

Phosphinsubstituierte Chelatliganden, IV [1]

Neue Diphenylphosphinoformamid-Komplexe des Mangans und Eisens

Phosphine Substituted Chelate Ligands, IV [1]

New Diphenylphosphino Formamide Complexes of Manganese and Iron

Udo Kunze* und Antonios Antoniadis

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **37b**, 560–567 (1982); eingegangen am 17. November 1981

Chelate Ligands, Phosphino Formamide, Manganese Complexes, Iron Complexes,
Isocyanate Elimination

The phosphino and (thio)phosphoryl formamides **1a, b, 2a–c, 3a, b, 4a, b** which were partially unknown are synthesized by various methods, and their reactions with carbonylmetal halides of manganese and iron are described. The formation of the P,N- and S,N-coordinate chelate complexes, $(CO)_4MnL$ (**5a, 8a**), is limited to the N-phenyl derivatives **1a** and **4a**. With $L = \text{2a, b}$, the unidentate P-coordination predominates. Thus, the carbonylmetal halide complexes *cis*- $(CO)_4Mn(X)L$ (**6a, b**: $X = \text{Cl}$, **7a, b**: $X = \text{Br}$) and $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5(CO)Fe(X)L$ (**9a, b**: $X = \text{I}$, **10a, b**: $X = \text{Br}$) are obtained. Due to the low stability of the formamide complexes, their formation is always accompanied by isocyanate elimination as a side-reaction.

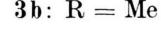
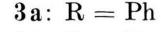
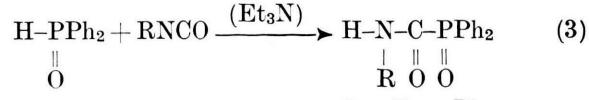
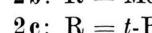
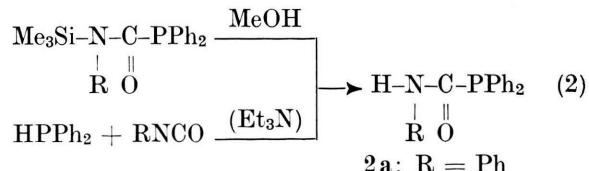
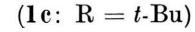
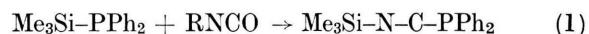
Einleitung

Phosphinothioformamide (Thiocarbamoylphosphine) haben sich als vielseitige, ambidente Ligandsysteme zur Stabilisierung von Metallen in niedrigen und höheren Oxidationsstufen erwiesen [1–10]. Über Komplexe der entsprechenden Phosphinoformamid-Liganden ist dagegen mit Ausnahme einiger Rhodiumverbindungen [2, 3] bisher nichts bekannt. Diese Liganden sollten die Möglichkeit zur gezielten Darstellung von P,N-koordinierten Chelatkomplexen geben. Außer in speziellen Fällen, wie dem tetrameren Rhodiumkomplex $\{\text{Rh}(\text{CO})[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NR}]\}_4$ [7] oder den Phosphinoxid-Komplexen $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{S})\text{NR}]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) [6], bleibt bei den Thioformamiden der Stickstoff in der Regel unkoordiniert. Bedingt durch die schlechteren Donoreigenschaften des Stickstoffs gegenüber „weichen“ Metallen wird die Chelatisierung erschwert. Wegen der geringeren thermischen Stabilität der Phosphinoformamid-Systeme ist in verstärktem Maße Isocyanat-Eliminierung zu erwarten [3]. Wir berichten über die Darstellung einiger neuer Phosphinoformamide und ihre Umsetzung mit Pentacarbonylmangan- und Cyclopentadienyl-eisendicarbonyl-halogeniden.

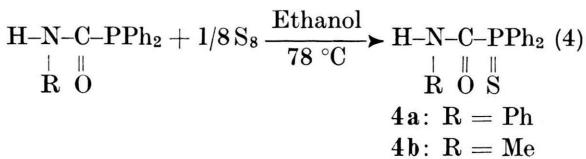
Ergebnisse und Diskussion

1. Darstellung und Eigenschaften von Carbamoylphosphinen, -phosphinoxiden und -phosphinsulfiden

Die Phosphinoformamid-Liganden erhält man nach verschiedenen Methoden (Gl. (1–4)) [8, 9, 11–15].



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Kunze.
0340–5087/82/0500–0560/\$ 01.00/0



Abgesehen von den Silylverbindungen **1a–e** sind die Phosphinoformamide wenig oxidations- und hydrolyseempfindlich. Eine Ausnahme bildet die unseres Wissens noch unbekannte N-Methylverbindung **2b**, die bereits im festen Zustand allmählich zum Phosphinoxid **3b** oxidiert wird. Von den N-Silylverbindungen lässt sich nur **1a** kristallin erhalten, während **1b** stets mit **2b** und anderen Produkten verunreinigt ist. Aus sterischen Gründen ist die *tert*-Butylverbindung **1c** noch instabiler.

