

Komplexbildung und Ligandeneigenschaften der Chlormethylchlorphosphane R(Cl)P-CH₂-Cl

– Molekülstruktur von *trans*-Cl₂Pd[*t*Bu(Cl)P-CH₂-Cl]₂

Coordination Chemistry and Ligand Properties of Chloromethylchlorophosphines
R(Cl)P-CH₂-Cl - Molecular Structure of *trans*-Cl₂Pd[*t*Bu(Cl)P-CH₂-Cl]₂

Peter Machnitzki^a, Othmar Stelzer^{a,*}, Claudia Landgrafe^b

^a Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal,
Gaußstraße 20, D-42097 Wuppertal

^b Fakultät für Chemie, Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum,
Universitätsstraße 150, D-44780 Bochum

Z. Naturforsch. **52 b**, 1103–1113 (1997); eingegangen am 6. Mai 1997

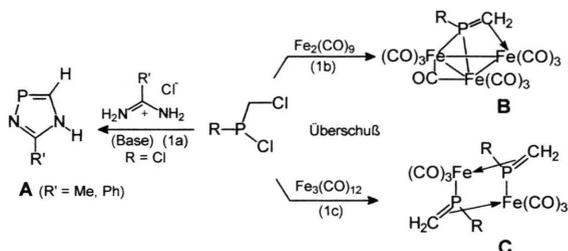
Chloromethylchlorophosphines, Ligand Properties, Complexes of Mo(0), W(0) and Pd(II),
cis-, *trans*-Isomers, X-Ray Data

Reaction of the chloromethylchlorophosphines R(Cl)P-CH₂-Cl (R = Cl, *t*Bu, C₆H₁₁, NEt₂, NPh₂) (L) with C₇H₈Mo(CO)₄ or (CO)₅W(Py), (CO)₆W and (CO)₅W(THF) yields the complexes *cis*-Mo(CO)₄L₂ (**2a** - **2e**) or (CO)₅WL (**3a** - **3c**), respectively, in high yields. The palladium(II) complexes PdCl₂L₂ (**4a** - **4c**) are obtained on treatment of **1a**, **1b** and **1e** with 1,5-cyclooctadiene palladium(II) chloride or anhydrous palladium(II) chloride in a homogeneous or heterogeneous reaction, respectively. **4a** - **4c** are formed as a mixture of *cis*- and *trans*-isomers. The ¹³C{¹H} NMR and ¹H NMR spectra of **2a** - **4c** have been analysed, the *trans*-structure of **4c** could be assigned to the predominant isomer. The X-ray structural analysis of **4c** (triclinic, space group P $\bar{1}$) reveals a *trans*-square planar coordination at palladium with an antiperiplanar arrangement of the bulky *t*Bu substituents at the phosphorus atoms. Electronic ($\sum x_i^{M0}$) and steric ligand parameters (θ) are given for the chloromethylchlorophosphines R(Cl)P-CH₂-Cl (R = Cl, *t*Bu, C₆H₁₁, NEt₂, NPh₂).

Einleitung

Das synthetische Potential der präparativ gut zugänglichen Chlormethylchlorphosphane R(Cl)P-CH₂-Cl (R = Cl, Alkyl, Aryl, NR'₂, OR') [1 - 3] wurde bislang nur wenig untersucht. Die Muttersubstanz, das Chlormethyldichlorphosphan Cl₂P-CH₂-Cl, stellt einen wichtigen Baustein für den gezielten Aufbau von Phosphorheterocyclen dar, wie Schmidpeter *et al.* [2, 4] z. B. mit der Synthese des 1,3,4-Diazaphosphols (**A**) (als Gemisch des 3*H*- und 1*H*-Isomers) durch Cyclo-Kondensation von Cl₂P-CH₂-Cl mit Acetamidiniumchlorid zeigen konnten (Gl. (1a)).

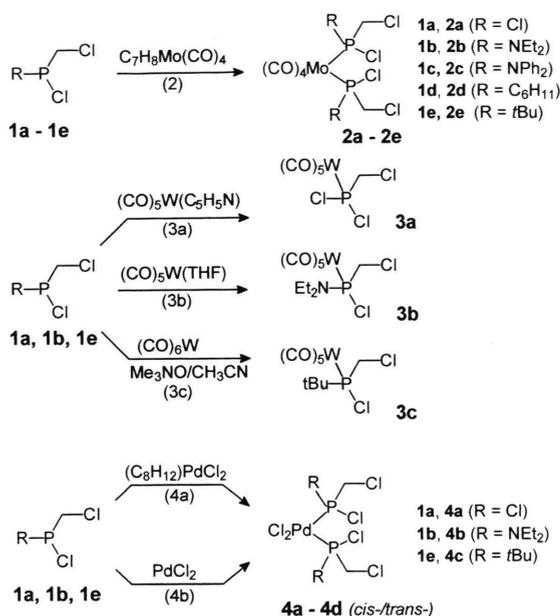
Die Multifunktionalität (Donoreigenschaften, P-Cl- und CH₂-Cl-Funktion) läßt für Chlormethylchlorphosphane R(Cl)P-CH₂-Cl (R = Cl, Alkyl, Aryl, NR'₂, OR') eine vielfältige Koordinationschemie erwarten, über die in der Literatur jedoch



Scheme 1.

bislang nur wenig berichtet wurde. Im Rahmen eigener Arbeiten [3] konnten wir zeigen, daß Chlormethylchlorphosphane mit überschüssigem Fe₂(CO)₉ oder Fe₃(CO)₁₂ in einer „Eintopfreaktion“ Phosphaalkencluster **B** (Gl. (1b)) oder mehrkernige Phosphaalkenkomplexe **C** bilden (Gl. (1c)). Bei dieser reduktiven Enthalogenierung wurden die Chlormethylchlorphosphane in Form ihrer Fe(CO)₄-Komplexe eingesetzt, da die Enthalogenierung der freien Liganden unübersichtlich

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. O. Stelzer.



Schema 2.

verläuft und zahlreiche Nebenprodukte liefert. Sie wird ähnlich wie bei den entsprechenden Reaktionen der Chlorphosphate $\text{R}_{3-n}\text{PCl}_n$ [5 - 8] durch die oxidative Addition der P-Cl-Bindung an das Metall in niedriger Oxidationsstufe eingeleitet. Dem Metall kommt bei diesen Reaktionen eine zentrale Bedeutung als Schutzgruppe und Templat zu. Es war daher von Interesse, weitere Metallkomplexe der Chlormethylchlorphosphate mit Metallen in unterschiedlichen Oxidationsstufen darzustellen und das koordinationschemische Verhalten dieser reaktiven Liganden zu untersuchen.

Molybdän(0)- und Wolfram(0)-Komplexe der Chlormethylchlorphosphate

Zweifach substituierte Komplexe der Chlormethylchlorphosphate mit Metallen in unterschiedlichen Oxidationsstufen waren im Zusammenhang mit der Frage nach dem Raumbedarf dieser Liganden und ihrer wechselseitigen Beeinflussung bei Redoxreaktionen von Interesse. Die Mo(0)-Komplexe **2a** - **2e** sind durch Umsetzung der Chlormethylchlorphosphate $\text{R}(\text{Cl})\text{P}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{NEt}_2, \text{NPh}_2, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{tBu}$; **1a** - **1e**) mit Bicyclo[2.2.1]heptadien-tetracarbonylmolybdän(0) [9a] in glatter Reaktion zugänglich (Gl. (2)).

