

ALKENYLPHOSPHANE RPX_2 UND R_2PX ($X = NEt_2, Cl$): IHRE FUNKTION ALS EINZÄHNIGE LIGANDEN UND POTENTIELL HEMILABILE CHELATBILDNER IN METALL(0)-KOMPLEXEN

KLAUS DIEMERT, BEATRIX KOTTWITZ und WILHELM KUCHEN*

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I, Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. Dezember 1985)

Summary

Depending on reaction conditions various types of substitution products are obtained from $(CO)_6M$ ($M = Cr, Mo, W$) and the ambidentate ligands $L = RPX_2$ and R_2PX ($R = \text{vinyl, allyl, 2-vinylphenyl, 2-allylphenyl}$; $X = NEt_2, Cl, Br$): $(CO)_5ML$, $(CO)_4ML_2$ or chelate compounds $(CO)_4ML$, in which L is coordinated via P and the olefinic bond. Reactions of coordinated ligands, leading to $(CO)_5CrRPNEt_2Br$ and $(CO)_5CrRPH_2$ ($R = 2\text{-vinylphenyl}$) are reported. In some cases L ($R = 2\text{-Vinylphenyl}$; $X = NEt_2$) proves to be hemilabile on reaction of the complex $(CO)_4CrL$ with Lewis bases. Thus, e.g. with CO at room temperature and normal pressure $(CO)_5ML$ with P -bonded L is formed, from which the educts can be recovered by gentle warming. The NMR spectra ($^1H, ^{13}C, ^{31}P$) of the compounds are discussed.

Zusammenfassung

Je nach den Reaktionsbedingungen erhält man aus $(CO)_6M$ ($M = Cr, Mo, W$) und den ambidenten Liganden $L = RPX_2$ und R_2PX ($R = \text{Vinyl, Allyl, 2-Vinylphenyl, 2-Allylphenyl}$; $X = NEt_2, Cl, Br$) unterschiedliche Produkte: $(CO)_5ML$, $(CO)_4ML_2$ oder Chelatkomplexe $(CO)_4ML$, in denen L über P und die olefinische Bindung koordiniert ist. Die Reaktion koordinierter Liganden zu $(CO)_5CrRPNEt_2Br$ und $(CO)_5CrRPH_2$ ($R = 2\text{-Vinylphenyl}$) wird beschrieben. In einigen Fällen erweist sich L ($R = 2\text{-Vinylphenyl}$; $X = NEt_2$) in Reaktionen des Komplexes $(CO)_4CrL$ mit Lewis-Basen als hemilabil. So entsteht z.B. mit CO bei Raumtemperatur und Normaldruck $(CO)_5CrL$ mit P -gebundenem L , das durch gelindes Erwärmen wieder in die Edukte übergeführt wird. Die NMR-Spektren ($^1H, ^{13}C, ^{31}P$) der Verbindungen werden erörtert.

Einleitung

Alkenylsubstituierte Amino- und Halogenphosphane RPX_2 bzw. R_2PX ($\text{X} = \text{NEt}_2, \text{Cl}, \text{Br}$) [1,2] sind als Komplexbildner insofern von Interesse, als sie jeweils zwei Donator- und π -Acceptorfunktionen besitzen. Sie können sich daher verschiedenartig an Metalle koordinieren und zwar

- (1) einzähnig über den Phosphor oder die olefinische Doppelbindung
- (2) zweizähnig über beide Donatoren und damit entweder
 - (a) als Chelatbildner oder aber
 - (b) als Brückenligand unter Bildung mehrkerniger Komplexe.

Derartige Liganden mit unterschiedlichen Donorfunktionen, insbesondere einem "harten" neben einem "weichen" Donor, sind "hemilabil". Das heisst, bei manchen Reaktionen ihrer Komplexe bleibt die Bindung des einen Donors an das Metall erhalten, während die andere sich leicht löst [3–5]. Diesen Effekt zur Beeinflussung des Reaktionsverlaufes zu nutzen, ist ein wichtiges Ziel der heutigen Forschung auf dem Gebiet der homogenen Katalyse [6].

