

Tripod-Liganden mit Cyclopentadienyl-Donorgruppe: Aufbau und Reaktionen des Tripod-Mo-Templats $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Mo}$

Björn Antelmann, Gottfried Huttner *, Ute Winterhalter

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

Eingegangen am 29 Oktober 1997

Abstract

After deprotonating the tripodal ligand $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$, **1**, coordination of the cyclopentadienyl unit to $\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3$ is achieved by blocking the two diphenylphosphane groups with BH_3 . The molybdenum complex $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{I}$, **2**, is obtained after oxidation by iodine and splitting off the BH_3 groups. The cleavage of the metal iodine bond in **2** is accessible via irradiation of **2** with coordination of the remaining phosphane group to form the complex salt $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_2]\text{I}$, **3**. On the other hand, the irradiation of **2** in the presence of air resulted in substitution of the two carbonyl groups. The oxo molybdenum complex salt $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{MoO}]\text{I}$, **4**, is obtained. The results are established by usual analytical methods as well as by X-ray analyses in case of **3** and **4**. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Zusammenfassung

Nach Deprotonierung des tripodalen Liganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$, **1**, wird eine Koordination der neopentanständigen Cyclopentadienyleinheit an $\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3$ durch Blockierung der beiden neopentanständigen Diphenylphosphangruppen mit BH_3 erreicht. Der Molybdänkomplex $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{I}$, **2**, wird nach Oxidation mit I_2 und anschließender Abspaltung der BH_3 -Gruppen erhalten. Die Spaltung der Metall-Iod-Bindung in **2** gelingt durch Bestrahlung von **2** unter Koordination der verbleibenden Phosphangruppe mit Bildung des Komplexsalzes $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_2]\text{I}$, **3**. Die Bestrahlung von **2** in Anwesenheit von Luft führt hingegen zur Substitution der beiden Carbonylgruppen. Dabei wird das Oxo-Molybdän-Komplexsalz $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{MoO}]\text{I}$, **4**, erhalten. Die Ergebnisse sind durch die üblichen analytischen Techniken, für **3** und **4** zusätzlich durch Röntgenstrukturanalyse belegt. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

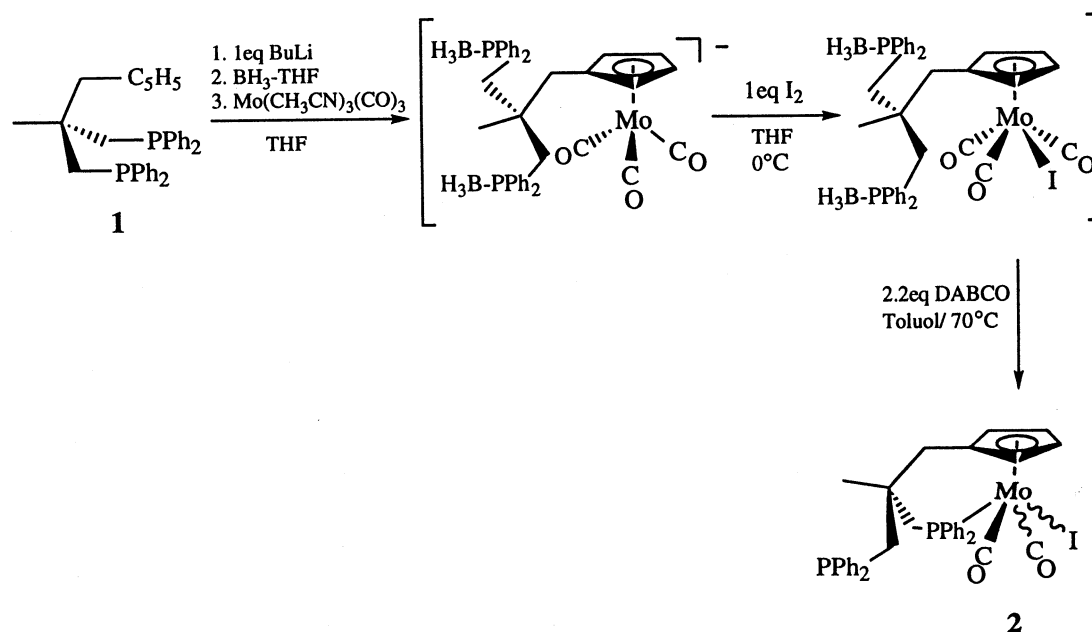
Keywords: Tripodal ligands; Functionalized cyclopentadienyl; Molybdenum complexes

1. Einleitung

Mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$, **1**, [1] steht ein Ligandensystem zur Verfügung, das eine Cyclopentadienyl-

Donorgruppe und zwei Phosphin-Donorgruppen in einer zur Bildung von Chelatkomplexen geeigneten Geometrie in einem Liganden zusammenfaßt [2]. Während die Chemie der Einführung von Cyclopentadienylliganden in Metallkomplexe ebenso gut entwickelt ist, wie die Einführung von Phosphin-Donorgruppen, kann die

* Corresponding author. Fax: +49 6221 545707.