Tab. I. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten von **1a** - **4c**. Chemische Verschiebung δP rel. zu 85% H_3PO_4 ; Kopplungskonstanten $^1\text{J}(\text{P}-\text{W})$ in Hz.

	δP^a	δP^a	δP^a
1a	156.9	2c 144.1 ^b	3c 133.1 (278.9)
1b	120.4	143.7	4a 140.8 ^{c,d}
1c	102.9	2d 144.9 ^b	138.2 ^{c,d}
1d	100.6	144.7	4b 117.5 ^d
1e	111.2		114.3 ^{d,e}
2a	170.2	2e 158.1 ^b	114.1 ^{d,e}
2b	152.2 ^b	157.5	4c 138.5 ^d
	151.8	3a 125.8 (367.0)	126.6 ^{d,e}
		3b 120.8 (324.1)	126.2 ^{d,e}

^aLösungsmittel C_6D_6 (**1a** - **1e**, **2a**, **2b**, **2d**, **2e**, **3a** - **3c**), CD_2Cl_2 (**2c**, **4a** - **4c**); ^bDiastereomere; ^cverbreiterte Signale; ^d*cis*-, *trans*-Isomere; ^eMesoform/Racemat.

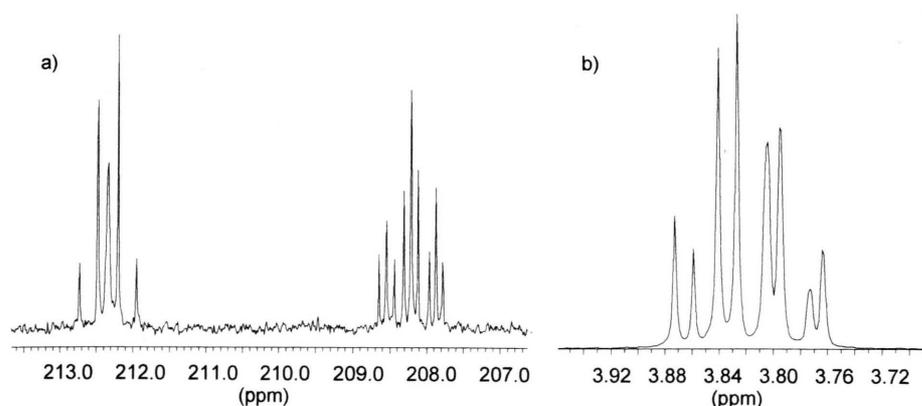
Die Komplexe **2b** - **2e** mit unsymmetrisch substituierten P-Atomen fallen in Form von zwei Diastereomeren (Mesoform und Racemat) an, die sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in ihren chemischen Verschiebungen δP geringfügig unterscheiden (Tab. I).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **2a** wird für die axialen CO-Liganden ein Triplet (X-Teil eines A_2X -Spinsystems) und für die äquatorialen CO-Liganden ein Fünflinienmuster (X-Teil eines ABX -Spinsystems [10], A, B = ^{31}P) höherer Ordnung beobachtet (Tab. II). Für die übrigen Komplexe (**2b** - **2e**), die jeweils in Form von zwei Diastereomeren vorliegen, erhält man für die inäquivalenten axialen CO-Liganden der Mesoform zwei Triplets, für die äquivalenten axialen CO-Liganden des Racemats ein Triplet (Abb. 1a). Durch Umkristallisieren von **2e** aus CD_2Cl_2 kann das Racemat angereichert werden. Der Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren unterschiedlicher Fraktionen gestattet die Zuordnung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale δP bei 158.1 und 157.5 zur Mesoform bzw. zum Racemat. Im Falle von **2b** und **2c** werden für die äquatorialen CO-Liganden (X-Teile von ABX -Spinsystemen) der beiden Diastereomeren zwei sich teilweise überlappende Fünflinienmuster beobachtet, für **2e** erhält man dagegen nur einen Liniensatz (Abb. 1a). Die aus der Analyse der $\text{CO}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Lösungsmittel CH_2Cl_2) erhaltenen Näherungswerte für die Kopplungskonstanten $^2\text{J}(\text{PP})$ (**2a**: 50.0; **2e**: 29.0 Hz) liegen in dem für Komplexe des Typs *cis*-(CO)₄MoL₂ typischen Bereich von 20 - 60 Hz [11]. Mit Hilfe der von Verkade *et al.* [11a]

Tab. II. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **2a** - **2c**, **2e**, **3a** - **3c**, **4a** - **4c**. Chemische Verschiebung rel. zu TMS extern; Kopplungskonstanten in Hz^{a,b}.

		δC	$^nJ(\text{CP})/\text{N}(\text{CP})^c$		δC	$^nJ(\text{CP})/\text{N}(\text{CP})^c$	
2a	CH ₂ -Cl	54.5		3a	CH ₂ -Cl	54.8 (d)	10.8 (¹ J)
	CO	203.9 ^d	11.2 (² J)		CO	193.3 (d) ^j	7.7 (² J)
		208.5 ^e	39.7 (N)			196.3 (d) ^k	47.4 (² J)
2b	CH ₂ -Cl	48.2 (t) ^f	13.2 (N)	3b	CH ₂ -Cl	48.7 (d)	33.8 (¹ J)
		47.9 (t) ^f	13.2 (N)		N-CH ₂ -CH ₃	42.5 (d)	13.8 (² J)
	N-CH ₂ -CH ₃	13.2	2.0 (³ J)		N-CH ₂ -CH ₃	13.1 (d)	5.1 (³ J)
	N-CH ₂ -CH ₃	42.3	3.0 (² J)		CO	195.6 (d) ^j	8.0 (² J)
	CO	207.1 (t) ^{d,g}	10.2 (² J)		197.5 (d) ^k	37.4 (² J)	
		206.5 (t) ^{d,h}	10.2 (² J)	3c	CH ₂ -Cl	46.0 (d)	6.7 (¹ J)
	207.9 (t) ^{d,g}	11.2 (² J)	C(CH ₃) ₃		39.9 (d)	7.7 (¹ J)	
	211.8 (m) ^{e,f}		C(CH ₃) ₃		25.9 (d)	7.4 (² J)	
	211.6 (m) ^{e,f}		CO		195.3 (d) ^j	7.0 (² J)	
2c	CH ₂ -Cl	49.3			197.2 (d) ^k	32.6 (² J)	
	NPh ₂	145.1		4a	CH ₂ -Cl	45.9 ^l	
		129.7				46.3 ^l	
		129.1		4b	CH ₂ -Cl	46.5	56.0 (N)
		128.1			N-CH ₂ -CH ₃	44.7 (t) ^m	6.1 (N)
	CO	205.7 (m) ^{d,i}				44.9 ⁿ	
2e		211.0 (m) ^{e,i}		N-CH ₂ -CH ₃	13.5 ^m		
	CH ₂ -Cl	45.2 ^f			14.0 ⁿ		
		44.9 ^f		4c	CH ₂ -Cl	38.5 (m)	11.3 (N)
	C(CH ₃) ₃	40.3 ^f			C(CH ₃) ₃	40.4 (t) ^m	8.1 (N)
		40.2 ^f				43.2 ⁿ	6.1 (N)
	C(CH ₃) ₃	25.9 (t) ^f	4.0 (N)		C(CH ₃) ₃	27.03 (t) ^m	3.6 (N)
		25.5 (t) ^f	3.0 (N)		27.05 ⁿ		
	CO	212.3 (m)	27.4 (N)				
	207.9 (t) ^g	9.2 (² J)					
	208.2 (t) ^h	9.2 (² J)					
	208.6 (t) ^g	10.2 (² J)					

^a d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplet; ^b Lösungsmittel C₆D₆ (**2a**, **2b**, **2e**, **3a** - **3c**), CD₂Cl₂ (**2c**, **4a** - **4c**); ^c N(CP) = |ⁿJ(CP) + ^mJ(CP)|; m < n; ^d (CO)_{ax}; ^e (CO)_{eq}; ^f Diastereomere; ^g Mesoform; ^h Racemat; ⁱ Feinstruktur nicht auflösbar; ^j (CO)_{cis}; ^k (CO)_{trans}; ^l breit; ^m intensives Signal; ⁿ intensitätsschwächeres Signal.