Metall(0)-Komplexe mit Alkenylamino- und Alkenylhalogenphosphanen $\text{R}_n\text{PX}_{3-n}$ ($n = 1, 2$) = L wurden unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben. Wir berichten daher im folgenden über Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{ML}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) und $(\text{CO})_4\text{ML}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$), über Chelatkomplexe $(\text{CO})_4\text{ML}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und über hemilabiles Verhalten des Alkenylaminophosphanliganden $\text{StyP}(\text{NEt}_2)_2$. Für die Alkenylreste gelten folgende Abkürzungen: Vinyl = Vi, Allyl = All, 2-Vinylphenyl = Sty, 2-Allylphenyl = 2-AllPh.

Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{ML}$

Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{ML}$ wurden nach dem indirekten photochemischen Verfahren aus $(\text{CO})_5\text{MTHF}$ und L erhalten, da dieses bereits bei niedrigen Temperaturen und mit guter Selektivität [7] monosubstituierte Produkte liefert. Tabelle 1 zeigt die so dargestellten Verbindungen **1** und **2**. Es sind gelb gefärbte feinkristalline Substanzen, die sich am Schmelzpunkt oder wenig darüber unter Verfärbung zersetzen.

Die Koordination des Phosphans über den Phosphor ergibt sich aus diversen spektroskopischen Befunden, von denen einige in Tab. 1 aufgeführt sind.

Tabelle 1 zeigt, dass die $\delta(\text{P})$ -Werte der koordinierten Phosphane deutlich gegenüber denen der freien Liganden [1,2] verschoben sind. Hieraus ist auf eine unmittelbare koordinative Wechselwirkung zwischen Phosphor und Metall zu schliessen. Mit Ausnahme von **2b** ist ΔK positiv, entsprechend einer Verschiebung zu tieferem Feld. Dieser Befund lässt sich darauf zurückführen, dass infolge der σ -Donorbindung Elektronendichte vom Phosphor zum Metall transferiert und der Phosphor dadurch entschirmt wird, bzw. der koordinierte Phosphor teilweise sp^3 -hybridisiert vorliegt [8–12]. Erfahrungsgemäss nimmt dabei ΔK in der Reihe Cr–Mo–W ab [13], wie auch der Vergleich von **1b** mit **2a** und **1d** mit **2b** zeigt. Eine Ausnahme macht lediglich $(\text{CO})_5\text{WStyPCL}_2$ (**2b**) mit einer Hochfeldverschiebung von 34.3 ppm. Ähnliche Befunde ergaben sich auch bei anderen Halogenphosphan-Wolfram(0)-Komplexen [8,9,14]. Sie werden auf den kombinierten Einfluss von Metall und Halogen auf ΔK zurückgeführt.

TABELLE 1

CHROM(0)- UND WOLFRAM(0)-KOMPLEXE (CO)₅ML (1 und 2) SPEKTROSKOPISCHE DATEN
(in n-Pentan) ($\Delta K = \delta(P)_{\text{Komplex}} - \delta(P)_{\text{freier Ligand}}$)

| Komplex | L | M | $\delta(P)$ (ppm) | ΔK (ppm) | $^1J(WP)$ (Hz) | $\nu(CO)$ (cm ⁻¹) |
|-----------|--|----|----------------------|---------------------|----------------|-------------------------------|
| 1a | AllP(NEt ₂) ₂ | Cr | 152.8 | 67.4 | | 2060s |
| | | | | | | 1975m |
| 1b | StyP(NEt ₂) ₂ | Cr | 139.3 | 45.8 | | 2060s |
| | | | | | | 1930vs |
| 1c | (2-AllPh)P(NEt ₂) ₂ | Cr | 141.7 | 49.5 | | 2060s |
| | | | | | | 1988m |
| 1d | StyPCL ₂ | Cr | 208.4 | 45.8 | | 2005w |
| | | | | | | 1940vs |
| 2a | StyP(NEt ₂) ₂ | W | 103.5 | 10.1 | 289.0 | 2060s |
| | | | | | | 1988m |
| 2b | StyPCL ₂ | W | 128.3 | -34.3 | 333.2 | 2070s |
| | | | | | | 1940m |
| | | | | | | 2030m |
| | | | | | | 1970vs |
| | | | | | | 2080s |
| | | | | | | 1970sh |
| | | | | | | 2050w |
| | | | | | | 1965vs |