Die N–H-Valenzschwingungen absorbieren im gleichen Bereich wie bei den entsprechenden Thioamiden und zeigen etwa den gleichen Trend beim Übergang vom dreibindigen zum fünfbindigen Phosphor [8, 9, 15]. Die Amid-Gerüstfrequenzen (Tab. I) sind im Bereich zwischen 1670 und 1200 cm⁻¹ gut zu lokalisieren, wobei die sehr intensive Bande über 1600 cm⁻¹ formal der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung zugeordnet werden kann. Wegen der Schwingungskopplung im Phosphinoformamid-System ist es sinnvoller, die drei charakteristischen Gerüstschwingungen mit $\nu_1, \nu_2, \nu_3(\text{PNCO})$ zu bezeichnen [11]. Bei den Arylverbindungen fällt die deutliche Intensitätszunahme der Aromatenbande um 1590 bis 1600 cm⁻¹ auf, die vermutlich durch einen Kopplungseffekt mit den Gerüstschwingungen bedingt ist. Eine Besonderheit der Silylverbindungen

1a, b stellt die sehr geringe Intensität der $\nu_2(\text{PNCO})$ bei 1520 cm⁻¹ dar. Ähnliche Anomalien wurden bei den N-Silylthioamiden gefunden und mit einer Schwächung des C=N-Doppelbindungsanteils erklärt [16]. Das Auftreten höherfrequenter Banden als $\nu_1(\text{PNCO})$ ist auf partielle Oxidation bzw. Hydrolyse zurückzuführen.

Im Vergleich zu den ¹H-NMR-Spektren der Thioamide [8] fällt bei den Phosphinoformamiden die Pseudoallyl-Kopplung mit Phosphor kleiner aus und bewegt sich fast an der Auflösungsgrenze. Bei den Phosphinoxiden und -sulfiden findet man analog eine Tieffeldverschiebung des Methylsignals verbunden mit einer erhöhten ⁴J_{PH}-Kopplungskonstante [9]. Das NH-Signal bei $\delta = 5,5\text{--}5,7$ ppm ist nur im Spektrum von **2b, c** zu beobachten. Hier kann die HH-Kopplung der Methylgruppe durch Einstrahlen der NH-Frequenz direkt nachgewiesen werden.

In den ¹³C-NMR-Spektren von **2a, b** erscheint das CO-Signal als Dublett bei $\delta = 175$ ppm mit kleinerer Kopplungskonstante (¹J_{PC} = 12–16 Hz) als in den entsprechenden Thioamiden [8]. Die ³J_{PC}-Kopplung mit dem N-Organorest beträgt in **2a** nur 3 Hz und ist in der Methylverbindung **2b** nicht mehr aufgelöst.

2. Umsetzung von Pentacarbonylmangan-halogeniden mit Phosphinoformamiden

Die Darstellung von Chelatkomplexen mit Phosphinoformamiden erfordert wegen ihrer schlechteren Donoreigenschaften spezifischere Bedingungen als

Tab. I. IR-Gruppenfrequenzen (fest, KBr), ¹H-NMR- (Lsg. CDCl₃, int. TMS-Standard) und ³¹P-NMR-Daten (Lsg. CH₂Cl₂, ext. H₃PO₄-Standard) der Phosphinoformamide **1a, b, 2a–e, 3a, b, 4a, b**.

	IR [cm ⁻¹] $\nu(\text{N-H})$	IR [cm ⁻¹] $\nu_1(\text{PNCO})$				¹ H-NMR [ppm] $\delta(\text{Me}_3\text{Si})$				³¹ P-NMR ^b δ [ppm]	
		$\nu_2(\text{PNCO})$	$\nu_3(\text{PNCO})$	$\nu(\text{P=X})$		$\delta(\text{CH}_3\text{N})$	J [Hz] ^a				
1a	–	1615 st	1544 m	1250 st		0,18 s			± 0		
1b	–	1612 sst	–	1254 st		0,08 d	2,62 d	⁵ J _{PH} = 0,5 ⁴ J _{PH} = 1,7			
2a^c	3260 m 3240 m	1625 sst 1625 sst	1538 st	1238 st		5,72 br ^e	2,82 d, d'	³ J _{HH} = 4,8 ⁴ J _{PH} = 0,5	3,6		
2b^d	3330 m	1610 sst	1515 st	1230 st		5,56 br ^e	1,28 s ^f		2,3		
2c	3310 m	1628 sst	1505 st	1244 m							
3a	3180 m	1640 sst	1530 sst	1240 st	1170 st				14,8		
3b	3250 st	1660 sst	1515 st	1245 st	1175 sst		2,93 d, d'	³ J _{HH} = 5,1 ⁴ J _{PH} = 1,2			
4a	3260 m	1655 sst	1525 sst	1235 m	625 s				33,2		
4b	3275 m	1645 sst	1543 st	1255 m	620 s		2,94 d, d'	³ J _{HH} = 5,1 ⁴ J _{PH} = 1,2	31,4		

