

Die Stabilisierung von $P(NH_2)Hal_2$ ($Hal = Cl, Br, I$) und $P(NHMe)_2Cl$ als Komplexliganden

The Stabilisation of $P(NH_2)Hal_2$ ($Hal = Cl, Br, I$) and $P(NHMe)_2Cl$ as Complex Ligands

Hartmut Maisch*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Templergraben 55, D-5100 Aachen

Z. Naturforsch. **37b**, 61–67 (1982); eingegangen am 1. Oktober 1981

Ligand Reactions, Hydrogen Halides, Phosphanes

The phosphanes $P(NH_2)Hal_2$ and $P(NHMe)_2Cl$ are stabilised as ligands in $(CO)_5MoP(NH_2)Hal_2$ [$Hal = Cl$ (**2**), Br (**3**), I (**4**)] and $(CO)_5MoP(NHMe)_2Cl$ (**10**) by reactions of $(CO)_5MoP(NH_2)_3$ (**1**) with $HHal$ or of $(CO)_5MoP(NHMe)_3$ (**8**) with HCl , respectively. **4** decomposes at room temperature and reacts with $t-BuNH_2$ to give, $(CO)_5MoP(NH-t-Bu)_2NH_2$ (**6**). **1** and HI form $(CO)_5MoPI_3$. **3** can also be prepared from **2** with HBr , **4** from **2** and **3** with HBr and HI , respectively. The reactions of **2–4** with NR_3 produce polymers, whereas the reaction of **3** with pyridine leads to $(CO)_5MoNC_5H_5$. The mixtures $(CO)_5MoP(NHMe)Br_2/(CO)_5MoPBr_3$ and $(CO)_5MoP(NH-i-Pr)_2Cl/(CO)_5MoP(NH-i-Pr)Cl_2$ are isolated from reactions of **8** with HBr and of **9** with HI , and **9** reacts with HBr to give $(CO)_5MoPBr_3$. $(CO)_5MoP(NHMe)I_2$ is formed in small amounts by the reaction of **8** with HI , the main product is an insoluble solid, which is probably the impure intermediate $[(CO)_5MoP(NHMe)(NH_2Me)_2]^{2+}2I^-$. Reaction of **10** with NEt_3 leads to the formation of the dinuclear complex **12** in which the new diazadiphosphetidine $[MeNHP-NMe]_2$ functions as a bridging ligand between two $(CO)_5Mo$ units.

Die P–N-Bindungen in Aminophosphanen, die zumeist durch Aminolyse von Halogenophosphanen zugänglich sind [1], lassen sich in bestimmten Fällen mittels Halogenwasserstoff unter Ausbildung von Phosphor-Halogen-Bindungen spalten. Diese Methode zur Darstellung von Halogenophosphanen hat sich als sehr nützlich erwiesen. Auf diesem Wege konnte eine Reihe von lange gesuchten gemischt halogenierten Phosphanen synthetisiert werden: So entstehen die Phosphane F_2PHal ($Hal = Cl, Br, I$) aus F_2PNMe_2 und Halogenwasserstoff [2, 3], $PClF_2$ ist analog aus F_2PNH_2 darstellbar [4] und CHF_2CH_2PClF aus der entsprechenden NMe_2 -Verbindung [5]. $FP(NMe_2)_2$ setzt sich mit HCl bzw. HBr zunächst zu $Me_2NPFHal$ um, und Me_2NPClF reagiert mit HBr schließlich zum $PBrClF$ [6]. Durch P–N-Spaltungsreaktionen gelangt man außerdem auf bequeme Weise zu Halogenophosphanen, die sonst nur auf Umwegen oder mit schlechteren Ausbeuten gewonnen werden können: Me_2PCl [7], R_2PCl [8] und $t-BuMePCl$ [9] sind dafür beispielhaft. Außerdem wird in diesem Zusammenhang in der Literatur noch über CF_3PCl_2 [10], $(Me_2N)_2PBr$ [11], $p-MeO-C_6H_4-PCl_2$ [12] sowie $C_6F_5P(R)Hal$ ($Hal = Cl, Br$) [13] berichtet.

Die Übertragung des genannten Reaktionsprinzips auf komplexgebundene Aminophosphane ist bisher nur an wenigen Beispielen untersucht worden. So lassen sich die Verbindungen $(F_3P)_xNi[PF_2NR_2]_{4-x}$ ($x = 0–3$) mit HCl in die entsprechenden $PClF_2$ -Komplexe überführen [14]. Die Umsetzungen von $(CO)_5MoP(NMe_2)_3$ mit Halogenwasserstoffen [15] sind von den Reaktionsbedingungen abhängig: Mit HCl und HBr unter Druck sowie mit HI bei $-5^\circ C$ in Pentan entstehen glatt die $PHal_3$ -Komplexe, HI reagiert bei $-20^\circ C$ dagegen nur bis zur $P(NMe_2)I_2$ -Verbindung und mit HCl ergibt sich bei Raumtemperatur ein Komplexgemisch mit den Liganden $PCl_x(NMe_2)_{3-x}$ ($x = 0–3$). Weiterhin ist die oben zitierte Umsetzung von Me_2PNMe_2 mit HCl später auch als Ligandenreaktion realisiert worden. Sie führte zu einer Anzahl von Metallcarbonyl- PMe_2Cl -Verbindungen [16].

