

1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-R-5,6-benzo-2 λ^3 -phosphorinan-4-one (R = F, Me₂N, 2-Methylpiperidino, MeC(:O)NH-) als Liganden in Übergangsmetallkomplexen; Synthese und Struktur von Dichloro-Platin(II)- und Tetracarbonyl-Metall(0)-Koordinationsverbindungen (Metall = Cr, Mo und W)

1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-R-5,6-benzo-2 λ^3 -phosphorinan-4-ones (R = F, Me₂N, 2-Methylpiperidino, MeC(:O)NH-) as Ligands in Transition-Metal Complexes; Synthesis and Structure of Dichloro-Platinum(II)- and Tetracarbonyl-Metal(0)-Coordination Compounds (Metal = Cr, Mo and W)

Hans-Jürgen Plinta, Ion Neda, Reinhard Schmutzler*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig

Z. Naturforsch. **49b**, 100–110 (1994); eingegangen am 17. Mai 1993

Platinum Complexes, Chromium Complexes, Molybdenum Complexes, Tungsten Complexes, NMR Spectra

1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-fluoro-5,6-benzo-1,3,2-phosphorinane-4-one (**1**) reacted with (COD)PtCl₂ (COD = 1,5-cyclooctadiene) or K₂PtCl₄ to give the *cis*-dichloro-platinum(II) complex (**2**). The reactions of **1** with the tetracarbonyl norbornadiene derivatives of Cr, Mo and W furnished the complexes **3–6**. In the case of the chromium and tungsten complexes the *trans*-isomers **3** and **6** were formed, due to a *cis-trans*-isomerization. Room temperature and low temperature ³¹P NMR spectra of a mixture of **5** and **6** show no significant temperature dependence of the *cis-trans* equilibrium. The reaction of **1** with the pentacarbonyl tetrahydrofuran derivative of W led to the product **7**. The spirophosphoranes **8** and **9** were obtained in low yields. The analogous reactions of **10**, **15** and **20** with (COD)PtCl₂ and the tetracarbonyl norbornadiene derivatives of Cr and Mo furnished the coordination compounds **11–14**, **16–18**, **21** and **23**. In the case of all chromium complexes only the *trans*-isomers **11**, **16** and **21** were formed, whereas in the case of molybdenum *cis-trans*-isomer mixtures **12** and **13**, as well as **17** and **18** were obtained. An attempt to obtain the *cis*-isomer of the molybdenum complex **22** failed. In the case of platinum the expected *cis*-complexes **14** and **23** were formed, while the attempted synthesis of **19** was unsuccessful. All these results are interpreted in terms of both steric and electronic factors. The ligands **1**, **10**, **15** and **20** coordinate *via* phosphorus. The validity of the concept of hard and soft acids and bases (HSAB) was confirmed. The characterization of **2–7**, **11–14**, **16–18**, **21** and **23** rests, especially, on their ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectra, and their mass and infrared spectra. ³¹P–³¹P coupling constants ²J(P,P) for the *cis*-coordinated complexes **4**, **5** and **14** involving two equivalent phosphorus ligands are also reported.

Einleitung

Von I. Neda *et al.* [1–3] wurden vor kurzem erstmals 1,3-Diaza-5,6-benzo-2 λ^3 -phosphorinan-4-one isoliert. Insbesondere ist das Koordinationsverhalten derartiger Ligandsysteme gegenüber Dichloro-Platin(II)- und Tetracarbonyl-Metall(0)-Koordinationsverbindungen (Metall = Cr, Mo, W) von Interesse. Die Angliederung eines Phenylrings an einen sechsgliedrigen Heterocyclus, mit chemisch nicht äquivalenten Stickstoffatomen und unterschiedlich substituierten λ^3 P(III)-Atomen wie

in **1**, hat einen entscheidenden Einfluß auf die Stereochemie (geometrische Isomere) bei der Bildung der Koordinationsverbindungen. Das Auftreten von *cis*- und *trans*-Isomeren hat sowohl sterische als auch elektronische Gründe [4]. Weiterhin zeigen einige *cis*-Isomere interessante ³¹P-NMR-spektroskopische Eigenschaften. ³¹P–³¹P-Kopplungskonstanten ²J(P,P) über das Metallatom im Komplex hinweg werden trotz zweier äquivalenter Phosphoratome im Liganden beobachtet, worin der Charakter der Phosphor-Metall-Bindung widergespiegelt wird. Derartige Beobachtungen sind für sterisch weniger anspruchsvolle Liganden (z. B. PF₃, P(NMe₂)₃, Me₂NPF₂) in *cis*- und *trans*-Komplexen bekannt [5].

Beiträge zur Koordinationschemie des 1,3,2-Benzodiazaphosphorinan-4-on-Ligandensystems

* Sonderdruckanforderungen an R. Schmutzler.

sind selten [3]. Ähnliche Systeme, z. B. mit dem 1,3,5-Trimethyl-4,6-dioxo-1,3,5,2- λ^3 -triazaphosphorinan (Trimethylbiuret)- oder 1,3,2-Benzodioxaphosphol-Grundgerüst, finden sich in Lit. [6–8]. Insbesondere wird die Neigung zur Chelatbildung von N,N',N'-Trimethylethylendiamin-substituierten Verbindungen diskutiert [3, 7, 8]. Das Phänomen der Isomerisierung wurde in keinem Fall beobachtet.

Im folgenden wird über die Darstellung und Struktur von Koordinationsverbindungen mit dem Benzodiazaphosphorinan-4-on-Ringsystem berichtet. Die Auswirkungen sterischer und elektronischer Effekte auf die Reaktivität des λ^3 -P-Atoms und die Stereochemie (geometrische Isomere) bei der Bildung der Koordinationsverbindungen sollten untersucht werden. Da in allen Fällen die Verbindungen als einzähnige Liganden über das Phosphoratom koordinierend fungieren, wird das Pearson-Konzept bestätigt [9–11].

Ergebnisse und Diskussion

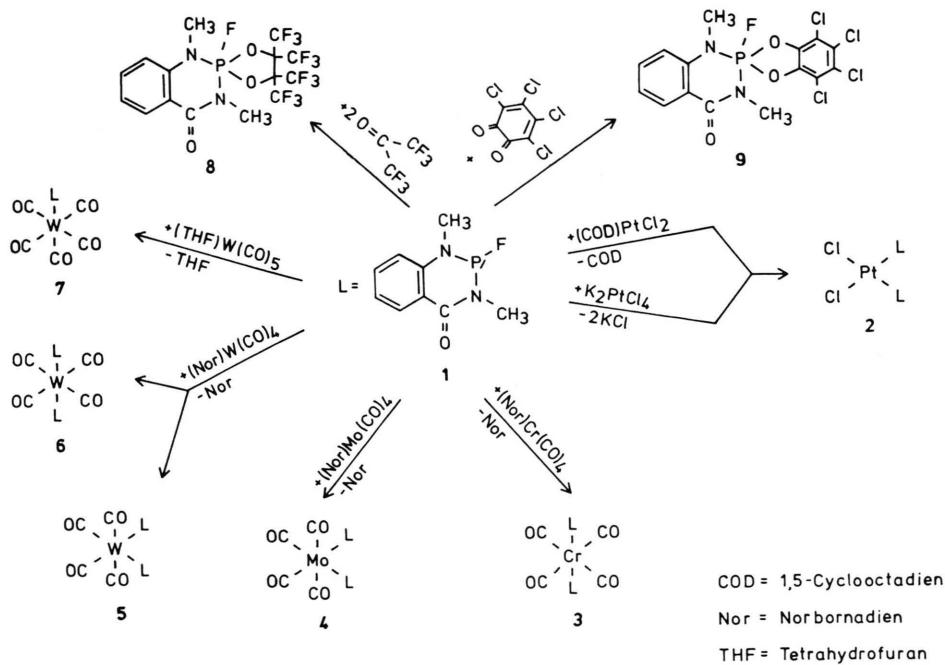
Die Darstellung der Komplexe **2–7** und der Spirophosphorane **8** und **9** erfolgte durch Umsetzung

von 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-fluor-5,6-benzo-2- λ^3 -phosphorinan-4-on (**1**) mit (COD)PtCl₂, K₂PtCl₄, (Nor)M(CO)₄, (THF)W(CO)₅ und Hexafluoraceteton (M = Cr, Mo und W; COD = 1,5-Cyclooctadien, Nor = Norbornadien) im Molverhältnis 2:1 (gemäß Schema 1).