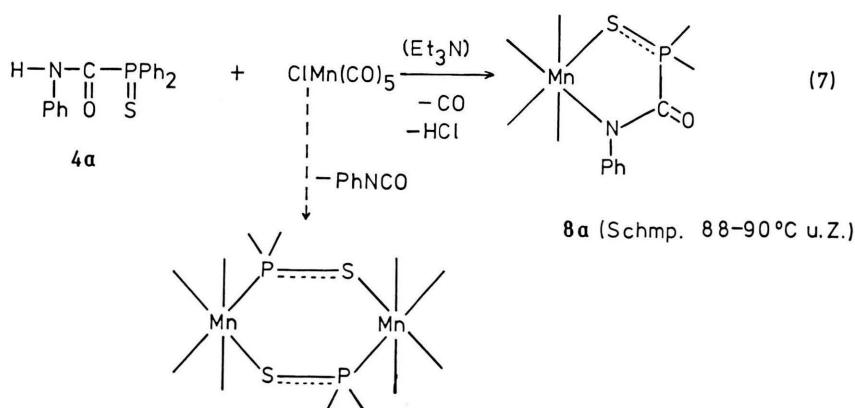
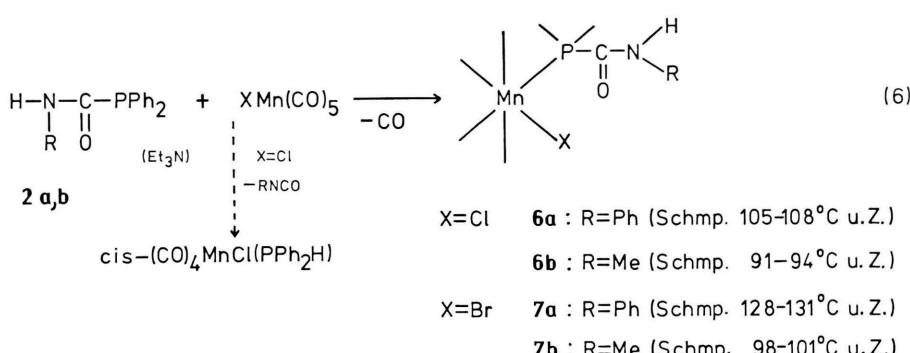
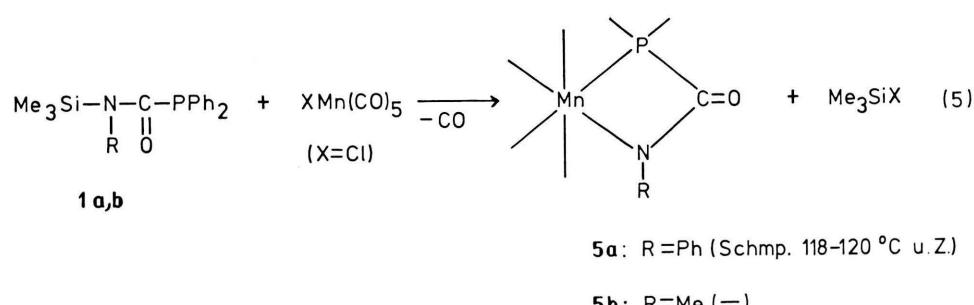
^a Kopplungskonstanten: ³J_{HH} = ³J(CH–NH), ⁴J_{PH} = ⁴J(³¹P–CH; N–Me), ⁵J_{PH} = ⁵J(³¹P–CH; SiMe₃); ^b breitbandentkoppelt; pos. Vorzeichen: Tieffeldverschiebung; ^c ¹³C{¹H}-NMR (Lsg. CDCl₃, int. TMS): $\delta(\text{C=O}) = 175,0$ d (¹J_{PC} = 16 Hz), $\delta(\text{C}_1, \text{N-Ph}) = 137,5$ d (³J_{PC} = 3 Hz) ppm; ^d ¹³C{¹H}-NMR (Lsg. CDCl₃, int. TMS): $\delta(\text{C=O}) = 177,3$ d (¹J_{PC} = 13 Hz), $\delta(\text{CH}_3) = 26,5$ s ppm; ^e NH-Signal, nicht aufgelöst; ^f *tert*-Butylgruppe.

bei den Thioamiden [5, 6]. Nach der Silylmethode erhält man nur den N-Phenylformamido-Komplex **5a** in reiner Form (Gl. (5)). Der analoge N-Methylkomplex **5b** lässt sich zwar IR-spektroskopisch nachweisen, aber nicht in Substanz isolieren. Als Nebenprodukt entsteht der von Treichel *et al.* [17] auf anderem Wege dargestellte Diphenylphosphin-Komplex *cis*-(CO)₄Mn(Cl)PPh₂. Die Wirksamkeit der Silylmethode zeigt sich darin, daß die Darstellung von **5a**, **b** aus den freien Liganden **2a**, **b** überhaupt nicht gelingt.

Die Umsetzung der Amide **2a**, **b** mit Penta-carbonylmangan-halogeniden führt zu den *cis*-

Tetracarbonyl-Komplexen **6a**, **b** und **7a**, **b** mit ein-zähnig P-koordinierter Liganden (Gl. (6)). Der Zusatz von Triethylamin bleibt ohne Wirkung auf die Komplexierung, jedoch beobachtet man besonders bei ClMn(CO)₅ in verstärktem Maße die Bildung des oben erwähnten Diphenylphosphin-Komplexes durch Eliminierung von Isocyanat.

Bei der Umsetzung von ClMn(CO)₅ mit dem Carbamoylphosphinsulfid **4a** (Gl. (7)) erhält man ein chromatographisch trennbares Gemisch. Die erste Phase enthält den S,N-koordinierten Tetracarbonyl-Komplex **8a**, während die zweite Fraktion den schon bekannten, dimeren Thiophosphinyl-



Komplex $[\mu^2\text{-Ph}_2\text{PSMn}(\text{CO})_4]_2$ [18] liefert. Ähnliche Eliminierungsreaktionen wurden von Thewissen *et al.* [2, 3] an Rhodium- und Iridium-Komplexen beobachtet.

