

Ein- und zweikernige, anionische Komplexe mit dem Bis(diethoxyphosphinoyl)phosphido-Liganden

One and Two Nuclear Anionic Complexes with the Bis(diethoxyphosphinoyl)phosphido Ligand

Dieter Weber und Ekkehard Fluck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Hans-Georg von Schnering und Karl Peters

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Z. Naturforsch. **37b**, 594–600 (1982); eingegangen am 30. Oktober 1981

Bis(diethoxyphosphinoyl)phosphido Pentacarbonyl Tungstate,
 μ -Bis(diethoxyphosphinoyl)phosphido Bis(pentacarbonylmolybdate), Crystal Structure,
NMR Spectra

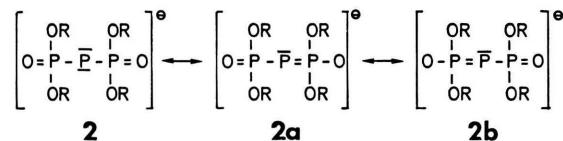
The central phosphorus atom of the anion **2** in piperidinium bis(diethoxyphosphinoyl)phosphide acts as an electron donor towards one or two $M(CO)_5$ groups ($M = Mo, W$) forming the crystalline coordination compounds **4** and **5**. The NMR and IR spectra as well as the X-ray diffraction data are presented.

Einleitung

Phosphane sind mit ihrem freien Elektronenpaar bekanntlich gute σ -Donoren und mit unbesetzten d-Orbitalen gleichzeitig gute π -Akzeptoren in Metallkomplexen. So kennt man beispielsweise eine Vielzahl von Metall(phosphan)carbonylen. Besonders gute Donoreigenschaften sind von Phosphidogruppen des Typs **1**

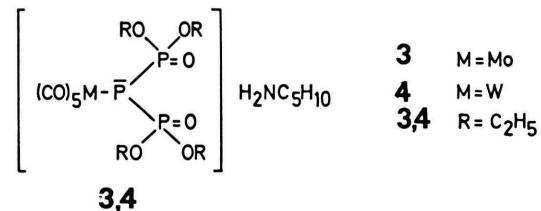


zu erwarten, da das zweibindige Phosphoratom zwei freie Elektronenpaare zur Verfügung hat. Diese Struktureinheit ist im Bis(diethoxyphosphinoyl)phosphid-Anion (**2**) [1] verwirklicht, auch wenn in den mesomeren Grenzstrukturen **2a** und **2b** eines



der freien Elektronenpaare des zentralen Phosphoratoms partielle $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindungen zu den benachbarten Phosphoratomen ausbildet und diese Grenzstrukturen ein gewisses statistisches Gewicht haben

mögen. **2** kann mit sekundären Ammonium-Ionen wie z. B. Piperidinium-Ionen als Salz isoliert werden [2]. Der stark nukleophile Charakter des zweibindigen Phosphors ist nachgewiesen [3]. Er äußert sich u.a. in der großen Tendenz zur Komplexbildung mit Metallhexacarbonylen [4] sowie der Halogen-substitution in Alkylhalogeniden [5]. Die Synthese des einkernigen Molybdän-Komplexes **3** ist von uns früher mitgeteilt worden [4]. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Darstellung des analogen Wolfram-Komplexes **4**, dessen in Abschnitt D wiedergegebene Röntgenstrukturanalyse die ursprünglich für **3** aus NMR-Daten abgeleitete Struktur bestätigt.



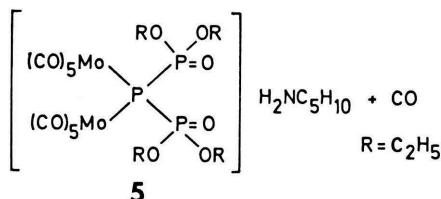
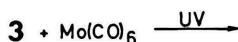
Diskussion

*A. Darstellung von Piperidinium- μ -bis(diethoxyphosphinoyl)phosphido-bis(pentacarbonylmolybdat) (**5**)*

Das zentrale Phosphoratom in den Anionen der Koordinationsverbindungen **3** und **4** kann ein weiteres Mal als Donoratom fungieren. Insbesondere unter der Einwirkung von UV-Licht setzt sich **3**

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h. c. E. Fluck.

leicht mit Molybdänhexacarbonyl um und bildet unter CO-Entwicklung den zweikernigen Komplex **5**:



Die analoge Reaktion kann auch mit dem Wolfram-Komplex **4** und $\text{W}(\text{CO})_6$ durchgeführt werden. Sie ergibt den dem Komplex **5** entsprechenden Wolfram-Komplex **6**. **5** und **6** entstehen in geringem Maße auch schon bei der Darstellung der Verbindungen **3** und **4** [4] oder wenn **3** bzw. **4** mit einem Überschuß an Metallhexacarbonyl zur Reaktion gebracht oder einfach längere Zeit der UV-Strahlung ausgesetzt werden. **5** bildet nahezu farblose Kristalle, die an Luft kurze Zeit unzersetzt haltbar sind. In Wasser sind sie unlöslich. Die Substanz kann aus Ethanol/Wasser leicht umkristallisiert werden. Die Röntgenstrukturanalyse von **5** ist in Abschnitt D beschrieben.