Schema 1.

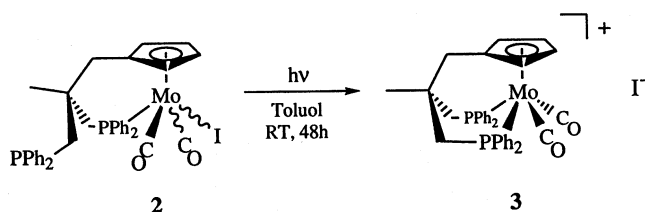
gleichzeitige Anwesenheit beider Gruppen in einem Liganden ein Problem darstellen: Wenn die Phosphinfunktion zuerst koordiniert, kann es schwierig sein, den Cyclopentadienylteil des Liganden zu koordinieren. Wenn die Cyclopentadienylfunktion zuerst gebunden wird, können dagegen die bekannten Methoden für die schrittweise Anbindung auch der Phosphinfunktion eingesetzt werden. Wir zeigen hier, an Komplexen, die das Templat $\eta^5\text{-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Mo}$ enthalten, daß die zeitweilige Blockierung der Phosphanfunktionen die oft unerwünschte primäre Koordination der Phosphane verhindert und so den Aufbau dieser Template erlaubt.

2. Synthese der Komplexe

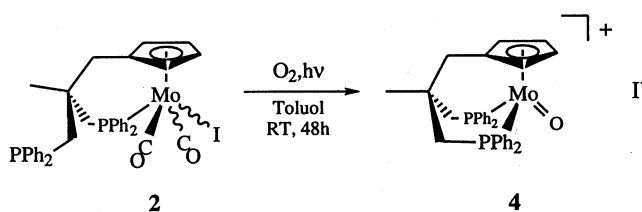
Setzt man den Liganden **1** in deprotonierter Form mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ um, so erhält man nach Zugabe von Methyliodid und Aufarbeitung ein Produkt, in dem die beiden Phosphin-Donorfunktionen von **1** an eine $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Einheit gebunden sind ($\nu_{\text{CO}} = 2019$ (s), 1905 (vs, br) cm^{-1} ; MS (FAB): $m/z = 728$). Eine Substitution von Carbonylgruppen durch den Cyclopentadienylteil des Liganden wird auch nach zwölfstündigem Rückflußkochen in THF nicht beobachtet. Um die Reaktion der Phosphanfunktion des Liganden **1** zeitweise zu blockieren, bewährt sich auch hier der Schutz durch BH_3 -Gruppen [1,3]: **1** wird mit einem Äquivalent *n*-BuLi in THF deprotoniert und mit zwei Äquivalenten $\text{BH}_3\text{-THF}$ versetzt. Diese Lösung reagiert innerhalb zwei Stunden nahezu quantitativ mit $\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3$ [4] zu einer braunen Lösung, die mit ihrem charakteristischen ν_{CO} -IR-Spektrum (1904 , 1806 ,

1783 , 1720 cm^{-1}) auf das Vorliegen des erwarteten $\text{CpMo}(\text{CO})_3$ -Anions hinweist. Die Lösung dieses Anions mit einem Äquivalent I_2 in THF bei 0°C führt unter Farbumschlag nach Rot zu einer Verbindung, die nach ν_{CO} -IR-Spektrum (2038 , 1962 cm^{-1}) [5] und Folgereaktion dem Komplex $\eta^5\text{-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-BH}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$ entspricht. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt dieses Zwischenprodukt als ein roter Feststoff. Die Toluol-Lösung dieses Feststoffs wird über Kieselgel filtriert, mit 2.2 Äquivalenten DABCO versetzt [6] und 2 Stunden auf 70° erwärmt. Unter diesen Bedingungen tritt die Entschützung beider Phosphanfunktionen ein und zugleich wird eine Carbonylgruppe des Intermediats durch eine Phosphinfunktion des Chelatliganden unter Bildung von **2** substituiert, das nach Entfernen des Lösungsmittels wiederum als roter Feststoff anfällt (Schema 1).