Die IR-Spektren von **1** und **2** zeigen nach Lage und Bandenmuster der Absorptionen im Carbonylschwingungsbereich eindeutig das Vorliegen eines monosubstituierten Metallcarbonyls des Typs (CO)₅ML. Die bei C_{4v}-Symmetrie möglichen 4 Carbonylvalenzschwingungen mit den Rassen A₁ (2 Schwingungen), E und B₁ sind sämtlich zu beobachten. Während die ersten drei der genannten Schwingungen IR-aktiv sind, ist die B₁-Schwingung für strenge C_{4v}-Symmetrie verboten. Da jedoch durch das koordinierte Phosphan die Symmetrie erniedrigt ist, wird sie zusätzlich als schwache Bande sichtbar. Eine Entartung der A₁⁽²⁾- und der E-Schwingung [15] war dagegen nicht erkennbar.

In allen Fällen sind die durch die olefinische Doppelbindung bedingten Absorptionen bei 1610–1645 bzw. 3050–3080 cm⁻¹ im Vergleich zum freien Phosphan [1] unverändert, so dass eine Koordination über die Doppelbindung ausgeschlossen werden kann.

Im EI-MS zeigen alle Verbindungen **1–2** das Molekülion M⁺ mit einer relativen Intensität von 5–26%. Die vorherrschenden Fragmente resultieren aus einer sukzessiven Abspaltung von CO. In allen Fällen stellt das CO-freie Fragment ML⁺ den Basispeak dar. Metallfreie Fragmente treten nur mit geringer Intensität auf.

Stabilisierung von (2-Vinylphenyl)phosphan als Ligand in (CO)₅CrL

Freies (2-Vinylphenyl)phosphan (StyPH₂) und auch (2-Vinylphenyl)dibromphosphan (StyPBr₂) konnten nicht rein dargestellt werden, da ersteres leicht polymerisiert, während sich letzteres schnell zum 1,3-Dibrom-2,3-dihydrobenzo[*b*]phosphol cyclisiert. Diese Reaktionen finden, wenn auch wesentlich langsamer, selbst bei tiefer Temperatur und in verdünnter Lösung statt [1,16].

Es wurde daher versucht, diese sehr reaktiven Phosphane durch Komplexbildung zu stabilisieren, und zwar indem sie durch geeignete Umsetzungen aus anderen koordinierten Liganden erzeugt werden [17,18].

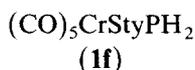
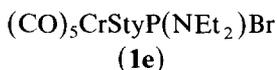
Setzt man hierzu den Aminophosphankomplex **1b** mit HBr um, so findet allerdings nur Austausch einer der beiden Aminogruppen durch Halogen statt, und man

TABELLE 2
SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON **1e** UND **1f**

| | $\delta(\text{P})$ (ppm) | $J(\text{PH})$ (Hz) | $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ^a | |
|-----------|--------------------------|---|--|------------------|
| 1e | 190.2 ^a | | 2070m, 2005w, | 1960s, 1955vs |
| 1f | -45.1 ^b | ¹ J 336.6 ³ J 14.8 | 2070s, 2020w, | 1985m, 1950vs |

^a In n-Pentan ^b In Ether.

erhält den Komplex **1e**.