B. NMR-Spektren von **4** und **5**

Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ und die Kopplungskonstanten $^1J(\text{PP})$ der Verbindungen **4** und **5** sind in Tab. I zusammengefaßt. Tab. II verzeichnet die chemischen Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ sowie einige Kopplungskonstanten $J(\text{P} \cdots \text{H})$ und $J(\text{H} \cdots \text{H})$ der Verbindung **5**. Wie aus Tab. I, die zum Vergleich auch die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$

Tab. I. Chemische Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})^*$ in ppm und Kopplungskonstanten $^1J(\text{PP})$ in Hz der Verbindungen **2**, **3**, **4**, **5** und **6**.

$\delta(\text{P}_{\text{Zentr.}})$	$\delta[-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$	$^1J(\text{PP})$
2	— 187,7	67
3	— 134,8	55,4
4	— 143,7	54,6
5	— 69,3	45,8
6	— 75,6	45,1
		411
		305
		298
		158,2
		152

* Bezogen auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard.

von **2**, **3** und **6** enthält, zu erkennen ist, erfährt das zentrale Phosphoratom bei der Koordination an das Metallatom eine ausgeprägte Tieffeldverschiebung, die sich bei der Koordination an ein zweites Metallatom wiederholt. Gleichzeitig nimmt die Kopplungskonstante $J(\text{PP})$ des A_2B -Spinsystems stark ab.

Tab. II. Chemische Verschiebungen $\delta(^1\text{H})^*$ in ppm und Kopplungskonstanten in Hz der Verbindung **5**.

	δ	J
H_2N	8,83	
$\text{CH}_2\text{—CH}_2$		
N CH_2	3,1	
$\text{CH}_2\text{—CH}_2$		
N CH_2	1,78	
$\text{CH}_2\text{—CH}_2$		
P—O— $\text{CH}_2\text{—CH}_3$	4,16	$^3J(\text{POCH})$
P—O— $\text{CH}_2\text{—CH}_3$	1,36	$^3\text{H}(\text{H} \cdots \text{H})$

* Bezogen auf $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ als inneren Standard.

C. Infrarot-Spektren von **4** und **5**

Die Valenzschwingungen der CO-Gruppen im einkernigen Komplex **4** lassen sich über die Teilsymmetrie C_{4v} der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheit interpretieren. An der an sich IR-aktiven B_1 -Schwingung wird die geringe Störung dieser Symmetrie deutlich [4]. Im zweikernigen Komplex **5** führt diese Art der Interpretation jedoch zu keinem brauchbaren Ergebnis. Röntgenographisch wurde für die Verbindung **5** eine Struktur mit der Symmetrie C_2 ermittelt (vgl. Abschnitt D). Danach fordert die Theorie für die Metallcarbonylreste jeweils 5 Valenzschwingungen (3 der Rasse A, 2 der Rasse B), die sowohl im IR- als auch im Ramanspektrum auftreten. Die Existenz zweier $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen im Molekül anion sollte zusätzlich zu Gleich- und Gegentaktaufspaltungen aller Vibratoren Anlaß geben, wenn auch die Schwingungskopplung über die schweren Molybdänatome hinweg nicht oder nur sehr wenig ausgeprägt sein dürfte. Derartige Gleich- und Gegentaktschwingungen mit einer Aufspaltung von etwa 10 Wellenzahlen wurde lediglich für die axial gebundenen CO-Liganden gefunden. Die übrigen Banden der CO-Valenzbewegungen lassen nur eine unwesent-

liche Verbreiterung erkennen. In Tab. III sind die CO-Valenzschwingungen der Methylenchloridlösungen von **4** und **5** mit den Zuordnungsvorschlägen zusammengestellt.

Tab. III. CO-Valenzschwingungen in den Verbindungen **4** und **5** (in CH_2Cl_2) in cm^{-1} .

4 (Symm. C_{4v})	2060	m	A_1
	1975	m	B_1
	1925	vs	E
	1885	s	A_1
5 (Symm. C_2)	2075	w	νCO_{ax} -Gleicht. A
	2062	m	νCO_{ax} -Gegent. B
	1983	w-m	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})_2$ -äquat. A
	1948	vs	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})_2$ -äquat. B
	1924	m	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})_2$ -äquat. A
	1895	s	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})_2$ -äquat. B

Tab. IV. Kristallographische Daten von **4** und **5**.