2 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal für die komplexgebundene Phosphanfunktion und ein Signal für die noch nicht koordinierte PPh_2 -Gruppe ($\delta = 47.6$, -26.3). Elementaranalyse und Massenspektrum belegen die angegebene Zusammensetzung. IR-Spektrum und ^{13}C -NMR-Spektrum deuten an, daß **2** in mehreren isomeren Formen vorliegt: Man beobachtet zwei intensive ν_{CO} -Absorptionen (1964 , 1887 cm^{-1}) und zwei schwache ν_{CO} -Absorptionen (1959 , 1859 cm^{-1}), die als Schun (1964 , 1887 cm^{-1}) und zwei schwache ν_{CO} -Absorptionen (1959 , 1859 cm^{-1}), die als Schultern auftreten; entsprechend findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum insgesamt acht Signale für die Kohlenstoffe des Cyclopentadienylliganden. Die Chiralität am Brückenkohlenstoffatom des Liganden in **2** und die Permutation der Positionen der Coliganden erlauben die Bildung mehrerer isomerer Formen von **2**.



Schema 2.

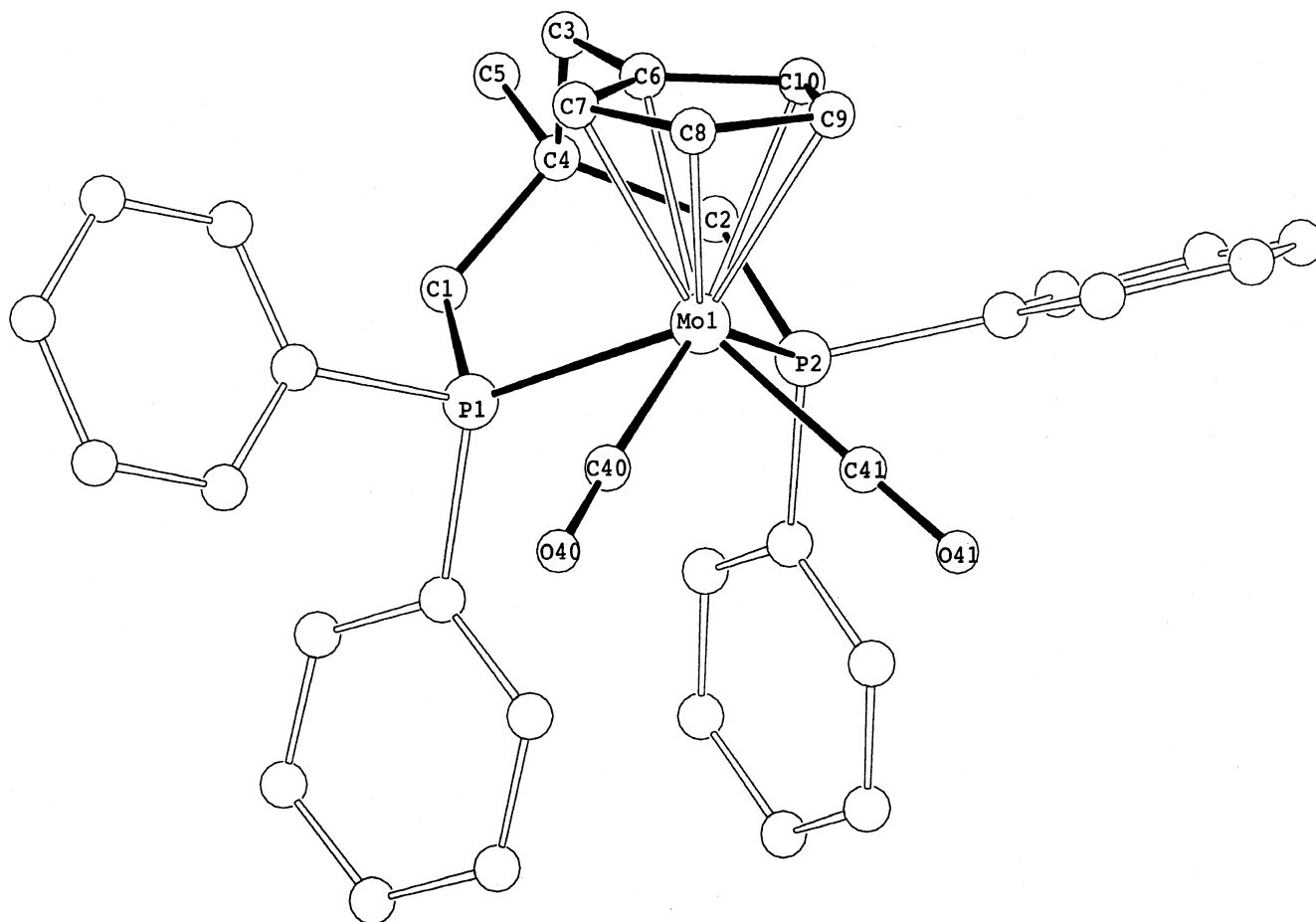


Schema 3.

