liegen für **2a** zwischen 233(1) und 235(1), für **2b** zwischen 233(2) und 235(2) pm.

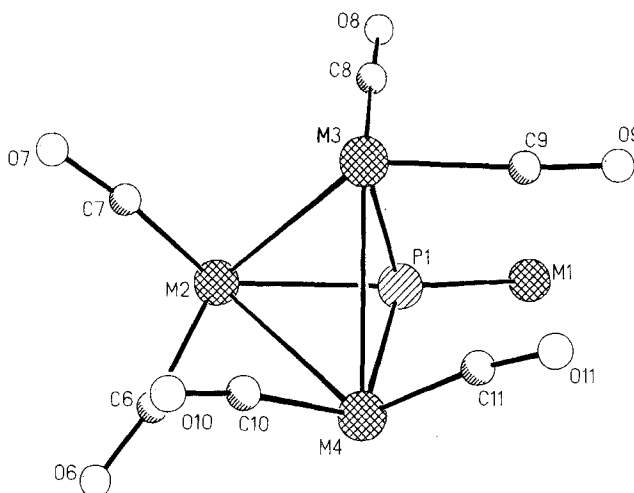
Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **2a**: Mo(1)–P(1) 260.4(2), Mo(2)–P(1) 243.5(2), Mo(3)–P(1) 247.0(2), Mo(4)–P(1) 242.2(2), Mo(2)–Mo(4) 310.8(1), Mo(2)–Mo(3) 312.0(1), Mo(3)–Mo(4) 309.2(1), Mo–C(Cp) 233.9(11); P(1)–Mo(4)–Mo(3) 51.5(1), Mo(2)–Mo(4)–Mo(3) 60.4(1), Mo(1)–P(1)–Mo(3) 130.4(1); **2b**: W(1)–P(1) 258.6(4), W(2)–P(1) 244.2(4), W(3)–P(1) 247.6(4), W(4)–P(1) 242.9(4), W(2)–W(4) 310.2(2), W(2)–W(3) 310.5(2), W(3)–W(4) 307.2(2), W–C(Cp) 233.7(11); P(1)–W(4)–W(3) 77.6(1), W(2)–W(4)–W(3) 60.3(0)



Die Bindungslängen M–CO variieren von 195.1(9) bis 199.2(9) pm für **2a** und 193(2) bis 198(2) pm für **2b**. Auch die Bindungswinkel der M–C–O-Gruppen unterscheiden sich signifikant. Die M–CO Gruppen C(6)O(6) und C(7)O(7) sind mit M–C–O-Bindungswinkeln von 165.3(8) bzw. 166.4(8)° für **2a** und 165(1) bzw. 167(1)° für **2b** am stärksten gewinkelt, während in **2a** die M–C–O-Bindungswinkel der restlichen Carbonylgruppen im Bereich von 171.6(8) bis 175.0(9)° und in **2b** von 173(2) bis 175(2)° liegen. Bei der zu **2a** isoelektronischen Verbindung  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{S}^+$  wird für die äquatorialen Carbonylgruppen aufgrund des Mo–C–O-Bindungswinkels von 168° das Vorliegen semiverbrückender Carbonylgruppen diskutiert<sup>[5]</sup>. In **2a, b** sind die M–C(O)-Abstände zu den benachbarten Metallatomen zu groß [368 pm in **2a** und 364 pm in **2b** bezogen auf Carbonylgruppe C(6)O(6) und C(7)O(7)], so daß die unterschiedlichen Bindungslängen und -winkel der MCO-Gruppierung als Folge sterischer Effekte und unterschiedlicher "trans-Effekte" gedeutet werden können.

Der Abstand zwischen dem Phosphoratom und dem Metallatom M(1) liegt bei 260.4(2) pm für **2a** und 258.6(4) pm für **2b** und ist somit bedeutend länger als die Einfachbindungen innerhalb des Te-

Abb. 2. Zentrales  $\text{M}_3\text{P}$ -Fragment von **2a, b**; zur Verdeutlichung der räumlichen Orientierung der Carbonylgruppen wurden die Cp-Liganden an M(2)–M(4) und Carbonylgruppen an M(1) weggelassen



tetrahedran-Gerüsts. Das  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragment sitzt annähernd senkrecht über der  $\text{M}_3$ -Basis. Zwei der fünf Carbonylgruppen, welche an das Metallatom M(4) gebunden sind, bilden einen M–C–O-Winkel von etwa 180°, die restlichen drei Carbonylgruppen M–C–O-Winkel zwischen 174.2(9) und 175.4(10)° für **2a** sowie zwischen 172(2) und 177(2)° für **2b**.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Land Baden-Württemberg für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas mit Schlenkrohr-Technik und unter Verwendung argongesättigter, absolut wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. –  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker AC 300 (300 MHz). – MS: Finnigan MAT 3MA. – Elementaranalysen (C, H, P): Mikroanalytisches Labor des Organisch-chemischen Instituts der Universität Heidelberg. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Schmelztisch mit Monoskop VS der Firma Hans Bock, nicht korrigiert.

