

Reaktionen koordinierter Liganden

V. Pentacarbonylhalogenaminophosphinkomplexe $(\text{CO})_5\text{MPRXNR}'_2$ durch Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{MPR}(\text{NR}'_2)_2$ mit Halogenwasserstoff

K. Diemert, W. Kuchen* und D. Lorenzen

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1,
 D-4000 Düsseldorf 1, F.R.G.*

(Eingegangen den 8. Juni 1989)

Abstract

Aminophosphines $\text{RP}(\text{NR}'_2)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, cyclo-Hex, (–)-Men, t-Bu; $\text{R}' = \text{Me}$, Et) as ligands L in complexes $(\text{CO})_5\text{ML}$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mo, W) have been found to react with HX ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) mainly under substitution of only one of the two dialkylamino groups by halogen. Under similar conditions the free phosphines are converted into the dihalogenphosphines. The halogenamino complexes $(\text{CO})_5\text{MPRXNR}'_2$ are readily accessible by this reaction, the mechanism of which is discussed. The preparation of several new compounds $\text{RP}(\text{NR}'_2)_2$ is reported.

Zusammenfassung

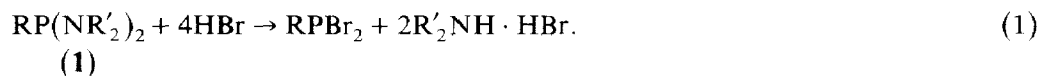
Aminophosphine $\text{RP}(\text{NR}'_2)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, cyclo-Hex, (–)-Men, t-Bu; $\text{R}' = \text{Me}$, Et) als Liganden L in Pentacarbonylmetall(0)komplexen $(\text{CO})_5\text{ML}$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mo, W) reagieren mit Halogenwasserstoffen HX ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) zumeist selektiv unter Substitution nur einer der beiden Dialkylaminogruppen durch Halogen, während die freien Aminophosphine stets zu den entsprechenden Dihalogenphosphinen reagieren. Diese Umsetzung, deren Mechanismus diskutiert wird, ermöglicht den leichten Zugang zu Halogenaminokomplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{MPRXNR}'_2$. Über die Darstellung verschiedener neuer Verbindungen $\text{RP}(\text{NR}'_2)_2$ wird berichtet.

Einleitung

Vor einiger Zeit fanden wir, dass bei der Umsetzung von Metallcarbonylkomplexen $(\text{CO})_n\text{ML}$ ($\text{L} = \text{RP}(\text{NR}'_2)_2$) mit Bromwasserstoff stets nur eine der beiden Aminogruppen des Aminophosphinliganden durch Brom substituiert wird

[1]. Diese Beobachtung machten auch King et al. [2] ($L = \text{HP}(\text{N } i\text{-Pr}_2)_2$) sowie Müller und Vahrenkamp [2] ($L = \text{MeP}(\text{NMe}_2)_2$) bei der Reaktion entsprechender Komplexe mit Chlor- bzw. Bromwasserstoff.

Unter analogen Bedingungen reagieren nicht koordinierte Aminophosphine unter vollständiger Substitution [3] nach Gl. 1:



Durch Variation von R und R' des Aminophosphinliganden sowie von M (Cr, Mo, W) sollte festgestellt werden, inwieweit der Reaktionsverlauf von Substituenteneffekten bzw. vom Metall(0)zentrum abhängt. Darüber hinaus sollte versucht werden, durch diese Untersuchungen Aufschluss über den Mechanismus der Reaktion zu erhalten. Schliesslich sind die hierbei entstehenden Komplexe mit der Struktureinheit PXNR'_2 (X = Halogen) insofern interessant, als sie mit der P-X- bzw. P-N-Bindung zwei Zentren unterschiedlicher Reaktivität in ein- und demselben Liganden enthalten, wodurch Komplexe mit ungewöhnlich funktionalisierten Phosphinliganden, sowie Mehrkernkomplexe, zugänglich werden [4].

Unter diesem Aspekt berichten wir über die Synthese einer Reihe von Komplexen $(\text{CO})_5\text{MRP}(\text{NR}'_2)_2$ und ihrer Umsetzung mit HX (X = Cl, Br).

Darstellung der Aminophosphine $\text{RP}(\text{NR}'_2)_2$ (1)

Die Aminophosphine **1** wurden in Anlehnung an eine von Chan et al. [5] für das Bis(dimethylamino)-*t*-butylphosphin (**1f**) beschriebene Methode dargestellt. Dabei lithiiert man zunächst das Amin, das man anschliessend mit dem Dihalogenphosphin nach Gl. 2 umsetzt:



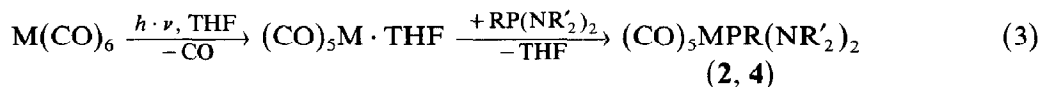
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g
R	Ph	Ph	c-Hex	c-Hex	(-)-Men	t-Bu	t-Bu
R'	Me	Et	Me	Et	Et	Me	Et

(c-Hex = Cyclohexyl; (-)-Men = (-)-Menthyl)

Auf diese Weise sind die Aminophosphine **1** durch eine Eintopfsynthese mit ca. 70–90% Ausbeute als farblose Flüssigkeiten erhältlich (vgl. Tab. 1). Die Aminophosphine **1e–1g** mit sperrigen Substituenten R konnten nach der üblichen Methode, nämlich durch direkte Umsetzung [6] desamins mit dem Dihalogenphosphin, nicht hergestellt werden. Das Verfahren nach Gl. 2 hat ausserdem den Vorteil, dass bei ihm keine durch Hydrogenhalogenid verunreinigten Aminophosphine entstehen, die nur schwer zu reinigen sind; die Abtrennung von LiX hingegen ist unproblematisch.

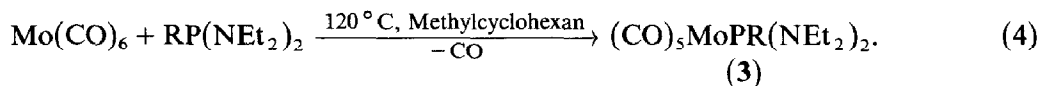
Darstellung der Bis(dialkylamino)organylphosphinkomplexe $(\text{CO})_5\text{MPR}(\text{NR}'_2)_2$ (2–4)

Die Chrom- und Wolframkomplexe **2** und **4** wurden nach der "Indirekten Methode" von Strohmeier [7] gemäss Gl. 3, die Molybdän-Komplexe **3** hingegen



M = Cr							M = W			
	2a [8]	2b	2c	2d	2e	2f	2g	4a	4b	4c
R	Ph	Ph	c-Hex	c-Hex	(-)-Men	t-Bu	t-Bu	Ph	(-)-Men	t-Bu
R'	Me	Et	Me	Et	Et	Me	Et	Et	Et	Et

durch direkte thermische Umsetzung des Hexacarbonyls mit dem Aminophosphin in einem inerten Lösungsmittel nach Gl. 4 gewonnen:

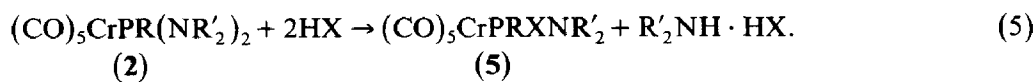


	3a [9]	3b	3c
R	Ph	(-)-Men	t-Bu
R'	Et	Et	Et

Nach Reinigung durch Tieftemperaturkristallisation oder Chromatographie wurden diese Substanzen als schwach gefärbte Festkörper bzw. Öle mit ca. 60 bis 90% Ausbeute erhalten (vgl. Tab. 2). Wie zu erwarten, bildeten auch Aminophosphine des Typs **1** mit Carbonyl-Metall(0)-Zentren Komplexe, in denen der Ligand ausschliesslich über das freie Elektronenpaar des Phosphors koordiniert ist.