Es war von Interesse, ähnliche Ligandenreaktionen an den kürzlich dargestellten Komplexen $(CO)_5MoP(NH_2)_3$ [17, 18] und $(CO)_5MoP(NHR)_3$ ($R = Me, i-Pr$) [18] auszuführen und deren Verhalten gegenüber HCl , HBr und HI zu überprüfen.

Experimenteller Teil

Folgende Meßgeräte wurden benutzt: Infrarot-Spectrophotometer 580 von Perkin-Elmer (Kalibrierung: Lösung von $Cr(CO)_6$ in Hexan); NMR-Spektrometer JNM-C60-HL der Firma Jeol; NMR-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Maisch.
0340-5087/82/0100-061/\$ 01.00/0

Spektrometer WH 270 der Firma Bruker-Physik; Massenspektrometer CH 5 der Firma Varian MAT (Elektronenenergie 70 eV, Direkteinlaß, Ionenquellentemperatur 130 °C). Die Halogenanalysen wurden nach Verseifung mit Lösungen von KOH in Methanol argentometrisch durchgeführt (Potentiograph E 226 A der Firma Metrohm Herisau).

Alle Operationen wurden in einer Atmosphäre reinen Stickstoffs ausgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren nach üblichen Methoden getrocknet und mit N_2 gesättigt. Als säulenchromatographisches Trennmittel wurde N_2 -gesättigtes Al_2O_3 (7% H_2O) verwendet.

Die eingesetzten Halogenwasserstoffe wurden Stahlflaschen der Firma Merck entnommen und durch Rohre geleitet, die mit P_4O_{10} gefüllt waren. NH_3 und $MeNH_2$ wurden mit KOH getrocknet, flüssige Amine mit KOH unter Rückfluß gekocht und fraktionierend destilliert.

Als Lösungsmittel für NMR-Messungen diente C_6D_6 , als Standard TMS (intern) bzw. 85-proz. H_3PO_4 -Lösung (extern); die δ -Werte sind nach tieferem Feld positiv angegeben.

Aminodichlorophosphan-pentacarbonylmolybdän(O) (2)

Die Apparatur bei diesem und allen ähnlichen Experimenten besteht aus einem Zweihals-Schlenk Kolben mit aufgesetztem Gaseinleitungsrohr, das knapp oberhalb des Flüssigkeitspegels endet. Ein am Kolben installiertes Trockenrohr verhindert das Eindringen von Luftfeuchtigkeit.

In eine mit Eis gekühlte und gut gerührte Lösung von 2,93 g (9,3 mmol) **1** in 70 ml Toluol wird HCl eingeleitet, das Kühlbad nach 15 min entfernt und die Gaseinleitung noch 75 min fortgesetzt. Nach Abziehen des überschüssigen HCl sowie des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 15 ml Hexan extrahiert und die Mischung abfiltriert. **2** bildet sich bei $-78^\circ C$ in Form farbloser Kristalle, die bei Raumtemperatur elfenbeinfarben erscheinen. Schmp.: $35-36^\circ C$. Ausbeute: 1,03 g (31,3%).

Aminodibromophosphan-pentacarbonylmolybdän(O) (3)

In eine Lösung von 0,98 g (3,1 mmol) **1** in 30 ml Toluol wird 30 min HBr eingeleitet. Während der ersten 10 min wird die Reaktionsmischung mit Eis gekühlt. Es entsteht ein gelb gefärbtes Reaktionsgemisch, aus dem man rasch überschüssiges HBr sowie das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man nimmt den Rückstand in 10 ml Hexan auf, filtriert und läßt bei $-78^\circ C$ auskristallisieren. Anschließend erfolgt nochmalige Umkristallisation bei derselben Temperatur. **3** fällt in Form zitronengelber Nadeln an. Schmp.: $64-65^\circ C$. Ausbeute: 0,66 g (48,2%).

Darstellung von 3 aus 2

In eine Lösung von 0,96 g (2,7 mmol) **2** in 30 ml Toluol wird bei Raumtemperatur 2 h HBr einge-

leitet. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Ausbeute: 0,51 g (42,5%).

