

$[\text{Cp}^R(\text{OC})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)_2\text{FeCp}^{R'}]$ als Edukt für heterobimetallische Zweikerncluster mit P_2 - und $\text{C}_n\text{R}_n\text{P}_{4-n}$ -Liganden ($n = 1, 2$)

O. J. Scherer*, J. Meiers, M. Regitz, M. A. Hofmann, K. Karaghiosoff¹⁾ und G. Wolmershäuser²⁾

Kaiserslautern, Fachbereich Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 6. März 2001.

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Cothermolyse von $[\text{Cp}^R(\text{OC})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)_2\text{FeCp}^{R'}]$ (**1**) und $\text{tBuC}\equiv\text{P}$ (**2**) sowie $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ (**3**) ergibt in befriedigenden Ausbeuten die heterobimetallischen tripeldeckerartigen Zweikerncluster $[(\text{Cp}^{R''}\text{Mo})(\text{Cp}^{R'}\text{Fe})(\text{P}_3\text{CtBu})(\text{P}_2)]$ (**4**), $\text{Cp}^{R''} = \text{C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4}$, $\text{Cp}^{R'} =$

$\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$, und $[(\text{Cp}^*\text{Mo})(\text{Cp}^*\text{Fe})(\text{P}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{P}_2)]$ (**5**) mit einem verbrückenden Tri- und Diphosphabutadiendiyl-Liganden. **4** und **5** wurden zusätzlich durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

$[\text{Cp}^R(\text{OC})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)_2\text{FeCp}^{R'}]$ as Edukt for Heterobimetallic Dinuclear Clusters with P_2 and $\text{C}_n\text{R}_n\text{P}_{4-n}$ Ligands ($n = 1, 2$)

Abstract. The cothermolysis of $[\text{Cp}^R(\text{OC})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)_2\text{FeCp}^{R'}]$ (**1**) and $\text{tBuC}\equiv\text{P}$ (**2**) as well as $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ (**3**) affords the heterobimetallic triple-decker like dinuclear clusters $[(\text{Cp}^{R''}\text{Mo})(\text{Cp}^{R'}\text{Fe})(\text{P}_3\text{CtBu})(\text{P}_2)]$ (**4**), $\text{Cp}^{R''} = \text{C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4}$, $\text{Cp}^{R'} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$, and $[(\text{Cp}^*\text{Mo})(\text{Cp}^*\text{Fe})(\text{P}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{P}_2)]$ (**5**)

with a bridging tri- and diphosphabutadiendiyl ligand. **4** and **5** have been characterized additionally by X-ray crystallography.

Keywords: Molybdenum; Iron; Phosphorus

1 Einleitung

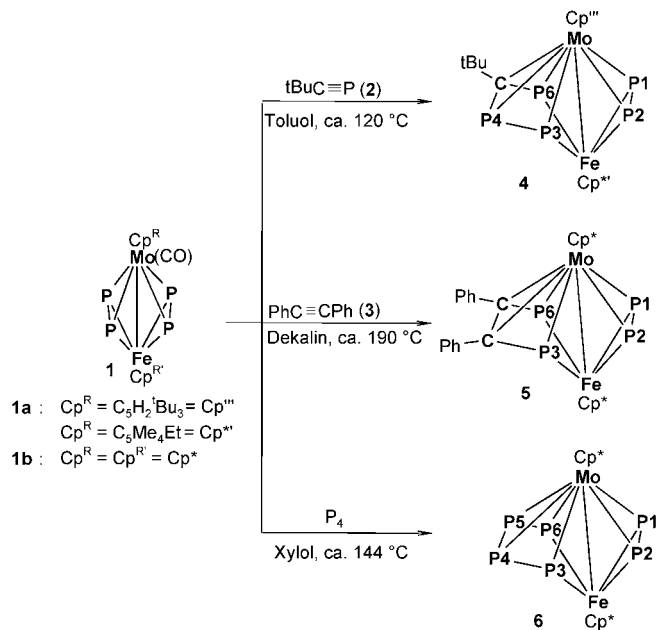
Ausgehend von Komplexen mit „nackten“ (substituentenfreien) P_n -Liganden [1] sollte es möglich sein, in der Koordinationssphäre von Übergangsmetall-Komplexfragmenten Moleküle aufzubauen, die zusätzlich zu P_n - auch noch dazu isoelektronische und isolobale $(\text{CR})_n$ -Bausteine enthalten [2]. Mit der Synthese eines 1,2,3-Triphospholylliganden, cyclo- $\text{P}_3\text{C}_2\text{Ph}_2$, aus dem Zweikernkomplex $[(\text{Cp}^{R''}(\text{OC})_2\text{Fe})_2(\mu\text{-}\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$, $\text{Cp}^{R''} = \text{C}_5\text{H}_2\text{tBu}_{3-1,2,4}$, mit P_4 -Butterflygerüst und $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Ph}$ gelang uns kürzlich [3] ein derartiger Brückenschlag zur phosphororganischen Chemie [4].