Werden Lösungen von **2** in Toluol bestrahlt, so tritt Substitution von Iodid durch die in **2** zunächst noch freie Phosphin-Donorfunktion des Chelatliganden unter Bildung von gelbem **3** ein (Schema 2).

Das IR-Spektrum von **3** ist mit zwei etwa gleich starken ν_{CO} -Banden ($1969, 1901 \text{ cm}^{-1}$) für den kationischen Dicarbonylkomplex **3** charakteristisch. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal bei $\delta = 45.2$ für die beiden koordinierenden Phosphanfunktionen. Für den Cyclopentadienylring von **3** findet man, der Symmetrie des Komplexes entsprechend, drei Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 95.2, 107.8, 110.5$). Die Struktur von **3** (s.u.) wurde durch Einkristall-Röntgenbeugung bestimmt [7] (Abb. 1).

Daß bei der Bestrahlung von **2** ausschließlich der Iodidligand unter Bildung von **3** substituiert wird, ist bemerkenswert, da an ähnlichen Verbindungen photochemisch meist CO-Substitution stattfindet. Iodid-Substitution wird dagegen bei thermischer Aktivierung gefunden [8,9]. Dennoch läßt sich **2** photochemisch auch so aktivieren, daß die Carbonylgruppen substituiert werden. In Anlehnung an die alte, von M.H.L. Green et al. gemachte Beobachtung, das CpMo(CO)_3 -Verbindungen mit Sauerstoff unter Bildung von Oxo-Molybdänverbindungen reagieren [10], wurden Lösungen von **2** in Toluol in Gegenwart von O_2 bestrahlt [11]. Dabei bildet sich in guten Ausbeuten das Komplexsalz **4**, das dabei als rot-violetter Feststoff ausfällt (Schema 3).

Abb. 1. Eine Ansicht der Struktur von **3** im Kristall.

Die Molybdän-Oxo-Gruppierung gibt sich durch die entsprechende IR-Bande bei $\nu_{\text{CO}} = 919 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Die gleichartige Bindung der zwei Phosphanfunktio-
nen zeigt sich in einem ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 51.6$. ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren (Section 3) stimmen mit der für **4** angegebenen Formulierung überein, die zusätzlich durch die Röntgenstrukturanalyse belegt wird [7] (Abb. 2, Tabelle 1).

Unterschiedliche Oxidationsstufen des Molybdäns, ebenso wie die unterschiedliche Koordination durch die Coliganden (zwei Carbonylfunktionen in **3**, eine Oxo-funktion in **4**), führen dazu, daß der Mo–P-Abstand in den beiden Verbindungen (**3**: Mo–P = 247, 249 pm, **4**: Mo–P = 243, 245 pm) geringfügig aber signifikant unterschiedlich ist. Deutlich verschieden ist auch der Abstand zwischen dem Zentrum Z der Cyclopentadienylringe und dem Metall (**3**: Mo–Z = 198.5 pm, **4**: Mo–Z = 205 pm). Der Bißwinkel, den die beiden Phosphindonoren des Chelatrings am Molybdän aufspannen, beträgt für **3** 79.7 und für **4** 83.7° und ist etwas kleiner als die Bißwinkel, die für Komplexe des gleichen Liganden mit Eisen [2] oder Mangan [1] als Zentralatom festgestellt wurden. Entsprechend sind auch die Winkel Z–Mo–P in **3** (107, 114°) und **4** (101, 106°) kleiner als die entsprechenden Winkel in Eisen- (118–121°) oder Mangankomplexen (118°) [1,2]. Der im Vergleich zum Eisen und Mangan größere Radius des Molybdäns findet hier ebenso seinen Ausdruck wie die Tatsache, daß Liganden vom Typ **1** sich durch die Art des jeweiligen Metalls bestimmten geometrischen Zwängen sehr gut anpassen können. Die Rotationsstellung der Phenylringe bezüglich einer durch das Brückenkohlenstoffatom C4 und Molybdän gelegten Achse (Tabelle 1, Abb. 2) entspricht für **4** sehr gut derjenigen, die für andere Komplexe vom Typ $\eta^5\text{-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{MX}$ [1,2] beobachtet wurde. Für **3** beobachtet man eine deutliche Auslenkung eines äquatorialen (Abb. 2) Phenylrings und ebenso eine deutliche Auslenkung der axialen (Abb. 2) Phenylringe aus einer Stellung gleicher Rotation. Die Belegung von zwei weiteren Koordinationstellen durch die beiden Carbonylliganden in **3** zeigt hier ihre Auswirkung. Die Stabilität von **3** zeigt andererseits, daß in Metalltemplaten vom Typ $\eta^5\text{-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{M}$ ausreichend Platz ist, zwei Koordinationsstellen belegen zu können. Für Überlegungen zur Reaktivität solcher Template ist dies ein wichtiger Befund.

3. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter getrocknetem Argon in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die verwendeten wasserfreien Lösungsmittel wurden frisch destilliert eingesetzt (THF, Diethylether: Na–Metall; CH_2Cl_2 , Petro-

lether 40/60 (PE): CaH_2). Die folgenden Chemikalien wurden gemäß Literatur hergestellt: 1,1-Bis(di-phenylphosphanomethyl)-1-cyclopentadienylmethyl-ethan [1] (**1**), $\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3$ [12]. NMR: Bruker AC-200 (298 K) (^1H : 200 MHz; ^{13}C : 50 MHz). Interner Standard durch Lösungsmittel CD_2Cl_2 ($\delta = 5.32$ für ^1H , 77.0 für ^{13}C) und CDCl_3 ($\delta = 7.27$ für ^1H , 77.0 für ^{13}C) relativ zu TMS extern. ^{31}P : 81 MHz, Standard H_3PO_4 (85%) extern. Die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden ^1H -entkoppelt aufgenommen. Abkürzungen: s (Singulett), bs (breites Signal), d (Dublett), ddd (Dublett

Tabelle 1
Ausgewählte Abstände (pm)^a und Winkel (°)^a in **2a** und **2b**

	2a	2b
Mo1–P1	247.0 (2)	245.2 (2)
Mo1–P2	248.7 (1)	243.2 (1)
Mo1–C6	231.5 (5)	245.6 (5)
Mo1–C7	229.7 (5)	233.5 (5)
Mo1–C8	231.1 (5)	228.5 (5)
Mo1–C9	235.2 (5)	235.6 (5)
Mo1–C10	234.5 (5)	246.2 (5)
Mo1–Z	198.5	205.1
Mo1–C40	198.8 (5)	
Mo1–O1		171.0 (3)
Mo1–C41	199.5 (5)	
C3–C6	151.2 (7)	149.5 (7)
C6–C7	143.7 (7)	142.7 (7)
C6–C10	143.8 (7)	143.9 (7)
C7–C8	142.0 (7)	140.7 (7)
C8–C9	141.7 (7)	140.8 (7)
C9–C10	141.0 (7)	141.9 (7)
P1–CPh	182.7 (5), 184.8 (5)	184.1 (5), 184.3 (5)
P2–CPh	184.5 (5), 184.1 (5)	184.4 (5), 184.7 (5)
P1–Mo1–P2	79.7 (1)	83.7 (1)
P1–Mo1–Z	113.6	105.5
P2–Mo1–Z	107.3	101.0
P1–Mo1–C40	78.2 (2)	
P1–Mo1–O1		98.8 (1)
P1–Mo1–C41	122.1 (2)	
P2–Mo1–C40	131.9 (2)	
P2–Mo1–O1		102.7 (1)
P2–Mo1–C41	81.9 (2)	
Z–Mo1–C40	120.6	
Z–Mo1–O1		147.6
Z–Mo1–C41	124.1	
C40–Mo–C41	74.8 (2)	
Mo1–P1–C1–C4	–3.6	–22.8
Mo1–P2–C2–C4	–25.8	–26.5
Mo1–C6–C3–C4	–15.2	–22.5
H _{Z1} –P1–C11–C1	–52.6	–7.1
H _{Z1} –P1–C17–C1	–27.7	–1.3
H _{Z1} –P2–C23–C2	–27.3	–15.4
H _{Z1} –P2–C29–C3	–17.7	–0.2

^a Der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Z bezeichnet das Zentrum des Cyclopentadienylrings.

H_{Z1} und H_{Z2} bezeichnen jeweils einen Hilfspunkt, durch den ein Vektor läuft, der in den Phosphoratomen ansetzt und parallel zur Achse Mo–C4 steht.