Reaktion der Bis(dialkylamino)organylphosphinkomplexe 2–4 mit Halogenwasserstoff

Leitet man auf eine Lösung der Chromkomplexe **2** in Pentan bzw. Benzol bei 0°C während 10 min einen lebhaften Strom von Halogenwasserstoff, so wird nur eine der beiden Dialkylaminogruppen durch Halogen substituiert und es bilden sich nach Gl. 5 die Pentacarbonylhalogendialkylaminokomplexe **5**. Unter analogen Bedingungen setzten sich die freien Aminophosphine **1** quantitativ unter Substitution beider Dialkylaminogruppen zu den entsprechenden Dihalogenphosphinen RPX_2 um.

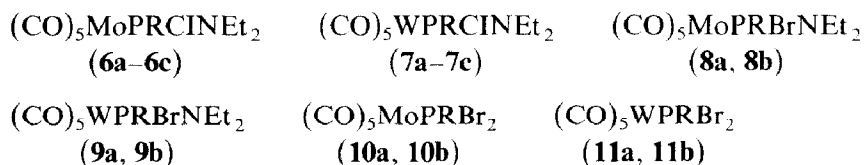


	5a	5b	5c	5d	5e	5f	5g
R	Ph	Ph	Ph	Ph	c-Hex	c-Hex	c-Hex
R'	Me	Me	Et	Et	Me	Me	Et
X	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Br	Cl

	5h	5i	5j	5k	5l	5m	5n
R	c-Hex	(-)-Men	(-)-Men	t-Bu	t-Bu	t-Bu	t-Bu
R'	Et	Et	Et	Me	Me	Et	Et
X	Br	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Br

Die Komplexe **5** wurden so mit ca. 50–80% Ausbeute als hellgelbe Kristalle oder Öle erhalten (vgl. Tab. 3). Lediglich **5k**, $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{t-Bu})\text{ClNMe}_2$, entstand nur in geringer Menge (ca. 10%) und konnte als solches nicht isoliert, sondern lediglich NMR-spektroskopisch im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. In keinem Fall ergab eine Erhöhung der Reaktionstemperatur (bis 40°C), die Verlängerung der Reaktionsdauer (bis zu 3 h) oder ein Wechsel des Lösungsmittels andere Produkte als **5**.

Die Komplexe des Molybdäns **3** bzw. des Wolframs **4** reagierten mit Halogenwasserstoff weniger einheitlich als die Chromkomplexe **2**. Mit Chlorwasserstoff entstanden unter analogen Bedingungen stets nur monochlorsubstituierte Verbindungen, und zwar **6a**, **6b**, **6c** bzw. **7a**, **7b**, **7c**. Mit Bromwasserstoff bildeten sich neben den monobromsubstituierten Produkten **8a**, **8b** bzw. **9a**, **9b** auch die dibromsubstituierten Komplexe **10a**, **10b** und **11a**, **11b**:



(a: R = Ph; b: R = (–)-Men; c: R = t-Bu)

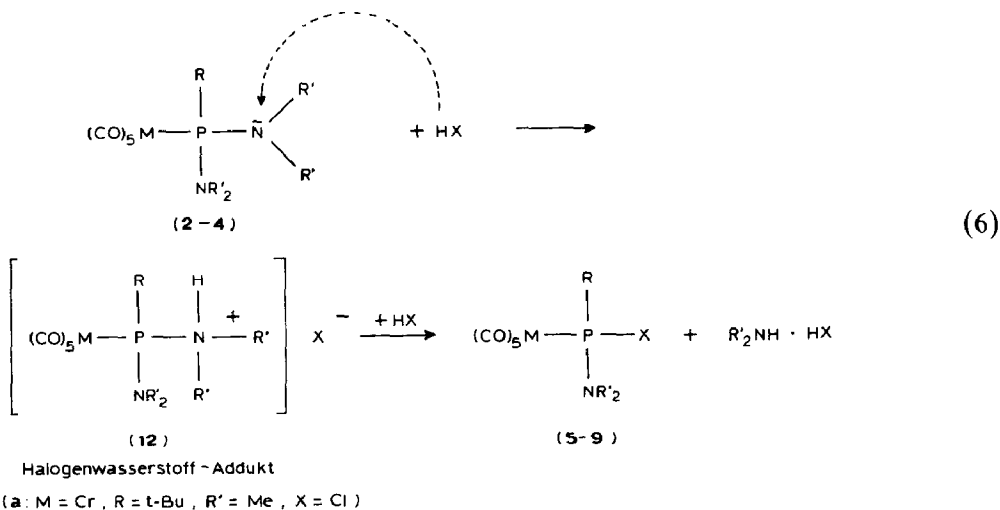
Die Komplexe **6**, **7** und **9** (**8** konnte nicht rein erhalten werden!) sind gelb gefärbte Öle, die mit 40–90% Ausbeute erhalten werden (vgl. Tab. 3). Sie sind wesentlich zersetzlicher als die analogen Chromverbindungen **5**; die Darstellung der Wolframkomplexe sollte möglichst unter Lichtausschluss erfolgen.

^{31}P -NMR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, dass die Molybdänkomplexe **3a**, **3b** mit HBr erheblich schneller über **8a**, **8b** hinaus zu **10a**, **10b** weiterreagieren als die analogen Wolframkomplexe **4a**, **4b** zu **11a**, **11b**. Verkürzt man nämlich die Reaktionsdauer von 10 auf 3 Minuten, so wird im Falle des Wolframs die Bildung der dibromsubstituierten Komplexe **11a**, **11b** vermieden, so dass nahezu reines **9a**, **9b** entsteht. Im Falle des Molybdäns bildeten sich auch bei Verwendung der stöchiometrischen Menge HBr (Vermeidung eines Überschusses!) stets **8a**, **8b** und **10a**, **10b** nebeneinander, deren vollständige Trennung bisher noch nicht gelang.

Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

Setzt man die Bisaminophosphinkomplexe **2–4** mit Halogenwasserstoff in der beschriebenen Weise um, so beobachtet man stets zunächst das Entstehen eines voluminösen Niederschlages, der sich im weiteren Verlauf der Umsetzung wieder auflöst. Einige Zeit später fällt dann erneut aus diesen Lösungen ein flockiges Produkt, nämlich $\text{R}'_2\text{NH} \cdot \text{HX}$, aus. Wir nehmen an, dass die Bildung der Komplexe **5–11** aus **2–4** nach Gl. 6 verläuft.