2 Ergebnisse und Diskussionen

a) Umsetzung von $[\text{Cp}^R(\text{OC})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^{2:2}\text{-P}_2)_2\text{FeCp}^{R'}]$ (**1**) mit $\text{tBuC}\equiv\text{P}$ (**2**) und $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ (**3**)

Ausgehend von **1** erhält man durch dessen Cothermolyse mit **2** und **3** die im Schema 1 aufgelisteten heterobimetallischen Zweikernkomplexe **4** und **5**.

* Prof. Dr. O. J. Scherer
Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Straße
67663 Kaiserslautern
Fax: (06 31) 2 05 46 76
E-Mail: oscherer@rhrk.uni-kl.de



Schema 1

Mit **4** und **5** konnten jetzt die zu **6** [5] iso(valenz)elektronischen Komplexe in einer regioselektiven Reaktion hergestellt werden. Dabei wird formal dessen

¹⁾ ³¹P-NMR-Spektroskopie; LMU München

²⁾ Kristallstrukturanalysen

Tetraphosphabutadiendiyl- (cisoide P₄-Kette) durch die dazu isolobalen Tri- bzw. Diphosphabutadiendiyl-Liganden (cisoide P₃CtBu- bzw. P₂C₂Ph₂-Kette) ersetzt. Die unterschiedlichen Cp^R/Cp^{R'}-Kombinationen waren notwendig, um röntgenstrukturtaugliche Einkristalle zu erhalten. **4** und **5** können kurzzeitig an Luft gehandhabt werden. Sie bilden braunschwarze Kristalle, die z. B. in Pentan, Toluol und Dichlormethan gut bis sehr gut löslich sind.

b) NMR-Daten der Komplexe

[(Cp^{'''}Mo)(Cp^{*}Fe)(μ-η^{4,2}-P₃CtBu)(μ-η^{2,2}-P₂)]-(Fe-Mo) (**4**), [(Cp^{*}Mo)(Cp^{*}Fe)(μ-η^{4,2}-P₂C₂Ph₂)-(μ-η^{2,2}-P₂)](Fe-Mo) (**5**) und [(Cp^{*}Mo)(Cp^{*}Fe)(μ-η^{4,2}-P₄)(μ-η^{2,2}-P₂)](Fe-Mo) (**6**)

In den Tabellen 1 und 2 sind die NMR-Daten der Komplexe **4**, **5** und **6** zusammengestellt. Zur Ergänzung von Literatur [5] wurden von **6** die J(P,P)-Kopplungskonstanten neu simuliert und zugeordnet.