In den IR-Spektren (Tab. II) der Chelatkomplexe **5a, b** erfährt die energiereichste Amidabsorption $\nu_1(\text{PNCO})$ eine weitere kurzwellige Verschiebung, die in Einklang mit der vorgeschlagenen P,N-Koordination steht. Die Bandenlage ist mit N,N-koordinierten Ureido-Komplexen [19] vergleichbar. $\nu_2(\text{PNCO})$ erscheint wie für cyclische Amide typisch [20] nur mit geringer Intensität. Bei den einzähnig koordinierten Komplexen **6a, b** und **7a, b** sind die vier Carbonylabsorptionen im Festkörperspektrum infolge der niedrigen Symmetrie häufig noch weiter aufgespalten. Auffällig ist die sehr kurzwellige Lage von $\nu_1(\text{PNCO})$ bei $1670\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$, die einem erhöhten C=O-Doppelbindungsanteil entspricht.

In den ^1H -NMR-Spektren von **6b** und **7b** er-

scheint das Methysignal als Dublett bei $\delta = 2,88\text{ ppm}$ durch Kopplung mit dem NH-Proton ($^3J_{\text{HH}} = 4,6\text{ Hz}$). Die $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung ist nicht mehr aufgelöst. Aus den ^{31}P -chemischen Verschiebungen bei $\delta = 40\text{--}50\text{ ppm}$ erkennt man die Koordination des Liganden über das Phosphoratom. Die ein- und zweizähnig koordinierten Komplexe unterscheiden sich deutlich im ^{13}C -NMR-Spektrum. Der P-koordinierte Komplex **6a** zeichnet sich durch eine Hochfeldverschiebung des C=O-Signals ($\delta = 167,0\text{ ppm}$) mit großer direkter Kopplungskonstante ($^1J_{\text{PC}} = 44\text{ Hz}$) aus. Das Spektrum des Chelatkomplexes **5a** weist auf der Tieffeldseite der Aromatensignale nur ein signifikantes Dublett im Grenzbereich zwischen aromatischen N-C₁- und C=O-Signalen tertiärer Amid-Gruppierungen, $-\text{N}(\text{Ar})-\text{C}(\text{O})-$, auf ($\delta = 147,1\text{ ppm}$; $J_{\text{PC}} = 25\text{ Hz}$) [21]. Bei einer Messung beobachteten wir ein weiteres, sehr intensitäts schwaches Dublett ($\delta = 173,4\text{ ppm}$; $J_{\text{PC}} = 31\text{ Hz}$)

Tab. II. IR-Gruppenfrequenzen (fest, KBr; in Klammern: Lsg. CCl_4), ^1H -NMR-(Lsg. CDCl_3 , int. TMS-Standard) und ^{31}P -NMR-Daten (Lsg. CH_2Cl_2 , ext. H_3PO_4 -Standard) der Komplexe **5a, b**, **6a, b**, **7a, b** und **8a**.

	IR [cm^{-1}]		$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu_1(\text{PNCO})$	$\nu_2(\text{PNCO})$	$\nu_3(\text{PNCO})$	NMR [ppm]	
	$\nu(\text{C}=\text{O})$						$\delta(\text{CH}_3\text{N})$	$\delta(^{31}\text{P})^{\text{a}}$
5a^b	2090 m	(2090 st)	–	1640 st	1545 s	1250 s		59,3
	2010 sst	(2012 sst)						
	2000 Sch	–						
	1960 sst	(1965 st)						
5b	2095 m	(2100 m)	–	1660 m	–	1265 s		
	2010 sst	(2012 sst)						
	1950 sst	(1968 st)						
	1920 sst	(1979 st)						
6a^c	2105 st	(2097 st)	3240 s	1678 st	1540 m	1240 m		42–48
	2036 sst	(2033 st)						
	2016 sst	(2015 st)						
	1980 sst	(1979 st)						
6b	2092 st	(2095 st)	3245 m	1675 sst	1530 m	1225 m	2,88 d $^3J_{\text{HH}} = 4,6$	42–48
	2030 sst	(2032 st)						
	2008 sst	(2013 sst)						
	1988 sst	–						
7a	1972 sst	(1978 st)						
	2106 st	(2094 st)	3240 s	1680 st	1540 st	1240 m		40–45
	2040 st	(2031 st)						
	2012 sst	(2013 sst)						
7b	1982 sst	(1982 st)						
	2090 st	(2094 st)	3260 m	1675 sst	1525 m	1222 m	2,87 d $^3J_{\text{HH}} = 4,6$	
	2030 st	(2030 st)						
	2010 st	(2012 sst)						
8a	1990 sst	–						
	1978 sst	(1980 st)						
	2075 st	(2079 st)	–	1660 m	1530 m	1240 s		
	2020 st	(2017 sst)						
	2000 sst	(2000 Sch)						
	1955 sst	(1961 st)						

^a Breitbandentkoppelt; Signale stark verbreitert; ^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Lsg. CDCl_3 , int. TMS): $\delta = 147,1\text{ d}$ ($J_{\text{PC}} = 25\text{ Hz}$) ppm; ^c $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Lsg. CDCl_3 , int. TMS): $\delta(\text{C}=\text{O}) = 167,0\text{ d}$ ($^1J_{\text{PC}} = 44\text{ Hz}$), $\delta(\text{C}_1, \text{N}-\text{Ph}) = 137,5\text{ d}$ ($^3J_{\text{PC}} = 9\text{ Hz}$) ppm.

unterhalb der Erfassungsgrenze, so daß wir keine eindeutige Zuordnung des Carbonylsignals angeben können.