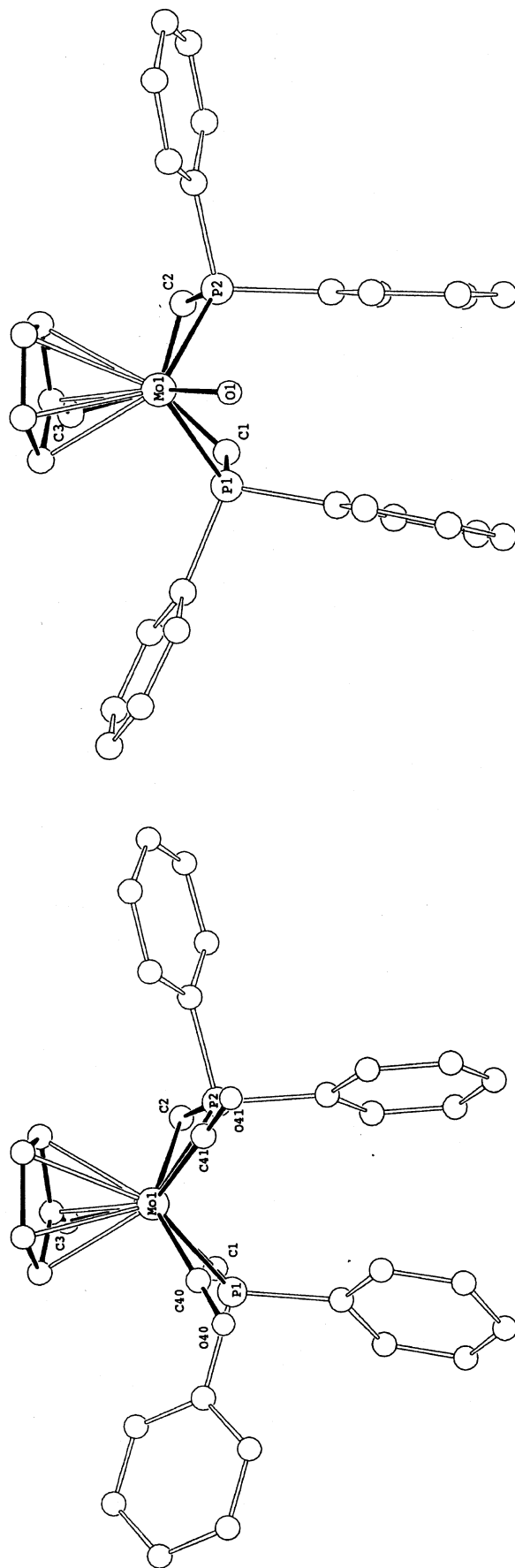


Abb. 2. Eine Ansicht der Struktur des Kations von **3** (links) und **4** (rechts) im Kristall.

von Dubletts von Dubletts), t (Triplet), m (Multipl.)
Photochemische Reaktionen: Durchführung in einer kühlabaren Duranglas-50-Apparatur mit einer Hanau TQ 150 Quecksilberhochdrucklampe. MS: Finnigan MAT 8230 mit Datensystem SS 300, FAB (Matrix: 4-Nitrobenzylalkohol, Triethanolamin); die m/z -Werte beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.

3.1. η^2 -2,2-Bis(diphenylphosphanomethyl)- η^5 -cyclopentadienylpropyl-dicarbonyl-Molybdän(II)-iodid (**2**)

In einem 100 ml Schlenkrohr mit Septum werden 0.30 g (0.59 mmol) **1** in 20 ml THF gelöst und mit 0.26 ml (0.59 mmol) 2.3 M *n*-BuLi-Lösung bei 0°C deprotoniert. Nach Entfernen der Kühlung wird noch 30 min nachgerührt. Anschließend werden 1.3 ml (1.3 mmol) Boran-THF-Komplex bei Raumtemperatur zugespritzt. Die Lösung läßt man 15 min nachrühren und engt im Ölpumpenvakuum bis zu Trockene ein.

Der Rückstand wird erneut in 30 ml THF aufgenommen und bei Raumtemperatur werden 0.18 g (0.59 mmol) $\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3$ zugeben. Die anfängliche Suspension geht innerhalb von 5 min in eine braune Lösung über. Diese läßt man 2 h bei Raumtemperatur rühren und tropft unter Eiskühlung über eine Spritze eine Lösung von 0.15 g (1.3 mmol) Iod in 10 ml THF zu. Die rotbraune Reaktionsmischung läßt man 3 h rühren und entfernt im Ölpumpenvakuum das Lösungsmittel. Der verbleibende Rückstand wird in 5 ml Toluol aufgenommen und über 5 cm Kieselgel in einer G3-Umkehrfritte filtriert. Das Produkt läuft dabei als scharfe, rote Bande über das Kieselgel. Im IR-Spektrum zeigt das Produkt zwei Carbonylbanden bei $\nu = 2038$ und 1962 cm^{-1} .

Das Volumen der erhaltenen roten Toluollösung wird auf die Hälfte im Ölpumpenvakuum eingengt und 0.15 g (1.3 mmol) DABCO zugegeben. Die Lösung wird auf 70°C im Wasserbad erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Dabei bildet sich ein gelber Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird bis auf 5 ml eingengt und an Kieselgel (10*2 cm) mit Toluol als Laufmittel chromatographiert. Das Produkt läuft als kräftig rote Bande. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum vollständig abgezogen. Man erhält 0.38 g (76%) **2** in Form eines roten Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.81 (bs, 3H, CH_3); 2.10 (bs, 2H, CH_2Cp); 2.30–2.57 (m, 4H, CH_2P , CH_2PMo); 4.93, 4.99, 5.67, 5.68 (4s, 4H, Cp); 7.27–7.59 (m, 20H, arom. H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): 29.7 (m, CH_3); 36.8–38.5 (m, CH_2P , CH_2PMo , C_q); 46.0, 46.3 (2d, CH_2Cp , $^3J_{\text{CP}} = 14 \text{ Hz}$); 76.5 (C_{ipso}), 77.0 (C_{ipso}), 87.7, 88.2, 95.4, 96.0, 100.1, 100.2 (8s, C_{Pa} , C_{Pb}); 128.13–140.9 (m,