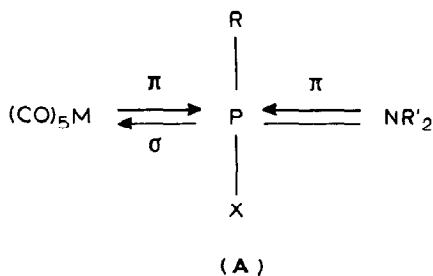
Demnach bildet sich unter Protonierung des Stickstoffs einer der beiden Aminogruppen zunächst ein Halogenwasserstoffaddukt **12** [10], das bei Einsatz von **2f** als primär entstehender, voluminöser Niederschlag der Zusammensetzung **12a** abgetrennt und charakterisiert werden konnte: So finden sich im ^1H -NMR-Spektrum einer frisch bereiteten Lösung dieser Substanz die schwachen, charakteristisch verbreiterten Resonanzen der Ammoniumgruppe bei 11.78 ppm [11] und im In-



frarotspektrum die durch die N–H-Valenzschwingung bedingte breite Absorption bei 3300 cm^{-1} [12].

Die Halogenwasserstoffaddukte **12** setzen sich dann unter Abgabe von HX weiter zu **5–9** und Dialkylamin-Hydrochlorid um. Im Falle von **12a** erfolgt die weitere Umsetzung so langsam, dass, wie erwähnt, die Isolierung des Adduktes gelang und dessen Zersetzung zu **5k** nach Gl. 6 verfolgt werden konnte.

Die bevorzugte Substitution nur einer der beiden Aminogruppen durch Halogen in den Edukten **2–4** kann folgendermassen erklärt werden: Die Koordination des Aminophosphins an Carbonyl-Metallfragmente in den Edukten **2–4** vermindert die Elektronendichte am Phosphor, welche durch den starken –I-Effekt des Halogens nach Substitution der ersten der beiden Aminogruppen weiter verringert wird. Dadurch wird die π -Acceptorfähigkeit des Phosphors jedoch erhöht, und die π -Bindung zwischen Phosphor einerseits und dem Metall bzw. dem Stickstoff der verbliebenen NR'_2 -Gruppe andererseits verstärkt. Es wird angenommen, dass gemäss Schema A im Falle $\text{X} = \text{Cl}$ die Basizität dieses Stickstoffs nicht mehr zu dessen Protonierung, der Vorstufe der Substitution von NR'_2 durch X, ausreicht. Nur wenn $\text{M} = \text{Mo}$ und $\text{X} = \text{Br}$ ist die Restbasizität noch ausreichend, um auch die zweite der beiden Aminogruppen durch Halogen zu substituieren.



Die in der Reihenfolge $\tilde{\nu}$: $\nu(\text{CO})(\text{Cr}) < \nu(\text{CO})(\text{W}) < \nu(\text{CO})(\text{Mo})$ zunehmenden Wellenzahlen der Carbonylvalenzschwingungen der Pentacarbonylkomplexe $(\text{CO})_5\text{MPR}(\text{NR}'_2)_2$ (**2–4**) zeigen nun in der Tat, dass in den Molybdänkomplexen

der π -Bindungsgrad der M-P-Bindung am höchsten ist, so dass obigem Schema zufolge bei ihnen der π -Anteil der P-N-Bindung niedrig ist. In den Mo-Komplexen weist die Aminogruppe infolgedessen eine höhere Basizität auf als in den Cr- bzw. W-Analogen. In ersteren ist sie demnach leichter zu protonieren und durch Halogen zu substituieren. Die beobachteten Reaktivitätsunterschiede der Eduktkomplexe **2–4** gegenüber HX in der Reihenfolge Cr < W < Mo sind also mit obiger Vorstellung in Einklang.

Die Ergebnisse lassen erkennen, dass der Verlauf der Reaktion von **2–4** mit HX in erster Linie von X und M abhängt, während er durch R (und R') nicht merklich beeinflusst wird. Ersetzt man die Organoreste R durch andere Gruppierungen, so werden die elektronischen Verhältnisse im Bindungssystem und damit die Reaktivität der Dialkylaminogruppen entscheidend verändert. Mit obigem Modell lässt sich dann auch der Befund erklären, dass koordinierte Liganden P(NR'₂)₃ [13] bzw. (Et₂N)₂P-P(NEt₂)₂ [14] mit Halogenwasserstoff uneinheitlich oder aber unter Substitution aller Aminogruppen durch Halogen reagieren. Eine glatte Substitution des NR'₂ durch X erfolgt auch bei den Komplexen (CO)₅MPR₂NR'₂ [15].

Spektroskopische Eigenschaften

³¹P{¹H}-NMR-Spektren. Die Aminophosphine **1** zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum ein Singulett im Bereich von ca. 97–120 ppm (Tab. 1), das in den Pentacarbonylmetall(0)-Komplexen **2–4** um ca. 7–70 ppm zu tiefem Feld verschoben ist (Tab. 2).

Der erhebliche Anstieg der δ (P)-Werte beim Übergang von dem Bisaminokomplexen **2–4** zu den Halogenaminokomplexen **5–9** (Tab. 3) korrespondiert mit der Abnahme der Elektronendichte am Phosphor infolge des stark elektronenziehenden Effekts des Halogens (vgl. Tab. 3). Beim Wechsel von **5–7** zu den Dihalogenkomplexen **10, 11** beobachtet man dagegen nur noch einen geringen Anstieg der chemischen Verschiebung oder sogar eine Abnahme.

¹³C{¹H}-NMR-Spektren. Ein Vergleich des Spektrums des freien Aminophosphins PhP(NEt₂)₂ (**1b**) und der Spektren der Komplexe **2b, 3a** und **4a**, in denen dieses Phosphin koordiniert vorliegt, zeigt folgende signifikante Änderungen (Tab. 4):

Die δ (C)-Werte sowohl der primären als auch der sekundären Kohlenstoffatome in der Aminogruppe sind in den Komplexen zu höherem Feld verschoben; erwartungsgemäss ist dieser Effekt beim sekundären C-Atom grösser. Die ³J(PNCC)-

Tabelle 1

Aminophosphine RP(NR'₂)₂ (**1**)

	R	R'	Ausb (%)	Sdp. (°C/Torr)	δ (P) (ppm)	[M] ⁺ m/z	I _{rel.} (%)
1a	Ph	Me	90	68/0.1	100.7	196	6
1b	Ph	Et	86	130–132/0.5	97.7	252	6
1c	c-Hex	Me	77	75/0.5	101.2	202	9
1d	c-Hex	Et	70	86/0.05	98.2	258	8
1e	(-)-Men	Et	68	105–108/0.005	106.7	314	6
1f	t-Bu	Me	74	100/120	119.9	176	3
1g	t-Bu	Et	65	100/20	110.5	232	0.5

Tabelle 2
 Bisaminokomplexe (CO)₂MPR(NR'₁)₂ (2-4); Reinigung nach Variante A bzw. B (vgl. Experimenteller Teil); Ausbeuten, Schmelzpunkte und einige spektroskopische Daten

M	R	R'	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	δ(P) (ppm)	IR ν(CO) (cm ⁻¹)	m/z [M] ⁺	I _{rel.} (%)
2a	Cr	Ph	66	113-115	142.1	2060 s/1985 s/1935 vs	388	8
2b	Cr	Ph	90	72-74	139.6	2060 m/1980 w/1935 vs	444	15
2c	Cr	c-Hex	68	98	159.7	2055 m/1970 w/1930 vs	394	9
2d	Cr	c-Hex	84	61-63	157.8	2055 m/1973 w/1930 vs	450	6
2e	Cr	(-)-Men	60	99-101	157.2	2060 m/1980 m/1925 s	507	3
2f	Cr	t-Bu	57	105	177.3	2060 m/1981 m/1930 s	368	100 (FD)
2g	Cr	t-Bu	59	>100 (Zers.)	181.1	2057 s/1973 w/1930 vs	424	4
3a	Mo	Ph	76	69-71	121.6	2070 m/1989 w/1945 vs	490	9
3b	Mo	(-)-Men	87	90	143.9	2065 m/1981 w/1938 vs	554	0.5
3c	Mo	t-Bu	85	(flüssig)	165.3	2070 s/1990 w/1940 vs	468	3
4a	W	Ph	68	73	105.1 ^a	2070 m/1980 m/1940 vs	576	4
4b	W	(-)-Men	47	105	128.3 ^b	2065 m/1980 m/1925 vs	638	100 (FD)
4c	W	t-Bu	-	(flüssig)	148.8 ^c	2060 s/1970 w/1930 vs	--	--

^a ¹J(WP) 288 Hz. ^b ¹J(WP) 285 Hz. ^c ¹J(WP) 282 Hz.