Die Verbindungen wurden, mit Ausnahme der Wolfram(0)-Komplexe, in guten Ausbeuten (ca. 70%) erst nach mehreren Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur erhalten. Die Tetracarbonyl-Wolfram(0)-Komplexe **5** und **6** bildeten sich nach 1 d unter Rückfluß in Hexan. Aus Kaliumtetrachloroplatinat in Dichlormethan bildete sich nicht der zunächst erwartete *trans*-, sondern der *cis*-Pt(II)-Komplex **2**.

Ein analoges Verhalten wurde bei der Umsetzung von 2-Fluor-1,3,5-trimethyl-4,6-dioxo-1,3,5,2- λ^3 -triazaphosphorinan mit Kaliumtetrachloroplatinat beobachtet. Eine Röntgenstrukturaufnahme bestätigte die Identität der *cis*-Pt(II)-Verbindung [6].

Die verwendeten Reagenzien zur Darstellung der *cis*-disubstituierten Tetracarbonylverbindungen der Metalle der 6. Gruppe des PSE sind die Olefinkomplexe des Typs (η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-



Schema 1. Umsetzungen von 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-fluor-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on (**1**).

2,5-dien)-metalltetracarbonyl (Norbornadien-Metalltetracarbonyl, (Nor)M(CO)₄ mit M = Cr, Mo, W). Im Edukt (Nor)M(CO)₄ ist die *cis*-Konfiguration durch das gebundene Norbornadien vorgegeben. Sie bleibt aber bei der Bildung der Komplexe **3**, **5** und **6** nicht erhalten (Schema 1). Im Fall des Tetracarbonyl-Cr(0)-Komplexes bildet sich ausschließlich das *trans*-Isomer **3**, wohingegen beim Tetracarbonyl-Mo(0)-Komplex das erwartete *cis*-Isomer **4** gebildet wird. Das *cis*-Tetracarbonyl-W(0)-Isomer **5** neigt bei höherer Temperatur zur Isomerisierung (Gl. (1)), so daß ein *cis-trans*-Gleichgewicht mit der thermodynamisch stabileren *trans*-Verbindung **6** vorliegt [12].

Raum- und Tieftemperatur-³¹P-NMR-Messungen (25 °C, -20 °C, -40 °C, -50 °C und -60 °C) eines Gemisches von **5** und **6** in CD₂Cl₂ zeigten keine signifikante Temperaturabhängigkeit des *cis-trans*-Gleichgewichtes. Das Ergebnis ist im Einklang mit einem Literaturbericht [4].

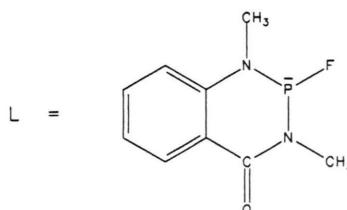
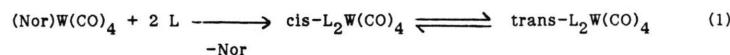
Die Monosubstitution des THF-Pentacarbonyl-W(0)-Komplexes führte zur erwarteten Verbindung **7**, die über Extraktion und Chromatographie rein erhalten wurde. Durch Oxidation von **1** mit Hexafluoraceton und Tetrachlororthobenzochinon bildeten sich die Spirophosphorane **8** ($\delta^{31}\text{P}$ -9,80, $^1\text{J}(\text{PF})$ = 957,5 Hz; m/z : 544 (1%)) und **9** ($\delta^{31}\text{P}$ -37,35, $^1\text{J}(\text{PF})$ = 912,3 Hz; m/z : 456 (1%)) auch nach einer Woche Reaktionszeit nur in geringen Mengen. Durch den starken negativen I-Effekt des Fluorsubstituenten am Donatorzentrum ($\lambda^3\text{-P-Atom}$) in **1** wird die Elektrophilie des Phosphoratoms so stark erhöht bzw. die Elektronendichte am Phosphoratom so stark herabgesetzt, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen

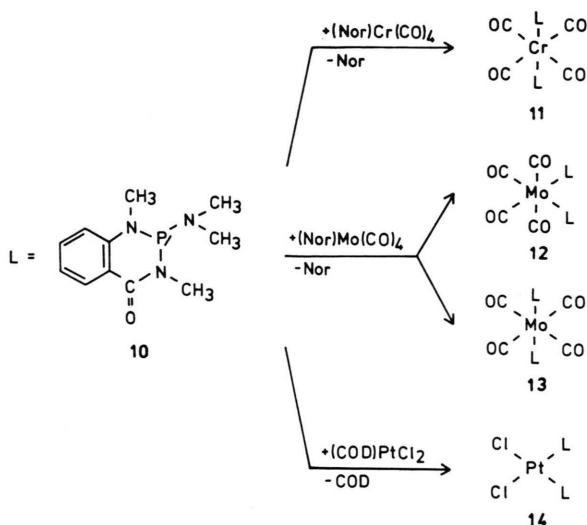
die Oxidationsreaktionen zu geringen Umsätzen führten, so daß fast ausschließlich das Edukt **1** zurückgehalten wurde.

Auch die langen Reaktionszeiten, bis zu mehreren Tagen, zur Darstellung von **2–7** zeigen, daß die Reaktivität des Phosphoratoms durch Einführung eines Fluorsubstituenten am Donatorzentrum abgeschwächt wird. Somit führte die geringere Nucleophilie des Liganden **1** zu niedrigen Substitutionsgeschwindigkeiten, die zudem noch durch das Metallzentrum M bestimmt werden [4]. Die Geschwindigkeit der Verdrängung des Olefins für den gegebenen Liganden **1** verringert sich in der Richtung Mo > W > Cr, während die Isomerisierungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge Cr > W > Mo abnimmt. Ein Grund hierfür ist im kleineren Atomradius von Chrom, im Vergleich zu Molybdän und Wolfram, zu sehen (Chrom 117,6, Molybdän 129,6, Wolfram 130,4 pm) [13]. So wird die Bildung des *trans*-konfigurierten Chrom(0)-Komplexes **3** und des *cis*-konfigurierten Mo(0)-Komplexes **4** verständlich.

Die Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit vom Liganden L wird im Zusammenhang mit den Verbindungen **10**, **15** und **20** (Schemata 2, 3 und 4) diskutiert. Die Darstellung von **11–14** erfolgte durch Umsetzung von **10** mit (Nor)M(CO)₄ (M = Cr, Mo) und (COD)PtCl₂ im Molverhältnis 2:1 entsprechend Schema 2.

Die Verbindungen wurden nach 1 d Reaktionszeit bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten erhalten. Durch die Substitution von Norbornadien in (Norbornadien)-Chrom(0)tetracarbonyl bildete sich wiederum ausschließlich das *trans*-Isomer **11**, im Fall von (Norbornadien)-Molybdän(0)tetracarbonyl





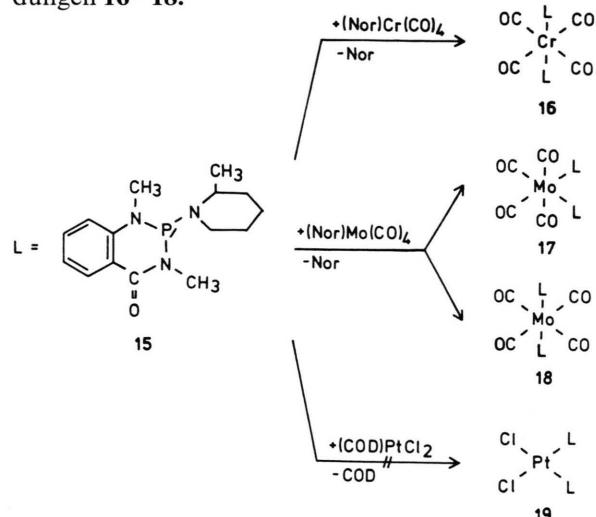
Schema 2. Umsetzungen von 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-(N,N-dimethylamino)-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on (**10**).

carbonyl das *cis*-Isomer **12** und das *trans*-Isomer **13**. Aus dem (Cyclooctadien)dichloro-Pt(II)-Komplex ging die erwartete *cis*-Verbindung **14** hervor. Der *cis*-disubstituierte Molybdäntetracarbonyl-Komplex **12** isomerisiert schon bei Raumtemperatur, so daß er mit dem stabileren *trans*-Isomer **13** im Gleichgewicht steht (vgl. Gl. (1)). Die Isomerisierung von **12** wird in erster Linie durch den Liganden **10** bestimmt, in dem die Dimethylamino-Gruppe am Phosphoratom mehr Raum beansprucht als das Fluoratom in **1** (sterischer Effekt).