3. Umsetzung von Cyclopentadienyl-eisendicarbonylhalogeniden mit Phosphinoformamiden

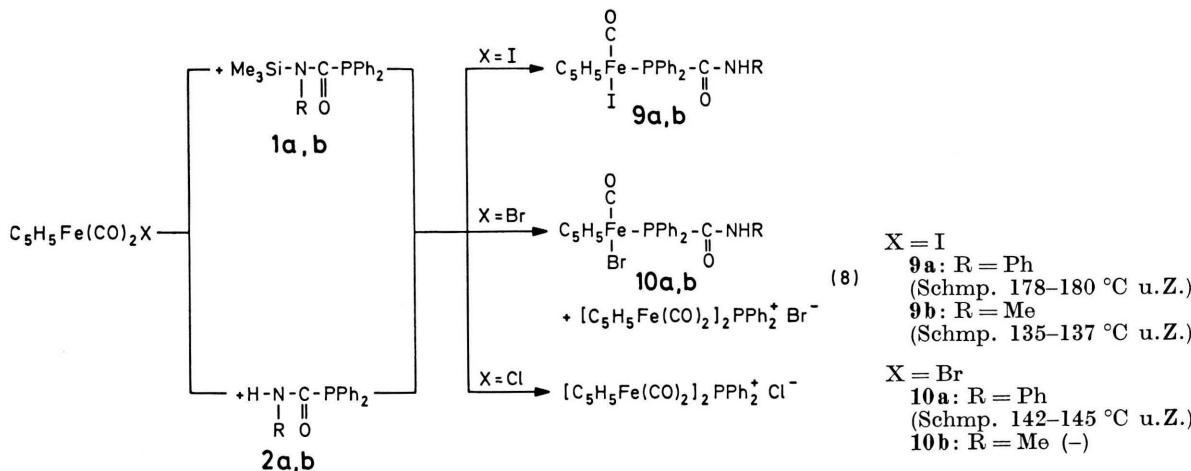
Wie eingangs erwähnt, neigen Cyclopentadienyl-Verbindungen allgemein weniger zur Bildung heteroallylischer Chelatkomplexe. Es gelingt nicht, mit den üblichen Methoden zweizähnig koordinierte Carbamoylphosphin-Komplexe zu erhalten. Vielmehr dominiert die CO-Substitution und Bildung des einzähnig P-koordinierten Komplexes.

Bei der Reaktion von Cyclopentadienyl-eisendicarbonyl-iodid mit den N-silylierten Liganden **1a, b** entsteht ein Gemisch, aus dem sich nur die Iodokomplexe **9a, b** in reiner Form isolieren lassen, die besser aus den freien Amiden **2a, b** zugänglich sind. Die Umsetzung mit $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ führt zur Bildung der analogen Bromo-Komplexe **10a, b**

(Gl. (8)) neben dem Diferriophosphonium-bromid, $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{PPh}_2^+\text{Br}^-$ [22]. Setzt man $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ mit dem N-Silylformamid **1a** um, so erfolgt quantitative Eliminierung des Heteroallens und Bildung des Diferriophosphonium-chlorids [1].

Das Carbamoylphosphinsulfid **4a** reagiert bei Raumtemperatur nicht mit $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$; bei erhöhter Temperatur tritt Zersetzung ein. Der erwartete η^2 -Thiophosphinyl-Komplex (Gl. (7)) ist auf diesem Wege nicht zugänglich.

Die Carbamoylphosphin-Komplexe **9a, b** und **10a, b** zeigen im IR-Spektrum eine intensive $\nu(\text{C=O})$ -Absorption bei 1950 cm^{-1} (Tab. III). Im mittleren IR-Bereich sind die charakteristischen Gerüschschwingungen des Liganden gut zu identifizieren. Die Frequenzlage stimmt mit den Daten der Mangan-Komplexe überein. Ebenso erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Methyldsignale von **9b** und **10b** nur als Dubletts (${}^4J_{\text{PH}} < 0,5 \text{ Hz}$). Die



Tab. III. IR-Gruppenfrequenzen (fest, KBr; in Klammern: Lsg. CCl_4), $^1\text{H-NMR}$ - (Lsg. CDCl_3 , int. TMS-Standard) und $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten (Lsg. CH_2Cl_2 , ext. H_3PO_4 -Standard; breitbandentkoppelt) der Komplexe **9a, b** und **10a, b**.