Verbindung	4	5
Farbe	blaßgelb	hellgrün
Kristall-		
dimension (mm)	$0,25 \times 0,20 \times 0,10$	$0,30 \times 0,25 \times 0,20$
hkl ($\geq 3\sigma(\text{I})$)	6792(4787)	4732(3109)
hkl für Phasen-		
beziehungen	210	340
R (anisotr.)	0,052	0,053
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)	Pnna (Nr. 52)
a (pm)	1186,8(2)	1948,7(4)
b (pm)	1356,2(7)	1761,5(3)
c (pm)	1140,4(2)	1052,2(2)
α (°)	97,28(2)	
β (°)	117,72(2)	
γ (°)	109,11(2)	
Z	2	8
$d\chi$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,641	1,587

D. Molekülstrukturen der Verbindungen **4** und **5**

Experimentelle Einzelheiten und Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen sind in Tab. IV zusammengefaßt. Die Struktur des Piperidinium-bis(diethoxyphosphinoyl)phosphido-pentacarbonylwolframats (**4**) und die in den Tabellen verwendeten Atombezeichnungen sind in Abb. 1 wiedergegeben. Abb. 2 zeigt Kation und Anion als Stereobild. Die Struktur des Piperidinium- μ -bis(diethoxyphosphinoyl)phosphido-bis(pentacarbonylmolybdat)s (**5**) mit den in den Tabellen benutzten Atombezeichnungen ist in Abb. 3 dargestellt, während Abb. 4 ein Stereobild von Kation und Anion ist. Für die Ver-

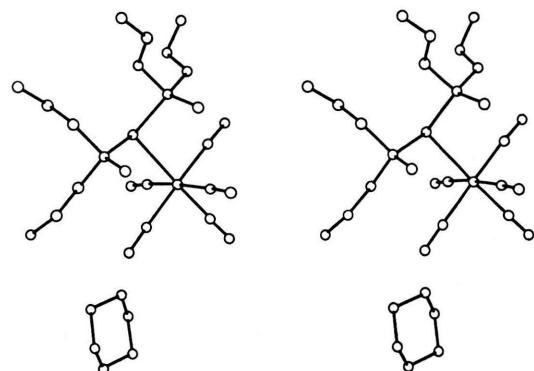


Abb. 2. Stereobild eines Ionenpaares von **4**.