Elektronische Ursachen (erhöhte Abstoßung durch freie Elektronenpaare an den Stickstoffatomen im Heterocyclus, des Stickstoffatoms der Dimethylamino-Gruppe und des Fluoratoms am Phosphoratom) spielen vermutlich bei der Bildung der *trans*-Isomere **3** und **11** neben dem sterischen Effekt der Liganden eine dominierende Rolle (kleinerer Atomradius von Chrom) [4, 5, 14, 15]. Durch den positiven I-Effekt der Dimethylamino-Gruppe am Donatorzentrum (λ^3 -P-Atom) wird die Nucleophilie und Elektronendichte am Phosphoratom erhöht, was die Substitutionsgeschwindigkeit (kürzere Reaktionszeiten) vergrößert. Oxidationsreaktionen von **10** werden in Lit. [2] beschrieben.

Die Umsetzung von **15** mit $(\text{Nor})\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) und $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ im Molverhältnis

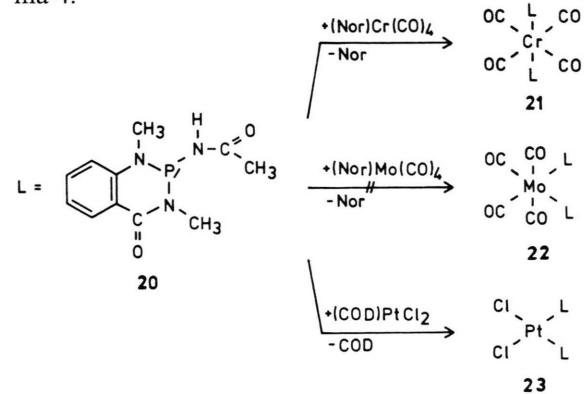
2:1 entsprechend Schema 3 führte zu den Verbindungen **16–18**.



Schema 3. Umsetzungen von 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-(2-methylpiperidino)-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on (**15**).

Die Komplexe wurden nach 1 d Reaktionszeit bei Raumtemperatur in mäßigen Ausbeuten erhalten. Das Gemisch aus den *cis*- und *trans*-Molybdäntetracarbonyl-Komplexen **17** und **18** wurde extrahiert und chromatographisch aufgetrennt. Der *cis*-Pt(II)-Komplex **19** bildete sich nicht, was besonders dem sterischen Effekt zuzuschreiben ist, der von der 2-Methylpiperidino-Gruppe in **15** ausgeht (Ionenradius von Platin(II) 80 pm [13]).

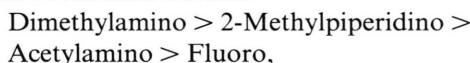
Die Darstellung von **21** und **23** durch Umsetzung von **20** mit $(\text{Nor})\text{Cr}(\text{CO})_4$ und $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ im Molverhältnis 2:1 erfolgte entsprechend Schema 4.



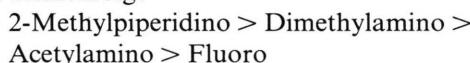
Schema 4. Umsetzungen von 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-acetylamino-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on (**20**).

Die Darstellung des analogen Molybdän-Komplexes **22** mißlang, da er sich in chlorierten Lösungsmitteln innerhalb von 2 min zersetzte und paramagnetische Zersetzungprodukte entstanden. Auch durch Variation der Reaktionsbedingungen ($t = 0^\circ\text{C}$ in Diethylether) gelang es nicht, **22** darzustellen. Das Lösungsmittel hat weiterhin einen Einfluß auf die Kinetik und den Mechanismus der Komplexbildungsreaktion. Bei Verwendung von (Norbornadien)-Metall(0)tetracarbonyl-Komplexen zeigte sich, daß bei weniger sperrigen Liganden in polaren Lösungsmitteln der assoziative Verdrängungsmechanismus bei gleichzeitiger Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit dominiert [4]. Folglich sollte bei den verwendeten Liganden **1**, **10**, **15** und **20** in Dichlormethan bei vergleichsweise langen Reaktionszeiten der assoziative mit dem dissoziativen Verdrängungsmechanismus konkurrieren, was experimentell auch beobachtet wurde.

Gemäß der Nucleophilie und Sperrigkeit der Liganden ist bezüglich der Gruppen R am $\lambda^3\text{-P}$ -Atom folgende zunehmende Reaktivität experimentell beobachtet wurden:



während die Isomerisierungsgeschwindigkeit für einen gegebenen Metall(0)tetracarbonyl-Komplex in der Reihenfolge



abnimmt.

Die Charakterisierung der Verbindungen **2–7** (Schema 1), **11–14** (Schema 2), **16–18** (Schema 3), **21** und **23** (Schema 4) erfolgte anhand ihrer NMR- und IR-Spektren sowie der Massenspektren und Elementaranalysen. Die Kristallisationseigenschaften der häufig gebildeten Isomerisierungsprodukte waren so schlecht, daß keine Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden konnten (*cis-trans*-Gleichgewichte). Mit der Infrarotspektroskopie können Aussagen über die Stereochemie (Konfiguration) der gebildeten Metallcarbonyl-Komplexe gemacht werden. Zur Charakterisierung der Produkte ist die Lage und die Anzahl der beobachteten IR-Banden von Bedeutung [16, 17]. Für Verbindungen des Typs *cis*-L₂M(CO)₄ werden vier IR-aktive Carbonylschwingungen erwartet (2A₁+B₁+C₂, C_{2v}-Lokalsymmetrie); für den *trans*-Komplex L₂M(CO)₄ wird jedoch nur eine CO-Bande erwartet [18]. Ein einfach substituierter

Carbonylkomplex des Typs LM(CO)₅ zeigt drei aktive CO-Banden [18]. Die rein erhaltenen *cis*-substituierten Verbindungen **4** und **17** zeigen infolge zufälliger Koinzidenz nur drei Banden im IR-Spektrum. Die Erniedrigung der theoretisch erwarteten Anzahl von Banden ist im Einklang mit Literaturberichten [19–21]. Bei den *trans*-konfigurierten Komplexen **3**, **11**, **16**, **18** und **21** (Schema 1–4) mit D_{4h}-Lokalsymmetrie erscheint eine Schwingung der Rasse E_u im IR-Spektrum. Im Falle der nicht trennbaren *cis-trans*-Gemische **5/6** (Schema 1) und **12/13** (Schema 2) kann keine exakte Zuordnung der IR-Schwingungen erfolgen, da sich die eng benachbarten Absorptionsbanden beider Isomere überlagern (breite Banden).

Der monosubstituierte Wolfram-Komplex **7** mit C_{4v}-Lokalsymmetrie zeigt die erwarteten drei Banden der Rasse 2A₁+E im IR-Spektrum. Die Wellenzahlen der (C=O)-Valenzschwingung des Heterocyclus und der Carbonylgruppe des Acetamids liegen im bekannten Bereich [1]. Durch die Überlagerung eng benachbarter Absorptionsbanden im IR-Spektrum wird der diagnostische Wert der Infrarotspektroskopie beeinträchtigt. Sie tritt gegenüber der NMR-Technik in den Hintergrund.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Komplexe sind zur Strukturaufklärung von untergeordneter Bedeutung. In den ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **4–7**, **11–14**, **16–18** und **21** liegen die ²J(PC)-Kopplungskonstanten der (CH₃)NP- und (CH₃)NC(:O)-Gruppen zwischen 4 und 20 Hz, sind also im Vergleich zu denen der freien Liganden um 23 bis 30 Hz kleiner [1, 2]. Für die ¹³C-Resonanz der M(CO)₄-Gruppe (M = Cr, Mo, W) dieser Verbindungen wird ein Dublett im Bereich von 198 bis 219 ppm mit ²J(PC)-Kopplungskonstanten zwischen 10 und 17 Hz beobachtet.