	IR [cm^{-1}] $\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu_1(\text{PNCO})$	$\nu_2(\text{PNCO})$	$\nu_3(\text{PNCO})$	NMR [ppm] $\delta(\text{CH}_3\text{N})$	J [Hz] $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(^{31}\text{P})$
9a	1950 sst (1971 sst)	3230 m	1665 st	1533 st	1245 m		4,53 d ${}^3J_{\text{PH}} = 1,3$	72,5
9b	1940 sst (1967 sst)	3270 m	1652 sst	1515 m	1228 m	2,82 d ${}^3J_{\text{HH}} = 4,9$	4,49 d ${}^3J_{\text{PH}} = 1,2$	70
10a	1970 sst (1975 sst)	3220 s-m	1660 st	1538 st	1242 m		4,50 d ${}^3J_{\text{PH}} = 1,3$	
10b	1940 sst (1974 sst)	3270 s-m	1645 st	1520 m	1225 m	2,80 d ${}^3J_{\text{HH}} = 4,8$	4,46 s	

$^{31}\text{P}-\text{C}_5\text{H}_5$ -Kopplungskonstante beträgt 1,2 Hz. Aus unbekannten Gründen entfällt die Dublettaufspaltung im Spektrum von **10b**. Die ^{31}P -Signale liegen bei $\delta = 70\text{--}80$ ppm und entsprechen den Thioamid-Komplexen gleicher Zusammensetzung [1].

Experimenteller Teil

Allgemeines: Alle Umsetzungen wurden unter gereinigter N_2 -Atmosphäre mit getrockneten und stickstoff-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Für die chromatographischen Trennungen verwendeten wir Kieselgel der Firma Merck (0,06–0,2 mm).

Spektrometer und Meßgeräte: IR: IR 12 Beckman-Spektralphotometer und IFS 114 C Fourier-Spektrometer von Bruker. – NMR: WP 80 Multikern-Spektrometer von Bruker. – MS: Massenspektrometer MAT 711 A von Varian (70 eV, 200 °C Quellentemperatur, Direkteinlaß). – Molmassebestimmung: Dampfdruck-Osmometer der Firma Knauer.

1. Darstellung der Ausgangsprodukte

Die Metallhalogenide $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden nach Literaturvorschriften [23] synthetisiert. Die silylierten Phosphinoformamide, $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{PPPh}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$), erhielten wir durch Insertion von Isocyanaten in $\text{Me}_3\text{SiPPPh}_2$ [11], die freien Amide, RHNC(O)PPPh_2 , durch Hydrolyse der Silylverbindungen oder aus HPPPh_2 und Isocyanat. Die Carbamoylphosphinoxide wurden aus HP(O)Ph_2 und Isocyanat [9, 12], die Sulfide aus den entsprechenden Phosphinen und Schwefel gewonnen (Physik. Daten s. Tab. IV).

2. Umsetzung von Pentacarbonylmangan-halogeniden mit Phosphinoformamiden

Darstellung der Chelatkomplexe 5a, b: Zu einer Lösung von 0,4–0,6 g (1,5–2,6 mmol) $\text{XMn}(\text{CO})_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in 100 ml THF lässt man die äquimolare Menge Silylamid, $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{R})\text{C}(\text{O})\text{PPPh}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$), in 20–30 ml THF gelöst langsam zutropfen.

Nach ein- bis zweistdg. Reaktion dampft man das Lösungsmittel ab, wobei **5a, b** als gelber Niederschlag anfällt. **5a** lässt sich chromatographisch reinigen (Elution mit THF), während **5b** nur IR-spektroskopisch nachweisbar ist. Beim Versuch der säulen-chromatographischen Trennung erfolgt Zersetzung und Bildung von $(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{Cl})\text{PPPh}_2$.

Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-phenyl-formamido-P,N)mangan (**5a**). Ansatz 0,47 g (2,05 mmol) $\text{ClMn}(\text{CO})_5$, 0,78 g (2,05 mmol) **1a**; Ausb. 0,71 g (73%) **5a**.



Ber. C 58,61 H 3,20 N 2,97,
Gef. C 58,40 H 3,03 N 2,91.

Molmasse 524 (osmometr. in CHCl_3).

cis-($\text{CO})_4\text{Mn}(\text{Cl})\text{PPPh}_2$ [17]. IR: $\nu(\text{C=O})$ (Lsg. *n*-Hexan). 2080 m, 2024 sst, 2012 sst, 1964 st cm^{-1} .

Darstellung der Komplexe 6a, b und 7a, b: 0,5 bis 1,0 g (1,8–4,3 mmol) $\text{XMn}(\text{CO})_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) werden in 100–150 ml Benzol gelöst. Zu der entstehenden, trüben Lösung lässt man die äquimolare Menge der Liganden **2a, b** in 30 ml Benzol gelöst langsam zutropfen. Unter CO-Abspaltung entstehen klare, gelbe Lösungen, aus denen nach beendet Reaktion (20–30 h) und Abziehen des Lösungsmittels viskose Rückstände verbleiben, die säulenchromatographisch gereinigt werden (Elution mit CH_2Cl_2). Die Durchführung der Umsetzung in THF verkürzt die Reaktionszeit (8–10 h), aber die erhaltenen Produkte sind nicht einheitlich.

cis-Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-phenyl-formamido-P)-manganchlorid (**6a**). Ansatz 0,56 g (2,4 mmol) $\text{ClMn}(\text{CO})_5$, 0,74 g (2,4 mmol) **2a**; Ausb. 1,10 g (88%) **6a**.



Ber. C 54,40 H 3,18 N 2,76 Cl 6,98,
Gef. C 53,71 H 3,37 N 2,83 Cl 7,37.