Aminodiodophosphan-pentacarbonylmolybdän(O) (4)

In eine Lösung von 1,01 g (3,2 mmol) **1** in 30 ml Toluol wird 10 min unter Eiskühlung HI eingeleitet und die Gaseinleitung noch 5 min ohne Kühlung fortgesetzt. Danach muß aus dem gelborange gefärbten Reaktionsgemisch sofort überschüssiges HI i. Vak. abgezogen werden. Nachdem auch das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden ist, wird der Rückstand gut mit 15 ml Hexan extrahiert und die Suspension abfiltriert. **4** kristallisiert bei $-78^\circ C$ in Form orangeroter Nadelchen aus, die bei Raumtemperatur rasch eine rotbraune Färbung annehmen und sich nicht mehr vollständig in Hexan lösen. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ist wegen der Zersetzlichkeit von **4** nicht möglich. Aus demselben Grund wird auf das Anfertigen der Elementaranalysen verzichtet. Ausbeute an Rohprodukt: 0,43 g (25%).

Darstellung von 4 aus 2

0,92 g (2,6 mmol) **2** werden in 30 ml Toluol gelöst. In die Lösung leitet man bei Raumtemperatur 1 h HI ein. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend beschrieben. Rohausbeute: 0,49 g (35%).

Darstellung von 4 aus 3

Reaktion und Aufarbeitung erfolgen wie vorstehend beschrieben. Eingesetzte Menge an **3**: 0,76 g (1,7 mmol). Rohausbeute: 0,24 g (26%).

(CO)₅MoPI₃ (5) aus 1

Reaktion und Aufarbeitung erfolgen wie bei der Darstellung von **4** aus **1** beschrieben, außer daß die HI-Einleitungszeit 3 h beträgt. Eingesetzte Menge an **1**: 1,1 g (3,5 mmol) in 50 ml Toluol. Bei $-78^\circ C$ kristallisieren 0,14 g (6,2%) braunviolett, zersetzliches **5** aus. Die Identifizierung erfolgt durch IR-[19] und Massenspektrum.

Die Umsetzung von (CO)₅MoPCL₃ mit HBr und HI

In Lösungen von 1,2 g (3,2 mmol) bzw. 0,71 g (1,9 mmol) $(CO)_5MoPCL_3$ in je 50 ml Toluol wird 5 h HBr bzw. HI eingeleitet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. können 1,07 bzw. 0,63 g des Ausgangskomplexes durch Destillation bei $60^\circ C/0,01$ Torr zurückgewonnen werden.

Amino-di(tert-butylamino)phosphan-pentacarbonylmolybdän(O) (6)

In eine abfiltrierte Lösung von 0,6 g (1,1 mmol) frisch ausgefälltem **4** in 60 ml Hexan tropft man innerhalb von 1 h eine Lösung von 0,47 g (4,6 mmol) *t*-BuNH₂ in 10 ml Hexan unter schnellem Rühren ein. Die Suspension wird i. Vak. auf 25 ml eingengt

und abfiltriert. Das Filtrat bewahrt man einige Stunden bei $-35^\circ C$ auf, filtriert und zieht das Lösungsmittel i. Vak. vollständig ab. Der Rückstand wird mit 5 ml Hexan extrahiert. Nach dem Abfiltrieren kristallisiert **6** bei $-78^\circ C$ aus und wird noch einmal bei dieser Temperatur umkristallisiert. Blaßgelbe Kristalle, Schmp.: $73-74^\circ C$. Ausbeute: 0,16 g (33,5%).

$(CO)_5MoNC_5H_5$ (**7**) aus **3**

Zu einer gerührten Lösung von 0,58 g (1,3 mmol) **3** in 30 ml Toluol wird innerhalb von 30 min eine Lösung von 0,1 g (1,3 mmol) Pyridin in 10 ml Toluol getropft und 1 d weitergerührt. Nach dem Abziehen des Toluols i. Vak. wird der Rückstand in 15 ml warmem Hexan aufgenommen und die Lösung filtriert. Bei $-35^\circ C$ kristallisieren 0,13 g (31,8%) **7** aus. Die Identifizierung erfolgt durch IR- [20] und Massenspektrum sowie durch die Elementaranalysen.

Pentacarbonyl-[chloro-di(methylamino)phosphan]-molybdän(**O**) (**10**)

In eine Lösung von 1,26 g (3,5 mmol) **8** in 30 ml Toluol wird bei Raumtemperatur 30 min HCl eingeleitet, danach überschüssiges HCl und Toluol i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 10 ml Hexan extrahiert. Nach der Filtration fällt **9** in Form farbloser Kristalle bei $-35^\circ C$ aus. Schmp.: $56^\circ C$. Ausbeute: 0,65 g (51,2%).