Abb. 1. a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CO-Teil) von **2e**; b) ^1H -NMR-Spektrum von **2e** (CH₂-Cl-Gruppen).

aufgestellten Beziehung zwischen ${}^2J(\text{P-P})$ und der mittleren Elektronegativität der Substituenten an den P-Atomen in Phosphankomplexen *cis*-(CO)₄MoL₂ läßt sich für **2a** und **2e** ein Wert von *ca.* 35 Hz abschätzen.

Für die magnetisch äquivalenten H-Atome der CH₂-Gruppierungen in **2a** wird im ¹H-NMR-Spektrum ein Triplett höherer Ordnung (A₂, A'₂-Teil eines A₂XX'A'₂-Spinsystems) mit geringer Aufspaltung (N = 6.1 Hz; N = |²J(PH) + ⁴J(PH)|) beobachtet. Die H-Atome der P-CH₂Cl-Gruppierungen von **2b** - **2e** sind aufgrund des benachbarten asymmetrisch substituierten P-Atoms diastereotop. Sie repräsentieren den AA'BB'-Teil von ABXX'A'B'-Spinsystemen (A, A', B, B' = ¹H, X, X' = ³¹P) [11b]. Der aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **2e** (Abb. 1b) abgeleitete Wert für ²J(H_aH_b) (Tab. III) läßt sich gut mit den entsprechenden Daten der freien Liganden vergleichen [12].

Die Komplexe **2a** - **2e** besitzen die Lokalsymmetrie C_{2v} und sollten daher im IR-Spektrum (CO-Valenzschwingungsbereich) jeweils vier Banden (Rassen 2A₁, B₁, B₂) zeigen [13]. Im Falle von **2e** werden zusätzliche Banden beobachtet, die auf das Vorliegen von Diastereomeren zurückzuführen sind. Aus den ν(CO)A₁-Valenzschwingungsfrequenzen von **2a** - **2e** lassen sich die elektronischen Ligandenparameter χ(PX₁X₂X₃) = Σx_i^{Mo} der Liganden PX₁X₂X₃ ermitteln [14a, b]. Die Werte von Σx_i^{Mo} korrelieren eng mit den von Tolman [15] aus den ν(CO)A₁-Valenzschwingungsfrequenzen von Ni(0)-Komplexen des Typs (CO)₃Ni-PX₁X₂X₃ abgeleiteten Werten Σx_i^{Ni} (R = Korrelationskoeffizient = 0.9943) [16]. Unter Hinzunahme der entsprechenden Daten von PCl₃, MePCl₂ und Me₂PCl ergibt sich folgende Abstufung der Liganden nach ihren Σx_i^{Mo}-Werten: PCl₃ > **1a** > MePCl₂ > **1c** > **1b** ≈ **1e** > **1d** ≈ Me₂PCl. Unter Verwendung der Substituentenbeiträge x_i von Cl, *t*Bu und NEt₂ läßt sich für die CH₂Cl-Gruppe ein x_i-Wert von *ca.* 15 abschätzen, der deutlich über dem der CH₃-Gruppe (4.2) liegt und niedriger als der des Cl (22.3) ist. Die elektronischen Parameter Σx_i^{Mo} und Σx_i^{Ni} enthalten sowohl den σ- als auch den π-Charakter der Liganden. Die Trennung beider Beiträge voneinander durch die Analyse der aus exakten IR-Daten erhaltenen revidierten Tolmanschen Σx_i^{Ni}-Werte ^{FT}χ [17b] unter Einbeziehung von NMR-Daten der Komplexe (δ(¹³CO), ¹J(M-P)) [17c] ist Ge-

genstand kontroverser Diskussionen in der Literatur.

Der Tolman'sche Kegelwinkel θ des Cl₂P-CH₂-Cl wurde an Molekülmodellen zu 137±2° ermittelt [17a]. Dabei wurde Cl₂P-CH₂-Cl in der *gauche* Konformation angenommen. Die *gauche* Konformation des Cl₂P-CH₂-Cl (Diederwinkel Cl-C-P-Cl -62.9°) ist nach den Elektronenbeugungsdaten von Tuzova und Naumov [18a] und der Analyse des IR- und Raman-Spektrums [18b] sowohl in der Gasphase als auch im festen Zustand energetisch bevorzugt. Unter Verwendung der Tolman'schen Halbkegelwinkel θ_i/2 für Cl und *t*Bu lassen sich mit der Beziehung θ = (2/3) Σθ_i/2 [17a] anhand von Molekülmodellen Näherungswerte für die sterischen Parameter θ von **1a** (137°), **1d** (153°) und **1e** (156°) der Chlormethylchlorphosphane R(Cl)P-CH₂-Cl abschätzen.

Nach Arbeiten von Mathey *et al.* [19] ist das Wolframpentacarbonylfragment in besonderer Weise geeignet, reaktive Moleküle (wie Phosphaalkene und Phosphinidene) durch Koordination zu stabilisieren. Neben den von uns bereits untersuchten Eisencarbonylkomplexen (CO)₄Fe[R(Cl)P-CH₂-Cl] (R = Cl, Alkyl, Aryl, NR'₂, OR') waren daher die monosubstituierten Komplexe des Wolframhexacarbonyls von Interesse. Die Komplexe **3a** - **3b** sind durch Ligandenverdrängungsreaktionen an (CO)₅W(C₅H₅N) [20a], (CO)₅W(CH₃CN) [20b] oder (CO)₅W(THF) (erzeugt durch UV-Bestrahlung von W(CO)₆ in THF) mit Cl₂P-CH₂-Cl, Et₂N(Cl)P-CH₂-Cl oder *t*Bu(Cl)P-CH₂-Cl [1 - 3] in guten Ausbeuten darstellbar (Gl. (3a-3c)).

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigen **3a** - **3c** Signale bei δP = 125.8 (**3a**), 120.8 (**3b**) und 133.1 (**3c**), die von den ¹⁸³W-³¹P-Satellitenlinien flankiert sind (¹J(¹⁸³W-³¹P) = 367.0, 324.1 und 278.9 Hz). Die H-Atome der CH₂-Cl-Gruppen sind ähnlich wie die in **2b** - **2e** aufgrund der asymmetrischen Substitution an den P-Atomen diastereotop. Im ¹H-NMR-Spektrum werden die Achtlinienmuster des AB-Teils von ABX-Spinsystemen beobachtet. Die Analyse liefert die in Tab. III zusammengefaßten Werte für ²J(H_aH_b), ²J(PH_a) und ²J(PH_b). Für die axialen bzw. äquatorialen CO-Liganden erhält man im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum jeweils Dubletts mit ³¹P-¹³C-Kopplungsfeinstruktur (¹J(¹³C-³¹P)_{ax} > ¹J(¹³C-³¹P)_{eq}). Die Werte von δC und ²J(¹³C-³¹P) sind den entsprechenden Werten in (CO)₅W(PCl₃) [21] gut vergleichbar. Im IR-Spektrum von **3a** - **3c** (Lokalsymmetrie C_{4v} am Wolframatom) treten

Tab. III. Ausgewählte ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **2a** - **4c**. Chemische Verschiebung δH rel. zu TMS intern, Kopplungskonstanten in Hz^a.