Die ³¹P- und ¹⁹F-NMR-Spektren von **2** sind nicht erster Ordnung [22, 23]. Die Hochfeldverschiebung der δ(³¹P)-Werte der *cis*-Platin(II)-Komplexe nimmt von der λ⁴P-fluorsubstituierten Verbindung **2** (δ³¹P 84,19 ppm) über die λ⁴P-dimethylaminosubstituierte Verbindung **14** (δ³¹P 60,72 ppm) bis zur λ⁴P-acetylaminosubstituierten Verbindung **23** (δ³¹P 31,94 ppm) zu. Mit Hilfe der ¹J(³¹P)¹⁹⁵Pt)-Kopplungskonstanten (5481,8 Hz für **2**, 5182,5 Hz für **14** und 5212 Hz für **23**) kann man die *cis*-Geometrie der Verbindungen ableiten [22, 24]. Der schwache *trans*-Effekt und die schlechte π-Akzeptorfähigkeit von Chlor legen ei-

nen σ/π -Synergismus nahe [24]. Dieser führt primär zur Verstärkung der σ -Bindungen, wodurch die Pt–P-Bindungsabstände merklich verkürzt und die $^1J(^{31}P^{195}Pt)$ -Kopplungskonstanten vergrößert werden. In **2** ist die synergetische Wechselwirkung am größten, da der Fluorsubstituent am Phosphoratom einen starken negativen I-Effekt auf Platin ausübt. Dieses Verhalten erklärt auch die zunächst nicht erwartete Bildung von **2** aus Kaliumtetrachloroplatinat (Schema 1). Bei Bildung der *trans*-Verbindung (*trans*-Effekt von **1**) würde die Stabilisierung durch Rückbindung von Platin zum Phosphor entfallen. Der relativ hohe $\delta^{31}P$ -Wert von **2** lässt zudem Rückbindungsanteile von Phosphor zu Fluor vermuten [22], wodurch wiederum Elektronendichte vom Phosphoratom abgezogen wird.

Die $^2J(^{31}P^{31}P)$ -Kopplungskonstanten sind nicht leicht mit einfachen Bindungsparametern in Einklang zu bringen. Der Einfluß der einzelnen Variablen, wie Art des Metallzentrums, Natur der *cis*- und *trans*-ständigen Liganden, Art der Substituenten am Phosphor und Geometrie der Verbindungen, konnte bisher nicht quantitativ geklärt werden [25]. Es ist aber aus zahlreichen Messungen bekannt, daß in *cis*-Bis(phosphin)-Metallkomplexen die Kopplungskonstante $^2J(^{31}P^{31}P)$ 0 bis 80 Hz beträgt, während in den entsprechenden *trans*-Verbindungen Werte zwischen 500 und 800 Hz bestimmt wurden [25]. Speziell für Tetracarbonyl-Metall(0)-Komplexe liegen die $^2J(^{31}P^{31}P)$ -Kopplungskonstanten für Komplexe mit *cis*-Geometrie zwischen –48 und 80 Hz und für Komplexe mit *trans*-Geometrie zwischen –29 und 315 Hz [5].

Bei den Metalltetracarbonyl-Komplexen **6**, **13** und **18** mit *trans*-Konfiguration (Schema 1 bis 3) erscheint die ^{31}P -Resonanz bei tieferem Feld; eine $^2J(^{31}P^{31}P)$ -Kopplung wurde nicht beobachtet. Hingegen wird bei den folgenden *cis*-konfigurierten Komplexen eine $^2J(^{31}P^{31}P)$ -Kopplung beobachtet: 19,47 Hz für **4**; 20,81 Hz für **5** und 37,77 Hz für **14**. Phosphor-Phosphor-Kopplungen zweier äquivalenter Phosphoratome über ein Metallatom sind literaturbekannt [5, 24].

In den ^{31}P -NMR-Spektren wurde weiterhin das Verhältnis der gebildeten *cis*- und *trans*-Isomere bestimmt (**5** (92%) zu **6** (8%) (Schema 1), **12** (90%) zu **13** (10%) (Schema 2) und **17** (65%) zu **18** (35%) (Schema 3)). Diese quantitativen Ergebnisse sind im Einklang mit der schon diskutierten Ab-

hängigkeit der Isomerisierung vom Metallzentrum M und vom Liganden L.

Die beobachtete Tieffeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanzen der Metallcarbonyl-Komplexe ist abhängig vom Metall; sie ist in der Reihe Chrom, Molybdän, Wolfram beim Chrom am stärksten ausgeprägt und nimmt zum Molybdän hin deutlich ab [21]. Die Änderung vom Molybdän zum Wolfram ist weniger stark; zusätzlich tritt eine Kopplung $^1J(^{31}P^{183}W)$ auf. Sie beträgt für **7** 397,2 Hz. Diese Kopplung liegt im typischen Bereich von 150 bis 400 Hz [25].

Die Tieffeldverschiebung der $\delta(^{31}P)$ -Werte der Metallcarbonyl-Komplexe **3–7**, **11–13**, **16–18** und **21** kann durch die hohe π -Akzeptorfähigkeit von Kohlenmonoxid erklärt werden [18], wodurch die Elektronendichte am Phosphoratom abnimmt. Für die $\delta(^{19}F)$ -Werte aller Verbindungen wurden ähnliche Tendenzen wie für die $\delta(^{31}P)$ -Werte beobachtet.

Massenspektrometrisch wird für die Verbindungen **2–7**, **11** und **14** das Molekülion $[M]^+$ mit niedriger Intensität (1% bis 9%) registriert. Basispeak ist für die Verbindungen **2–4** jeweils der des Liganden **1**. Fragmente, die aufgrund ihrer Massenzahlen zugeordnet werden konnten, sind im Experimentellen Teil angegeben und befinden sich in Analogie zu Literaturberichten [1–3, 6–8, 21]. Die Zusammensetzung der getrennten *cis-trans*-Isomere **17** und **18** (Schema 3) wird durch Elementaranalysen sehr gut bestätigt. Die an den nicht trennbaren *cis-trans*-Produktgemischen **5**, **6** (Schema 1) und **12**, **13** (Schema 2) durchgeföhrten Elementaranalysen lieferten ebenfalls gute Ergebnisse.

Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details zur NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie entsprechen den in Lit. [1] angegebenen. Bei der UV-Bestrahlung fand eine Quecksilber-Mitteldrucklampe (Heraeus, Original Hanau, Typ TQ 150) Verwendung. Mit „im Vakuum“ (i. V.) ohne weitere Druckangabe ist ein Druck von 0,1 mm Hg (0,1 Torr) gemeint. Bei den chromatographischen Trennungen wurde eine Säule ($2,5 \times 15$ cm) mit etwa 20 g Kieselgel (Kieselgel 60, Merck, Korngröße 0,04–0,06 mm) benutzt. Sofern nicht anders erwähnt, wurde *n*-Hexan als mobile Phase verwendet. Die Ausgangsverbindungen waren kommer-

ziell erhältlich oder wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:

1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-fluoro-5,6-benzo-2 λ^3 -phosphorinan-4-on (**1**) [1,2], 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-(N,N-dimethylamino)-5,6-benzo-2 λ^3 -phosphorinan-4-on (**10**) [2], 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-(2-methylpiperidino)-5,6-benzo-2 λ^3 -phosphorinan-4-on (**15**) [1], 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-acetylamino-5,6-benzo-2 λ^3 -phosphorinan-4-on (**20**) [1], (η^4 -1,5-Cyclooctadien)dichloro-platin(II) [26], Norbornadien-molybdäntetracarbonyl [27], Norbornadien-wolframtetracarbonyl [28], Tetrahydrofuran-wolframpentacarbonyl [29,30].

Die IR-Spektren [in cm⁻¹] wurden auf einem Nicolet-320-FT-IR-Spektrometer (an CH₂Cl₂-Lösungen in NaCl-Küvetten) aufgenommen.

Elementaranalysen wurden vom Analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschlossenen Glaskapillaren mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät Büchi 510 bestimmt.

Darstellung des Dichloro-Platin(II)-Komplexes (**2**) und der Tetracarbonyl-Metall(0)-Komplexe (Metall = Cr, Mo, W) (**3–6**).