Die Umsetzung von $(CO)_5MoP(NH-i-Pr)_3$ (**9**) mit HCl

In eine Lösung von 1,06 g (2,4 mmol) **9** in 30 ml Toluol wird bei Raumtemperatur 30 min HCl eingeleitet, HCl und Toluol i. Vak. entfernt, der Rückstand in 5 ml Pentan aufgenommen und die Suspension filtriert. Nach gründlichem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 0,53 g einer gelbbraunen Flüssigkeit, die sich beim Versuch einer destillativen Reinigung zersetzt und sich ebenso wenig chromatographieren läßt. Das Massenspektrum weist das isolierte Produkt als Zweikomponentengemisch aus: $(CO)_5MoP(NH-i-Pr)_2Cl$ ($MZ = 420$) und $(CO)_5MoP(NH-i-Pr)Cl_2$ ($MZ = 397$). IR: $\nu(CO)$ bei 2090, 2077, 1995, 1988, 1965, 1954 cm^{-1} .

Das Gemisch wird in 30 ml Hexan gelöst und in die Lösung 20 min NH_3 eingeleitet. Nach dem Einengen der Lösung i. Vak. wird abfiltriert. Bei $-35^\circ C$ fallen 0,16 g blaßgelbe Nadeln von **1** aus, deren Konstitution durch Massen- und IR-Spektrum bewiesen wird. Schmp.: $76-78^\circ C$.

Die Umsetzung von $(CO)_5MoP(NHMe)_3$ (**8**) mit HI

a) In eine Lösung von 0,53 g (1,5 mmol) **8** in 40 ml Toluol wird bei Raumtemperatur 30 min HI eingeleitet, HI und Toluol i. Vak. entfernt, der Rückstand in 5 ml Hexan aufgenommen und die Suspension filtriert. Bei $-78^\circ C$ kristallisieren

35 mg (4,3%) einer dunkelgelben Substanz aus, die massenspektrometrisch (Molekülon bei $MZ = 553$) als $(CO)_5MoP(NHMe)I_2$ erkannt wird und deren Ausbeute sich auch bei längerer Einleitungszeit von HI nicht erhöht.

b) In eine Lösung von 1,43 g (4,0 mmol) **8** in 70 ml Toluol wird bei Raumtemperatur 10 min HI eingeleitet, das ausgefallene Produkt abfiltriert, zweimal mit Toluol und schließlich mit Hexan gewaschen und i. Vak. gut getrocknet. Man erhält 2,55 g eines beigen Pulvers, das an der Luft raucht. Die Elementaranalysen ($C: 14,87, H: 2,59, N: 6,61, I: 47,25$) deuten darauf hin, daß es hauptsächlich aus dem Salz $[(CO)_5MoP(NHMe)(NH_2Me)_2]^{2+} 2I^-$ (berechnete Analysenwerte: $C: 15,68, H: 2,30, N: 6,86, I: 41,41$) besteht, das vermutlich durch $MeNH_2I$ ($C: 7,56, H: 3,80, N: 8,81, I: 79,83$) verunreinigt ist. Bei vollständigem Umsatz hätten 2,45 g des Diiodids entstehen müssen.

Die Umsetzung von $(CO)_5MoP(NHMe)_3$ (**8**) mit HBr

In eine Lösung von 0,58 g (1,6 mmol) **8** in 50 ml Toluol wird 2 h HBr eingeleitet und die Mischung 12 h in einer HBr-Atmosphäre gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt in der üblichen Art. Bei $-78^\circ C$ kristallisieren aus Hexan 20 mg eines gelben, kristallinen Produkts, dessen Massenspektrum es als Gemisch aus $(CO)_5MoP(NHMe)Br_2$ und $(CO)_5MoPBr_3$ erscheinen läßt (Molekülonen bei $MZ = 557$ bzw. 506).

Darstellung von $(CO)_5MoPBr_3$ (**11**) aus **9**

In eine Lösung von 1,02 g (2,3 mmol) **9** in 50 ml Toluol wird 3 h HBr eingeleitet. Die Aufarbeitung erfolgt in der üblichen Art. Aus 15 ml Hexan fallen bei $-78^\circ C$ 0,61 g (52,1%) gelber Kristalle von **11** aus. Schmp.: $68-69^\circ C$ (Zers.). MS: Molekülon bei $MZ = 506$. IR (in Hexan): $\nu(CO)$ bei 2095, 2000, 1990 und 1960 cm^{-1} [19].

[1,3-Dimethyl-2,4-bis(methylamino)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin]-2,4-bis[pentacarbonyl-molybdän(**O**)] (**12**)

Unter Rühren wird zu einer Lösung von 0,62 g (1,7 mmol) **10** in 70 ml Hexan innerhalb von 15 min eine Lösung von 0,18 g (1,8 mmol) NEt_3 in 5 ml Hexan getropft und 1 d weitergerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 5 ml Toluol aufgenommen, die Suspension abfiltriert und mit Toluol chromatographiert (farblose Zone). Umkristallisieren aus Hexan bei $-35^\circ C$ liefert 0,32 g (57,5%) **12** in Form feiner farbloser Nadelchen. Schmp.: $140-141^\circ C$.