	H _a	H _b	CH ₂ -Cl $^2J(\text{H}_a\text{H}_b)$	$^2J(\text{H}_a\text{P})$	$^2J\text{H}_b\text{P}/\text{N}^{\text{c,d}}$	R ^b
2a	3.58				6.1	
2b	3.8 (m)	3.93 (m) ^{d,e}				3.05 (m), 0.93 (7.1) ^d
2c		4.04 - 3.80 (m) ^{d,e}				7.0 - 7.7 (m)
2d		4.0 - 3.8 (m) ^{d,e}				2.5 - 0.8 (m)
2e		3.88 - 3.75 (m) ^{d,e}				1.15 (16.3) ^c
3a	3.40				4.0	
3b	3.38	3.83	13.39	13.3	10.6	0.79 (7.1), 2.76 ^f , 2.92 ^f
3c	3.51	3.61	12.8	3.4	4.4	0.93 (17.1)(d)
4a	4.8				16.2	
4b	4.17 ^g	4.83(m) ^g				3.48 (m) ^g , 3.61 (m) ^g
	4.02 ^f	4.50 (m) ^f				1.26 (7.0)(t)
4c (CD ₂ Cl ₂)	4.08 ^{f,h}	4.65 ^f				1.48 (9.2) ^{e,f} (t)
	4.07 ^{f,h}					
	4.03 ^{g,h}	5.08 ^{g,h}				1.53 (18.8) ^{c,g} (d)
	4.06 ^{g,h}	5.11 ^{g,h}				
4c (C ₆ D ₆)	3.50 ^{f,h}	4.27 ^{f,i}				1.13 (8.65) ^{c,f,h} (t)
	3.54 ^{f,h}	4.19 ^{f,i}				1.14 (9.16) ^{c,f,h} (t)

^a Lösungsmittel CD₂Cl₂ (**2c**, **4a** - **4c**); C₆D₆ (**2a**, **2b**, **2d**, **2e**, **3a** - **3c**, **4c**)^b P-*R* -, NR₂-Gruppen; ^c N = ⁿJ(PH) + ^mJ(PH)|; ^d d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett; ^e CH₂-Gruppen; ^f *trans*-Isomer; ^g *cis*-Isomer; ^h Diastereomere (Mesoform, Racemat).

erwartungsgemäß jeweils drei Banden (Rassen 2A₁ und E) auf [13, 22].

Palladium(II)-Komplexe der Chlormethylchlorphosphate R(Cl)P-CH₂-Cl (R = Cl, *t*Bu, NEt₂)

Die Umsetzung der Chlormethylchlorphosphate R(Cl)P-CH₂-Cl (R = Cl, *t*Bu, NEt₂) mit 1,5-Cyclooctadienpalladium(II)-chlorid [9b] liefert in glatter Reaktion die Palladium(II)-Komplexe des Typs L₂PdCl₂ (**4a** - **4c**) (Gl. (4a)). Alternativ sind Komplexe dieser Zusammensetzung durch Reaktion der entsprechenden Liganden mit wasserfreiem Palladium(II)-chlorid in CH₂Cl₂-Suspension zugänglich (Gl. (4b)). Die Komplexe fallen nach Abziehen der Lösungsmittel als farblose bis blaßgelbe mikrokristalline Feststoffe an.

4a zeigt im 162-MHz-³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zwei stark verbreiterte nahe beieinander liegende Signale bei $\delta\text{P} = 140.8$ und 138.2, die wir dem *cis*- bzw. *trans*-Isomer zuordnen (Tab. I). Auf Zusatz von überschüssigem Cl₂P-CH₂-Cl zur Lösung von **4a** wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum infolge einer im Vergleich zur Zeitskala des NMR-Experiments rasch verlaufenden intermolekularen Ligandenaustauschreaktion nur ein Signal beobachtet, dessen

δP -Wert dem des freien Liganden entspricht. Im ¹H-NMR-Spektrum von **4a** (Lösungsmittel CH₂Cl₂) erhält man für die P-CH₂-Cl-Gruppierung ein stark verbreitertes Dublett ($\delta\text{H} = 4.80$; $J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 16.3$ Hz). Dies ist auf Isomerisierungs- und Ligandenaustauschprozesse zurückzuführen, die für quadratisch planare Pd(II)-Komplexe in der Literatur an zahlreichen Beispielen beschrieben wurden [23].

Die Komplexe **4b** und **4c** besitzen zwei asymmetrisch substituierte P-Atome und sollten daher in Form von zwei Diastereomeren (Mesoform und Racemat) anfallen, die sich in ihren NMR-Parametern geringfügig unterscheiden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **4c** zeigt zwei nahe beieinander liegende Signale bei $\delta\text{P} = 126.6$ und 126.2, die den beiden Diastereomerenpaaren (RR, SS bzw. RS, SR) des *trans*-Isomeren von **4c** entsprechen. Ein zusätzliches intensitätsschwaches Signal bei $\delta\text{P} = 138.5$ wird der *cis*-Form von **4c** zugeordnet (siehe Tab. I). Die Zuordnung der ³¹P{¹H}-NMR-Signale zu *cis*- bzw. *trans*-Isomer stützt sich auf die Beobachtung, daß in den Komplexen L₂PdCl₂ (L = Phosphanligand) die Koordinationsverschiebung $\Delta\delta\text{P} = \delta\text{P}(\text{Komplex}) - \delta\text{P}(\text{Ligand})$ ($\delta\text{P}(\mathbf{1e}) = 111.2$ ppm) für das *cis*-Isomere meist 10 - 15 ppm größer ist als die der entsprechenden *trans*-Verbindung [24].