Methode A:

Ligand **1** und der entsprechende Ausgangskomplex wurden im Molverhältnis 2:1 in Dichlormethan gelöst und bei R.T. mehrere Tage (siehe Tab. I) unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wurde die Lösung i. V. auf ein Viertel des Volumens eingeengt. Durch Zugabe von Diethylether wurde ein Feststoff ausgefällt, der dann abgefiltert, zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. V. getrocknet wurde.

Methode B:

Ligand **1** und der entsprechende Ausgangskomplex wurden im Molverhältnis 2:1 in Hexan gelöst und unter Lichtausschluß zum Rückfluß erhitzt und 1 d gerührt. Anschließend wurde der ausgefällene Feststoff abgefiltert, zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. V. getrocknet (vgl. Tab. I).

cis-Bis(1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-fluoro-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on)-dichloro-platin(II) (**2**)

NMR-Spektren: ¹H (CDCl₃): CH₃NPF, dd, 3,64, ³J(PH) = 12,59 Hz, ⁴J(FH) = 1,14 Hz; CH₃NC(:O), dd, 3,78, ³J(PH) = 13,65 Hz, ⁴J(FH) = 1,30 Hz; C₆H₄, m, 7,12–8,29. – ¹⁹F (CDCl₃): „d“, –34,69, ^[1+3]J(PF) = 1120,4 Hz, ²J(¹⁹F¹⁹⁵Pt) = 765,3 Hz. – ³¹P (CDCl₃): „d“, 84,19, ^[1+3]J(PF) = 1123,6 Hz, ¹J(³¹P¹⁹⁵Pt) = 5481,8 Hz. – EI-MS: m/z (%) = 689 (5) [M]⁺, 654 (9) [M–Cl]⁺, 212 (100) [L]⁺, 193 (4) [L–F]⁺, 133 (12) [C₆H₄C(:O)NCH₃]⁺, 105 (27) [C₆H₄NCH₃]⁺, 104 (29) [C₆H₄C(:O)]⁺, 77 (10) [C₆H₅]⁺. – IR (in CH₂Cl₂): ν(CO) = 1685, 1604 cm⁻¹; ν(PF) = 750 cm⁻¹.



Gef. C 31,16 H 3,00 N 8,12%,
Ber. C 31,32 H 2,93 N 7,82%.

trans-Bis(1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-fluoro-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on)-tetracarbonyl-chrom(0) (**3**)

NMR-Spektren: ¹H (CDCl₃): CH₃NPF, CH₃NC(:O), m, 3,24–3,58; C₆H₄, m, 6,99–8,25. – ¹⁹F (CDCl₃): „dd“, –13,83, ^[1+3]J(PF) = 1181,3 Hz, ⁴J(FF) = 7,05 Hz. – ³¹P (CDCl₃): „d“, 201,25, ^[1+3]J(PF) = 1182,5 Hz. – EI-MS: m/z (%) = 588 (1) [M]⁺, 476 (3) [M–4CO]⁺, 348 (3) [M–CO–L]⁺, 264 (9) [M–4CO–L]⁺, 212 (100) [L]⁺, 193 (24) [L–F]⁺, 133 (16) [C₆H₄C(:O)NCH₃]⁺, 105 (45)

Tab. I. Experimentelle Daten zur Darstellung der Komplexe **2–6**.

Komplex	2	2	3	4	5/6
Ligand 1 Ansatz (g/mmol)	0,52/2,5	0,56/2,6	0,84/4,0	0,76/3,6	0,81/3,8
Ausgangskomplex (g/mmol)	K ₂ PtCl ₄ 0,5/1,2	(COD)PtCl ₂ 0,5/1,3	(Nor)Cr(CO) ₄ 0,51/2,0	(Nor)Mo(CO) ₄ 0,54/1,8	(Nor)W(CO) ₄ 0,74/1,9
Lösungsmittel (ml)	30	30	15	15	40
Reaktionsdauer (d)	4	3	3	2	1
Methode	A	A	A	A	B
Ausbeute (g/%)	0,59/71	0,75/84	0,84/71	0,81/72	0,52/71
Farbe des Feststoffes	farblos	farblos	farblos	grün	farblos
Schmelzpunkt (°C)	>250	>250	159 (Zers.)	151 (Zers.)	147–151 (Zers.)

$[C_6H_4NCH_3]^+$, 104 (45) $[C_6H_4C(:O)]^+$, 77 (17) $[C_6H_3]^+$, 57 (14) $[C(:O)NCH_3]^+$. – IR (in CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 1931, 1669, 1603\text{ cm}^{-1}$; $\nu(PF) = 760\text{ cm}^{-1}$.

$C_{22}H_{20}F_2N_4O_6P_2Cr$ (588,40)
Gef. C 44,41 H 3,52 N 9,21%,
Ber. C 44,90 H 3,43 N 9,52%.

cis-Bis(1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-fluoro-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on)-tetracarbonyl-molybdän(0) (**4**)

NMR-Spektren: 1H ($CDCl_3$): CH_3NPF , m, 3,27–3,40; $CH_3NC(:O)$, m, 3,42–3,55; C_6H_4 , m, 6,79–8,25. – ^{13}C ($CDCl_3$): CH_3NPF , d, 33,21, $^2J(PC) = 18,91\text{ Hz}$; $CH_3NC(:O)$, d, 35,41, $^2J(PC) = 17,63\text{ Hz}$; Aromaten-C, 6s, 114,16–142,65; $C(:O)NP$, s, 161,58; $Mo(CO)_4$, d, 205,90, $^2J(PC) = 10,91\text{ Hz}$. – ^{19}F ($CDCl_3$): „dd“, –17,11, $^1J(PF) = 1152,5\text{ Hz}$, $^3J(PF) = 38,29\text{ Hz}$. – ^{31}P ($CDCl_3$): „ddd“, 164,28, $^1J(PF) = 1152,6\text{ Hz}$, $^2J(PP) = 19,47\text{ Hz}$, $^3J(PF) = 38,24\text{ Hz}$. – EI-MS: m/z (%) = 632 (1) $[M]^+$, 520 (1) $[M-4CO]^+$, 448 (3) $[M-CO-L]^+$, 212 (100) $[L]^+$, 193 (13) $[L-F]^+$, 133 (19) $[C_6H_4C(:O)NCH_3]^+$, 105 (51) $[C_6H_4NCH_3]^+$, 104 (46) $[C_6H_4C(:O)]^+$, 77 (19) $[C_6H_5]^+$, 57 (29) $[C(:O)NCH_3]^+$. – IR (in CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 2047, 1960, 1938, 1671, 1604\text{ cm}^{-1}$; $\nu(PF) = 760\text{ cm}^{-1}$.

$C_{22}H_{20}F_2N_4O_6P_2Mo$ (632,34)
Gef. C 42,33 H 3,22 N 8,68%,
Ber. C 41,78 H 3,19 N 8,86%.

cis/trans-Bis(1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-fluoro-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on)-tetracarbonyl-wolfram(0) (**5/6**)

NMR-Spektren: 1H (CD_2Cl_2): CH_3NPF , m, 3,29–3,40; $CH_3NC(:O)$, m, 3,41–3,57; C_6H_4 , m, 6,84–8,21. – ^{13}C ($CDCl_3$): CH_3NPF , dd, 33,25, $^2J(PC) = 17,61\text{ Hz}$, $^3J(FC) = 4,40\text{ Hz}$; $CH_3NC(:O)$, dd, 35,48, $^2J(PC) = 15,49\text{ Hz}$, $^3J(FC) = 4,79\text{ Hz}$; Aromaten-C, 6s, 114,04–142,21; $C(:O)NP$, d, 161,15, $^2J(PC) = 4,01\text{ Hz}$; $W(CO)_4$, d, 197,70, $^2J(PC) = 10,0\text{ Hz}$. – ^{19}F ($CDCl_3$): „dd“ (*cis*-Isomer), –16,03, $^1J(PF) = 1145,6\text{ Hz}$, $^3J(PF) = 29,83\text{ Hz}$; dd (*trans*-Isomer), –14,49, $^1J(PF) = 1115,1\text{ Hz}$. – ^{31}P (CD_2Cl_2): „ddd“ (*cis*-Isomer), 141,93, $^1J(PF) = 1143,3\text{ Hz}$, $^2J(PP) = 20,18\text{ Hz}$, $^3J(PF) = 29,99\text{ Hz}$; d (*trans*-Isomer), 145,16, $^1J(PF) = 1112,4\text{ Hz}$. – EI-MS: m/z (%) = 720 (7) $[M]^+$, 664 (4) $[M-2CO]^+$, 636 (2) $[M-3CO]^+$, 608 (6) $[M-4CO]^+$, 480 (3) $[M-CO-L]^+$, 396 (6) $[M-4CO-L]^+$, 368 (3) $[M-3CO-L]^+$, 340 (3) $[M-2CO-L]^+$, 212 (26) $[L]^+$, 193 (100) $[L-F]^+$, 136 (30) $[C_6H_4NCH_3P]^+$, 105 (18) $[C_6H_4NCH_3]^+$, 104 (14) $[C_6H_4C(:O)]^+$, 57 (23) $[C(:O)NCH_3]^+$. –

IR (in CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 2030, 1941, 1920, 1675, 1600\text{ cm}^{-1}$; $\nu(PF) = 760\text{ cm}^{-1}$.