Molmasse 509 (MS, Felddesorption, 8 kV; Masse bez. auf ^{37}Cl).

cis-Tetracarbonyl(diphenylphosphino-N-methyl-formamido-P)-manganchlorid (**6b**). Ansatz 0,52 g

Tab. IV. Schmelzpunkt und Molmasse (massenspektr.) der Phosphinoformamide **1a, b, 2a–c, 3a, b, 4a, b**.

Name	Schmp. [°C]	Molmasse Gef. (Ber.)
1a N-Phenyl-N-trimethylsilyl(diphenylphosphino)-formamid	52– 54	377 (377,50)
1b N-Methyl-N-trimethylsilyl(diphenylphosphino)-formamid	–	– (315,44)
2a N-Phenyl(diphenylphosphino)-formamid	138–139 ^a	305 (305,32)
2b N-Methyl(diphenylphosphino)-formamid	90– 92	243 (243,24)
2c N- <i>tert</i> -Butyl(diphenylphosphino)-formamid	94– 96	285 (285,33)
3a N-Phenyl(diphenylphosphoryl)-formamid	159–161 ^b	321 (321,31)
3b N-Methyl(diphenylphosphoryl)-formamid	198–200	259 (259,24)
4a N-Phenyl(diphenylthiophosphoryl)-formamid	127–129	337 (337,38)
4b N-Methyl(diphenylthiophosphoryl)-formamid	92– 94	275 (275,30)

^a Lit. [24]: 139 °C; ^b Lit. [12]: 161–162 °C.

(2,25 mmol) $\text{ClMn}(\text{CO})_5$, 0,55 g (2,25 mmol) **2b**; Ausb. 0,86 g (86%) **6b**.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClMnNO}_5\text{P}$ (445,68)

Ber. C 48,51 H 3,17 N 3,14 Cl 7,95,
Gef. C 48,51 H 3,29 N 3,10 Cl 8,17.

Molmasse 447 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{37}Cl).

cis-Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-phenylformamid-P)-manganbromid (**7a**). Ansatz 0,80 g (2,9 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$, 0,89 g (2,9 mmol) **2a**; Ausb. 1,32 g (82%) **7a**.

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{BrMnNO}_5\text{P}$ (552,21)

Ber. C 50,03 H 2,92 N 2,53 Br 14,47,
Gef. C 49,78 H 2,84 N 2,47 Br 14,74.

Molmasse 553 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{81}Br).

cis-Tetracarbonyl-(diphenylphosphino-N-methylformamid-P)-manganbromid (**7b**). Ansatz 0,61 g (2,2 mmol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$, 0,54 g (2,2 mmol) **2b**; Ausb. 0,84 g (78%) **7b**.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrMnNO}_5\text{P}$ (490,13)

Ber. C 44,11 H 2,88 N 2,86 Br 16,30,
Gef. C 43,87 H 2,78 N 2,76 Br 16,42.

Darstellung des Komplexes 8a: Zu einer Lösung von 0,5 g $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ in 100 ml Benzol tropft man die äquivalente Menge **4a** in 40 ml Benzol unter Zusatz von ca. 3 ml Triethylamin langsam zu. Nach zwanzigstündiger Reaktionszeit erfolgt weitgehende Umsetzung zu einer hellgelben Lösung, die nach Abfiltrieren (D3) des ausgeschiedenen Triethylammoniumchlorids eingegengt wird. Aus dem ölichen Rückstand läßt sich **8a** durch Auswaschen mit *n*-Hexan (4×10 ml) isolieren. Das *n*-Hexan-Filtrat liefert nach Abziehen des Lösungsmittels den dimeren Komplex $[\mu^2\text{-}(\text{CO})_4\text{MnSPPPh}_2]_2$ [18]. Beide Komplexe werden anschließend säulenchromatographisch gereinigt.

Tetracarbonyl-(diphenylthiophosphoryl-N-phenylformamido-N,S)-mangan (**8a**). Ansatz 0,59 g (2,55 mmol) $\text{ClMn}(\text{CO})_5$, 0,86 g (2,55 mmol) **4a**; Ausb. 0,59 g (46%) **8a**.

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{MnNO}_5\text{PS}$ (503,36)

Ber. C 54,88 H 3,00 N 2,78 S 6,37,
Gef. C 54,51 H 3,18 N 1,74 S 8,18.

$[\mu^2\text{-}(\text{CO})_4\text{MnSPPPh}_2]_2$ (Schmp. 98–101 °C u. Zers.). IR: $\nu(\text{C=O})$ (Lsg. Cyclohexan; in Klammern: Literaturwerte [18]). 2080 st (2079 m-st), 2016 st (2017 sst), 2000 sst (1999 m-st), 1960 sst (1960 sst) cm^{-1} .

3. Umsetzung von Cyclopentadienyl-eisendicarbonylhalogeniden mit Phosphinoformamiden

Darstellung der Komplexe 9a, b: Zu einer Lösung von 0,3–0,8 g (1,0–2,6 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ in 100–150 ml Benzol tropft man die äquimolare

Menge der Amide **2a, b** in 20–40 ml Benzol gelöst langsam zu. Anschließend wird die Reaktionslösung 6–8 Tage bei Raumtemperatur gerührt und nach beendetem Umsetzung bis zur Trockene eingedampft. Es fallen braungrüne, amorphe Produkte an, die sich säulenchromatographisch (Elution mit CH_2Cl_2) reinigen lassen. Nach Einengen der grünen Eluate erhält man die Iodo-Komplexe **9a, b** in reiner Form.