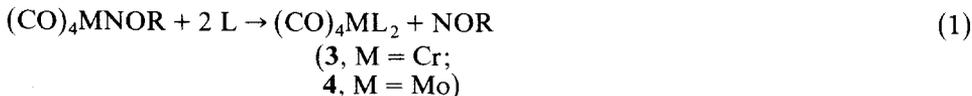


Die zweite Aminogruppe wurde auch bei Anwendung eines grossen Überschusses von HBr nicht ausgetauscht. Eine solche partielle Substitution war bereits zuvor bei der Darstellung von $(\text{CO})_4\text{W}(\text{cis-Br}(\text{Et}_2\text{N})\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{NEt}_2)\text{Br})$ beobachtet worden [19]. Komplexstabilisiertes StyPH₂ konnte hingegen durch Reduktion von **1d** mit LiAlH₄ in Form von **1f** als farblose Flüssigkeit erhalten werden. Im Unterschied zum freien Phosphan zeigt das komplexgebundene keine Tendenz zur Polymerisation.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **1f** weist zwei Triplets entsprechend einem AMX_2 -Spinsystem auf, entstanden durch eine grosse ¹J(PH)- und eine kleine ³J(PH)-Kopplung (Tab. 2). Es handelt sich bei letzterer um eine Kopplung des Phosphors mit dem *ortho*-ständigen Proton des Aromaten, die hier, anders als im freien StyPH₂ [1], deutlich zu erkennen ist.

Komplexe $(\text{CO})_4\text{ML}_2$

Durch die Umsetzung *cis*-aktivierter Metallcarbonyle $(\text{CO})_4\text{MNOR}$ (NOR = Bicyclo[2.2.1]heptadien-2,5) mit Alkenylaminophosphanen L in equimolarem Verhältnis entstehen lediglich disubstituierte Carbonyle $(\text{CO})_4\text{ML}_2$ (M = Cr, **(3)**; M = Mo, **(4)**). Diese lassen sich in entsprechend besserer Ausbeute dann erhalten, wenn man gemäss Gl. 1 die Edukte im Verhältnis 1 : 2



umsetzt.

Für Substitutionen im $(\text{CO})_4\text{MoNOR}$ wird ein S_N2 -Mechanismus vorgeschlagen [20–22]. Hierbei sollten ausschliesslich *cis*-disubstituierte Produkte resultieren. Bei $(\text{CO})_4\text{CrNOR}$ hat man hingegen bis jetzt nur den S_N1 -Mechanismus [23,24] beobachtet, der auf Grund seines fünffach koordinierten Übergangszustandes zur Bildung gleicher Anteile von *cis*- und *trans*-disubstituierten Produkten führt.

Im vorliegenden Falle bilden sich *cis*- und *trans*-Komplex nebeneinander, wobei letzterer im Falle des Chroms sogar überwiegt, wahrscheinlich als Folge der grösseren

TABELLE 3
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE $(\text{CO})_4\text{ML}_2$ 3 UND 4, (in n-Pentan)

| Komplex | L | M | Konfiguration | $\delta(\text{P})$ (ppm) | $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) |
|---------|-------------------------------|----|------------------|-----------------------------|--|
| 3a | $\text{AllP}(\text{NEt}_2)_2$ | Cr | <i>trans</i> | 173.7 | 2069w, 1932w 1880vs |
| 3b | Vi_2PNEt_2 | Cr | <i>cis/trans</i> | 105.2 118.3 | 2010s, 1940m 1918s, 1890vs |
| 3c | $\text{All}_2\text{PNEt}_2$ | Cr | <i>trans</i> | 126.8 | 1930m, 1875vs |
| 4a | $\text{AllP}(\text{NEt}_2)_2$ | Mo | <i>cis/trans</i> | 134.8 148.0 | 2070w, 2015w 1940s, 1887vs |
| 4b | Vi_2PNEt_2 | Mo | <i>cis</i> | 84.5 | 2030s, 1935s 1915s |
| 4c | $\text{All}_2\text{PNEt}_2$ | Mo | <i>cis</i> | 85.3 | 2020s, 1945m 1920vs |

sterischen und elektrostatischen Wechselwirkung der Aminogruppen [23], die eine *cis*-Koordination infolge des kleineren Zentralatoms noch stärker behindern.