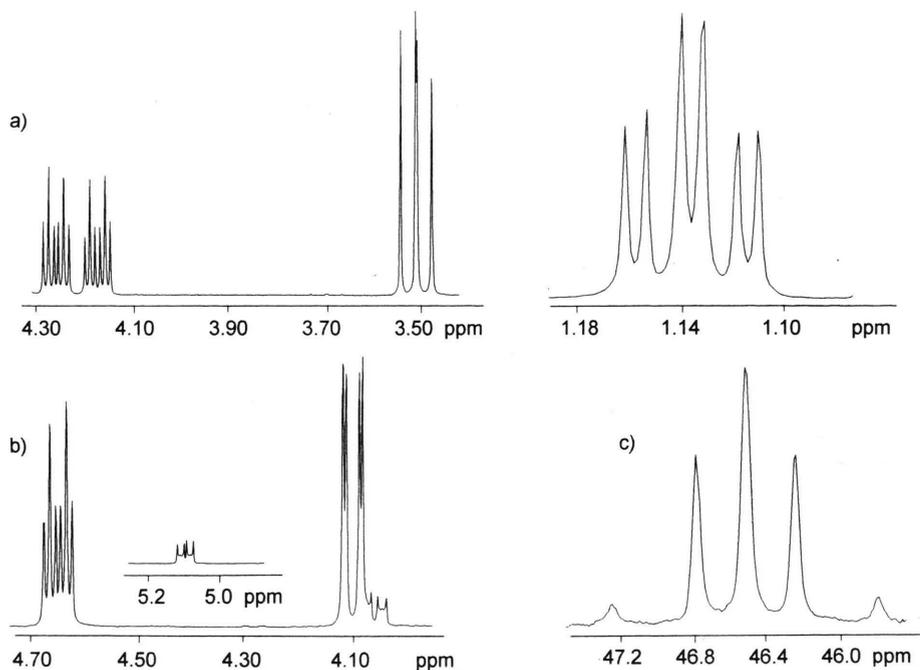
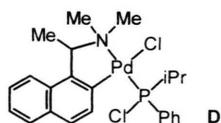


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von **4c**. a) C_6D_6 -Lösung; b) CD_2Cl_2 -Lösung, c) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\text{CH}_2\text{-Cl}$ -Gruppen) von **4b**.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **4c** (gelöst in CD_2Cl_2) zeigt für die *t*Bu-Gruppen ein Triplet bei $\delta\text{H} = 1.48$ (*trans*-Isomer), das teilweise mit einem intensitätsschwachen Dublett höherer Ordnung (δH ca. 1.53; *cis*-Isomer) überlappt. Die H-Atome der *t*Bu-Gruppierungen in **4c** entsprechen $\text{A}_9\text{XX}'\text{A}'_9$ -Spinsystemen, für die Triplets beobachtet werden, wenn $|^2J(\text{PP})| \gg |^3J(\text{PH}) - ^5J(\text{PH})|$ [11b, 25, 26]. Das Vorliegen zweier diastereomeren Formen des *trans*-Isomers von **4c** wird durch das Auftreten zweier Triplets höherer Ordnung ($\delta\text{H} = 1.13$ und 1.14) für die *t*Bu-Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum einer benzolischen Lösung angezeigt.

Die H-Atome der $\text{CH}_2\text{-Cl}$ -Gruppierungen in **4c** sind diastereotop und repräsentieren den AA' - bzw. BB' -Teil eines $\text{ABXX}'\text{A}'\text{B}'$ -Spinsystems ($\text{X}, \text{X}' = ^{31}\text{P}$) [11b]. Im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (Lösungsmittel CD_2Cl_2) von **4c** werden zwei Dubletts ($\delta\text{H} = 4.07$ und 4.08) und ein Dublett von Triplets ($\delta\text{H} = 4.65$) beobachtet (Abb. 2b). Wir ordnen diese Signale dem häufigeren *trans*-Isomer zu. Intensitätsschwache Dubletts höherer Ordnung bei δH ca. 4.05 und 5.10 (Intensitätsverhältnis ca. 1:8) entsprechen dem *cis*-Isomer und dessen ste-

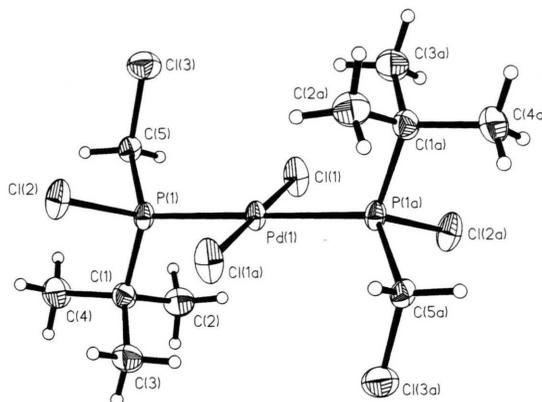
reoisomeren Formen (Mesoform und Racemat). Die Aufnahme des ^1H -NMR-Spektrums (Lösungsmittel CD_2Cl_2) bei 250 MHz legt nahe, daß die beiden intensiven Dubletts bei $\delta\text{H} = 4.07$ und 4.08 den H-Atomen H(A) (N-Dubletts) der beiden Diastereomeren des *trans*-Isomers zuzuordnen sind, während für H(B) für Mesoform und Racemat nur eine Signalgruppe (Dubletts von Triplets) beobachtet wird. Diese Interpretation wird durch das 400-MHz ^1H -NMR-Spektrum einer benzolischen Lösung von **4c** bestätigt, das nun für die Wasserstoffatome H(B) der beiden Diastereomeren zwei Dubletts von Triplets zeigt (Abb. 2a). Mit dem Wechsel des Lösungsmittels hat gleichzeitig die Differenz der chemischen Verschiebung δH der beiden Hochfeld-N-Dubletts (H(A)) zugenommen. Die Komplexverbindung **4c** liegt wohl aufgrund der Sperrigkeit des *t*Bu(Cl)P- $\text{CH}_2\text{-Cl}$ -Liganden bevorzugt in der energetisch günstigeren *trans*-Form vor. Dies trifft nach Befunden von Mann *et al.* [27] auch für die Komplexe L_2PdCl_2 mit den raumbeanspruchenden Phosphanliganden $\text{P}(\textit{t}\text{Bu})_2\text{R}$, $\text{P}(\textit{o}\text{-Tolyl})_2\text{R}$ und $\text{P}(\textit{t}\text{Bu})\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \textit{i}\text{Pr}$) zu.



Schema 3.

Für die CH₃-Gruppen der *t*Bu-Gruppierung der beiden Diastereomeren des *trans*-Isomers von **4c** werden im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zwei sich überlappende intensitätsstarke Triplets beobachtet ($\delta C = 27.05$ und 27.03 ; $N(PC) = 3.6$ Hz), während für das weniger häufigere *cis*-Isomer nur ein Triplett ($\delta C = 26.97$ und 26.95 ; $N(PC) = 4.0$ Hz) erhalten wird. Das quartäre C-Atom der *t*Bu-Gruppe des *trans*-Isomers von **4c** zeigt im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum dagegen nur ein Triplett ($\delta C = 40.4$; $N(PC) = 8.1$ Hz). Die beiden sich überlappenden Triplets bei $\delta C = 38.55$ und 38.44 ($N(PC) = 11.3$ Hz) entsprechen der CH₂-Cl-Gruppierung von Mesoform und Racemat des häufigeren Isomers. Diese Zuordnung der ¹³C{¹H}-NMR-Signale wird durch DEPT-Experimente [28a] bestätigt. Die C-Atome der *t*Bu- und CH₂-Cl-Gruppierungen repräsentieren jeweils den X-Teil von ABX-Spinsystemen (A, B = ³¹P, X = ¹³C) [10]. Untersuchungen an Komplexen des Typs X₂PdL₂ (L = Phosphanligand, X = Halogenid, Pseudohalogenid) ergaben, daß Triplets im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum dann beobachtet werden, wenn $|^nJ(PC) - ^{n+2}J(PC)|^2 < 8|^2J(PP)| \cdot \nu_{1/2}$ ($\nu_{1/2}$ = Halbwertsbreite, $n = 1 - 3$) [29].