Der Cluster **5** zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum zwei Triplets bei δ = -43 und δ = 238, die den Phosphoratomen der P₂-Einheit bzw. der (PhC)₂P₂-Einheit zuzuordnen sind und den A- bzw. X-Teil eines „deceptively simple“ AA'XX'-Spektrums [18] bilden, N = J(P-1,P-5) + J(P-1,P-6) = Hz. Mehr Informationen über die Kopplungsverhältnisse im Gerüst des Clusters liefert das ³¹P-NMR-Spektrum des analog aufgebauten, aber weniger symmetrischen Komplexes **4**. Es zeigt fünf Signalgruppen entsprechend eines ABMXY-Spinsystems praktisch erster Ordnung. Wie im Falle von **5** stammen die Signale bei hohem Feld (δ = -97.5, -60.7) von P-1,2 und die Signale bei tiefem Feld (δ = 289.2, 275.1) von P-6,3, während das Signal bei δ = 67.1 dem neu hinzugekommenen Phosphoratom P-4 zuzuordnen ist. Die große Kopplungskonstante zwischen P-4 und P-3 von J(P-4,P-3) = -395.1 Hz belegt diese Zuordnung.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **6** beobachtet man im Einklang mit der Symmetrie der Verbindung drei Signalgruppen mit dem typischen Aufspaltungsmuster eines AA'MM'XX'-Spektrums. Einige Beispiele für NMR-Spektren dieses Typs sind in der Literatur beschrieben [11–13] und ihre Analyse durch Aufgliederung in Subspektren diskutiert [14, 15]. Die intensitätsschwachen Linien an der Peripherie der Signalgruppen (s. Abb. 1) sind deutlich zu erkennen und ermöglichen eine eindeutige Bestimmung der NMR-Parameter. Zur Analyse des Spektrums wurden die P,P-Kopplungskonstanten des strukturell verwandten Komplexes **4** als Startparameter verwendet und im Rahmen einer iterativen Spektrenanpassung mit dem PERCH-Programmpaket [10] verfeinert. Experimentelles und berechnetes NMR-Spektrum sind in Abbildung 1 einander gegenübergestellt. Die resultierenden NMR-Parameter sind zusammen mit denen von **4** und **5** zum Vergleich in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 1 ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Komplexe **4**, **5** und **6** [ppm], J [Hz]

	4	5	6
¹ H ^{a)}	3.94 (s, 1 H) 3.63 (s, 1 H) 1.47 (q, 2 H) 1.43 (s, 9 H) 1.16 (s, 9 H), 1.10 („s“, 12 H) (nicht aufgelöst) 0.99 (s, 9 H) 0.90 (s, 9 H) 0.47 (t, 3 H)	7.4 (m, 10 H) 1.63 (s, 15 H) 1.58 (s, 15 H)	1.15 (s, 15 H) 1.30 (s, 15 H)
¹³ C ^{a)}	169 (dddd, 1 C) ¹ J (PC) = 106 u. 132 ² J (PC) = 5 u. 20	J (PC) konnte nicht detektiert werden ^{b)}	–

^{a)} in CDCl₃ (400.13 MHz), δ (CHCl₃) = 7.25 ppm

^{b)} von den Phenylgruppen überlagert

Tabelle 2 ³¹P{¹H}-NMR-Daten der Komplexe **6**, **4** und **5**

³¹ P{ ¹ H}-NMR ^{a)}	6 AA'MM'XX'	4 ABMXY	5 AA'XX'
P-1	-147.4	-97.5	-43
P-2	-147.4	-60.7	-43
P-5	81.1		
P-4	81.1	67.1	
P-6	302.5	289.2	238
P-3	302.5	275.1	238
J(P-1,P-2)	-451.3	(-)-444.7	
J(P-5,P-4)	-518.4		
J(P-5,P-6), J(P-4,P-3)	-345.0	(-)-395.1	
J(P-1,P-5), J(P-2,P-4)	66.8	34.9	
J(P-1,P-4), J(P-2,P-5)	-4.9		
J(P-1,P-6), J(P-2,P-3)	-9.4		
J(P-1,P-3), J(P-2,P-6)	42.6		
J(P-5,P-3), J(P-4,P-6)	-6.9	35.4	
J(P-6,P-3)	66.5	33.6	

^{a)} in C₆D₆; chemische Verschiebungen δ in ppm; Kopplungskonstanten J(P,P) in Hz. Die relativen Vorzeichen von J(P,P) für **6** ergeben sich aus der iterativen Spektrenanpassung unter Annahme negativer Vorzeichen für ¹J(P,P) [16].