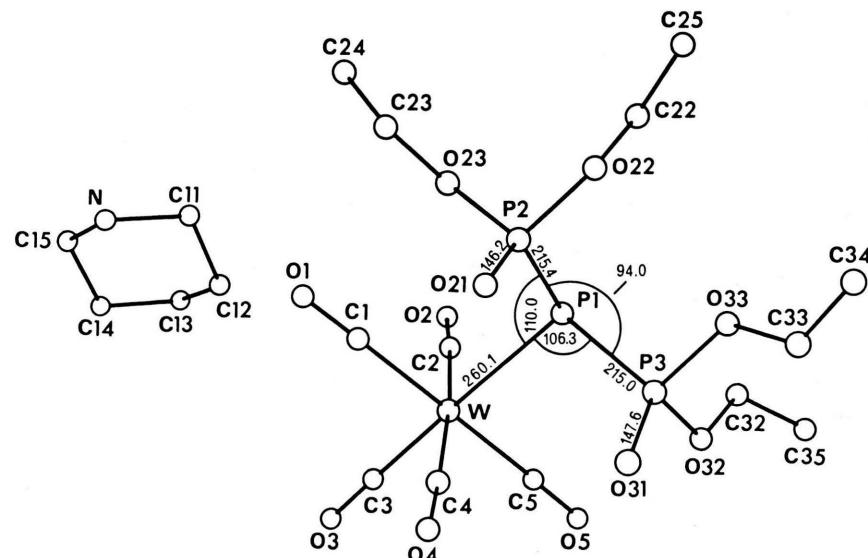


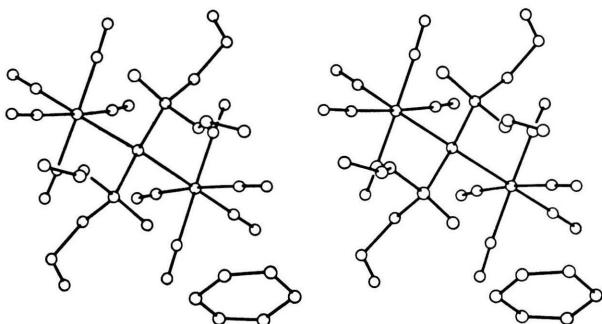
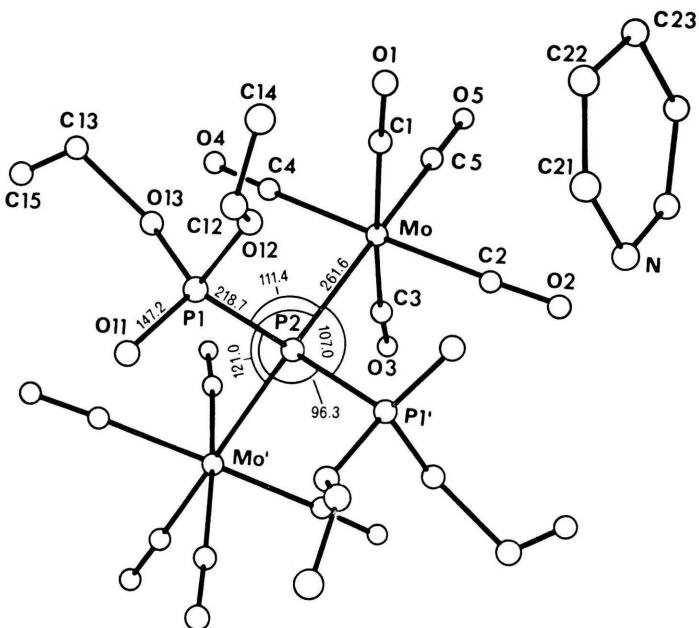
Abb. 1. Struktur des Piperidinium-bis(diethoxyphosphinoyl)phosphido-pentacarbonylwolframats (**4**) (ohne Wasserstoffatome) mit der Benennung der Atome.

Tab. V. Ortsparameter der Verbindung 4.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
W	0,32233(4)	0,31029(3)	0,12470(5)
P(1)	0,0942 (3)	0,1967 (2)	0,1182 (3)
P(2)	0,1066 (3)	0,2746 (2)	0,3033 (3)
P(3)	—0,0659 (2)	0,2402 (2)	—0,0199 (3)
O(1)	0,5118 (9)	0,3972 (8)	0,4547 (9)
O(2)	0,399 (1)	0,1080 (7)	0,136 (1)
O(3)	0,591 (1)	0,4368 (9)	0,119 (1)
O(4)	0,2816 (8)	0,5304 (6)	0,1367 (9)
O(5)	0,154 (1)	0,2196 (8)	—0,2059 (9)
C(1)	0,4383 (9)	0,3658 (9)	0,330 (1)
C(2)	0,367 (1)	0,1800 (9)	0,131 (1)
C(3)	0,495 (1)	0,3922 (9)	0,124 (1)
C(4)	0,292 (1)	0,4482 (7)	0,130 (1)
C(5)	0,215 (1)	0,2535 (9)	—0,082 (1)
O(21)	0,1275 (8)	0,3894 (5)	0,3371 (7)
O(22)	—0,0311 (8)	0,2027 (5)	0,3007 (8)
O(23)	0,2285 (8)	0,2537 (6)	0,4184 (7)
O(31)	—0,0361 (6)	0,3566 (4)	—0,0091 (6)
O(32)	—0,1108 (7)	0,1767 (5)	—0,1720 (6)
O(33)	—0,1973 (7)	0,1785 (6)	—0,0086 (8)
C(22)	—0,084 (2)	0,084 (1)	0,271 (2)
C(23)	0,288 (2)	0,311 (1)	0,566 (1)
C(24)	0,373 (1)	0,264 (1)	0,653 (1)
C(25)	—0,171 (3)	0,043 (1)	0,314 (3)
C(32)	—0,165 (1)	0,0583 (9)	—0,226 (1)
C(33)	—0,312 (2)	0,206 (1)	—0,052 (2)
C(34)	—0,401 (2)	0,171 (2)	—0,022 (3)
C(35)	—0,273 (3)	0,011 (1)	—0,364 (2)
N	0,9184 (8)	0,4455 (6)	0,7654 (7)
C(11)	0,789 (1)	0,3466 (9)	0,648 (1)
C(12)	0,783 (1)	0,334 (1)	0,513 (1)
C(13)	0,919 (2)	0,337 (1)	0,533 (2)
C(14)	0,040 (2)	0,436 (1)	0,646 (2)
C(15)	0,051 (1)	0,4488 (9)	0,780 (1)

bindungen **4** und **5** sind die Ortsparameter der Atome in den Tabn. V und VII zusammengefaßt. Die Tabn. VI und VIII verzeichnen Bindungsabstände und -winkel.