$C_{22}H_{20}F_2N_4O_6P_2W$ (720,20)
Gef. C 36,92 H 2,77 N 7,60%,
Ber. C 36,69 H 2,80 N 7,78%.

(*1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2-fluoro-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on*)-pentacarbonyl-wolfram(0) (**7**)

Eine Lösung von 1,0 g (2,8 mmol) $W(CO)_6$ wurde 4 h in 100 ml THF bestrahlt und anschließend mit 0,61 g (2,9 mmol) **1** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2,5 d bei R.T. gerührt und danach alle flüchtigen Bestandteile i.V. entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit je 3 ml Diethylether im Ultraschallbad extrahiert und der Extrakt chromatographisch aufgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde 7 i.V. getrocknet.

F.p.: 142 °C (Zers.); Ausb.: 1,05 g (70%).

NMR-Spektren: 1H ($CDCl_3$): CH_3NPF , dd, 3,51, $^3J(PH) = 12,91\text{ Hz}$, $^4J(FH) = 1,43\text{ Hz}$; $CH_3NC(:O)$, dd, 3,56, $^3J(PH) = 12,13\text{ Hz}$, $^4J(FH) = 2,10\text{ Hz}$; C_6H_4 , m, 7,05–8,28. – ^{13}C ($CDCl_3$): CH_3NPF , dd, 33,78, $^2J(PC) = 17,43\text{ Hz}$, $^3J(FC) = 1,07\text{ Hz}$; $CH_3NC(:O)$, dd, 36,23, $^2J(PC) = 19,59\text{ Hz}$, $^3J(FC) = 1,90\text{ Hz}$; Aromaten-C, 6s, 114,37–142,48; $C(:O)NP$, dd, 161,42, $^2J(PC) = 4,57\text{ Hz}$, $^3J(FC) = 3,16\text{ Hz}$; $W(CO)_5$, 194,35, $^2J(PC) = 9,74\text{ Hz}$. – ^{19}F ($CDCl_3$): d, –16,07, $^1J(PF) = 1145,2\text{ Hz}$, $^2J(^{19}F)^{183}W) = 35,78\text{ Hz}$. – ^{31}P ($CDCl_3$): d, 139,71, $^1J(PF) = 1145,2\text{ Hz}$, $^1J(^{31}P)^{183}W) = 397,2\text{ Hz}$. – EI-MS: m/z (%) = 536 (9) $[M]^+$, 480 (9) $[M-2CO]^+$, 452 (2) $[M-3CO]^+$, 424 (4) $[M-4CO]^+$, 324 (2) $[M-L]^+$, 193 (100) $[L-F]^+$, 136 (9) $[C_6H_4NCH_3P]^+$, 60 (2) $[CH_3NP]^+$. – IR (in CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 2081, 2012, 1962, 1669, 1601\text{ cm}^{-1}$; $\nu(PF) = 804\text{ cm}^{-1}$.

$C_{14}H_{10}FN_2O_6PW$ (536,08)

Gef. C 30,87 H 1,79 N 5,14%,
Ber. C 31,36 H 1,88 N 5,23%.

Darstellung der Tetracarbonyl-Metall(0)-Komplexe (Metall = Cr, Mo) (**11–13**) und des Dichloro-Platin(II)-Komplexes (**14**).

Die Verbindungen wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (Methode A – siehe oben), ausgehend vom Liganden **10**, synthetisiert (Tab. II).

trans-Bis[1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-(N,N-dimethylamino)-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on]-tetracarbonyl-chrom(0) (**11**)

NMR-Spektren: 1H ($CDCl_3$): $(CH_3)_2NP$, d, 2,88, $^3J(PH) = 6,81\text{ Hz}$; CH_3NP , d, 2,90, $^3J(PH) = 12,04\text{ Hz}$; $CH_3NC(:O)$, d, 2,96, $^3J(PH) = 12,73\text{ Hz}$; C_6H_4 , m, 6,73–8,10. – ^{13}C ($CDCl_3$): $(CH_3)_2NP$, d,

Komplex	11	12/13	14
Ligand 10 Ansatz (g/mmol)	0,91/3,8	1,01/4,3	0,81/3,4
Ausgangskomplex (g/mmol)	(Nor)Cr(CO) ₄ 0,49/1,9	(Nor)Mo(CO) ₄ 0,66/2,2	(COD)PtCl ₂ 0,63/1,7
Lösungsmittel (ml)	15	15	30
Reaktionsdauer (d)	1,5	1	1
Ausbeute (g/%)	0,84/69	1,08/72	1,03/82
Farbe des Feststoffes	weißgrün	weißbraun	farblos
Schmelzpunkt (°C)	204 (Zers.)	149–153 (Zers.)	151

Tab. II. Experimentelle Daten zur Darstellung der Komplexe **11–14**.

37,63, ²J(PC) = 2,11 Hz; CH₃NP, d, 28,09, ²J(PC) = 4,70 Hz; CH₃NC(:O), d, 30,28, ²J(PC) = 5,26 Hz; Aromaten-C, 6s, 113,18–143,96; C(:O)NP, s, 164,16; Cr(CO)₄, d, 218,73, ²J(PC) = 16,61 Hz. – ³¹P (CDCl₃): s, 184,12. – EI-MS: *m/z* (%) = 638 (1) [M]⁺, 526 (1) [M–4CO]⁺, 373 (2) [M–CO–L]⁺, 317 (2) [M–3CO–L]⁺, 289 (5) [M–4CO–L]⁺, 237 (23) [L]⁺, 193 (100) [L–N(CH₃)₂]⁺, 136 (42) [C₆H₄NCH₃P]⁺, 77 (3) [C₆H₅]⁺, 60 (14) [CH₃NP]⁺. – IR (in CH₂Cl₂): ν (CO) = 1905, 1654, 1610 cm^{−1}.

C₂₆H₃₂N₆O₆P₂Cr (638,58)

Gef. C 48,04 H 5,22 N 12,76%
Ber. C 48,90 H 5,06 N 13,16%.

cis/trans-Bis[1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-(N,N-dimethylamino)-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on]-tetracarbonyl-molybdän(0) (12/13)

NMR-Spektren: ¹H (CDCl₃): (CH₃)₂NP, d, 2,69, ³J(PH) = 4,60 Hz; CH₃NP, m, 2,76; CH₃NC(:O), m, 2,86; C₆H₄, m, 6,50–8,12. – ¹³C (CDCl₃): (CH₃)₂NP, d, 29,74, ²J(PC) = 7,52 Hz; CH₃NC(:O), d, 32,08, ²J(PC) = 7,76 Hz;

(CH₃)₂NP, d, 37,44, ²J(PC) = 3,76 Hz; Aromaten-C, 6s, 112,92–144,16; C(:O)NP, s, 163,09; Mo(CO)₄, d, 208,11, ²J(PC) = 12,11 Hz. – ³¹P (CDCl₃): s (*cis*-Isomer), 144,25; s (*trans*-Isomer), 145,52. – EI-MS: *m/z* (%) = 333 (1) [M–4CO–L]⁺, 237 (22) [L]⁺, 193 (100) [L–N(CH₃)₂]⁺, 136 (46) [C₆H₄NCH₃P]⁺, 77 (4) [C₆H₅]⁺, 60 (17) [CH₃NP]⁺. – IR (in CH₂Cl₂): ν (CO) = 2014, 1938, 1910, 1650, 1600 cm^{−1}.