aromat. C). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): 47.6 (s, MoPPh_2); –26.3 (s, PPh_2). IR (Toluol): 1964 (s); 1959 (sh); 1887 (vs); 1859 (sh) cm^{-1} . MS (FAB); m/z (%) [Frag.]: 783 (8%) [M^+]; 728 (100%) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$]; 651 (30%) [$\text{M}^+ - \text{I}$]. $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{IMoO}_2\text{P}_2$ (782.442): ber. C 55.24, H 4.22, I 16.24, Mo 12.28, O 4.09, P 7.93; gef. C 54.47, H 4.95, P 7.65.

3.2. 2,2-Bis(diphenylphosphanomethyl)- η^5 -cyclopentadienylpropyl-Molybdän(II)-dicarbonyl-iodid (**3**)

In einem 100 ml Cariusrohr mit Teflonverschluß werden 0.7 g (0.9 mmol) **2** eingewogen und mit 40 ml Toluol aufgenommen. Das Cariusrohr wird verschlossen und mit einer externen, kühlabaren Strahlungsquelle (Quecksilberhochdrucklampe) über 48 h bestrahlt. Während dieser Zeit fällt ein ockerfarbener Niederschlag aus. Die Lösung ist am Ende der Bestrahlung leicht gelblich gefärbt. Der Niederschlag wird in einer G3-Umkehrfritte abgetrennt, dreimal mit 10 ml THF und einmal mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 0.51 g (72%) **3** in Form eines gelb-ockerfarbenen Pulvers.

Gelbe, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung von **3** in Methylenchlorid während 7 Tagen erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 1.82 (bs, 3H, CH_3); 2.43 (d, 2H, CH_{2a}P , $^2J_{\text{HH}} = 15.1 \text{ Hz}$); 2.67–2.73 (m, 4H, CH_{2b}P , CH_2Cp); 4.95, 5.60 (2bs, 2H, Cp); 6.95–7.42 (m, 20H, arom. H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): 34.5–35.0 (m, CH_3 , CH_2P); 36.1 (s, CH_2Cp); 44.1 (t, C_q , $^2J_{\text{CP}} = 3.7 \text{ Hz}$); 91.3, 98.2 (2s, Cp); 102.5 (1s, Cp, C_{ipso}); 129.0–141.6 (m, arom. C); 238.5 (m, CO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): 45.2 (s). IR (THF): 1969 (vs), 1901 (s) cm^{-1} . MS-Kation (FAB); m/z (%) [Frag.]: 657 (100%) [M^+]; 629 (15%) [$\text{M}^+ - \text{CO}$]; 601 (20%) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$]. MS-Anion (FAB): 127 [I^-]. $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{IMoO}_2\text{P}_2$ (782.442): ber. C 55.24, H 4.22, I 16.24, Mo 12.28, O 4.09, P 7.93; gef. C 54.18, H 4.56.

3.3. 2,2-Bis(diphenylphosphanomethyl)- η^5 -cyclopentadienylpropyl-oxo-Molybdän(IV)-iodid (**4**)

In einer Bestrahlungsapparatur werden 0.78 g (1 mmol) **2** in 100 ml Toluol gelöst. Der verbleibende Gasraum der Apparatur wird mit Luft vermischt und die rote Lösung unter starkem Rühren 48 h bei 20°C bestrahlt. Während dieser Zeit fällt ein rot-violetter Niederschlag aus. Der Niederschlag wird in einer G3-Umkehrfritte (3 cm Kieselgel, angefeuchtet mit Toluol) abgetrennt und mit THF solange gewaschen, bis das Filtrat farblos bleibt. Anschließend wird der verbleibende Niederschlag mit einer Mischung von Methylenchlorid/THF 4/1 eluiert und das leuchtend

rote Eluat im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 0.48 g (65%) **4** als rot-violettes Pulver. Rot-violette Einkristalle konnten durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Ethanol/Methylenchlorid-Lösung (4:1) des Komplexes bei 3°C nach 7 Tagen erhalten werden.