Bei den beiden Komplexen **4** und **5** sind die Bindungslängen M-P (M = W, Mo) auffallend groß. Sie entsprechen mit 260–262 pm einer Bindungsordnung $n \approx 0,65$, wenn man 240 pm als Einfachbindungsabstand annimmt. (Berechnet nach Donnay und Allmann [7]; $r(P) = 110$ pm, $r(Mo, W) = 130$ pm.) Die M-P-Bindungen sind in beiden Komplexen praktisch gleich lang. Ein Einfluß der Brückefunktion des Liganden auf die lange Mo-P-Bindung in **5** liegt demnach nicht vor. Lange M-P-Abstände sind bei Carbonyl-Komplexen mit Phosphanliganden anzutreffen, die schwache π -Säuren

Abb. 4. Stereobild eines Ionenpaars von **5**.Abb. 3. Struktur des Piperidinium- μ -bis(diethoxyphosphinoyl)phosphido-bis(pentacarbonylmolybdate) (**5**) (ohne Wasserstoffatome) mit der Benennung der Atome.

Tab. VI. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) (Standardabweichungen) in der Verbindung 4.

Abstände (pm)											
W–P(1)	260,1(3)	P(1)–P(2)	215,4(4)	C(22)–O(22)	145(1)	C(1)–O(1)	119(1)	N	–C(11)	150(1)	
W–C(1)	196 (1)	P(1)–P(3)	215,0(4)	C(22)–C(25)	133(5)	C(2)–O(2)	116(2)	N	–C(15)	148(2)	
W–C(2)	201 (1)	P(2)–O(21)	146,2(8)	C(23)–O(23)	146(2)	C(3)–O(3)	114(2)	C(12)–C(11)	150(2)		
W–C(3)	199 (2)	P(2)–O(22)	158,5(9)	C(23)–C(24)	143(2)	C(4)–O(4)	116(1)	C(12)–C(13)	151(3)		
W–C(4)	202 (1)	P(2)–O(23)	157,9(8)	C(32)–O(32)	144(1)	C(5)–O(5)	118(1)	C(14)–C(13)	145(2)		
W–C(5)	197 (1)	P(3)–O(31)	147,6(7)	C(32)–C(35)	136(2)			C(14)–C(15)	146(3)		
		P(3)–O(32)	158,0(8)	C(33)–O(33)	141(2)						
		P(3)–O(33)	158,3(9)	C(33)–C(34)	123(4)						

Winkel ($^{\circ}$)											
P(1)–W–C(1)	92,6(4)	W	–P(1)–P(2)	110,0(1)	P(2)	–O(22)–C(22)	122(1)	W	–C(1)	–O(1)	177(1)
P(1)–W–C(2)	89,1(4)	W	–P(1)–P(3)	106,3(1)	P(2)	–O(23)–C(23)	118(1)	W	–C(2)	–O(2)	177(1)
P(1)–W–C(3)	177,9(4)	P(2)	–P(1)–P(3)	94,0(2)	P(3)	–O(32)–C(32)	123(1)	W	–C(3)	–O(3)	177(1)
P(1)–W–C(4)	93,6(3)	P(1)	–P(2)–O(21)	120,5(4)	P(3)	–O(33)–C(33)	124(1)	W	–C(4)	–O(4)	176(1)
P(1)–W–C(5)	90,0(4)	P(1)	–P(2)–O(22)	109,6(3)	O(22)–C(22)	C(25)	114(2)	W	–C(5)	–O(5)	178(1)
C(1)–W–C(2)	88,2(5)	P(1)	–P(2)–O(23)	99,9(4)	O(23)–C(23)	C(24)	110(1)	C(11)–N	–C(15)	113(1)	
C(1)–W–C(3)	88,8(5)	O(21)–P(2)–O(22)	106,8(6)	O(33)–C(33)	C(34)	123(2)	N	–C(11)–C(12)	112(1)		
C(2)–W–C(3)	89,4(6)	O(21)–P(2)–O(23)	114,2(4)	O(32)–C(32)	C(35)	114(1)	C(11)–C(12)–C(13)	111(1)			
C(4)–W–C(1)	88,6(5)	O(22)–P(2)–O(23)	104,7(5)				C(12)–C(13)–C(14)	110(2)			
C(4)–W–C(2)	176,0(3)	P(1)	–P(3)–O(31)	121,4(2)			C(13)–C(14)–C(15)	114(2)			
C(4)–W–C(3)	88,0(5)	P(1)	–P(3)–O(32)	104,3(3)			C(14)–C(15)–N	111(1)			
C(5)–W–C(1)	176,6(6)	P(1)	–P(3)–O(33)	104,3(3)							
C(5)–W–C(2)	89,6(5)	O(31)–P(3)–O(32)	107,7(4)								
C(5)–W–C(3)	88,5(6)	O(31)–P(3)–O(33)	112,7(5)								
C(5)–W–C(4)	93,4(5)	O(32)–P(3)–O(33)	105,2(4)								

sind. Für Mo-Komplexe werden z.B. Werte von 250–255 pm angegeben [8].