Die Zuordnung der Signale folgt unmittelbar aus den NMR-Parametern und aus dem Vergleich mit denen der Komplexe **4** und **5**. Das Vorliegen einer P₂-Einheit und einer P₄-Kette in **6** werden durch die drei großen P,P-Kopplungskonstanten belegt. Das ³¹P-NMR-Signal der P₂-Einheit erscheint bei hohem Feld (δ = -147.4). Formale Substitution der Phosphoratom P-4,5 in der P₄-Einheit von **6** durch eine bzw. zwei CR-Gruppen führt zu einer Verschiebung des Signals in der Reihenfolge **6**, **4** und **5** zu tiefem Feld (Tab. 2). Die chemische Verschiebung der terminalen Phosphoratom P-3,6 (δ = 302.5) und die der mittleren Phosphoratom P-5,4 (δ = 81.1) der P₄-Einheit liegen beide bei tiefem Feld und jeweils im selben charakteristischen Bereich wie im Falle der verwandten Komplexe **4** und **5**. Die ¹J(P,P)-Kopplung zwischen P-5 und P-4 ist mit -518.4 Hz bemerkenswert groß und liegt betragsmäßig im unteren Bereich der in Diphosphenen

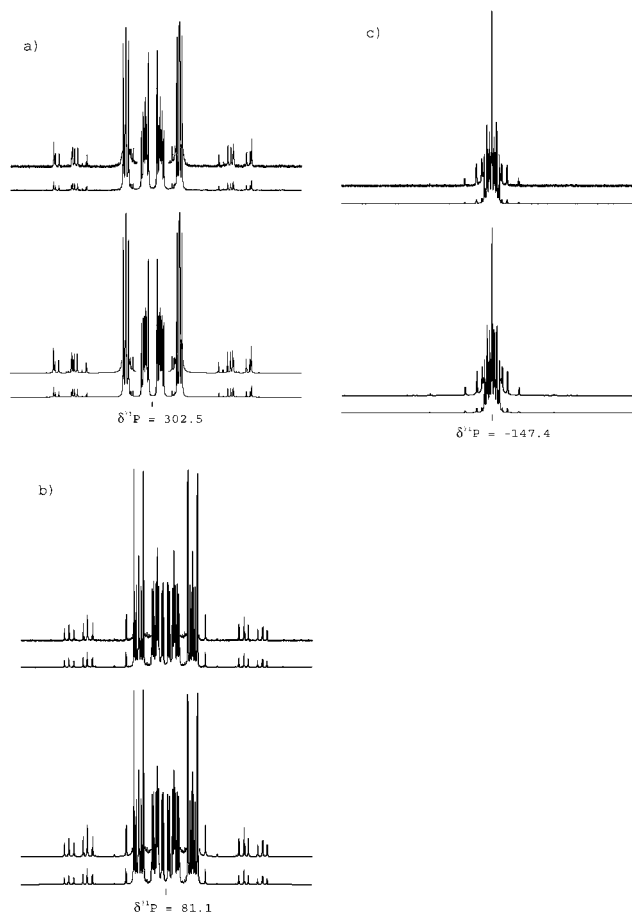
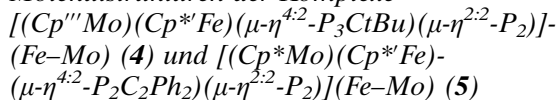


Abb. 1 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** bei 109.4 MHz (ca. 0.1 m Lösung in C_6D_6): beobachtetes (jeweils oben) und berechnetes [16] (jeweils unten); Signalmuster für a) P-3,6 b) P-4,5 und c) P-1,2 (A-, M- bzw. X-Teil von AA'MM'XX'-Spektrum).

beobachteten P,P-Kopplungskonstanten (503–670 Hz [17]). Dies steht im Einklang mit dem gegenüber einer Einfachbindung stark verkürzten Abstand zwischen diesen beiden Phosphoratomen P4 und P5 von 2.09 Å.