Tabelle 3

Halogenaminokomplexe (CO)₅MPRXNR₂ (5-7, 9); Lösungsmittel: 1: (Pentan), 2: (Benzol); Reinigung nach Variante A bzw. B (vgl. Experimenteller Teil); Ausbeuten, Schmelzpunkte und einige spektroskopische Daten; die Substanzen sind bei Raumtemperatur flüssig, wenn kein Schmelzpunkt angegeben

M	R	R'	X	L	Farbe	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	δp (ppm)	IR ν(CO) (cm ⁻¹)	m/z [M] ⁺	I _{rel.} (%)
5a	Cr	Ph	Me	1	B	74	49	190.1	2070 m/1995 w/1943 vs	380	8
5b	Cr	Ph	Me	2	A	73		191.0	2068 m/1980 w/1935 vs	424	100 (FD)
5c	Cr	Ph	Et	1	B	77	46	185.9	2070 m/1994 w/1945 vs	407	8
5d	Cr	Ph	Et	1	B	75		185.6	2073 m/1995 w/1950 vs	452	3
5e	Cr	c-Hex	Me	1	B	79		206.8	2070 w/1990 vw/1938 vs	385	100 (FD)
5f	Cr	c-Hex	Me	1	B	71		210.8	2070 m/1989 w/1939 vs	430	90 (FD)
5g	Cr	c-Hex	Et	1	B	73	44	201.7	2070 m/1990 w/1945 vs	414	1
5h	Cr	c-Hex	Et	1	B	74	50	205.4	2068 m/1994 w/1948 vs	458	3
5i	Cr	(-)-Men	Et	1	A	81		215.5/206.4	2068 m/1991 w/1948 vs	469	100 (FD)
5j	Cr	(-)-Men	Et	1	A	84	94	218.9/204.3	2067 m/1990 w/1947 vs	515	1
5l	Cr	t-Bu	Me	2	B	19	100	218.9	2072 m/1995 w/1949 vs	404	16
5m	Cr	t-Bu	Et	1	B	58		214.6	2063 m/1988 w/1940 vs	388	90 (FD)
5n	Cr	t-Bu	Et	1	B	46		215.4	2065 m/1990 w/1945 s	432	6
6a	Mo	Ph	Et	2	B	95		158.8	2073 m/1995 w/1935 vs	452	2
6b	Mo	(-)-Men	Et	1	A	98		190.6/181.5	2075 s/1994 s/1945 vs	514	100 (FD)
6c	Mo	t-Bu	Et	1	B	85		188.5	2075 s/1995 m/1955 vs	431	5
7a	W	Ph	Et	1	B	93	45	130.5 ^a	2075 m/1988 w/1930 vs	539	100 (FD)
7b	W	(-)-Men	Et	1	A	96		166.3/156.5 ^c	2070 m/1980 s/1928 vs	601	87 (FD)
7c	W	t-Bu	Et	1	B	87		166.9 ^c	2075 s/1985 m/1950 vs	520	39
9a	W	Ph	Et	1	B	84		126.0 ^b	2080 m/1995 w/1955 vs	585	1
9b	W	(-)-Men	Et	1	A	40		166.0/150.6 ^d	2080 s/1980 m/1940 vs	646	33 (FD)

^a ¹J(WP) 314 Hz. ^b ¹J(WP) 310 Hz. ^c ¹J(WP) 296 Hz. ^d ¹J(WP) 305 Hz. ^e ¹J(WP) 280 Hz.

Tabelle 4

Chemische Verschiebungen $\delta(\text{C})$ und Kopplungen J im freien Aminophosphin $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$ (**1b**) (in Klammern: Literaturwerte für **1b** nach loc. cit. [27]) und in den Komplexen mit $(\text{CO})_5\text{MPhP}(\text{NEt}_2)_2$ (**2b**, **3a**, **4a** ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)); Bruker AM 200, 30% in C_6D_6

$\delta(\text{C})$ (ppm) bzw. ${}^2J(\text{PC})$ (Hz)	1b	2b	3a	4a
NC	43.20 (43.08) 16.9 (16.9)	41.70 4.0	41.88 6.4	42.03 5.6
NCC	14.83 (14.79) 3.2 (3.2)	13.30 4.0	13.48 3.9	13.47 4.0
<i>ipso</i> -C	142.66 (142.25) – (–)	141.8 65.5	142.1 63.1	142.1 70.0
<i>ortho</i> -C	131.35 (131.01) 16.0 (14.0)	130.0 11.1	130.35 11.9	130.25 11.5
<i>meta</i> -C	128.4 (128.24) 3.0 (3.1)	129.0 9.0	128.9 8.6	128.9 9.0
<i>para</i> -C	127.51 (127.34) 1.9 (2.0)	129.6 –	129.5 0.7	129.73 1.0
$\text{MCO}_{(\text{axial})}$		222.7 6.3	211.8 26.9	200.35 25.2
$\text{MCO}_{(\text{equatorial})}$		217.15 15	206.0 9.7	197.8 8

Kopplung ändert sich nur geringfügig, während die ${}^2J(\text{PNC})$ -Kopplung abnimmt (von ca. 17 auf 3–6.5 Hz). Die ${}^2J(\text{PNC})$ -Kopplung erreicht damit in den Bisaminokomplexen Werte, wie sie für P^{V} -Amide typisch sind [16].

Die chemischen Verschiebungen der C-Atome der Phenylgruppe ändern sich erwartungsgemäss für die *ipso*-, *ortho*- und *para*-C-Atome nur geringfügig, während für die *meta*-C-Atome praktisch keine Änderung beobachtet wird. Demgegenüber sind die Änderungen in den Kopplungskonstanten signifikanter; besonders augenfällig ist die Erhöhung der ${}^1J(\text{PC})$ -Kopplung von 0 in **1b** auf Werte von ca. 60–70 Hz in den Komplexen, wie sie für Phosphor(V)-Verbindungen mit Phenylsubstituenten typisch sind [17,18]. Vergleichende Untersuchungen an Phosphoniumkationen [18] ergaben dagegen Werte von ca. 50 Hz. ${}^{13}\text{C}$ - und C,H-COSY-NMR-Daten der (–)-Men-Verbindungen finden sich in [4].