Ergebnisse

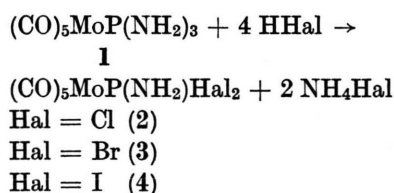
$(CO)_5MoP(NH_2)_3$ (**1**) reagiert in toluolischen Lösungen mit Halogenwasserstoffen zu den Komplexen **2-4**, in denen die in freiem Zustand unbe-

Tab. I. Analytische Daten der Verbindungen 2–4, 6, 10 und 12.

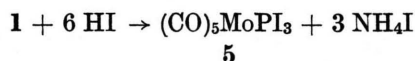
		Mo.-Masse		C		H		N		Hal	
		Ber.	Gef. ^a	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
C ₅ H ₂ Cl ₂ MoNO ₅ P	(2)	353,89	355	16,97	17,21	0,57	0,49	3,96	3,74	20,04	19,85
C ₅ H ₂ Br ₂ MoNO ₅ P	(8)	442,80	443	13,56	13,41	0,46	0,43	3,16	3,33	36,09	35,87
C ₅ H ₂ I ₂ MoNO ₅ P	(4)	536,80	539 ^b								
C ₁₃ H ₂₂ MoN ₃ O ₅ P	(6)	427,25	429	36,55	36,69	5,19	5,26	9,83	10,01		
C ₇ H ₈ ClMoN ₂ O ₅ P	(10)	362,52	364	23,19	23,46	2,22	2,16	7,73	8,16	9,78	9,64
C ₁₄ H ₁₄ Mo ₂ N ₄ O ₁₀ P ₂	(12)	652,11	656	25,79	25,74	2,16	2,24	8,59	8,82		

^a Massenspektrometrisch; die angegebenen Werte setzen sich aus den Massenzahlen der jeweils häufigsten Isotope der Elemente zusammen; ^b mit Spuren von (CO)₅MoPI₃ (MZ = 650) als Verunreinigung.

kannten Phosphane P(NH₂)Hal₂ als Liganden am Molybdän stabilisiert sind:

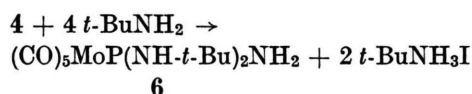


Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzungen von **1** mit HHal nimmt in der Reihenfolge HCl < HBr < HI zu; unterbricht man die Reaktion von **1** mit HI nicht rechtzeitig, so entsteht **5** [19]:

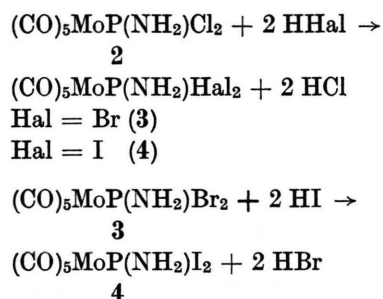


Die in unpolaren Lösungsmitteln sehr gut löslichen Komplexverbindungen 2–4 sind bei Raumtemperatur in kristallinem Zustand nicht sehr lange haltbar, am unbeständigsten ist **4**, das sich sofort nach seiner Isolierung zu zersetzen beginnt. Beständiger sind Lösungen von **4** in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Als Beweis für die Konstitution von **4** dient neben den spektroskopischen Befunden die Reaktion mit *t*-BuNH₂, bei der ein im freien Zustand bisher unbekanntes Trisaminophosphan als Komplexligand stabilisiert wird:

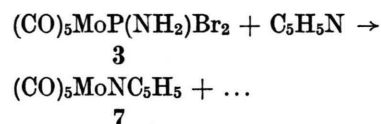


Die Darstellung der Aminodihalogenophosphan-Komplexe **3** und **4** gelingt nicht nur obiger Reaktionsfolge gemäß aus **1**, sondern auch unter Substitution der leichteren durch die jeweils schwereren Halogenatome aus **2** bzw. **3**:

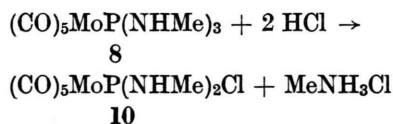


Versuche, mit HBr oder HI einen Halogenaustausch in (CO)₅MoPBr₂ zu erzwingen, mißlingen; in beiden Fällen erhält man nach mehrstündiger Reaktion den Ausgangskomplex fast quantitativ zurück.