In Tab. 3 sind die dargestellten Komplexe $(\text{CO})_4\text{ML}_2$ aufgelistet. Es sind hellgelbe Kristalle, die sich beim Schmelzen zersetzen und sich gut in Ligroin oder Aromaten lösen. Ihre Lösungen in CHCl_3 zersetzen sich innerhalb einiger Stunden.

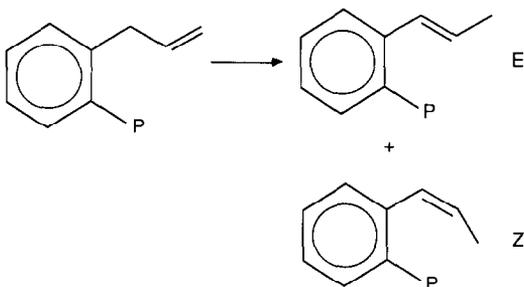
Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen jeweils Singulets und zwar erwartungsgemäss tieffeldverschoben im Vergleich zum freien Phosphan.

In den IR-Spektren ist die Lage der charakteristischen Absorptionsbanden von Vinyl- und Allylgruppe unverändert gegenüber den freien Liganden.

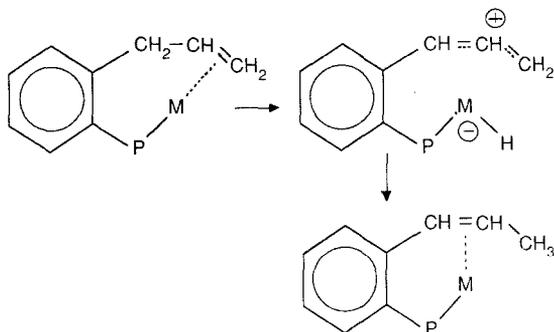
Die Konfiguration der Komplexe ergibt sich aus Zahl und Lage der Banden im CO-Valenzschwingungsbereich [15,25]. Die *trans*-Komplexe 3a und 3c weisen hier jedoch mehr Banden auf, als man für Carbonylkomplexe mit strenger D_{4h} -Symmetrie erwarten sollte, ein Befund, der auf eine Symmetrierniedrigung durch die Liganden zurückgeführt werden kann [26,27].

Chelatkomplexe $(\text{CO})_4\text{ML}$

Eine Chelatfunktion der Liganden L, also ihre Koordination über den Phosphor und die olefinische Gruppe, wurde im vorliegenden Fall nur bei 2-Vinylphenyl- bzw. 2-Allylphenylsubstituierten Phosphanen beobachtet. Erhitzt man diese nämlich längere Zeit mit einer equimolaren Menge $(\text{CO})_6\text{M}$ in Toluol, so erhält man die Chelatkomplexe des Typs $(\text{CO})_4\text{ML}$. Im Fall von $\text{L} = (2\text{-AllPh})\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ findet hierbei eine Isomerisierung der Seitenkette zur 2-Propenylgruppe statt, die zu



Chelatkomplexen mit *E*- und *Z*-Alkenylphosphanliganden führen kann. Diese Umlagerung stellt im nicht komplexierten Phosphan eine 1,3-sigmatrope Wasserstoffverschiebung dar, die antarafacial verlaufen sollte. Sie wurde jedoch bisher nicht beobachtet, da der Übergangszustand sterisch hochgespannt ist und somit geometrische Faktoren diesen Prozess verhindern [28]. Sie wurde jedoch verschiedentlich bei komplexierten Allylverbindungen beobachtet [29] und verläuft möglicherweise auch hier nach folgendem Mechanismus: Das Metall fungiert kurz-



zeitig als Hydridakzeptor unter Bildung eines Allylkations. Bei der nachfolgenden Hydridübertragung verschiebt sich die Doppelbindung, wobei ein Chelatkomplex mit günstiger Ringgröße entsteht.