${}^1\text{H-NMR-Spektren}$. Die Protonenresonanzspektren der Bisaminokomplexe **2–4** zeigen beim Vergleich mit denen der freien Liganden **1** eine mittlere Tieffeldverschiebung aller auftretenden Signalgruppen von ca. 0.2–0.4 ppm. Die ${}^3J(\text{PNCH})$ -Kopplungen erhöhen sich signifikant: (a) beim Übergang von Aminophosphinen **1** zu ihren Komplexen **2–4** und (b) durch Einführung eines Halogenatoms [19].

Eine solche Erhöhung dieser Kopplungskonstante lässt auf einen höheren *s*-Anteil der Bindungen schliessen [20] und daher auf eine verringerte Elektronendichte am Stickstoff der Halogenaminokomplexe $(\text{CO})_5\text{MPRXNR}'_2$ (**5–7**), verglichen mit dem der Bisaminokomplexe $(\text{CO})_5\text{MPR}(\text{NR}'_2)_2$ (**2–4**). Die ${}^1\text{H-NMR}$ -Daten der (–)-Men-Verbindungen sind in Ref. 4 aufgelistet.

IR-Spektroskopie . Die Wellenzahlen der Carbonylvalenzschwingungen nehmen bei Substitution einer NR'_2 -Gruppe durch Halogen infolge erhöhter π -

Acceptorfähigkeit des Phosphors zu, wie ein Vergleich der entsprechenden Werte in den Tabellen 2 und 3 zeigt.

Unterschiede in den Absorptionen der P–N-Gruppen, von diagnostischem Interesse ist insbesondere die bei 1000 cm^{-1} auftretende Absorption der P–N-Bindung [21], weisen ebenfalls auf die im Vergleich zu den Bisaminokomplexen 2–4 erhöhten Doppelbindungsanteile in den Halogenaminokomplexen 5–7 hin (Anwachsen von $\tilde{\nu}(\nu(\text{PN}))$ um ca. 10 cm^{-1}).

Molybdän (und z. T. Wolfram) nehmen auch hier insofern eine Sonderstellung ein, als bei ihnen $\tilde{\nu}(\nu(\text{PN}))$ nach Einführung des Halogens teilweise bis auf den Wert des freien Aminophosphins absinkt und damit vergleichsweise geringe P=N-Doppelbindungsanteile anzeigt.

Vollständige IR-Daten sind in Ref. 4 angegeben.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Operationen wurden unter inerten Bedingungen und Verwendung sorgfältig getrockneter und sauerstofffreier Lösungsmittel durchgeführt. Die Schmelzpunkte bzw. Zersetzungspunkte wurden in geschlossenen Röhrchen ermittelt und sind nicht korrigiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker HX 90R (36.435 MHz), Bezug: H_3PO_4 ($\delta(\text{P})$ 0 ppm); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker AM 200 (50.323 MHz), Bezug: C_6D_6 ($\delta(\text{C})$ 128.0 ppm); ^1H -NMR: Hitachi/Perkin–Elmer R-24B (60 MHz), Bezug TMS ($\delta(\text{H})$ 0 ppm) bzw. Bruker AM 200 (200.132 MHz), Bezug: C_6D_6 ($\delta(\text{H})$ 7.25 ppm); die Signalstrukturen der NMR-Spektren werden wie folgt gekennzeichnet: s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; q, Quartett; m, Multiplett; c, zentriert; Heterokernresonanzspektren wurden als 30%ige, Protonenresonanzspektren als 7%ige Lösung in deuterierten Lösungsmitteln vermessen. IR: Spektrophotometer PE 283 der Fa. Perkin–Elmer, CDCl_3 -Lösung. Massenspektren: Varian-MAT 311A; EI: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom $60\ \mu\text{A}$, Quelltemperatur $150\text{--}180^\circ\text{C}$, Probentemperatur $20\text{--}100^\circ\text{C}$; FD: Hochspannung $+3\text{--}5\text{ kV}$, Anodenstrom: 10 mA, Quelltemperatur: $150\text{--}180^\circ\text{C}$. Die Intensitäten sind auf den Basispeak mit der relativen Intensität 100% bezogen.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: (–)-MenCl [22], (–)-Men PCl_2 [23], c-Hex PCl_2 [24], t-Bu PCl_2 [25].

Darstellung der Aminophosphine $\text{RP}(\text{NR}'_2)_2$ (I)

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Zur Darstellung aller in dieser Arbeit verwendeten Aminophosphine wurde in Anlehnung an Chan et al. [5] wie folgt verfahren: 0.5 mol des Dialkylamins werden in 75 ml Diethylether gelöst und bei -15°C unter Rühren zu 0.5 mol n-Butyllithium in ca. 300 ml Hexan getropft. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung noch 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Sodann werden 0.25 mol RPCl_2 in 25 ml Diethylether bei -15°C unter Rühren zu der Lösung des Amids getropft. Die Reaktionsmischung wird dann 1 h zum Rückfluss erhitzt und anschliessend noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Sodann dampft man das Lösungsmittelgemisch bei Raumtemperatur im Vakuum ab und fraktioniert den Rückstand über eine Vigreux-Kolonnen (10 cm). Ausbeuten, Siedepunkte, $\delta(\text{P})$ -Werte und massenspektrometrische Daten: Tab. 1.

Bis(dimethylamino)cyclohexylphosphin (**1c**). Gef.: C, 59.02; H, 11.37; N, 13.52; P, 15.10. $C_{10}H_{23}N_2P$ (202.3) ber.: C, 59.37; H, 11.46; N, 13.85; P, 15.32%.

Bis(diethylamino)cyclohexylphosphin (**1d**). Gef.: C, 64.93; H, 12.02; N, 10.93; P, 12.13. $C_{14}H_{31}N_2P$ (258.4) ber.: C, 65.08; H, 12.09; N, 10.84; P, 11.99%.

Bis(diethylamino)-(–)-menthylphosphin (**1e**). Gef. C, 68.66; H, 12.51; N, 8.45; P, 9.89. $C_{18}H_{39}N_2P$ (314.5) ber.: C, 68.74; H, 12.50; N, 8.91; P, 9.85%.

Bis(diethylamino)-t-butylphosphin (**1g**). Gef.: C, 61.98; H, 12.46; N, 11.83; P, 12.89. $C_{12}H_{29}N_2P$ (232.4) ber.: C, 62.07; H, 12.50; N, 12.07; P, 13.36%.

Darstellung der Bisaminokomplexe $(CO)_5MPR(NR'_2)_2$ (2–4)

Allgemeine Arbeitsvorschriften

(a) *Darstellung der Chrom- und Wolframkomplexe 2 und 4.* Eine Lösung von 50 mmol $M(CO)_6$ in ca. 350 ml THF wird in einem Umwälz-Photoreaktor der Fa. Normag unter Wasserkühlung und dynamischer Inertgasatmosphäre während 6 h mit einer Quarzniederdrucklampe der Fa. ORIGINAL HANAU bestrahlt. Nach beendeter Bildung von $M(CO)_5 \cdot THF$ (IR-Kontrolle: Verschwinden der Absorption bei 1980 cm^{-1} !) wird die gelb bis orange gefärbte Lösung mit einer equimolaren Menge Phosphinligand **1** versetzt und solange bei Raumtemperatur gerührt, bis keine weitere Farbveränderung (Aufhellung) mehr zu beobachten ist. Nun wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand, ebenfalls im Vakuum, durch mehrstündiges Erwärmen auf $30\text{--}40^\circ\text{C}$ von nicht umgesetztem Hexacarbonyl befreit.