c) Molekülstrukturen der Komplexe



Die Kristallstrukturanalysen [6] zeigen, dass für das Mo1Fe1P1P2-Tetraeder- sowie das Mo1Fe1C1-P3P4P6- und das Mo1Fe1C1C2P3P6- pentagonal-pyramidale Teilgerüst (Abb. 2) der tripeldeckerartigen Komplexe **4** und **5**, (vgl. dazu **6** [5]) erwartungsgemäß die stärksten Verzerrungen (Tab. 3) beim symmetrierniedrigen Derivat **4** mit einem cisoiden P(PCtBu)P-Triphosphabutadiendiyl-Liganden gefunden werden. So findet man hier für Mo1–P1/P2 = 2.54/2.50 Å und Fe1–P1/P2 = 2.31/2.26 Å (Tab. 2), wäh-

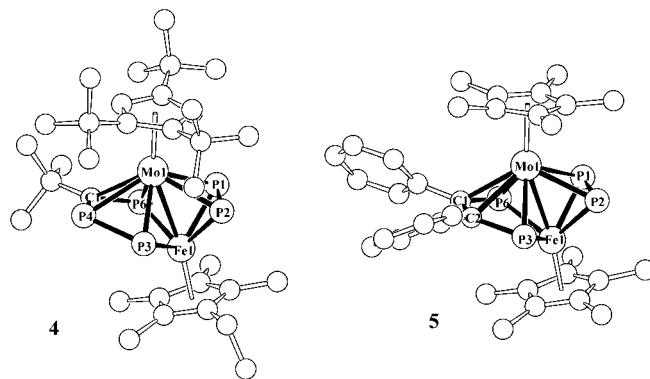


Abb. 2 Molekülstrukturen von **4** und **5**

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) der heterobimetalischen Komplexe **4** und **5** (Standardabweichungen)

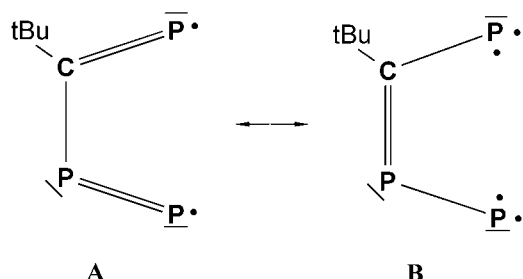
[(Cp'''Mo)(Cp*'Fe)(P ₃ CtBu)(P ₂)] (4),		[(Cp*Mo)(Cp*'Fe)(P ₂ C ₂ Ph ₂)(P ₂)] (5) ^{a)}	
Mo1–Fe1	2.7779(5)	Mo1–Fe1	2.7193(4)
P1–P2	2.0806(14)	P1–P2	2.0872(11)
P3–P4	2.1465(11)	P2...P3	2.6676(9)
P2...P3	2.6721(12)	P1...P6	2.726(10)
P1...P6	2.5586(11)	P3–C2	1.803(2)
P4–C1	1.759(3)	P6–C1	1.802(2)
P6–C1	1.775(3)	C1–C2	1.418(3)
Mo1–P1	2.5391(8)	Mo1–P1	2.4868(7)
Mo1–P2	2.5043(8)	Mo1–P2	2.4977(7)
Mo1–P3	2.4308(7)	Mo1–P3	2.4353(7)
Mo1–P4	2.5753(8)	Mo1–P6	2.4121(6)
Mo1–P6	2.4947(7)	Mo1–C1	2.435(2)
Mo1–C1	2.509(3)	Mo1–C2	2.444(2)
Fe1–P1	2.3067(9)	Fe1–P1	2.2765(8)
Fe1–P2	2.2635(9)	Fe1–P2	2.3020(7)
Fe1–P3	2.2815(9)	Fe1–P3	2.2651(7)
Fe1–P4	2.2527(8)	Fe1–P6	2.2845(7)
Mo1–Cp''' (Zentr.)	2.057(3)	Mo1–Cp* (Zentr.)	2.044(3)
Fe1–Cp*' (Zentr.)	1.748(3)	Fe1–Cp* (Zentr.)	1.743(2)
P2–P1–P6	104.65(4)	P2–P1–P6	102.9(3)
P1–P2–P3	104.30(4)	P1–P2–P3	103.05(3)
P2–P3–P4	126.04(4)	P1–P6–C1	125.1(15)
C1–P4–P3	105.61(10)	P2–P3–C2	126.13(8)
C1–P6–P1	129.91(9)	C2–C1–P6	121.22(15)
P4–C1–P6	124.27(16)	C1–C2–P3	121.79(16)
Mo1–Fe1–Cp*' (Zentr.)	172.6	Mo1–Fe1–Cp* (Zentr.)	172.4
Fe1–Mo1–Cp''' (Zentr.)	159.4	Fe1–Mo1–Cp* (Zentr.)	159.6