Für das Diethylaminoderivat **4b** werden im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein intensives Signal bei $\delta P = 117.5$ (Tab. I) sowie zwei nahe beieinander liegende Resonanzen geringer Intensität bei $\delta P = 114.3$ und 114.1 beobachtet (Intensitätsverhältnis *ca.* 20:1:1). Aufgrund der geringeren Differenz der chemischen Verschiebungen δP ist hier eine sichere Zuordnung der Tieffeld- (117.5) bzw. Hochfeldsignale (114.3, 114.1) zu *cis*- oder *trans*-Isomer nicht möglich. Wie im Falle von **4c** erhält man für die CH₂-Cl-Gruppierungen von **4b** im 400-MHz ¹H-NMR-Spektrum ein komplexes Linienmuster. Die CD₂Cl₂-Lösung zeigt bei $\delta H = 4.83$ ein Dublett von Triplets und bei $\delta H = 4.17$ ein Fünfliniemuster. Daneben werden bei $\delta H = 4.50$ und $\delta H = 4.02$ jeweils zwei Quartetts geringer Intensität beobachtet. Von den beiden Hochfeld-Quartetts überlappt das zu niedrigerem Feld liegende mit dem intensiven Fünfliniensignal bei $\delta H = 4.17$. Für die Me-Gruppen der

Abb. 3. Molekülstruktur von **4c**.

NEt₂-Substituenten erhält man ein Triplett ($\delta H = 1.26$; $^3J(HH) = 7.0$ Hz), für die CH₂-Gruppierungen zwei Multipletts höherer Ordnung ($\delta H = 3.61$ und 3.48).

Im Gegensatz zu **4c** zeigt **4b** im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum für das C-Atom der CH₂-Cl-Gruppierung ein Quintett höherer Ordnung bei $\delta C = 46.5$ ($N(PC) = 56.0$ Hz, X-Teil eines ABX-Spinsystems) mit Außenlinien geringer Intensität. Für die Kopplungskonstante $^2J(PP)$ läßt sich daraus ein Wert von 75 Hz ermitteln, der darauf hindeutet, daß dem häufigeren Isomer von **4b** mit $\delta P = 117.5$ die *cis*-Struktur zukommt [11a, 28b, 28c]. Die Signale der CH₂- (Triplett, $\delta C = 44.7$ ppm; $N(PC) = 6.1$ Hz) und CH₃-Gruppen ($\delta C = 13.52$) des NEt₂-Substituenten sind von intensitätsschwachen Resonanzen bei $\delta C = 44.9$ und 14.0 begleitet, die dem weniger häufigen *trans*-Isomer entsprechen.

Molekülstruktur von **4c**

Beim Übersichten einer Lösung des Palladiumkomplexes **4c** in CHCl₃ mit *n*-Heptan bildeten sich an der Phasengrenzfläche gelbe Kristalle. Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse handelt es sich dabei um die Mesoform des in Lösung häufigeren *trans*-Isomers von **4c**. Die Substituenten an den beiden Phosphanliganden sind in Bezug auf die P-Pd-P-Achse antiperiplanar angeordnet (kristallographische Molekülsymmetrie $\bar{1}$) (Abb. 3). Das Cl-Atom der CH₂-Cl-Gruppierung befindet sich in der energetisch günstigen *gauche*-Position zum Pd-Atom (Cl-Atom Cl(3) *synclinal* zu Pd(1), Diederwinkel Cl(3)-C(5)-P(1)-Pd(1) =

Tab. IV. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in **4c**.

Pd(1)-P(1)	2.3172(10)	C(5)-Cl(3)	1.767(3)
Pd(1)-Cl(1)	2.2898(10)	C(1)-C(2)	1.541(4)
P(1)-C(1)	1.849(3)	C(1)-C(3)	1.528(4)
P(1)-C(5)	1.837(3)	C(1)-C(4)	1.528(4)
P(1)-Cl(2)	2.0347(11)		
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	88.97(3)	C(1)-P(1)-C(5)	105.37(13)
Cl(1)-Pd(1)-P(1a)	91.03(3)	C(5)-P(1)-Cl(2)	99.93(10)
C(5)-P(1)-Pd(1)	116.32(9)	Cl(2)-P(1)-C(1)	104.95(10)
C(1)-P(1)-Pd(1)	114.12(10)	Cl(3)-C(5)-P(1)	111.28(14)

-54.41(17)°). Die Bindungslängen und -winkel sind in Tab. IV zusammengefaßt. Der P-Cl-Abstand in **4c** (P(1)-Cl(2) = 2.0347(11) Å) ist etwas kürzer als der in **D** (2.041(2) Å) [30] und verwandten Chlorphosphankomplexen [31]. Die Pd-P- und Pd-Cl-Bindungslängen (2.3172(10) bzw. 2.2898(10) Å) befinden sich in dem für Pd(II)-Phosphankomplexe des Typs *trans*-PdCl₂L₂ (L = Phosphan) typischen Bereich [32].

Strukturdaten von Chlormethylchlorphosphanen und ihren Komplexen stehen zum Vergleich mit den in **4c** gefundenen Werten nur in sehr begrenztem Umfang zur Verfügung. Der aus Elektronenbeugungsdaten für Cl₂P-CH₂-Cl ermittelte C-Cl-Abstand (1.765 Å) [18a] ist dem in **4c** (1.767(3) Å) gut vergleichbar. Die P-C-Bindungslänge in **4c** (P(1)-C(5) = 1.837(3) Å) ist dagegen geringfügig kürzer als in Cl₂P-CH₂-Cl (1.860 Å). Dies ist wohl auf den mit der Koordination an das Übergangsmetall zunehmenden s-Charakter der P-C-Bindung zurückzuführen. Erwartungsgemäß ist daher auch die P-Cl-Bindung in **4c** (2.0347(11) Å) kürzer als in Cl₂P-CH₂-Cl (2.051 Å), das in der energetisch günstigen *gauche*-Konformation angenommen wird (Diederwinkel Cl-C-P-Cl -62.9° und 182.9°). Dies wurde durch die Analyse des IR- und Raman-Spektrums belegt [18b].

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit. [3]. Die Chlormethylchlorphosphane **1a** - **1d** [1 - 4], 1,5-Cyclooctadienpalladium(II)-chlorid [9b], (CO)₅W(C₅H₅N) [19a], (CO)₅W(CH₃CN) [19b] sowie *cis*-(CO)₄Mo(C₇H₈) [9a] wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren dargestellt.

Darstellung der *cis*-Tetracarbonylmolybdän(0)-Komplexe **2a** - **2e**

Zur Lösung oder Suspension von frisch sublimiertem *cis*-(CO)₄Mo(C₇H₈) in 50 ml Petrolether 40/60

wurden unter strengstem Ausschluß von Feuchtigkeit im Verlauf von 1 h jeweils 2.2 Äquivalente der entsprechenden, unmittelbar vor Einsatz durch Destillation gereinigten Chlormethylchlorphosphane gegeben und die Reaktionsmischung unter Lichtausschluß 1 h bei R. T. gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und Bicyclo[2.2.1]heptadien i. Vak (20 °C, 1 mbar) abgezogen. Dabei verblieben die Komplexe **2a** - **2e** als analysenreine farblose Feststoffe. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. V.

IR-Spektren (cm⁻¹, Lösungsmittel *n*-Hexan, m = mittel, s = stark, Sch = Schulter): **2a**: 2064 m, 1998 m, 1988 s, 1976 s; **2b**: 2042 m, 1958 m, 1948 Sch, 1936 s; **2c**: 2044 m, 1988 m, 1968 s, 1959 s; **2d**: 2038 m, 1957 m, 1952 m, 1929 s; **2e**: 2041 m, 1966 Sch, 1957 s, 1942 s, 1927 s.