Von besonderem Interesse sind Umsetzungen von 2–4 mit Halogenwasserstoffakzeptoren: Bei intramolekularer HHal-Abstraktion könnte sich so ein Weg zu den bisher unbekannten Liganden P(Hal)NH sowie zu PN eröffnen. Alle Reaktionen von 2–4 mit ein oder zwei Äquivalenten tertiärer aliphatischer Amine führen aber statt dessen unter Abspaltung der jeweils berechneten Menge an R₃NHHal in schneller Reaktion zu schmierigen, dunklen Ölen, die nicht gereinigt werden können. Dagegen verdrängt Pyridin aus **3** den Phosphanliganden unter Bildung von **7** [20]:

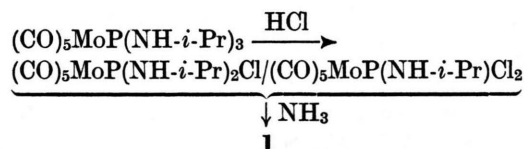


Im Gegensatz zu den Umsetzungen von **1** mit Halogenwasserstoffen führen analoge Experimente mit den Komplexen (CO)₅MoP(NHMe)₃ (**8**) und (CO)₅MoP(NH-*i*-Pr)₃ (**9**) zu weniger einheitlichen Resultaten. **8** reagiert mit HCl unter Austausch nur einer Aminogruppe zu **10**:

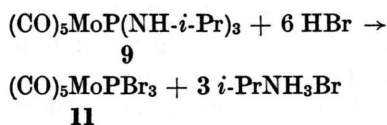


10 ist in unpolaren Lösungsmitteln sehr gut löslich, schwach lichtempfindlich und im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur nicht lange haltbar.

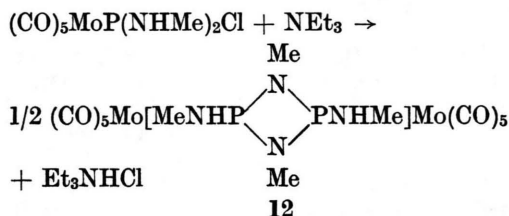
Auch bei unterschiedlich langen Reaktionszeiten erhält man aus **9** und HCl stets ein nicht trennbares, flüssiges Gemisch zweier Komponenten, wie IR- und Massenspektrum demonstrieren. Mit NH_3 umgesetzt, entsteht daraus der Komplex **1**:



Während die Reaktion von **9** mit HI zu keiner definierten Verbindung führt, läßt sich nach Einleiten von HI in eine Lösung von **8** leicht zersetzliches $(CO)_5MoP(NHMe)I_2$ in sehr kleiner Menge isolieren und massenspektrometrisch nachweisen. Aus **8** und HBr entsteht ein Gemisch aus $(CO)_5MoP(NHMe)Br_2$ und $(CO)_5MoPBr_3$, aus **9** und HBr unabhängig von der Reaktionsdauer in zufriedenstellender Ausbeute **11** [19]:



Die Stabilisierung des Liganden $P(NMe)NHMe$ durch HCl-Entzug aus **10** gelingt nicht, statt dessen entsteht aus **10** und NEt_3 **12**:



Zweikernige Komplexe wie **12**, in denen ein 1.3.2.4-Diazadiphosphetidin als Brückenligand zwischen zwei Metallen fungiert, gibt es bisher sehr wenige. Ihre Darstellung erfolgte in einem Falle aus $Fe_2(CO)_9$ und $[ClP-N-t-Bu]_2$ [21], im anderen aus $(CO)_5MNCMe$ und $[Me_2NP-NSiMe_3]_2$ ($M = Cr, Mo$)

[22]. Wie oben skizziert, bildet sich **12** in neuartiger Weise durch Verknüpfung zweier ans Metall gebundener P-N-Einheiten. Der freie Ligand $[MeNHP-NMe]_2$ ist bisher in der Literatur nicht beschrieben, es wurde aber über eine Vorstufe, $[ClP-NMe]_2$, dargestellt aus $MeN(SiMe_3)_2$ und PCl_3 , berichtet [23].

Zum Mechanismus der Reaktionen von Trisaminophosphankomplexen mit Halogenwasserstoffen gibt es einige Hinweise: Unmittelbar nach Beginn der Gaseinleitung bildet sich in allen Fällen ein sehr voluminöser, farbloser Niederschlag, dessen Masse allmählich abnimmt. Erst nach einiger Zeit nimmt die Reaktionslösung die z.B. für die gut löslichen Komplexe **3** und **4** typische Farbe an. Nach beendeter Reaktion lassen sich die Salze NH_4Hal bzw. RNH_3Hal in fast quantitativer Ausbeute abfiltrieren. Im Falle der Reaktion von **8** mit HI, die auch bei längerer HI-Einleitungszeit nur zu sehr wenig $(CO)_5MoP(NHMe)I_2$ führt, ist das aus Toluol sofort ausfallende, Mo-haltige Produkt relativ stabil. Massenbilanz und Elementaranalysen lassen vermuten, daß es hauptsächlich aus dem zweifach protonierten Salz $[(CO)_5MoP(NHMe)(NH_2Me)_2]^{2+} 2 I^-$ besteht, das vermutlich durch wenig $MeNH_3I$ verunreinigt ist.