^1H -NMR (CD_2Cl_2): 1.75 (t, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{HP}} = 3.2$ Hz); 2.01 (bs, 2H, CH_2Cp); 2.50, 2.79 (2ddd, 2H, $\text{CH}_{2a,b}\text{P}$, $^2J_{\text{HH}} = 16.3$, $^2J_{\text{HP}} = 4.5$, $^4J_{\text{HP}} = 4$ Hz); 5.25 (sh, 2H, Cp); 5.98 (bs, 2H, Cp); 7.00–7.76 (m, 20H, arom. H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): 31.9 (t, CH_2P , $^1J_{\text{CP}} = 15.2$ Hz); 34.6 (bs, CH_3); 36.1 (s, CH_2Cp); 44.1 (s, C_q); 95.2, 107.8 (2s, Cp), 110.5 (s, Cp, C_{ipso}); 128.8–138.5 (m, arom. C). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): 51.6 (s). IR (CsI): $\nu_{\text{O}} = 919$ (s). MS (FAB); m/z (%) [Frag.]: 617 (100%) [$\text{M}^+ - \text{I}$]; 503 (25%) [$\text{M}^+ - \text{I} - \text{Mo} - \text{O}$]. $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{IMoOP}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (827.367): ber. C 50.81, H 4.26, Cl 8.57, I 15.34, Mo 11.60, O 1.93, P 7.49; gef. C 50.36, H 4.39.

Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg 'Selektivität in der Organischen und Metallorganischen Synthese und Katalyse' in Heidelberg für die Förderung dieser Arbeit. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen. Herrn Thomas Jannack sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu Dank verpflichtet.

Bibliographie

- [1] B. Antelmann, U. Winterhalter, G. Huttner, B.C. Janssen, J. Vogelgesang, J. Organomet. Chem. 545 (1997) 407.

- [2] B. Antelmann, G. Huttner, J. Vogelsang, O. Watter, U. Winterhalter, J. Organomet. Chem. im druck.
- [3] (a) T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, Chem. Ber. 127 (1994) 1837. (b) T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onazawa, T. Kusumoto, K. Sato, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 5244. (c) S. Jugé, M. Stéphan, J.A. Laffitte, J.P. Genet, Tetrahedron Lett. 31 (1990) 6357.
- [4] U. Behrens, F. Edelman, J. Organomet. Chem. 263 (1984) 179.
- [5] D.G. Alway, K.W. Barnett, Inorg. Chem. 19 (1980) 1533.
- [6] H. Brisset, Y. Gourdel, P. Pellon, M. Le Corre, Tetrahedron Lett. 34 (1993) 4523.
- [7] Röntgenstrukturanalyse: Messung auf Siemens (Nicolet) R3m/V-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung mit einer Kombination der Programme SHELXS und SHELX93 (G.M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1993). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 407028, 497029, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. **3:** monoklin, $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{MoO}_2\text{P}_2\text{I} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, Molmasse 827.33, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 1558.7(2)$, $b = 1533.7(2)$, $c = 1626.6(2)$ pm, $\alpha = 90.0(0)$, $\beta = 108.49(1)$, $\gamma = 90.0(0)^\circ$, $V = 3687.80 \times 10^6$ pm 3 , $T = 210$ K, 2θ -Bereich $5.1 \leq 2\theta \leq 52^\circ$, Scangeschwindigkeit $8 \leq \omega \leq 8^\circ \text{ min}^{-1}$, 7226 unabhängige Reflexe, 5512 beobachtete Reflexe, 454 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.044$, $R_w = 0.112$. **4:** monoklin, $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{MoOP}_2\text{I} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Molmasse 788.45, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 1118.9(2)$, $b = 2283.0(4)$, $c = 1338.1(2)$ pm, $\alpha = 90.0(0)$, $\beta = 102.43(1)$, $\gamma = 90.0(0)^\circ$, $V = 3338.60 \times 10^6$ pm 3 , $T = 200$ K, 2θ -Bereich $3.6 \leq 2\theta \leq 53^\circ$, Scangeschwindigkeit $13 \leq \omega \leq 13^\circ \text{ min}^{-1}$, 6904 unabhängige Reflexe, 4629 beobachtete Reflexe, 454 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.048$, $R_w = 0.124$.
- [8] R.J. Haines, R.S. Nyholm, M.H.B. Stiddard, J. Chem. Soc. A (1967) 94.
- [9] K. Stärker, M.D. Curtis, Inorg. Chem. 24 (1985) 3006.
- [10] M. Cousins, M.L.H. Green, J. Chem. Soc. A (1969) 16.
- [11] (a) W.A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, Angew. Chem. 96 (1984) 364. (b) W.A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23 (1984) 383.
- [12] D.B. Tate, W.R. Knipple, J.M. Augl, Inorg. Chem. 7 (1962) 433.