Die Reinigung erfolgt nach zwei Varianten, nämlich: (A) indem der Komplex in möglichst wenig Pentan gelöst und bei -78°C , wenn nötig mehrfach, umkristallisiert wird, oder (B) indem man den Rückstand in Pentan aufnimmt und an silanisierendem Kieselgel [26] (Korngrösse $0.05\text{--}0.2\text{ mm}$, Säulendimension $40 \times 20\text{ mm}$ \varnothing) chromatographiert; Eluens: Pentan. Die gefärbte Fraktion wird aufgefangen.

(b) *Darstellung der Molybdänkomplexe 3.* Zu einer Lösung von 20 mmol Molybdänhexacarbonyl in 150 ml Methylcyclohexan tropft man 20 mmol Ligand **1** unter kräftigem Rühren bei 120°C . Die Reaktionsmischung wird noch 5 h bei dieser Temperatur gerührt und das Lösungsmittel anschliessend bei 40°C im Vakuum abgedampft. Das Rohprodukt wird zur Entfernung nicht umgesetzten Hexacarbonyls 1 h auf 80°C im Vakuum erwärmt. Die Reinigung der Komplexe erfolgt nach der oben beschriebenen Variante B.

Reinigungsverfahren, Farbe, Ausbeuten, Schmelzpunkte, ^{31}P -chemische Verschiebungen, IR- und massenspektrometrische Datenvgl. Tab. 2.

Bis(dimethylamino)phenylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**2a**). Gef.: C, 46.44; H, 4.57; N, 7.24; P, 7.91; Cr, 13.25. $C_{15}H_{17}CrN_2O_5P$ (388.3) ber.: C, 46.40; H, 4.41; N, 7.21; P, 7.98; Cr, 13.39%.

Bis(diethylamino)phenylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**2b**). Gef.: C, 51.22; H, 5.85; N, 6.27; P, 6.94; Cr, 11.89. $C_{19}H_{25}CrN_2O_5P$ (444.4) ber.: C, 51.35; H, 5.67; N, 6.30; P, 6.97; Cr, 11.70%.

Bis(dimethylamino)cyclohexylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**2c**). Gef.: C, 45.54; H, 6.08; N, 7.11; P, 7.71; Cr, 13.14. $C_{15}H_{23}CrN_2O_5P$ (394.3) ber.: C, 45.69; H, 5.88; N, 7.10; P, 7.85; Cr, 13.19%.

Bis(diethylamino)cyclohexylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**2d**). Gef.: C, 50.83; H, 7.14; N, 6.15; P, 6.63; Cr, 11.34. $C_{19}H_{31}CrN_2O_5P$ (450.4) ber.: C, 50.66; H, 6.94; N, 6.22; P, 6.88; Cr, 11.54%.

Bis(diethylamino)-(–)-menthylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**2e**). Gef.: C, 54.65; H, 7.73; N, 5.44; P, 6.12; Cr, 10.27. $C_{23}H_{39}CrN_2O_5P$ (506.6) ber.: C, 54.54; H, 7.76; N, 5.53; P, 6.11; Cr, 10.26%.

Bis(dimethylamino)-t-butylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**2f**). Gef.: C, 41.31; H, 5.54; N, 7.13; P, 8.66; Cr, 14.15. $C_{13}H_{21}CrN_2O_5P$ (368.3) ber.: C, 42.40; H, 5.75; N, 7.61; P, 8.41; Cr, 14.12%.

Bis(diethylamino)-t-butylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**2g**). Gef.: C, 47.79; H, 6.80; N, 6.23; P, 7.34; Cr, 12.21. $C_{17}H_{29}CrN_2O_5P$ (424.4) ber.: C, 48.11; H, 6.89; N, 6.60; P, 7.30; Cr, 12.25%.

Bis(diethylamino)phenylphosphin-pentacarbonyl-molybdän(0) (**3a**). Gef.: C, 47.04; H, 5.41; N, 5.80; P, 6.34; Mo, 19.50. $C_{19}H_{25}MoN_2O_5P$ (488.3) ber.: C, 46.73; H, 5.16; N, 5.74; P, 6.34; Mo, 19.65%.

Bis(diethylamino)-(–)-menthylphosphin-pentacarbonyl-molybdän(0) (**3b**). Gef.: C, 50.25; H, 7.23; N, 4.98; P, 5.49; Mo, 17.24. $C_{23}H_{39}MoN_2O_5P$ (550.5) ber.: C, 50.18; H, 7.14; N, 5.09; P, 5.63; Mo, 17.43%.

Bis(diethylamino)-t-butylphosphin-pentacarbonyl-molybdän(0) (**3c**). Gef.: C, 43.75; H, 6.23; N, 5.80; Mo, 20.11. $C_{17}H_{29}MoN_2O_5P$ (468.3) ber.: C, 43.60; H, 6.24; N, 5.98; Mo, 20.48%.

Bis(diethylamino)phenylphosphin-pentacarbonyl-wolfram(0) (**4a**). Gef.: C, 39.66; H, 4.41; N, 4.88; P, 5.53; W, 31.89. $C_{19}H_{25}N_2O_5PW$ (576.2) ber.: C, 39.60; H, 4.37; N, 4.86; P, 5.38; W, 31.90%.

Bis(diethylamino)-(–)-menthylphosphin-pentacarbonyl-wolfram(0) (**4b**). Gef.: C, 43.09; H, 6.07; N, 4.32; P, 4.89; W, 28.97. $C_{23}H_{39}N_2O_5PW$ (638.4) ber.: C, 43.27; H, 6.16; N, 4.39; P, 4.85; W, 28.80%.

Bis(diethylamino)-t-butylphosphin-pentacarbonyl-wolfram(0) (**4c**). $C_{17}H_{29}N_2O_5PW$ (556.2). Dieser Komplex wurde bislang nicht in reiner Form isoliert und konnte daher nur spektroskopisch identifiziert werden (vgl. Tab. 2).

Darstellung der Halogenaminokomplexe $(CO)_5MPRXNR'_2$ (5–9)

Allgemeine Arbeitsvorschrift. 10 mmol des Aminophosphinkomplexes **2–4** werden in 40 ml des in Tab. 3 angegebenen Lösungsmittels (Benzol oder Pentan) gelöst, wenn nicht anders vermerkt auf 0 °C gekühlt und der entsprechende Halogenwasserstoff (Fa. Messer-Griesheim 2.8, mit $CaCl_2$ getrocknet) bei dieser Temperatur während 10 min in kräftigem Strom unter Rühren auf die Lösung geleitet. Das Lösungsmittel wird sodann im Vakuum bei Raumtemperatur abgedampft, der Rückstand mit ca. 25–50 ml Pentan digeriert und durch Filtration von Dialkylaminhydrohalogenid befreit. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockene eingengt. Reinigung des Rohproduktes nach A oder B. Lösungsmittel, Reinigungsverfahren, Farbe, Ausbeuten, Schmelzpunkte, $\delta(P)$ -Werte, IR- und massenspektrometrische Daten: vgl. Tab. 3.

Chlordimethylaminophenylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5a**). Gef.: C, 41.00; H, 2.87; N, 3.73; P, 8.31; Cr, 13.72; Cl, 9.24. $C_{13}H_{11}ClCrNO_5P$ (379.7) ber.: C, 41.13; H, 2.92; N, 3.69; P, 8.16; Cr, 13.70; Cl, 9.34%.

Bromdimethylaminophenylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5b**). Gef.: C, 36.96; H, 2.55; N, 3.34; P, 7.08; Cr, 12.00; Br, 19.10. $C_{13}H_{11}BrCrNO_5P$ (424.1) ber.: C, 36.82; H, 2.61; N, 3.30; P, 7.30; Cr, 12.26; Br, 18.84%.

Chlordiethylaminophenylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5c**). Gef.: C, 43.42; H, 3.87; N, 3.32; P, 7.38; Cr, 12.64; Cl, 8.54. $C_{15}H_{15}ClCrNO_5P$ (407.7) ber.: C, 44.19; H, 3.71; N, 3.44; P, 7.60; Cr, 12.75; Cl, 8.70%.

Bromdiethylaminophenylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5d**). Gef.: C, 38.95; H, 3.34; N, 2.96; P, 6.75; Cr, 11.58; Br, 17.70. $C_{15}H_{15}BrCrNO_5P$ (452.2) ber.: C, 39.85; H, 3.34; N, 3.10; P, 6.85; Cr, 11.50; Br, 17.67%.

Chlordimethylaminocyclohexylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5e**). Gef.: P, 8.01; Cr, 13.64; Cl, 9.09. $C_{13}H_{17}ClCrNO_5P$ (385.7) ber.: P, 8.03; Cr, 13.48; Cl, 9.19%.

Bromdimethylaminocyclohexylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5f**). Gef.: P, 7.09; Cr, 12.00; Br, 18.44. $C_{13}H_{17}BrCrNO_5P$ (430.2) ber.: P, 7.20; Cr, 12.09; Br, 18.58%.

Chlordiethylaminocyclohexylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5g**). Gef.: C, 43.01; H, 5.17; N, 3.23; P, 7.29; Cr, 12.53; Cl, 8.54. $C_{15}H_{21}ClCrNO_5P$ (413.8) ber.: C, 43.54; H, 5.12; N, 3.39; P, 7.49; Cr, 12.57; Cl, 8.57%.

Bromdiethylaminocyclohexylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5h**). Gef.: C, 38.55; H, 4.60; N, 2.92; P, 6.71; Cr, 11.40; Br, 17.62. $C_{15}H_{21}BrCrNO_5P$ (458.2) ber.: C, 39.32; H, 4.62; N, 3.06; P, 6.76; Cr, 11.35; Br, 17.44%.

Chlordiethylamino(-)-menthylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5i**). Gef.: C, 48.31; H, 6.22; N, 2.74; P, 6.51; Cr, 11.25; Cl, 7.52. $C_{19}H_{29}ClCrNO_5P$ (469.9) ber.: C, 48.57; H, 6.22; N, 2.98; P, 6.59; Cr, 11.07; Cl, 7.55%.

Bromdiethylamino(-)-menthylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5j**). Gef.: C, 44.12; H, 5.53; N, 2.84; P, 6.23; Cr, 10.33; Br, 15.44. $C_{19}H_{29}BrCrNO_5P$ (514.3) ber.: C, 44.37; H, 5.68; N, 2.72; P, 6.02; Cr, 10.11; Br, 15.54%.

Chlordimethylamino-t-butylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5k**). Dieser Komplex entstand auch bei Variation der Reaktionsbedingungen, wie das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, nur in geringer Menge und konnte nicht in reiner Form isoliert werden. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta(P)$ 215.1 ppm(s).

Bromdimethylamino-t-butylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5l**). Gef.: C, 33.07; H, 4.20; N, 3.19; P, 7.41; Cr, 12.82; Br, 19.49. $C_{11}H_{15}BrCrNO_5P$ (404.1) ber.: C, 32.69; H, 3.74; N, 3.47; P, 7.66; Cr, 12.87; Br, 19.77%.

Chlordiethylamino-t-butylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5m**). Gef.: C, 40.20; H, 4.90; N, 3.71; P, 8.16; Cr, 13.53; Cl, 9.24. $C_{13}H_{19}ClCrNO_5P$ (387.7) ber.: C, 40.27; H, 4.94; N, 3.61; P, 7.99; Cr, 13.41; Cl, 9.14%.

Bromdiethylamino-t-butylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5n**). Gef.: C, 35.34; H, 4.38; N, 2.92; P, 7.14; Cr, 12.23; Br, 18.47. $C_{13}H_{19}BrCrNO_5P$ (432.2) ber.: C, 36.13; H, 4.43; N, 3.24; P, 7.17; Cr, 12.03; Br, 18.49%.

Chlordiethylaminophenylphosphin-pentacarbonyl-molybdän(0) (**6a**). Gef.: C, 39.59; H, 3.31; N, 3.01; P, 7.09; Mo, 21.36; Cl, 7.72. $C_{15}H_{15}ClMoNO_5P$ (451.7) ber.: C, 39.89; H, 3.35; N, 3.10; P, 6.86; Mo, 21.24; Cl, 7.85%.

Bromdiethylaminophenylphosphin-pentacarbonyl-molybdän(0) (**8a**). Auch bei Variation der Reaktionsbedingungen (Temperaturen $< -50^\circ C$, Aufleitungsdauer < 3 min, Zugabe der stöchiometrischen HBr-Menge) entstanden neben **8a** stets ca. 25% des dibromsubstituierten Produktes **10a**, das nicht abgetrennt werden konnte. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta(P)$ 156.0 ppm (s). IR $\tilde{\nu}(\nu(CO))$: 2080m, 2000w, 1965vs cm^{-1} .

Chlordiethylamino(-)-menthylphosphin-pentacarbonyl-molybdän(0) (**6b**). Gef.: C, 44.81; H, 5.68; N, 2.29; P, 6.32; Mo, 18.69; Cl, 7.10. $C_{19}H_{29}ClMoNO_5P$ (513.8) ber.: C, 44.41; H, 5.69; N, 2.73; P, 6.03; Mo, 18.67; Cl, 6.90%.

Bromdiethylamino(-)-menthylphosphin-pentacarbonyl-molybdän(0) (**8b**). Wie **8a** nicht rein erhalten. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta(P)$ (Isomer 1) 192.0 ppm (s), $\delta(P)$ (Isomer 2) 177.6 ppm (s), $\delta(P)$ ((CO)₅MoP(-)MenBr₂) 172.7 ppm.

Chlordiethylamino-*t*-butylphosphin-pentacarbonyl-molybdän(0) (**6c**). Gef.: C, 36.20; H, 4.43; N, 3.01; Mo, 22.47; Cl, 8.54. $C_{13}H_{19}ClMoNO_5P$ (431.6) ber.: C, 36.17; H, 4.43; N, 3.24; Mo, 22.23; Cl, 8.21%.

Chlordiethylaminophenylphosphin-pentacarbonyl-wolfram(0) (**7a**). Gef.: C, 33.24; H, 2.91; N, 2.61; P, 5.91; W, 33.98; Cl, 6.70. $C_{15}H_{15}ClNO_5PW$ (539.6) ber.: C, 33.39; H, 2.80; N, 2.60; P, 5.74; W, 34.07; Cl, 6.57%.