Somit ist anzunehmen, daß die oben zitierten Reaktionen über Zwischenstufen verlaufen, die durch schnelle Addition von Halogenwasserstoff an die basischen Aminosubstituenten des Phosphors entstehen. Die in Toluol unlöslichen Ammoniumhalogenide reagieren dann in offenbar langsamerer Reaktion unter Substitution der Ammoniumgruppierungen zu den Aminohalogenophosphan-Komplexen weiter.

Die unterschiedliche Reaktivität von **1**, **8** und **9** gegenüber den drei eingesetzten Halogenwasserstoffen kann nicht allein sterische Ursachen haben; eine ebenso große Rolle dürften die Basizität der Aminosubstituenten, die Acidität der Halogenwasserstoffe sowie deren Nucleophilie spielen.

Spektroskopische Charakterisierung

In den 1H -NMR-Spektren von **2**, **3** und **4** erscheinen die breiten NH_2 -Signale bei 2,8 (s), 3,0 (d), $^2J_{PNH} = 4,5$ Hz) und 2,0 ppm, im Spektrum von **6** zeigen sich ein $t-C_4H_9$ -Singulett bei 1,05 ppm sowie sehr breite Peaks zwischen 2,1 und 1,35 ppm, die ihrer relativen Intensität wegen den NH - und NH_2 -Gruppierungen zuzuordnen sind. Während die

Methylprotonen von **8** sowohl mit dem Phosphor als auch mit dem Aminproton koppeln [18], findet man im ¹H-NMR-Spektrum von **10** lediglich ein CH₃-Dublett bei 2,05 ppm vor ($J = 15,0$ Hz), das vermutlich von der Kopplung P–N–CH₃ herrührt. Das NH-Signal von **10** verbirgt sich zufällig als breiter Untergrund unter dem Dublett der Methylprotonen.

Die an den P-Atomen in 1.3.2.4-Diazadiphosphetiden gebundenen Substituenten können *cis*- oder *trans*-Positionen einnehmen. Im Falle von Isomerengemischen wurden in den ³¹P-NMR-Spektren zwei weit auseinanderliegende Signale beobachtet [24]. Im ³¹P-{¹H}-NMR-Spektrum des zweikernigen Komplexes **12** tritt dagegen nur ein einziges Signal ($\delta = 130,1$ ppm) auf. Somit liegt **12** in nur einer der beiden möglichen Konfigurationen vor. Mangels Vergleichsmaterials läßt sich jedoch eine Zuordnung zur *cis*- oder *trans*-Form nicht treffen.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **12** (Messung bei 270 MHz) erscheint ein Triplet bei $\delta = 2,43$ ppm, das die NMe-Protonen anzeigt ($^3J_{\text{PNCH}_3} = 12,2$ Hz). Die Methylprotonen des CH₃NH-Substituenten liefern wie im ¹H-NMR-Spektrum von **8** [18] vier etwa gleich intensive Linien, die um jeweils 5,6 Hz

getrennt und um $\delta = 1,94$ ppm zentriert sind. Das sehr breite NH-Signal erstreckt sich von $\delta = 2,7$ ppm bis unter das NCH₃-Triplet.

In Tab. II sind die zur Charakterisierung der neuen Komplexverbindungen wichtigen IR-Banden aufgeführt. Für Carbonylkomplexe (CO)₅ML sind drei $\nu(\text{CO})$ -Banden zu erwarten. Hervorgerufen durch Symmetrieeinwirkung, findet man in allen aufgeführten Spektren eine zusätzliche, wenig intensive Bande, die der Rasse B₁ zugeordnet werden kann. Überdies ist vermutlich aus denselben Gründen die Entartung der E-Banden bei **2** und **3** aufgehoben. Die Aufspaltung der bei höheren Wellenzahlen liegenden A₁-Bande im Spektrum des PN-Vierringkomplexes **12** ist bei dem von Zeiß hergestellten, analog aufgebauten Komplexen [22] auch beobachtet worden und kann einer stark gestörten lokalen C_{4v}-Symmetrie der Metallcarbonylreste zugeschrieben werden. Die A₁(1)-Banden von **2–4** liegen bei ähnlich hohen Wellenzahlen wie die der Komplexe (CO)₅MoPHal₃ [19, 25], so daß das Donor-Akzeptor-Vermögen der Trihalogenophosphan- mit dem der P(NH₂)Hal₂-Liganden korrespondiert; eine ebensolche Ähnlichkeit ergibt sich zwischen den Liganden in **6**, **10** und **12** einerseits und P(NHR)₃-Liganden andererseits [18].