Darstellung der Pentacarbonylwolfram(0)-Komplexe **3a** - **3c**

Methode A: 4.02 g (10 mmol) Pyridin-pentacarbonylwolfram(0) wurden in 20 ml THF gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 1.51 g (10 mmol) **1a**, gelöst in 10 ml THF, versetzt. Nach 12 h Rühren wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. (25 °C, 1 mbar) abgezogen, der verbleibende Rückstand in 20 ml Petrolether 40/60 aufgenommen und die Lösung filtriert. Nach Einengen des Filtrats verblieb ein öliger Rückstand, der durch Destillation i. Vak. (100 °C, 0.1 mbar) weiter gereinigt wurde. Ausbeute: 2.65 g (56 %) **3a**.

3a: C₆H₂Cl₃O₅PW (473.8)

Gef. C 15.40 H 0.42 P 6.56 %, Ber. C 15.20 H 0.43 P 6.54 %.

Molmasse (M⁺, *m/e*): 474.

Methode B: 14.10 g (40.0 mmol) Hexacarbonylwolfram(0) wurden in 180 ml CH₃CN suspendiert und 4.45 g (40.0 mmol) Me₃NO·2H₂O im Verlaufe von 30 min zugegeben. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 200 ml Toluol extrahiert. Der nach Abziehen des Toluols verbleibende Rückstand wurde mit 50 ml THF aufgenommen und zu dieser Lösung 7.53 g (40.0 mmol) Chlormethylchlorphosphan **1b** gegeben. Nach 12 h Rühren bei 40 °C wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der verbleibende Rückstand aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Ausbeute: 12.8 g (63 %) **3b**.

3b: C₁₀H₁₂Cl₂NO₅PW (511.94)

Gef. C 23.96 H 3.15 N 2.80 %, Ber. C 23.46 H 2.36 N 2.74 %.

Molmasse (M⁺, *m/e*): 512.

Methode C: Zu einer Lösung von 3.96g (10 mmol) (CO)₅W(THF), dargestellt durch Bestrahlen einer Lösung von 3.52 g (10 mmol) W(CO)₆ in 50 ml THF, wurde

Tab. V. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten für **2a - 2c, 4a - 4c**.

Phosphane g (mmol)	Übergangsmetall- verbindungen ^a	Ausbeuten g (%)	Analysen gef. (ber.)			Summenformel (Molmasse)	M ⁺ (MS) ^b
			C	H	N		
2a 3.88 (25.7)	1a 3.50 (11.7) (a)	3.95 (95)	14.30 (14.11)	0.84 (0.79)		C ₆ H ₄ Cl ₆ MoO ₄ P ₂ (510.7)	510
2b 5.00 (26.6)	1b 3.63 (12.1) (a)	6.65 (94)	28.92 (28.79)	4.15 (4.14)	4.72 (4.80)	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₄ MoN ₂ O ₄ P ₂ (584.1)	584
2c 5.06 (17.8)	1c 2.67 (8.9) (a)	6.38 (92)	48.42 (46.42)	3.31 (3.12)	3.78 (3.61)	C ₃₀ H ₂₄ Cl ₄ MoN ₂ O ₄ P ₂ (776.2)	776
2d 3.18 (16.0)	1d 2.40 (8.0) (a)	4.42 (91)	37.33 (35.67)	4.55 (4.32)		C ₁₈ H ₂₆ Cl ₄ MoO ₄ P ₂ (606.1)	
2e 3.21 (18.6)	1e 2.53 (8.4) (a)	4.56 (98)	30.61 (30.35)	4.05 (4.00)		C ₁₄ H ₂₂ Cl ₄ MoO ₄ P ₂ (554.0)	554
4a 3.02 (20.0)	1a 1.77 (10.0) (b)	4.20 (87)	5.20 (5.00)	1.50 (0.84)		C ₂ H ₄ Cl ₈ P ₂ Pd (480.3)	
	1a 0.49 (1.7) (c)	0.80 (98)	5.77 (5.00)	0.93 (0.84)			
4b 0.58 (3.1)	1b 0.44 (1.5) (c)	0.76 (89)	21.78 (21.70)	4.46 (4.37)	4.98 (5.06)	C ₁₀ H ₂₄ Cl ₆ N ₂ P ₂ Pd (553.4)	
4c 3.46 (20.0)	1e 1.77 (10.0) (b)	4.41 (85)	23.50 (22.95)	4.50 (4.24)		C ₁₀ H ₂₂ Cl ₆ P ₂ Pd (523.4)	
	1e 0.55 (1.9) (c)	0.97 (96)	22.95 (22.95)	4.18 (4.24)			

^a (a) = C₇H₈Mo(CO)₄; (b) = PdCl₂; (c) = C₈H₁₂PdCl₂; ^b *m/e*, bez. auf ⁹⁸Mo und ³⁵Cl.

Tab. VI. Experimentelle Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **4c**.

Formel	C ₁₀ H ₂₂ Cl ₆ P ₂ Pd
Molmasse	523.32
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	7.649(2)
<i>b</i> [Å]	8.057(2)
<i>c</i> [Å]	9.228(2)
α [°]	74.81(3)
β [°]	75.38(3)
γ [°]	66.30(3)
Z	1
Zellvolumen [Å ³]	495.5(2)
<i>d</i> _{ber} [Mg/m ³]	1.754
Temp. [K]	293(2)
λ (Mo-K α) [Å]	0.71073
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	1.892
Gemessene Reflexe	1886
Unabhängige Reflexe	1768
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1654
Verfeinerte Parameter	91
<i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0227
<i>wR</i> 2[alle Daten]	0.0602
max./min. Δ ([e/Å ³])	0.705/-0.388

das Chlormethylchlorphosphan **1e** gegeben und 24 h bei R. T. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das bei der Darstellung des (CO)₅W(THF) nicht vollständig umgesetzte W(CO)₆ durch Sublimation i. Vak (50°C, 0.1 mbar) abgetrennt. Das verbleibende Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ bei -30°C oder Sublimation i. Vak. (0.1 mbar) gereinigt. Ausbeute: 1.79 g (36 %) **3c**.

3c: C₁₀H₁₁Cl₂O₅PW (496.9)

Gef. C 23.60 H 3.15%,
Ber. C 24.17 H 2.23%.

Tab. VII. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å² $\times 10^3$) für **4c**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
Pd(1)	5000	5000	0	35(1)
P(1)	5701(1)	7052(1)	-2133(1)	35(1)
Cl(1)	4316(2)	7155(1)	1460(1)	62(1)
Cl(2)	5189(1)	6773(1)	-4099(1)	60(1)
Cl(3)	1740(1)	9902(1)	-1809(1)	66(1)
C(1)	8250(4)	6905(4)	-2550(3)	45(1)
C(2)	8629(5)	7337(5)	-1152(4)	61(1)
C(3)	9524(5)	4924(5)	-2736(4)	65(1)
C(4)	8647(5)	8257(5)	-3983(4)	72(1)
C(5)	4242(4)	9503(3)	-2133(3)	38(1)

IR-Spektren (cm⁻¹, *n*-Hexan): **3a**: 2090 m, 1978 s, 1955 s; **3b**: 2082 m, 1962 s, 1952 s; **3c**: 2080 m, 1964 s, 1948 s.