Tab. VII. Ortsparameter der Verbindung 5.

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Mo	8(e)	0,34765(3)	0,42909(3)	–0,17627(5)
P(1)	8(e)	0,2919(1)	0,58007(9)	0,0848(2)
P(2)	4(c)	1/4	0	0,5538(2)
O(1)	8(e)	0,4520(3)	0,4318(4)	0,0571(6)
O(2)	8(e)	0,2950(4)	0,2653(3)	–0,1033(6)
O(3)	8(e)	0,2557(3)	0,4089(3)	–0,4216(5)
O(4)	8(e)	0,4067(3)	0,5861(3)	–0,2772(5)
O(5)	8(e)	0,4600(4)	0,3449(4)	–0,3333(7)
C(1)	8(e)	0,4133(4)	0,4328(4)	–0,0249(7)
C(2)	8(e)	0,3133(5)	0,3249(4)	–0,1241(6)
C(3)	8(e)	0,2869(4)	0,4187(3)	–0,3318(6)
C(4)	8(e)	0,3843(4)	0,5320(4)	–0,2386(7)
C(5)	8(e)	0,4188(4)	0,3767(5)	–0,2741(8)
O(11)	8(e)	0,2428(4)	0,6292(3)	0,1522(6)
O(12)	8(e)	0,3393(3)	0,5347(3)	0,1784(4)
O(13)	8(e)	0,3424(4)	0,6255(3)	–0,0022(6)
C(12)	8(e)	0,3411(7)	0,5389(9)	0,3129(9)
C(13)	8(e)	0,3838(8)	0,6904(7)	0,043(1)
C(14)	8(e)	0,3996(6)	0,5243(6)	0,3753(9)
C(15)	8(e)	0,3907(9)	0,7670(7)	0,010(2)
N	4(d)	0,3252(4)	1/4	1/4
C(21)	8(e)	0,1330(6)	0,7938(7)	0,1627(9)
C(22)	8(e)	0,4290(7)	0,210(1)	0,163(2)
C(23)	4(d)	0,4759(7)	1/4	1/4

Die kleinen Bindungsordnungen $n(M–P) \approx 0,65$ sollten durch verstärkte P–P-Bindungen ausgeglichen werden, um für die an Metall gebundenen P-Ligatoren die Bindungsordnungssumme $\Sigma n = 3$ zu erreichen. Tatsächlich sind die P–P-Abstände in den Phosphidoliganden verkürzt (215–219 pm statt 220 pm für $n = 1$) und führen mit $n = 1,11$ bzw. 1,03 zu den Summen $\Sigma n = 2,9$ bzw. 3,4. Die zusätzliche M–P-Bindung bei 5 lockert die P–P-Bindungen, erhöht jedoch die Summe der Bindungsordnungen auf $\Sigma n > 3$. Dennoch spricht der Wert $\Sigma n = 3,4$ gegen das Vorliegen eines quaternären P-Ligators.

Die P–O-Abstände sind in der üblichen Größenordnung für Phosphorsäurederivate (147 pm für $P=O$; 156 pm für $P-OR$). Damit Σn für die Phosphinoylteile in den Liganden den Wert 5 erreicht, müßte die P–O-Einfachbindung 157 pm betragen. Dieser Wert liegt immerhin 26 pm unterhalb der Summe der Kovalenzradien von P und O. Allmann [7] geht bei der Berechnung von Σn für Phosphate von 162 pm aus. Es ist offenkundig, daß solche Betrachtungen über die Bindungsordnung unter der Ungewißheit über die Einfachbindungsänge leiden. Diese Problematik wird zur Zeit weiter bearbeitet.

Tab. VIII. Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) (Standardabweichungen) in der Verbindung 5.

Abstände (pm)							
Mo-P(2)	261,6(1)	P(1)-P(2)	218,7(2)	C(12)-O(12)	142(1)	C(1)-O(1)	115(1)
Mo-C(1)	204,4(8)	P(1)-O(11)	147,2(7)	C(12)-C(14)	134(2)	C(2)-O(2)	113(1)
Mo-C(2)	203,0(7)	P(1)-O(12)	156,9(5)	C(13)-O(13)	148(2)	C(3)-O(3)	114(1)
Mo-C(3)	202,9(7)	P(1)-O(13)	156,4(7)	C(13)-C(15)	140(2)	C(4)-O(4)	112(1)
Mo-C(4)	205,7(7)					C(5)-O(5)	116(1)
Mo-C(5)	195,9(8)						