In den Massenspektren der untersuchten Verbindungen erscheint stets der Peak des Molekülions, dessen Isotopenmuster in allen Fällen mit dem berechneten übereinstimmt. Bei **2–4** und **10** konkurrieren CO- und Halogen- bzw. Halogenwasserstoffabsplaltung miteinander; das Fragmentierungsverhalten von **6** ist durch die stufenweise Eliminierung von fünf, das von **12** durch die Eliminierung von zehn CO-Liganden gekennzeichnet, der weitere Zerfall erfolgt in diesen beiden Fällen in unübersichtlicher Weise.

Für das Berechnen der MS-Isotopenmuster (Rechenprogramm ISOPLO) sei Herrn Dr. E. Müller, Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen, ebenso gedankt wie Frau cand. chem. B. Osterwinter und Herrn cand. chem. W. Meurers für präparative Mitarbeit, Herrn A. Gossen für NMR-spektroskopische und Frau H. Hildebrandt sowie Frau M. Debie für analytische Arbeiten.

Tab. II. $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{NH})$ -Banden [cm⁻¹] der Verbindungen **2–4**, **6**, **10** und **12**.

	$\nu(\text{CO})^a$ A ₁ (1)	B ₁	A ₁ (2)	E	$\nu(\text{NH})^b$
2	2095(m)	2015(w)	1990(s)	1977(s), 1969(s)	3470, 3370
3	2090(m)	2010(w)	1989(s)	1978(s), 1969(s)	3445, 3350
4	2090(m)	2005(w)	1964(s)	1980(s)	3440, 3345
6	2063(w)	1975(w)	1945(sh)	1938(s)	3475, 3410(sh), 3360
10	2077(w)	1995(w)	1965(sh)	1954(s)	3405, 3355
12	2075(w), 2070(w)	1995(w)	1938(s)	1956(s)	3440, 3390

^a In Hexanlösung;

^b **12** als KBr-Preßling, alle anderen in Hexanlösung.

- [1] E. Fluck, Topics in Phosphorus Chemistry **4**, 291 (1967).
[2] R. W. Rudolph, J. G. Morse und R. W. Parry, Inorg. Chem. **5**, 1464 (1966).

- [3] J. G. Morse, K. Cohn, R. W. Rudolph und R. W. Parry, Inorg. Synth. **10**, 147 (1967).
[4] G. E. Graves, D. W. McKennon und M. Lustig, Inorg. Chem. **10**, 2083 (1971).

- [5] M. Green, R. N. Haszeldine, B. R. Iles und D. G. Rowsell, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6879.
- [6] R. G. Montemayor und R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **12**, 2482 (1973).
- [7] A. B. Burg und P. J. Slota (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1107 (1958).
- [8] K. Issleib und W. Seidel, *Chem. Ber.* **92**, 2683 (1959).
- [9] O. J. Scherer und W. Gick, *Chem. Ber.* **103**, 71 (1970).
- [10] J. F. Nixon und R. G. Cavell, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5983.
- [11] H. Nöth und H.-J. Vetter, *Chem. Ber.* **96**, 1109 (1963).
- [12] J. E. Bissey und H. Goldwhite, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3247.
- [13] M. Fild und T. Stankiewicz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 115 (1974).
- [14] Th. Kruck, M. Höfler, H. Jung und H. Blume, *Angew. Chem.* **81**, 533 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 522 (1969).
- [15] M. Höfler und W. Marre, *Angew. Chem.* **83**, 174 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 187 (1971).
- [16] E. Schädel und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **107**, 3850 (1974).
- [17] H. Nöth, H. Reith und V. Thorn, *J. Organomet. Chem.* **159**, 165 (1978).
- [18] H. Maisch, *Z. Naturforsch.* **34b**, 784 (1979).
- [19] E. O. Fischer und L. Knauß, *Chem. Ber.* **102**, 223 (1969).
- [20] W. Strohmeier und K. Gerlach, *Chem. Ber.* **93**, 2087 (1960).
- [21] P. N. Hawker, L. S. Jenkins und G. R. Willey, *J. Organomet. Chem.* **118**, C 44 (1976).
- [22] W. Zeiß und Ch. Feldt, *J. Organomet. Chem.* **127**, C 5 (1977).
- [23] E. W. Abel, D. A. Armitage und G. R. Willey, *J. Chem. Soc.* **1965**, 57.
- [24] G. Bulloch, R. Keat und D. G. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 99.
- [25] R. Poilblanc und M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 1301.