Darstellung von **4a - 4c**

Methode A: Die Lösung von 1,5-Cyclooctadien-palladium(II)-chlorid in 20 ml Toluol wurde mit den entsprechenden Chlormethylchlorphosphanen versetzt und die Reaktionsmischungen 12 h bei R. T. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. (25°C, 1 mbar) abgezogen und die verbleibenden gelben mikrokristallinen Pulver i. Vak. getrocknet. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. V.

Methode B: Zur Suspension von Palladium(II)-chlorid in 20 ml CH₂Cl₂ wurden unter Rühren die Lösungen der Chlormethylchlorphosphate getropft. Nach 24 h war das gesamte PdCl₂ gelöst. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. (25°C, 1 mbar) abgezogen und die verbleibenden gelben mikrokristallinen Pulver i. Vak. getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. V.

Kristallstrukturanalyse von 4c

Experimentelle Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4c** sind in Tab. VI zusammengefaßt. Intensitätsdaten wurden auf einem Siemens P4-Diffraktometer im ω -Scan gesammelt. Die Struktur wurde nach der Patterson-Methode gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate an F^2 verfeinert. Die Nichtwasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die H-Atome wurden in idealisierten Positionen (Reitermodell, C-H = 0.96 Å) in den letzten Verfeinerungszyklen berücksichtigt. Die Struktur

wurde mit dem Programm SHELXS-86 [33] gelöst und mit SHELXL-93 [34] verfeinert. Die Lageparameter der Atome und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren sind Tab. VII zu entnehmen [35].

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] A. M. Kinnear, E. A. Perren, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3437; A. A. Prishchenko, E. S. Novikova, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **51**, 484 (1981); A. A. Prishchenko, A. V. Gromov, M. I. Kadyko, I. P. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **54**, 2517 (1984).
- [2] K. Karaghiosoff, C. Cleve, A. Schmidpeter, *Phosphorus and Sulfur* **28**, 289 (1986).
- [3] D. J. Brauer, A. Ciccu, J. Fischer, G. Heßler, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **462**, 111 (1993).
- [4] A. Schmidpeter, *Phosphorus and Sulfur* **28**, 71 (1986).
- [5] N. J. Taylor, G. N. Mott, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **18**, 560 (1980); R. L. De, *J. Organomet. Chem.* **243**, 331 (1983).
- [6] K. Evertz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **120**, 937 (1987).
- [7] G. Huttner, G. Mohr, B. Pritzlaff, J. v. Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **115**, 2044 (1982).
- [8] F. Bitterer, D. J. Brauer, F. Dörrenbach, F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1131 (1991).
- [9] a) R. B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Transition Metal Compounds, S. 124, Hrsg. J. J. Eisch und R. B. King, Academic Press, New York, London (1965);
b) J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3413.
- [10] R. J. Abraham, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **39**, 216 (1961).
- [11] a) F. B. Ogilvie, J. M. Jenkins, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1916 (1970); G. T. Andrews, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *Polyhedron* **2**, 783 (1983);
b) J. H. Nelson, D. A. Redfield, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 807 (1973);
c) B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. M. Slade, R. E. Stainbank, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 881.
- [12] J. Fischer, P. Machnitzki, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [13] H. Haas, R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **47**, 2996 (1967).
- [14] a) O. Stelzer, E. Unger, *Chem. Ber.* **108**, 1246 (1975); M. F. Lappert, J. B. Pedley, B. T. Wilkins, O. Stelzer, E. Unger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1207;
b) $\chi(\text{PX}_1\text{X}_2\text{X}_3) = \sum x_i^{\text{Mo}} = \nu(\text{CO})_{\text{A}_1} - 2005$, dabei ist 2005 ist der für *cis*-(*t*Bu₃P)₂Mo(CO)₄ extrapolierte Wert von $\nu(\text{CO})_{\text{A}_1}[\text{cm}^{-1}]$; x_i sind die Substituentenbeiträge von X₁, X₂ und X₃.
- [15] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2953 (1970).
- [16] T. Bartik, T. Himmler, H. G. Schulte, K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.* **272**, 29 (1984).
- [17] a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2956 (1970); C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **3**, 313 (1977);
b) E. C. Alyea, S. Song, *Comments Inorg. Chem.* **18**, 189 (1996); S. Song, E. C. Alyea, *Comments Inorg. Chem.* **18**, 145 (1996).

- [18] a) L. L. Tuzova und V. A. Naumov, *J. Struct. Chem.* **20**, 923 (1970);
b) B. J. Van der Veken, R. S. Sanders, J. R. Durig, *J. Mol. Struct.* **216**, 113 (1990).
- [19] N. H. T. Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **7**, 1791 (1988); R. de Vaumas, A. Marinetti, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **413**, 411 (1991); F. Mathey, *Angew. Chem.* **99**, 285 (1987); *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 101 (1983).
- [20] a) E. W. Abel, I. S. Butler, J. G. Reid, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2068; H. D. Murdoch, R. Henzi, *J. Organomet. Chem.* **5**, 463 (1966);
b) A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **9**, 793 (1990).
- [21] M. S. Davies, R. K. Pierens, M. J. Aroney, *J. Organomet. Chem.* **458**, 141 (1993).
- [22] a) R. J. Angelici, M. D. Malone, *Inorg. Chem.* **6**, 1731 (1967);
b) M. S. Davies, M. J. Aroney, I. E. Buys, T. W. Hambley, *Inorg. Chem.* **34**, 330 (1995).
- [23] D. A. Redfield, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **12**, 15 (1973); O. Stelzer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. 9, S. 1, Hrsg. E. J. Griffith und M. Grayson, John Wiley & Sons, New York (1977); A. T. Hutton, C. P. Morley, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 5, S. 1157, Hrsg. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto (1987).
- [24] a) S. O. Grim, R. L. Keiter, *Inorg. Chim. Acta* **4**, 56 (1970); B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. M. Slade, R. E. Stainbank, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7**, 881 (1971);
b) W. W. Verstyuyft, J. H. Nelson, L. W. Cary, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **12**, 53 (1976).
- [25] B. E. Mann, B. L. Shaw, R. M. Slade, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2976.
- [26] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979).
- [27] A. J. Cheeney, B. E. Mann, B. L. Shaw, R. M. Slade, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3833;
- [28] a) H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York (1984);
b) S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Bd. 3, ^{31}P -NMR-Spektroskopie, S. 152, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York (1993); R. J. Goodfellow, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1676; G. M. Whitesides, J. F. Gaasch, *J. Organomet. Chem.* **33**, 241 (1971).
- [29] G. Baliman, H. Motschi, P. S. Pregosin, *Inorg. Chim. Acta* **23**, 191 (1977); D. A. Redfield, J. H. Nelson, L. W. Cary, *Nucl. Chem. Lett.* **10**, 727 (1974); D. A. Redfield, L. W. Cary, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **14**, 50 (1975); *ibid.* **15**, 732, 1128 (1976).
- [30] M. Pabel, A. C. Willis, S. B. Wild, *Tetrahedron: Asymmetry* **6**, 2369 (1995).
- [31] G. Salem, G. B. Shaw, A. C. Willis, S. B. Wild, *J. Organomet. Chem.* **444**, 147 (1993).
- [32] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Warson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1.
- [33] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1986).
- [34] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1993).
- [35] Die kristallographischen Daten wurden beim Cambridge Crystallographic Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefon: Int +1223/336-033; E-mail: deposit @ chemcry. ac.uk).