In Tab. 4 sind die erhaltenen Chelatkomplexe und einige ihrer spektroskopischen Daten zusammengestellt. Die ΔR -Werte zeigen, dass $\delta(P)$ in **5–7** noch stärker tieffeldverschoben ist (Ausnahme: **5b**) als in den Komplexen $(CO)_5ML$ mit monofunktionellem Phosphan. Dieser Befund ist nach Garrou charakteristisch für die Bildung von 5–6-gliedrigen Chelatringen [30]. Auffällig ist der negative ΔR -Wert von **5b**, der auf den Halogenphosphaneffekt zurückgeführt wird [8,9,14].

TABELLE 4

Spektroskopische Daten der $(CO)_4ML$ -Chelatkomplexe **5–7** (IR-Daten in *n*-Pentan, $\delta(P)$ in Toluol aufgenommen, $\Delta R = \delta(P)_{\text{Chelatkomplex}} - \delta(P)_{\text{monokoord. Ligand in } (CO)_5ML}$)

| Komplex | L | M | $\nu(CO)$ | $\nu(C=C)$ | $\delta(P)$ | ΔR |
|-----------|--|----|--|------------|----------------|---------------------------|
| 5a | StyP(NEt ₂) ₂ | Cr | 2060w, 2010s 1990s, 1925w | 1510w | 157.6 | 18.3 |
| 5b | StyPCl ₂ | Cr | 2030m, 1975sh 1930s, 1915s 1895sh | 1580w | 152.5 | -55.9 |
| 6a | StyP(NEt ₂) ₂ | Mo | 2025s, 1935s 1915s | 1515w | 139.9 | 19.1 ^a |
| 6b | (2-ProPh)P(NEt ₂) ₂ | Mo | 2070w, 2025s 1950sh, 1935s 1910s, 1895sh | 1510w | 140.2 138.6 | 18.8 ^a 17.2 |
| 7a | StyP(NEt ₂) ₂ | W | 2060w, 2030s 1935s, 1910s | 1490w | 122.5 | 19.0 |
| 7b | (2-ProPh)P(NEt ₂) ₂ | W | 2070w, 2020s 1980w, 1920vs 1890sh | 1505w | 123.3 | - |

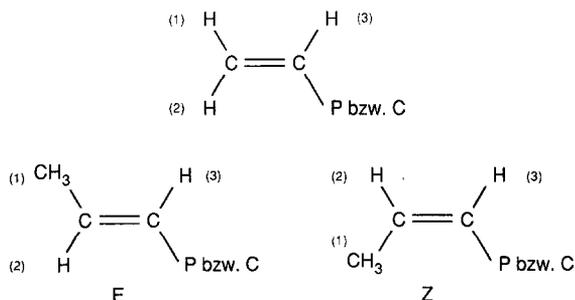
^a Referenzsubstanzen $(CO)_5ML$ in beiden Fällen nur in Lösung nachgewiesen und spektroskopisch identifiziert.

Bezüglich der IR-Daten gilt: Chelatkomplexe $(\text{CO})_4\text{ML}$ mit *cis*-Konfiguration haben C_s -Symmetrie hinsichtlich der $(\text{CO})_4\text{M}$ -Gruppe und weisen daher drei mögliche Carbonylschwingungen auf, die zu den Rassen A_1 (2 Schwingungen) und E gehören. Diese drei Schwingungen sind IR-aktiv und den intensivsten Banden zuzuordnen. Dass schwächere Banden, manchmal allerdings nur als Schulter, auftreten, kann infolge unterschiedlicher Orientierung der C=C-Bindung im Koordinationsoktaeder [31–35] und/oder auf eine Symmetrierniedrigung des Moleküls durch den voluminösen Liganden zurückgeführt werden.