Winkel (°)							
P(2)-Mo-C(1)	93,2(2)	Mo-P(2)-P(1)	111,4(1)	P(1)-O(12)-C(12)	127,9(7)	C(21)-N-C(21')	112(1)
P(2)-Mo-C(2)	93,4(2)	Mo-P(2)-Mo'	121,0(1)	P(1)-O(13)-C(13)	123,2(7)	N-C(21)-C(22)	122(1)
P(2)-Mo-C(3)	90,0(2)	Mo-P(2)-P(1')	107,0(1)			C(21)-C(22)-C(23)	130(2)
P(2)-Mo-C(4)	89,4(2)	P(1)-P(2)-P(1')	96,3(1)	O(12)-C(12)-C(14)	120 (1)	C(22)-C(23)-C(22')	104(1)
P(2)-Mo-C(5)	177,8(2)			O(13)-C(13)-C(15)	135 (2)		
C(1)-Mo-C(2)	91,4(3)	P(2)-P(1)-O(11)	117,3(3)				
C(1)-Mo-C(4)	90,2(3)	P(2)-P(1)-O(12)	108,1(2)	Mo-C(1)-O(1)	176,5(7)		
C(1)-Mo-C(5)	88,9(3)	P(2)-P(1)-O(13)	100,1(2)	Mo-C(2)-O(2)	175,3(6)		
C(2)-Mo-C(4)	176,8(3)	O(12)-P(1)-O(11)	112,3(3)	Mo-C(3)-O(3)	175,3(6)		
C(3)-Mo-C(1)	175,6(3)	O(12)-P(1)-O(13)	104,9(3)	Mo-C(4)-O(4)	176,1(6)		
C(3)-Mo-C(2)	86,8(3)	O(11)-P(1)-O(13)	113,0(3)	Mo-C(5)-O(5)	178,7(7)		
C(3)-Mo-C(4)	91,5(3)						
C(3)-Mo-C(5)	86,9(3)						
C(5)-Mo-C(2)	87,1(3)						
C(5)-Mo-C(4)	90,1(3)						

Die Abstände M-C und C-O in den Metallpentacarbonylresten (vgl. Tab. VI und Tab. VIII) zeigen beim Mo-Komplex 5 einen deutlichen Transeffekt. Beim W-Komplex 4 ist dieser nicht zu beobachten. Es sei aber auf die Veränderungen bei zwei der *cis*-ständigen CO-Gruppen hingewiesen.

Die Bindungswinkel an den P-Ligatoren betragen 94,0° bzw. 96,3° und lassen darauf schließen, daß für die P-P-Bindungen im wesentlichen p-Orbitale verwendet werden. Für die freien Elektronenpaare des ungebundenen Phosphidoliganden bleiben demnach ungefähr gleich große Anteile an s- und p-Zuständen übrig. Diese ausgeglichene s,p-Mischung macht die hohe nucleophile Reaktivität des freien Liganden verständlich. Die langen M-P-Abstände stehen mit dieser Reaktivität [3, 5] in einem gewissen Widerspruch. Hier könnten sterische Gründe eine wesentliche Rolle spielen. So sprechen z. B. in 4 die Abstände O(31)-O(4) = 315 pm und O(31)-C(4) = 313 pm sowie in 5 der Abstand O(13)-O(4) = 323 pm für eine starke Wechselwirkung.

Experimenteller Teil

Röntgenstrukturanalyse: Von Kristallen der Verbindungen 4 und 5 wurden die Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Die Reflexintensitäten wurden nach dem ω -Verfahren (MoK α , Graphit-

monochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0,5 und 24,0 grad·min⁻¹ in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensitäten gemessen. Im Bereich von 3° $\leq 2\theta \leq$ 55° wurden die beobachteten Reflexe hkl ($F > 3\sigma(F)$) erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem Rechensystem SHELXTL auf der Eclipse S250 am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Alle Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter erfolgten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und führten bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R-Werten. Meßverfahren und Ergebnisse sind in Tab. IV aufgeführt. Auf die Wiedergabe der Strukturfaktoren haben wir verzichtet, sie werden auf Wunsch zugesandt.

NMR- und IR-Spektren: Die ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Fourier-NMR-Spektrometern WP 80 und WP 60 der Fa. Bruker Physik AG, Karlsruhe, aufgenommen. Zur Stabilisierung des Feldes diente die D-Frequenz von C₆D₆ bzw. DCCl₃. Negative Vorzeichen der chemischen Verschiebungen bedeuten Verschiebungen nach höheren Feldstärken. Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer 283 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen/Bodensee, erhalten.