^{a)} Zwei unabhängige Moleküle in der Einheitszelle, die sich in ihren Bindungslängen und -winkeln nur geringfügig unterscheiden.

rend diese Bindungslängen bei **6** [5] 2.53/2.54 Å sowie 2.29/2.30 Å und bei **5** (Tab. 2) 2.50/2.49 Å sowie 2.30/2.28 Å betragen. Ähnliche Befunde findet man für die pentagonal-pyramidale Gerüst-Teilstrukturen Mo1Fe1P3P4C1P6 bei **4** und Mo1Fe1P3C2C1P6 bei **5**, die über die gemeinsame Mo1–Fe1-Kante (2.78 bei **4**, 2.72 Å bei **5**) mit dem Diphosphadimetalltetraeder-Teil verknüpft sind (Abb. 2).

Die P...P-Abstände zwischen dem P₂(P1–P2)-Liganden und der cisoiden P₃C- bzw. P₂C₂-Kette steigen von 2.50/2.51 Å bei **6** [5] über 2.56/2.67 Å bei **4** auf 2.67/2.73 Å bei **5** an. Die P–P- (2.08–2.09 Å, P1–P2,

2.15–2.18 Å P3–P4), P–C- (1.76–1.77 Å bei **4**) und C–C-Abstände (1.42 Å bei **5**) liegen in einem Bereich der auf Mehrfachbindungsanteile hinweist [1, 2, 5]. Während der P₂-Ligand (P1–P2 in Abb. 2), der mit HC≡CH iso(valenz)elektronisch und isolobal ist, das klassische Koordinationsverhalten eines 4e[−]-Donors aufweist, können für den Triphospha- bzw. Diphosphabutadiendiyl-Liganden die mesomeren Grenzstrukturen A und B als 6e[−]-Donatoren diskutiert werden.



Mesomere Grenzstrukturen eines Triphosphabutadiendiyl-Liganden

Nahezu identisch ist bei **4** und **5** der Knickwinkel (18.6/18.2°) zwischen den Flächen Fe1P3P6 und P3P4C1P6/P3C2C1P6, die jeweils eben sind. Beim Übergang vom „P₆“- zum „P₅CtBu“- sowie „P₄C₂Ph₂“-

„Mitteldeck“ verkleinert sich der Interplanarwinkel P3–P6/P1P2P3P6, von 144° bei **6** [5] und 145° bei P3P4C1P6/P1P2P3P6 (**4**), auf 129° bei P3C2C1P6/P1P2P3P6 (**5**). Die Zick-Zack-Kette Cp^R (Zentr.) Mo1–Fe1–Cp^R (Zentr.) weist an Mo1 Winkel von 159.4–161.5° und an Fe1 etwas größere von 170.4–172.6° auf.

Wendet man auf die Gerüste der Komplexe **4** und **5** die erweiterten Wade-Mingos-Elektronenzählregel für „kondensierte“ Polyeder mit gemeinsamer Ecke, Kante oder Fläche an [7], dann findet man – wie bei **6** [5] – auch hier die für ein Tetraeder und eine pentagonale Pyramide mit gemeinsamer Mo1–Fe1-Kante errechenbare Cluster-Elektronenzahl von 54. Bei den heterobimetallischen Clustern **4** und **5** erfüllen beide Metallatome die 18e[−]-Regel (Abb. 2).