Infolge Koordination der olefinischen Gruppe ist ausserdem die C=C-Valenzschwingung, die im freien Liganden $\text{StyP}(\text{NEt}_2)_2$ bei 1630 cm^{-1} liegt, in den Chelatkomplexen zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Die Verschiebung gegenüber dem freien Liganden beträgt beim Wolfram-Komplex **7a** 140, beim Chrom-Komplex **5a** 120 und beim Molybdän-Komplex **6a** 115 cm^{-1} . Betrachtet man diese Differenz als ein Mass für die Metall-Olefin-Bindungsstärke, so findet man auch hier eine gute Übereinstimmung mit der schon bekannten Reihenfolge $\text{W} > \text{Cr} > \text{Mo}$, ermittelt aus den M-C-Kraftkonstanten einer Reihe von Metall(0)-Olefinkomplexen [36]. Auch bei den von uns synthetisierten Verbindungen **5–7**, deren Daten in Tab. 4 zusammengestellt sind, treten in einigen Fällen zusätzlich schwächere Absorptionsbanden im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen auf.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

In Tab. 5 und 6 sind ^1H -NMR-Daten der Komplexe $(\text{CO})_4\text{ML}$ sowie einiger Referenzsubstanzen (siehe Anmerkung Tab. 4) aufgeführt. Hierbei wurden die Protonen der Alkenylgruppen wie folgt indiziert:



Es zeigt sich, dass die Koordination der Olefingruppe nicht nur zu einer Hochfeldverschiebung der olefinischen Protonen von ca. 2 ppm führt, sondern auch die vicinalen Kopplungen $^3J(\text{H}(1)\text{H}(3))$ und $^3J(\text{H}(2)\text{H}(3))$ merklich verändert. Die Grösse der Hochfeldverschiebung ist dabei unabhängig vom Metall und wird zudem durch die Substituenten am Phosphor (Vergleich der Cl- mit den NEt_2 -analogen Verbindungen) nicht beeinflusst. Vergleicht man die Werte von $(\text{CO})_4\text{ML}$ mit den entsprechenden Daten der freien Liganden L und der Nichtchelatkomplexe $(\text{CO})_5\text{ML}$, so fällt eine drastische Veränderung der PH-Kopplungskonstanten auf.

In den Tabellen 5 und 6 sind als Bezugsgrössen die Daten der nichtchelatisierten Komplexe $(\text{CO})_5\text{CrStyP}(\text{NEt}_2)_2$ (**1b**), $(\text{CO})_5\text{CrStyP}(\text{Cl})_2$ (**1d**) und $(\text{CO})_5\text{Cr}(2\text{-ProPh})\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ (**1g**) mitaufgeführt. Letzterer entstand beim Erhitzen von $(\text{CO})_6\text{Cr}$ und $(2\text{-AllPh})\text{P}(\text{NEt}_2)_2$.

TABELLE 5
 $\delta(\text{H})$ -, $J(\text{PH})$ - und $J(\text{HH})$ -WERTE IM BEREICH DER OLEFINISCHEN PROTONEN DER VINYLGRUPPE

| | $\delta(\text{H}(1))$ | $\delta(\text{H}(2))$ | $\delta(\text{H}(3))$ | $J(\text{PH}(1))$ | $J(\text{PH}(2))$ | $J(\text{PH}(3))$ | $J(\text{H}(1)\text{H}(2))$ | $J(\text{H}(1)\text{H}(3))$ | $J(\text{H}(2)\text{H}(3))$ |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| StyP(NEt ₂) ₂ [1] | 5.10 | 5.53 | 7.36 | - | 0.73 | 2.81 | 1.59 | 10.86 | 17.33 |
| (1b) (CO) ₅ CrStyP(NEt ₂) ₂ | 5.19 | 5.56 | 7.56 | - | - | - | 1.46 | 10.97 | 17.33 |
| (5a) (CO) ₄ CrStyP(NEt ₂) ₂ | 3.35 | 3.14 | 4.99 | 3.81 | 4.69 | 3.81 | 0.59 | 9.39 | 13.20 |
| (6a) (CO) ₄ MoStyP(NEt ₂) ₂ | 3.35 | 3.10 | 5.12 | 1.50 | 2.51 | 4.00 | 1.00 | 8.50 | 13.31 |
| (7a) (CO) ₄ WStyP(NEt ₂) ₂ | 3.37 | 3.10 | 5.12 | 0.97 | 1.22 | 4.51 | 0.60 | 9.53 | 13.21 |
| StyPCl ₂ [1] | 5.15 | 5.41 | 7.17 | - | 2.69 | - | 0.98 | 10.97 | 17.09 |
| (1d) (CO) ₅ CrStyPCl ₂ | 5.28 | 5.46 | 7.54 | - | - | - | 0.98 | 10.74 | 16.85 |
| (5b) (CO) ₄ CrStyPCl ₂ | 2.94 | 2.58 | 4.67 | 4.88 | 5.49 | 3.05 | 0.90 | 9.28 | 13.18 |