C₂₆H₃₂N₆O₆P₂Mo (682,52)

Gef. C 45,57 H 4,90 N 12,08%
Ber. C 45,75 H 4,74 N 12,23%.

cis-Bis[1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-(N,N-dimethylamino)-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on]-dichloro-platin(II) (14)

NMR-Spektren: ¹H (CDCl₃): (CH₃)₂NP, d, 2,66, ³J(PH) = 11,27 Hz; CH₃NP, d, 2,97, ³J(PH) = 9,27 Hz; CH₃NC(:O), d, 3,19, ³J(PH) = 10,13 Hz; C₆H₄, m, 6,56–8,03. – ¹³C (CDCl₃): CH₃NP, s, 31,73; CH₃NC(:O), s, 34,84; (CH₃)₂NP, d, 38,85, ²J(PC) = 2,03 Hz; Aromaten-C, 6s, 113,58–

Komplex	16	17/18
Ligand 15 Ansatz (g/mmol)	0,71/2,4	0,82/2,8
Ausgangskomplex (g/mmol)	(Nor)Cr(CO) ₄ 0,33/1,3	(Nor)Mo(CO) ₄ 0,44/1,5
Lösungsmittel (ml)	15	15
Reaktionsdauer (d)	2	1,5
Ausbeute (g/%)	0,52/54	0,49/41 (<i>cis</i> -Isomer) 0,26/22 (<i>trans</i> -Isomer)
Farbe des Feststoffes	grün	grün
Schmelzpunkt (°C)	204 (Zers.)	128 (Zers.) (<i>cis</i> -Isomer) 134 (Zers.) (<i>trans</i> -Isomer)

Tab. III. Experimentelle Daten zur Darstellung der Komplexe **16–18**.

142,69; $\underline{\text{C}}(\text{:O})\text{NP}$, s, 162,30. – ${}^{31}\text{P}$ (CDCl_3): d, 60,72, ${}^2J(\text{PP})$ = 37,77 Hz, ${}^1J({}^{31}\text{P}{}^{195}\text{Pt})$ = 5182,5 Hz. – EI-MS: m/z (%) = 740 (1) [M^+], 237 (16) [L^+], 193 (100) [$\text{L}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$, 136 (34) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3\text{P}]^+$, 77 (6) [$\text{C}_6\text{H}_5]$ +, 60 (15) [$\text{CH}_3\text{NP}]^+$. – IR (in CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ = 1655, 1600 cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (740,52)

Gef. C 35,89 H 4,87 N 10,84%,
Ber. C 35,68 H 4,36 N 11,35%.

Darstellung der Tetracarbonyl-Metall(0)-Komplexe (Metall = Cr, Mo) (**16–18**). Die Verbindungen wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (Methode A – siehe oben), ausgehend vom Liganden **15**, synthetisiert. Die *cis*- und *trans*-Molybdän(0)-Komplexe **17** und **18** wurden aus einer Lösung in Hexan chromatographisch getrennt (Tab. III).

trans-Bis[1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-(2-methyl-piperidino)-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on]-tetracarbonyl-chrom(0) (**16**)

NMR-Spektren: ${}^1\text{H}$ (CDCl_3): 2- $\underline{\text{CH}_3}\text{CHNP}$, d, 1,26, ${}^3J(\text{HH})$ = 6,59 Hz; $\underline{\text{CHNP}}$, m, 1,12–1,28; $(\text{CH}_2)_4\text{NP}$, m, 1,55–1,66; $\underline{\text{CH}_3\text{NP}}$, $\underline{\text{CH}_3\text{NC}(\text{:O})}$, m, 3,04–3,59; C_6H_4 , m, 6,75–8,13. – ${}^{13}\text{C}$ (CDCl_3): 2- $\underline{\text{CH}_3}\text{CHNP}$, s, 16,01; $(\text{CH}_2)_4\text{NP}$, 4s, 18,63–39,03; $\underline{\text{CH}_3\text{NP}}$, d, 29,40, ${}^2J(\text{PC})$ = 6,82 Hz; $\underline{\text{CH}_3\text{NC}(\text{:O})}$, d, 32,69, ${}^2J(\text{PC})$ = 6,61 Hz; $\underline{\text{CHNP}}$, d, 47,63, ${}^2J(\text{PC})$ = 5,39 Hz; Aromaten- $\underline{\text{C}}$, 6s, 112,60–144,28; $\underline{\text{C}}(\text{:O})\text{NP}$, s, 164,13; $\text{Cr}(\text{CO})_4$, d, 219,41, ${}^2J(\text{PC})$ = 16,34 Hz. – ${}^{31}\text{P}$ (CDCl_3): s, 178,77. – EI-MS: m/z (%) = 343 (4) [$\text{M}-4\text{CO}-\text{L}^+$], 292 (44) [$\text{L}+\text{H}]^+$, 291 (21) [L^+], 276 (6) [$\text{L}-\text{CH}_3]^+$, 209 (22) [$\text{L}-\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{C}]^+$, 193 (100) [$\text{L}-\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CHCH}_3]^+$, 164 (20) [$\text{M}-2\text{L}^+$], 136 (19) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3\text{P}]^+$, 134 (7) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{:O})\text{NCH}_3]^+$, 105 (12) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3]^+$, 104 (8) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{:O})]^+$, 98 (10) [$\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CHCH}_3]^+$, 84 (28) [$\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2]^+$, 60 (6) [$\text{CH}_3\text{NP}]^+$. – IR (in CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ = 1903, 1632, 1602 cm^{-1} .

$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Cr}$ (744,76)

Gef. C 54,14 H 5,83 N 11,13%,
Ber. C 54,83 H 5,70 N 11,29%.

cis/trans-Bis[1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-(2-methyl-piperidino)-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on]-tetracarbonyl-molybdän(0) (**17,18**)

NMR-Spektren: ${}^1\text{H}$ (CDCl_3): 2- $\underline{\text{CH}_3}\text{CHNP}$, d, 1,02, ${}^3J(\text{HH})$ = 6,90 Hz; $\underline{\text{CHNP}}$, m, 1,06–1,24; $(\text{CH}_2)_4\text{NP}$, m, 1,42–1,52; $\underline{\text{CH}_3\text{NP}}$, $\underline{\text{CH}_3\text{NC}(\text{:O})}$, m, 2,71–3,29; C_6H_4 , m, 6,16–8,15. – ${}^{13}\text{C}$ (CDCl_3): 2- $\underline{\text{CH}_3}\text{CHNP}$, s, 16,09; $(\text{CH}_2)_4\text{NP}$, 4s, 18,50–39,59; $\underline{\text{CH}_3\text{NP}}$, d, 31,73, ${}^2J(\text{PC})$ = 9,15 Hz;

$\underline{\text{CH}_3\text{NC}(\text{:O})}$, d, 34,14, ${}^2J(\text{PC})$ = 10,83 Hz; $\underline{\text{CHNP}}$, s, 47,60; Aromaten- $\underline{\text{C}}$, 6s, 112,71–144,47; $\underline{\text{C}}(\text{:O})\text{NP}$, d, 163,48, ${}^2J(\text{PC})$ = 13,70 Hz; *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4$, d, 208,53, ${}^2J(\text{PC})$ = 10,01 Hz; *trans*- $\text{Mo}(\text{CO})_4$, d, 204,37, ${}^2J(\text{PC})$ = 9,89 Hz. – ${}^{31}\text{P}$ (CDCl_3): s (*cis*-Isomer), 132,73; s (*trans*-Isomer), 136,04. – EI-MS: m/z (%) = 291 (18) [L^+], 276 (5) [$\text{L}-\text{CH}_3]^+$, 207 (8) [$\text{M}-2\text{L}+\text{H}]^+$, 209 (7) [$\text{L}-\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{C}]^+$, 193 (100) [$\text{L}-\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CHCH}_3]^+$, 136 (25) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3\text{P}]^+$, 84 (19) [$\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2]^+$, 60 (14) [$\text{CH}_3\text{NP}]^+$. – IR (in CH_2Cl_2) von **17**: $\nu(\text{CO})$ = 2024, 1945, 1918, 1634, 1601 cm^{-1} . – IR (in CH_2Cl_2) von **18**: $\nu(\text{CO})$ = 1910 cm^{-1} .

$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Mo}$ (788,70)

17: Gef. C 51,38 H 5,82 N 10,39%,
Ber. C 51,77 H 5,38 N 10,66%.