Interessantestes massenspektrometrisches (EI, 70 eV) Ergebnis ist das Auftreten von 1⁺ als 100% Peak, der sich durch Abspaltung von tBuC≡P (**2**) bzw. PhC≡CPh (**3**) aus **4** und **5** gebildet hat.

Dieser Befund kann als Hinweis dafür angesehen werden, dass sich **4** und **5** möglicherweise durch eine [2 + 2]-Cycloadditions-Reaktion von **1** und **2** oder **3** unter Spaltung einer P₂-Einheit in **1** gebildet hat. Unter massenspektrometrischen Bedingungen findet dann die Cycloreversions-Reaktion statt.

Tabelle 4 Angaben zur Kristallstrukturanalyse der Komplexe **4** und **5**

	[(Cp [*] Mo)(Cp [*] Fe)(P ₃ C ^t Bu)(P ₂)] (4)	[(Cp [*] Mo)(Cp [*] Fe)(P ₂ C ₂ Ph ₂)(P ₂)] (5)
Summenformel	C ₃₃ H ₅₅ FeMoP ₅	C ₃₄ H ₄₀ FeMoP ₄
Molmasse	758.41	724.33
Temperatur	293(2) K	293(2) K
Strahlung	MoKα	MoKα
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Scanmodus	Phi-Oszillation	Phi-Oszillation
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P1
Zelldimensionen		
a	20.3020(10) Å	12.7451(11) Å
b	9.2295 (5) Å	16.9892 (13) Å
c	20.3719(11) Å	17.6695(14) Å
α	90°	112.953(9)°
β	10.378(6)°	98.222(10)°
γ	90°	104.770(9)°
Zellvolumen	3578.3(3) Å ³	3278.0(5) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	4
Berechnete Dichte	1.408 Mg/m ³	1.468 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.001 mm ^{−1}	1.043 mm ^{−1}
Kristallgröße	0.24 × 0.20 × 0.14 mm	0.50 × 0.30 × 0.20 mm
Gemessener θ-Bereich	2.82 bis 25.68°	2.72 bis 26.02°
Anzahl der gemessenen Reflexe	48673	47027
Unabhängige Reflexe	6784 (Rint = 0.0642)	11989 (Rint = 0.0494)
Absorptionskorrektur	Numerisch	Empirisch (MULABS/PLATON 98)
Max. und min. Transmission	0.8946 und 0.8005	0.6613 und 0.5953
Diffraktometer	Stoe IPDS	Stoe IPDS
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
Daten/Restraints/Parameter	6784 / 0 / 378	6784 / 0 / 378
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0602	R1 = 0.0246, wR2 = 0.0594
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0510, wR2 = 0.0643	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0620
GooF (alle Daten)	0.889	0.955
Größtes Maximum und Minimum	0.443 und −0.483 eÅ ^{−3}	0.528 und −0.556 eÅ ^{−3}

3 Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Argon-Schutz in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. ^1H - und ^{31}P -NMR: AMX 400 (Bruker); MS: MAT 90, Finnigan.

Ausgangsmaterialien:

1a wurde in Analogie zu $[\text{Cp}^*(\text{OC})\text{Mo}(\text{P}_2)_2\text{FeCp}^*]$ (**1b**) [5] und $\text{tBuC}\equiv\text{P}$ (**2**) nach Lit. [8] synthetisiert.