Bromdiethylaminophenylphosphin-pentacarbonyl-wolfram(0) (**9a**). Gef.: C, 30.15; H, 2.70; N, 2.32; P, 5.27; W, 31.68; Br, 13.61. $C_{15}H_{15}BrNO_5PW$ (584.0) ber.: C, 30.85; H, 2.59; N, 2.40; P, 5.30; W, 31.48; Br, 13.68%.

Chlordiethylamino-(-)-menthylphosphin-pentacarbonyl-wolfram(0) (**7b**). Gef.: C, 36.46; H, 4.52; N, 1.96; P, 5.07; W, 30.61; Cl, 5.98. $C_{19}H_{29}ClNO_5PW$ (601.7) ber.: C, 37.93; H, 4.86; N, 2.33; P, 5.15; W, 30.55; Cl, 5.89%.

Bromdiethylamino-(-)-menthylphosphin-pentacarbonyl-wolfram(0) (**9b**). Gef.: C, 32.96; H, 4.10; N, 1.62; P, 4.56; W, 28.34; Br, 12.69. $C_{19}H_{29}BrNO_5PW$ (646.2) ber.: C, 35.32; H, 4.52; N, 2.17; P, 4.79; W, 28.45; Br, 12.37%.

Chlordiethylamino-*t*-butylphosphin-pentacarbonyl-wolfram(0) (**7c**). Gef.: C, 30.06; H, 3.65; N, 2.60; W, 35.15; Cl, 6.89. $C_{13}H_{19}ClNO_5PW$ (519.6) ber.: C, 30.05; H, 3.68; N, 2.69; W, 35.38; Cl, 6.82%.

Darstellung der Dibromphenylphosphin-pentacarbonyl-metall(0)-Komplexe, $(CO)_5M-PRBr_2$

Darstellung analog der Komplexe **5–7** in Pentan, jedoch Aufleiten von HBr bei Raumtemperatur während der angegebenen Zeit; Reinigung nach Variante B.

Dibromphenylphosphin-pentacarbonyl-molybdän(0) (**10a**). Aufleiten von HBr während 20 min; Ausb.: 67%; orange-gelbe Kristalle; Schmp.: 39–40 °C. Gef.: C, 26.49; H, 1.16; P, 5.98; Mo, 19.07; Br, 31.54. $C_{11}H_5Br_2MoO_5P$ (503.9) ber. C, 26.22; H, 1.00; P, 6.15; Mo, 19.04; Br, 31.72%.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta(P)$ 127.6 ppm (s). IR $\tilde{\nu}(\nu(CO))$: 2090m, 2020vw, 1980vs cm^{-1} .

Dibromphenylphosphin-pentacarbonyl-wolfram(0) (**11a**). Aufleiten von HBr während 30 min; Ausb.: 57%; gelber Feststoff; Schmp.: 31–32 °C, $C_{11}H_5Br_2O_5PW$ (591.8). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta(P)$ 79.0 ppm (s) $^1J(WP)$ 315 Hz (loc. cit. [24]; $\delta(P)$ 76.7 ppm in Pentan). IR $\tilde{\nu}(\nu(CO))$: 2089m, 2010vw, 1980vs, cm^{-1} .

*Darstellung von $[(CO)_5CrP(t-Bu)NMe_2(HNMe_2)]^+ Cl^-$ (**12a**)*

Eine Lösung von 10 mmol des Bisaminokomplexes **2f** in Pentan wird während 5 min mit HCl begast und das Lösungsmittel sodann im Vakuum schnell abgezogen. Man erhält ein gelbes feinkristallines Produkt, das sich bei Raumtemperatur im Verlauf weniger Stunden unter HCl-Abgabe zersetzt. Gef.: C, 38.00; H, 5.21; N, 7.00; Cl, 8.59; Cr, 12.66. $C_{13}H_{22}ClCrN_2O_5P$ (404.8) ber.: C, 38.58; H, 5.48; N, 6.92; Cl, 8.76; Cr, 12.85%.

Literatur

- 1 K. Diemert, W. Kuchen und J. Kutter, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) 113; K. Diemert, B. Kottwitz und W. Kuchen, *ibid.*, 307 (1986) 291.
- 2 R.B. King und W.-K. Fu, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2384; R.B. King und W.-K. Fu, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) C33; R.B. King, W.-K. Fu u. E.M. Holt, *ibid.*, 25 (1986) 2390; R.B. King, W.-K.

- Fu und E.M. Holt, *ibid.*, 25 (1986) 2394; R.B. King, W.-K. Fu und E.M. Holt, *ibid.*, 24 (1985) 3094; R.B. King, F.-J. Wu und E.M. Holt, *ibid.*, 25 (1986) 1733; M. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2322.
- 3 A.B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1960) 2226; A.B. Burg und R.I. Wagner, U.S. Patent 3,934,564 (1960), *Chem. Abstr.*, 54 (1960) 18437b; K. Issleib und W. Seidel, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2681.
 - 4 D. Lorenzen, Dissertation, Universität Düsseldorf 1988; A. Hinz, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1988.
 - 5 S. Chan, S. DiStefano, F. Fong, H. Goldwhite, P. Gysegem und E. Mazzola, *Synth. Inorg. Met.-org. Chem.*, 2 (1972) 13.
 - 6 G. Ewart, D.S. Payne und A.L. Porte, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3984.
 - 7 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
 - 8 G.M. Bodner, M.P. May und L.E. McKinney, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1951 und dort zitierte Literatur.
 - 9 G.T. Andrews, I.J. Colquhoun, McFarlane, W. und S.O., Grim, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 2353.
 - 10 H. Maisch, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 61.
 - 11 J. Febvay, F. Casabianca, u. J.G. Riess, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7985.
 - 12 Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1975.
 - 13 M. Höfler und M. Schnitzler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1133; M. Höfler und W. Marre, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 174.
 - 14 A. Hinke, W. Kuchen und J. Kutter, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1112.
 - 15 E. Schädel und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3850.
 - 16 K. Clausen, A.A. El-Barbary und S.-O. Lawesson, *Tetrahedron*, 37 (1981) 1019.
 - 17 J. Seega, Dissertation, Universität Düsseldorf 1986; E. Vincent, L. Verdonck und G.P. van der Kelen, *Spectrochim. Acta*, 36 (1980) 699.
 - 18 G.A. Gray, Sh.E. Cremer und K.L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2109.
 - 19 A.H. Cowley, M.J.S. Dewar, W.R. Jackson und W.B. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5206.
 - 20 J.F. Nixon und R. Schmutzler, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 556.
 - 21 R.A. Chittenden und L.C. Thomas, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 1449; N.B. Colthup, L.H. Daly und S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman spectroscopy*, 2. Aufl., Academic Press, New York 1975; C.S. Kraihanzel und Ch.M. Bartish, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3572.
 - 22 J.G. Smith und G.F. Wright, *J. Org. Chem.*, 17 (1952) 1116.
 - 23 A. Hinke und W. Kuchen, *Phosph. Sulf.*, 15 (1983) 93.
 - 24 A. Hinke, Dissertation, Universität Düsseldorf 1981.
 - 25 A. Wold und J.K. Ruf, *Inorg. Synth.*, 14 (1973) 4.
 - 26 D.W. Vidrine und H.J. Nicolas, *J. Chromatogr.*, 89 (1974) 93.
 - 27 G.A. Gray und J.H. Nelson, *Org. Magn. Res.*, 14 (1980) 8.