Zur Darstellung der Bromo-Komplexe **10a, b** verfährt man analog. Im Gegensatz zu **9a, b** erfolgt aber bei der chromatographischen Trennung zum Teil Zersetzung, so daß besonders für **10b** die Ausbeute geringer ist. Bei der Umsetzung von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ mit **2a** in Anwesenheit von Triethylamin bildet sich neben **10a** der Phosphonium-Komplex $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]_2\text{PPh}_2^+\text{Br}^-$ [22].

Carbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-(diphenylphosphino-N-phenylformamid-P)eiseniodid (**9a**). Ansatz 0,80 g (2,6 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$, 0,80 g (2,6 mmol) **2a**; Ausb. 1,24 g (82%) **9a**.

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{FeINO}_2\text{P}$ (581,17)

Ber. C 51,67 H 3,64 N 2,41 I 21,83,
Gef. C 52,13 H 3,68 N 2,40 I 22,06.

Carbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-(diphenylphosphino-N-methylformamid-P)eiseniodid (**9b**). Ansatz 0,36 g (1,2 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$, 0,29 g (1,2 mmol) **2b**; Ausb. 0,48 g (77%) **9b**.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{FeINO}_2\text{P}$ (519,10)

Ber. C 46,06 H 3,69 N 2,70 I 24,45,
Gef. C 46,06 H 3,53 N 2,53 I 24,79.

Molmasse 519 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{127}I).

Carbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-(diphenylphosphino-N-phenylformamid-P)eisenbromid (**10a**). Ansatz 0,42 g (1,6 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$, 0,50 g (1,6 mmol) **2a**; Ausb. 0,40 g (45%) **10a**.

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{BrFeNO}_2\text{P}$ (534,18)

Ber. C 56,21 H 3,96 N 2,62 Br 14,96,
Gef. C 56,26 H 3,93 N 2,61 Br 15,24.

Molmasse 535 (MS, Felddesorption, 8 kV; bez. auf ^{81}Br).

Carbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-(diphenylphosphino-N-methylformamid-P)eisenbromid (**10b**). Ansatz 0,38 g (1,5 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$, 0,36 g (1,5 mmol) **2b**; Ausb. 0,25 g (35%) **10b**.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BrFeNO}_2\text{P}$ (472,11)

Ber. C 50,88 H 4,05 N 2,96 Br 16,92,
Gef. C 51,20 H 3,87 N 2,67 Br 16,48.

$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]_2\text{PPh}_2^+\text{Br}^-$. IR: $\nu(\text{C=O})$ (fest, KBr; in Klammern: Lsg. CH_2Cl_2). 2035 sst (2049 st), 2020 sst (2032 sst), 1982 sst (2003 st), 1968 Sch (1992 st) cm^{-1} .

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie.

- [1] III. Mitt.: U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1588 (1981).
- [2] D. H. M. W. Thewissen, H. P. M. M. Ambrosius, H. L. M. van Gaal und J. J. Steggerda, *J. Organomet. Chem.* **192**, 101 (1980).
- [3] D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* **192**, 115 (1980).
- [4] K. G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, *J. Organomet. Chem.* **209**, 355 (1981).
- [5] H. P. M. M. Ambrosius, A. H. I. M. van der Linden und J. J. Steggerda, *J. Organomet. Chem.* **204**, 211 (1980).
- [6] H. P. M. M. Ambrosius, W. P. Bosman und J. A. Cras, *J. Organomet. Chem.* **215**, 201 (1981); H. P. M. M. Ambrosius, Dissertation, Univ. Nijmegen, Holland 1981.
- [7] D. H. M. W. Thewissen, J. G. Noltes und J. J. Steggerda, *Inorg. Chim. Acta* **51**, 135 (1981).
- [8] U. Kunze, A. Antoniadis und M. Moll, *J. Organomet. Chem.* **215**, 187 (1981).
- [9] U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1117 (1981).
- [10] W. Klein, Dissertation, Univ. Hamburg 1979.
- [11] U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **456**, 155 (1979).
- [12] R. C. Schulz und H. Hartmann, *Monatsh. Chem.* **93**, 905 (1962).
- [13] I. Ojima, K. Akiba und N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2975 (1969).
- [14] K. Issleib und G. Harzfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **351**, 18 (1967).
- [15] D. H. M. W. Thewissen und H. P. M. M. Ambrosius, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **99**, 344 (1980).
- [16] W. Walter, H. W. Lüke und J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1808.
- [17] P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **42**, 145 (1972).
- [18] E. Lindner und B. Schilling, *Chem. Ber.* **110**, 3889 (1977).
- [19] G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. C. Villa und C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 792.
- [20] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- [21] E. Breitmaier und G. Bauer, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- [22] R. J. Haines, A. L. Du Preez und C. R. Nolte, *J. Organomet. Chem.* **55**, 199 (1973).
- [23] Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (Herausg. G. Brauer), 3. Band, 3. Aufl., S. 1949 und 1953, Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- [24] A. van der Gen, *Belg. Pat.* 654329, 13. 4. 1965 [C. A. **65**, 8960h (1966)].