18: Gef. C 52,20 H 5,97 N 10,01%,
Ber. C 51,77 H 5,38 N 10,66%.

Darstellung des *trans*-Tetracarbonyl-Chrom(0)-Komplexes (**21**) und des Dichloro-Platin(II)-Komplexes (**23**)

Die Verbindungen wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (Methode A – siehe oben), ausgehend vom Liganden **20**, synthetisiert (Tab. IV).

Tab. IV. Experimentelle Daten zur Darstellung der Komplexe **21** und **23**.

Komplex	21	23
Ligand 20	0,91/3,6	0,87/3,5
Ansatz (g/mmol)		
Ausgangskomplex (g/mmol)	(Nor) $\text{Cr}(\text{CO})_4$ 0,49/1,9	(COD) PtCl_2 0,65/1,75
Lösungsmittel (ml)	15	30
Reaktionsdauer (d)	2	2
Ausbeute (g/%)	0,81/64	1,09/81
Farbe des Feststoffes	weißgrün	farblos
Schmelzpunkt (°C)	161 (Zers.)	238

trans-Bis(1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-acetylaminoo-5,6-benzo-2-phosphorinan-4-on)-tetracarbonyl-chrom(0) (**21**)

NMR-Spektren: ${}^1\text{H}$ (CD_3CN): $\underline{\text{CH}_3\text{C}(\text{:O})\text{NH}}$, s, 1,93; $\underline{\text{CH}_3\text{NP}}$, $\underline{\text{CH}_3\text{NC}(\text{:O})}$, m, 3,11–3,27; $\underline{\text{HNP}}$, m, 3,18–3,23; C_6H_4 , m, 6,95–8,01. – ${}^{13}\text{C}$ (CD_3CN): $\underline{\text{CH}_3\text{C}(\text{:O})\text{NH}}$, s, 24,51; $\underline{\text{CH}_3\text{NP}}$, d, 29,94, ${}^2J(\text{PC})$ = 5,43 Hz; $\underline{\text{CH}_3\text{NC}(\text{:O})}$, d, 32,56, ${}^2J(\text{PC})$ = 6,26 Hz; Aromaten- $\underline{\text{C}}$, 6s, 114,18–145,21; $\underline{\text{C}}(\text{:O})\text{NP}$, s, 163,76; $\underline{\text{C}}(\text{:O})\text{NHP}$, s, 170,98; $\text{Cr}(\text{CO})_4$, d, 219,35, ${}^2J(\text{PC})$ = 17,28 Hz. – ${}^{31}\text{P}$

(CD₃CN): s, 161,32. – EI-MS: *m/z* (%) = 299 (7) [M–2CO–L–CH₃NP]⁺, 251 (6) [L]⁺, 194 (44) [L–NH₂C(O)CH₃]⁺, 193 (100) [L–NHC(O)CH₃]⁺, 164 (12) [M–2L]⁺, 147 (14) [M–C₆H₄C(O)]⁺, 137 (42) [C₆H₅NCH₃P]⁺, 136 (78) [C₆H₄NCH₃P]⁺, 77 (14) [C₆H₃]⁺, 60 (35) [CH₃NP]⁺, 57 (26) [NC(O)CH₃]⁺. – IR (in CH₂Cl₂): ν (CO) = 1914, 1715, 1652, 1603 cm⁻¹.

C₂₆H₂₈N₆O₈P₂Cr (666,54)

Gef. C 46,80 H 4,49 N 12,11%
Ber. C 46,85 H 4,24 N 12,61%.

cis-Bis(1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-acetylaminomethylbenzo-2-phosphorinan-4-on)-dichloroplatin(II) (**23**)

NMR-Spektren: ¹H ((CD₃)₂S(O)): CH₃C(O)NH, s, 1,82; CH₃NP, CH₃NC(O), m, 3,13–3,26; HNP, m, 3,19; C₆H₄, m, 6,64–7,64. – ³¹P (CD₂Cl₂): s,

31,94, $^1J(^{31}P^{195}Pt)$ = 5212 Hz. – EI-MS: *m/z* (%) = 695 (58) [M–2Cl–2H]⁺, 667 (12) [M–2Cl–2H–CO]⁺, 638 (15) [M–2Cl–H–NHC(O)CH₃]⁺, 251 (2) [L]⁺, 194 (9) [L–NH₂C(O)CH₃]⁺, 193 (72) [L–NHC(O)CH₃]⁺, 147 (9) [M–C₆H₄C(O)]⁺, 145 (100) [L–C₆H₄C(O)–2H]⁺, 136 (44) [C₆H₄NCH₃P]⁺, 104 (26) [C₆H₄C(O)]⁺, 77 (16) [C₆H₃]⁺, 60 (21) [CH₃NP]⁺. – IR (in CH₂Cl₂): ν (CO) = 1715, 1682, 1608 cm⁻¹.

C₂₂H₂₈Cl₂N₆O₄P₂Pt (768,48)

Gef. C 34,01 H 3,46 N 10,58%
Ber. C 34,38 H 3,68 N 10,94%.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und den Firmen BASF AG, BAYER AG und HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien. I. Neda dankt der Bundesanstalt für Arbeit für eine ABM-Stelle.

- [1] I. Neda, H.-J. Plinta, R. Schmutzler, Z. Naturforsch. **48b**, 330 (1993).
- [2] I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, Phosphorus, Sulfur and Silicon, **78**, 271 (1993).
- [3] I. Neda, T. Kaukorat, R. Schmutzler, Phosphorus, Sulfur and Silicon, **80**, 241 (1993).
- [4] D. T. Dixon, J. C. Kola, J. A. S. Howell, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1984**, 1307.
- [5] F. B. Ogilvie, J. M. Jenkins, J. G. Verkade, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1916 (1970).
- [6] T. G. Meyer, P. G. Jones, R. Schmutzler, Z. Naturforsch. **47b**, 517 (1992).
- [7] T. Kaukorat, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, Chem. Ber. **126**, 1265 (1993).
- [8] T. Kaukorat, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, Chem. Ber. **125**, 301 (1992).
- [9] R. G. Pearson, J. Chem. Educ. **45**, 581 (1968).
- [10] I. Fleming, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Übers. von H. Hopf, 1. korrig. Nachdruck, S. 41f.; VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York (1988).
- [11] F. Kober, Grundlagen der Komplexchemie, 1. Aufl., S. 46f.; Verlage Salle und Sauerländer, Frankfurt am Main (1979).
- [12] D. J. Darenbourg, R. L. Kump, Inorg. Chem. **17**, 2680 (1978).
- [13] A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81.–90. Aufl., S. 901 u. 987; Walter de Gruyter, Berlin, New York (1976).
- [14] R. B. King, Inorg. Chem. **2**, 936 (1963).
- [15] R. B. King, T. F. Korenowski, Inorg. Chem. **10**, 1188 (1971).
- [16] H. Günzler, H. Böck, „IR-Spektroskopie“, Taschenbuch, 2. Aufl.; Verlag Chemie, Weinheim (1983).
- [17] K. Nakamoto, „Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds“, 4. Aufl., S. 291 ff.; Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1986).
- [18] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallic Chemistry, 2. Aufl., S. 278f.; B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1988).
- [19] L. M. Haines, M. H. B. Stiddard, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **12**, 53, H. J. Emeléus, A. G. Sharpe (Eds); Academic Press, New York, London (1969).
- [20] M. Bigorgne, R. Poilblanc, M. Pankowski, Spectrochim. Acta **26A**, 1217 (1970).
- [21] R. Vogt, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (1992).
- [22] L. Heuer, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (1989).
- [23] J. F. Nixon, A. Pidcock, Ann. Rev. NMR Spectrosc. **2**, 345 (1969).
- [24] H.-J. Plinta, R. Gereke, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, Z. Naturforsch. **48b**, 737 (1993).
- [25] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, in: „NMR, Basic Principles and Progress“, Vol. 16, S. 99, P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (eds); Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979).
- [26] H. C. Clark, L. E. Manzer, J. Organomet. Chem. **59**, 411 (1973).
- [27] M. A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1961**, 2037.
- [28] D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, Inorg. Chem. **6**, 2250 (1967).
- [29] W.-D. Schenk, M. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. **416**, 311 (1975).
- [30] W. Strohmeier, D. v. Hobe, Chem. Ber. **94**, 2031 (1961).