[(Cp''Mo)(P₂)(P₃CtBu)(FeCp'*)] (4): 164 mg (0.24 mmol) $[\text{Cp}''(\text{OC})\text{Mo}(\text{P}_2)_2(\text{FeCp}^*)]$ (**1a**) und 41 μl (0.29 mmol) $\text{tBuC}\equiv\text{P}$ (**2**) werden in ca. 20 ml Toluol gelöst und 45 min (IR-Kontrolle) bei ca. 120 °C im Druckschlenkrohr gerührt. Nachdem die IR-Bande von **1a** bei 1954 cm^{-1} verschwunden ist, wird das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt und der Rückstand in ca. 8 ml Dichlormethan und ca. 1 g SiO_2 aufgeschlämmt und bis zur Rieselfähigkeit im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die säulenchromatische Aufarbeitung (SiO_2II /Petrolether; 15×1,5 cm) ergibt mit Petrolether/Diethylether (100:1) 132 mg **4** als braune Fraktion, die noch mit geringen Mengen an $[\{\text{Cp}''\text{Mo}\}_2(\mu-\eta^{6,6}\text{-P}_6)]$ [9] verunreinigt ist. Eine Trennung erfolgt durch Umkristallisieren einer gesättigten Lösung aus n-Hexan bei -30 °C. Ausb. 109.4 mg (58%).

4: $\text{C}_{33}\text{H}_{55}\text{FeMoP}_5$ (758.4) C 52.42 (ber. 52.26), H 7.32 (7.31) %. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 758.6 (10) $[\text{M}]^+$, 659 (100) $[\text{M}-\text{PCtBu}]^+$, 100(6) $[\text{PCtBu}]^+$.

[(Cp*Mo)(P₂)(P₂C₂Ph₂)(FeCp*)] (5): 216.3 mg (0.38 mmol) $[\text{Cp}^*(\text{OC})\text{Mo}(\text{P}_2)_2\text{FeCp}^*]$ (**1b**) und 82.7 mg (0.46 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ (**3**) werden in ca. 50 ml Dekalin gelöst und bis zum Verschwinden der IR-CO-Bande von **1b** bei 1956 cm^{-1} 30 min. bei ca. 190 °C gerührt. Aufarbeitung wie bei **4** beschrieben. Die braune Fraktion (260 mg) von **5** ist ebenfalls durch geringe Mengen an $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}\}_2(\mu-\eta^{6,6}\text{-P}_6)]$ [9] verunreinigt. Ausbeute nach Umkristallisation wie bei **4** 181 mg (66%).

5: $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{FeMoP}_4$ (724.3) C 55.94 (ber. 56.38), H 5.6 (5.57) %. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 724.5 (7) $[\text{M}]^+$, 547.5 (100) $[\text{M}-\text{C}_2\text{Ph}_2]^+$, 178.2 (14) $[\text{C}_2\text{Ph}_2]^+$.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] Neueste Übersichten: O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 751; K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 1.
- [2] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, **1998**.
- [3] O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 1426.
- [4] L. D. Quin, *A Guide To Organophosphorus Chemistry*, Wiley, **2000**.
- [5] C. Hofmann, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 559, 219.
- [6] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre als Supplementary Publication unter CCDC 163837 für Komplex **4** und CCDC 163838 für Komplex **5** angefordert werden.
- [7] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., **1990**, p. 249.
- [8] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 16; b) W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1645; W. Rösch, T. Allspach, U. Bergsträßer, M. Regitz in: *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer)* Vol. 3; G. Thiemme Verlag, Stuttgart, **1996**, S. 11.
- [9] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 351.
- [10] PERCH-NMR Software, copyright 1993–1999, Universität Kuopio, Finnland.
- [11] S. L. Manatt, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4381.
- [12] R. Benn, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 71.
- [13] D. Steinborn, A. M. A. Aisa, F. W. Heinemann, S. Lehmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 239.
- [14] E. Lustig, N. Duy, P. Diehl, H. Kellerhals, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 5001.
- [15] R. J. Abraham, *The Analysis of High Resolution NMR Spectra*, Elsevier, Amsterdam, **1971**, S. 218.
- [16] K. Karaghiosoff in: *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Hrsg.: D. M. Grant, R. K. Harris, Wiley, Chichester, **1996**, Vol. 6, 3612.
- [17] H.-P. Schrödel, A. Schmidpeter, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1997**, 129, 69.
- [18] P. Diehl, R. K. Harris, R. G. Jones, *Progr. NMR Spectrosc.* **1967**, 3, 1.