Hexacarbonyltris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(pentacarbonylmolybdän)- $\mu_4$ -phosphor-trimolybdän(3 Mo–Mo) (**2a**) und Hexacarbonyltris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -phosphor-trimolybdän(3 Mo–Mo) (**3a**): Zu einer nach Literaturvorschrift<sup>[6]</sup> hergestellten Lösung von  $\text{Na}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$  in Diglyme (Diethylenglycol-dimethylether) (Ansatz 41.7 mmol) werden bei 90°C 1.2 ml  $\text{PCl}_3$  (14 mmol) gegeben. Dann wird die Reaktionslösung 3 h auf 140–150°C erwärmt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, das Reaktionsgemisch auf Kieselgel (0.05–0.2) aufgezogen und chromatographisch über eine Normaldrucksäule (Kieselgel 0.05–0.2, 40 × 5 cm) getrennt. Mit Toluol/Hexan (1:3) eluiert man zunächst eine sehr große rote Fraktion von  $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ . Mit Toluol/Hexan (3:1) wird eine dunkelgrüne Fraktion eluiert, die nochmals unter den gleichen Bedingungen getrennt wird. Mit reinem Toluol wird nun sehr viel **2a** und wenig **3a** isoliert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan (1:1) werden bei ca. –18°C analysenreine dunkelgrüne Kristalle von **2a** erhalten. Von **3a** konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. **2a** löst sich in allen gebräuchlichen Solventien, Ausb. 2.8 g (22%, bezogen auf  $\text{PCl}_3$ ). Schmp. >300°C. – IR (KBr,  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2059 s, 1980 s, 1921 sh, 1889 sh, 1873 s. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  =

5.21 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). – Molmasse 918 (FD-MS, Chloroformlösung). – C<sub>26</sub>H<sub>15</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>P (918.0): ber. C 33.12, H 1.66, P 3.23; gef. C 33.35, H 1.81, P 3.43.

*Hexacarbonyltris(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-μ<sub>3</sub>-phosphor-trimolybdän-(3 Mo–Mo) (3a)*: Eine Lösung von 2.8 g (3.1 mmol) **2a** in 20 ml Toluol wird mit 0.78 g (3.1 mmol) PPh<sub>3</sub> versetzt. Nach ca. 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird die Reaktion abgebrochen, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, anschließend das Reaktionsgemisch auf Kieselgel (0.05–0.2) aufgezogen und auf eine Normaldrucksäule [Kieselgel 0.05–0.2, 40 × 5 cm, Toluol/Hexan (1:3)] gegeben. Mit Toluol/Hexan (1:1) erhält man eine grüne Fraktion von **3a**. Das postulierte Mo(CO)<sub>5</sub>PPh<sub>3</sub> konnte nicht nachgewiesen werden. **3a** löst sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan werden grüne Kristalle erhalten, Ausb. 2.0 g (71%), Schmp. 280°C. – IR (KBr, ν<sub>CO</sub>, cm<sup>–1</sup>): ν̃ = 1976 m, 1934 vs, 1899 vs, 1879 m, 1865 sh, 1846 m. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 5.09 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). – Molmasse 682 (FD-MS, Chloroformlösung). – C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>6</sub>P (682.0): ber. C 35.63, H 2.21, P 4.28; gef. C 35.63, H 2.21, P 4.28.