Bei der Durchführung der im folgenden beschriebenen Darstellungsweisen von 4 und 5 ist anfänglich auf den strikten Ausschluß von Luftsauerstoff zu achten. Das verwendete Tetrahydrofuran muß rein und wasserfrei sein. Zweckmäßigerweise wird über Li[AlH₄] destilliert.

Darstellung von
 $[H_2NC_5H_{10}]\{(CO)_5WP[P(O)(OC_2H_5)_2]_2\}$ (4)

Aus $P[P(O)(OC_2H_5)_2]_3$ und Piperidin wird nach Vorschrift [2] das Gemisch aus $[H_2NC_5H_{10}][P(O)(OC_2H_5)_2-P-P(O)(OC_2H_5)_2]$ und $OP(OC_2H_5)_2NC_5H_{10}$ hergestellt. 7 g (11,43 mmol) dieses Gemisches werden zusammen mit 4,02 g (11,43 mmol) Wolframhexacarbonyl in 50 ml Tetrahydrofuran bei 10 °C mit UV-Licht bestrahlt, bis keine CO-Entwicklung mehr zu beobachten ist (*ca.* 1,5 h). Die Vollständigkeit des Umsatzes lässt sich leicht mit Hilfe des ^{31}P -NMR-Spektrums überprüfen. Danach wird die Lösung im Vakuum eingeengt, evtl. nicht umgesetztes $W(CO)_6$ durch Filtration entfernt und das Filtrat mit 20 ml *n*-Pentan versetzt. 4 fällt mit einer Ausbeute von *ca.* 50% aus. Sie kann durch weiteres Einengen und wiederholtes Ausfällen auf *ca.* 80% erhöht werden. Das Rohprodukt lässt sich durch Umkristallisieren aus wenig Tetrahydrofuran reinigen. Schmp. 120 °C (beginnende Zersetzung).

$C_{18}H_{32}NO_{11}P_3W$ (715,22)

Ber. C30,23 H4,51 N1,96 O24,61 P12,99 W25,71,
 Gef. C30,15 H4,63 N1,96 — — —.

Darstellung von
 $[H_2NC_5H_{10}]\{(CO)_5Mo\}_2P[P(O)(OC_2H_5)_2]_2\}$ (5)

37 g (60,4 mmol) einer Mischung aus $[H_2NC_5H_{10}][P(O)(OC_2H_5)_2-P-P(O)(OC_2H_5)_2]$ und $OP(OC_2H_5)_2NC_5H_{10}$ [1] werden mit 31,9 g (120,8 mmol) $Mo(CO)_6$ in 50 ml reinem Tetrahydrofuran bei 40 °C mit UV-Licht bestrahlt, bis keine CO-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Die Vollständigkeit des Umsatzes wird mittels des ^{31}P -NMR-Spektrums überprüft. Das Reaktionsgemisch wird auf 25 ml eingeengt und durch Filtration von nicht umgesetztem $Mo(CO)_6$ befreit. Danach wird Tetrahydrofuran vollständig im Rotationsverdampfer entfernt und die zurückbleibende, meist ölige Phase mit Wasser versetzt. 5 fällt in Form feiner Kristalle aus, die abfiltriert und aus Ethanol, das mit Diethylether unterschichtet ist, umkristallisiert werden. Schmp. 150 °C (Zersetzung).

$C_{23}H_{32}NO_{16}P_3Mo_2$ (863,31)

Ber. C32,00 H3,74 N1,62 O29,65 P10,76 Mo22,23,
 Gef. C31,11 H3,82 N1,6 — — —.

- [1] Der Rest $(C_2H_5O)_2P(O)-$ kann nach Chemical Abstracts mit Diethoxyphosphinyl, nach Regel D-5.66 in „Nomenclature of Organic Chemistry“, IUPAC, Butterworths, London, mit Diethoxyphosphinyl und nach Regel D-5.68 des gleichen Werks mit Diethoxyphosphoryl bezeichnet werden.
 [2] D. Weber, G. Heckmann und E. Fluck, *Z. Naturforsch.* **31b**, 81 (1976).
 [3] Siehe E. Fluck und D. Weber, in A. L. Rheingold (ed.): *Homoatomic Rings, Chains and Macro-*

- Molecules of Main Group Elements*, Elsevier, Amsterdam, New York 1977, Kap. 19.
 [4] D. Weber und E. Fluck, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **12**, 515 (1976).
 [5] D. Weber, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [6] Vgl. z.B. H.-G. v. Schnerring, *Angew. Chem.* **93**, 44 (1981).
 [7] R. Allmann, *Monatsh. Chem.* **106**, 779 (1975).
 [8] M. G. B. Drew und J. D. Wilkins, *J. Chem. Soc. Dalton* **1977**, 194; W. S. Sheldrick und A. Borkenstein, *Acta Crystallogr. B* **33**, 2916 (1977).