*Hexacarbonyltris(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-(pentacarbonylwolfram)-μ<sub>4</sub>-phosphor-triwolfram(3W–W) (2b) und Hexacarbonyltris(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)-μ<sub>3</sub>-phosphor-triwolfram(3W–W) (3b)*: Die Synthese von **2b** und **3b** erfolgte analog zu **2a** und **3a**. Ansatz **2b**: 41.7 mmol Na[CpW(CO)<sub>3</sub>], 1.2 ml (14 mmol) PCl<sub>3</sub>, Ansatz **3b**: 2.8 g (2.2 mmol) **2b**, 0.78 g (3.05 mmol) PPh<sub>3</sub>. **2b**: Dunkelgrüne Kristalle, Ausb. 1.5 g (8.4%, bezogen auf PCl<sub>3</sub>), Schmp. 270°C. – IR (KBr, ν<sub>CO</sub>, cm<sup>–1</sup>): ν̃ = 2061 s, 1982 s, 1920 sh, 1882 sh, 1807 s. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 5.25 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). – Molmasse 1269 (FD-MS, Chloroformlösung). – C<sub>26</sub>H<sub>15</sub>O<sub>11</sub>PW<sub>4</sub> (1269.6): ber. C 24.57, H 1.18; gef. C 23.93, H 1.33.

**3b**: Grüne Kristalle, Ausb. 1.0 g (67%), Schmp. 256°C. – IR (KBr, ν<sub>CO</sub>, cm<sup>–1</sup>): ν̃ = 1972 s, 1927 vs, 1892 vs. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 5.11 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). – Molmasse 946 (FD-MS, Chloroformlösung). – C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>PW<sub>3</sub> (945.7): ber. C 26.27, H 1.61, P 3.27; gef. C 26.71, H 1.72, P 3.14.

*Röntgenstrukturanalyse von C<sub>26</sub>H<sub>15</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>P<sub>1</sub> (2a)*: Dunkelbraunschwarzer Kristall (0.4 × 0.4 × 0.5 mm), monoklin, C<sub>2h</sub>-P2<sub>1</sub>/n, a = 959.6(5), b = 1798(1), c = 1676.9(7) pm, β = 91.27(4)°, V = 2892.6 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, Z = 4, empirische Absorptionskorrektur, μ = 1.33 mm<sup>–1</sup>, F(000) = 1320, d<sub>r</sub> = 1.33 gm<sup>–3</sup>, Syntex R3<sup>[7]</sup>, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-scan, h(0/12), k(0/22), l(–20/20),

3.0 ≤ 2θ ≤ 50°, 5645 gemessene Reflexe, davon 4730 unabhängige mit I ≥ 2.5σ(I). Die Struktur wurde mit Patterson-, Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und verfeinert, alle Nichtwasserstoffatome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe der SHELXTL-Option HFIX<sup>[8]</sup> fixiert, R = 0.052, R<sub>w</sub> = 0.053, Restelektronendichte 1.66/–0.96 e/Å<sup>3</sup>, shift/esd = 0.01, Goof = 5.24. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXL PLUS<sup>[8]</sup>, die Atomformfaktoren wurden den International Tables<sup>[9]</sup> entnommen.

*Röntgenstrukturanalyse von C<sub>26</sub>H<sub>15</sub>W<sub>4</sub>O<sub>11</sub>P (2b)*: Dunkelroter Kristall (0.11 × 0.15 × 0.92 mm), monoklin, C<sub>2h</sub>-P2<sub>1</sub>/n, a = 953.4(5), b = 1798.6(9), c = 1670.7(8) pm, β = 91.07(3)°, V = 2864.4 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, Z = 4, empirische Absorptionskorrektur, μ = 16.48 mm<sup>–1</sup>, F(000) = 2280, d<sub>r</sub> = 2.94 gm<sup>–3</sup>, Siemens-STOE AED2, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-scan, h(–12/12), k(0/24), l(0/22), 3.0 ≤ 2θ ≤ 57°, 7677 gemessene Reflexe, davon 4213 unabhängige mit I ≥ 2.5σ(I), Strukturlösung und Verfeinerung wie bei **2a**, R = 0.042, R<sub>w</sub> = 0.034, Restelektronendichte 1.46/–1.78 e/Å<sup>3</sup>, shift/esd = 0.02, Goof = 1.79.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Leopoldshafen-Eggenstein, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58666, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[1] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, C9–C12.

[2] M. L. Ziegler, K. Blechschmitt, B. Nuber, T. Zahn, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 159–171.

[3] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 905–924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 924.

[4] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, J. Wiley & Sons, New York, **1982**.

[5] M. D. Curtis, W. M. Butler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 998.

[6] K. Endrisch, Dissertation, Universität Heidelberg, **1980**.

[7] Meßprogramm Version 1, Syntex Analytical Instruments, **1974**.

[8] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Release 3.4, **1989**, Siemens Analytical X-Ray Instruments.

[9] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. IV, The Kynoch Press, Birmingham, **1974**.