TABELLE 6
 $\delta(\text{H})$ -, $J(\text{PH})$ - und $J(\text{HH})$ -WERTE IM BEREICH DER OLEFINISCHEN PROTONEN DER PROPENYLGRUPPE

| | $\delta(\text{H}(1))$ | $\delta(\text{H}(2))$ | $\delta(\text{H}(3))$ | $J(\text{PH}(1))$ | $J(\text{PH}(2))$ | $J(\text{PH}(3))$ | $J(\text{H}(1)\text{H}(2))$ | $J(\text{H}(1)\text{H}(3))$ | $J(\text{H}(2)\text{H}(3))$ |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| (1g) (CO) ₅ Cr(2-ProPh)P(NEt ₂) ₂ <i>E</i> -Form | 1.53 | 5.73 | 7.50 | - | - | - | 6.59 | - | 15.26 |
| (6b) (CO) ₄ Mo(2-ProPh)P(NEt ₂) ₂ <i>E</i> -Form | 1.90 | 4.45 | 5.48 | 1.71 | 0.35 | 4.25 | 5.95 | 0.75 | 13.40 |
| <i>Z</i> -Form | 1.83 | 4.61 | 5.76 | 2.14 | 1.03 | 6.38 | 6.43 | 1.00 | 10.19 |
| (7b) (CO) ₄ W(2-ProPh)P(NEt ₂) ₂ <i>E</i> -Form | 2.13 | 4.06 | 5.07 | 2.08 | - | 4.75 | 5.94 | - | 12.51 |

TABELLE 7

$\delta(\text{C})$ - (ppm) UND $J(\text{PC})$ -WERTE (Hz) FÜR DIE 2-VINYLPHENYL-GRUPPE IN $\text{StyP}(\text{NEt}_2)_2$, **1b** UND **5a** (50% in C_6D_6)

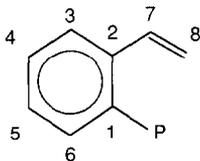
| | $\delta(\text{C}(1/2))$ | $\delta(\text{C}(1/2))$ | $\delta(\text{C}(3))$ | $\delta(\text{C}(4))$ | $\delta(\text{C}(5))$ | $\delta(\text{C}(6))$ | $\delta(\text{C}(7))$ | $\delta(\text{C}(8))$ |
|---|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{StyP}(\text{NEt}_2)_2$ [1] | 140.39 | 140.33 | 126.02 | 127.09 | 127.84 | 130.45 | 137.06 | 112.63 |
| $(\text{CO})_5\text{CrStyP}(\text{NEt}_2)_2$ (1b) | 139.86 | 139.66 | 127.68 | 130.03 | 128.03 | 130.83 | 136.73 | 115.67 |
| $(\text{CO})_4\text{CrStyP}(\text{NEt}_2)_2$ (5a) | 147.17 | 148.97 | 125.96 | 128.14 | 129.11 | 127.88 | 87.25 | 67.17 |
| | $J(\text{PC}(1/2))$ | $J(\text{PC}(1/2))$ | $J(\text{PC}(3))$ | $J(\text{PC}(4))$ | $J(\text{PC}(5))$ | $J(\text{PC}(6))$ | $J(\text{PC}(7))$ | $J(\text{PC}(8))$ |
| $\text{StyP}(\text{NEt}_2)_2$ [1] | 19.86 | 12.50 | 1.47 | – | 1.47 | 6.62 | 16.91 | 2.00 |
| $(\text{CO})_5\text{CrStyP}(\text{NEt}_2)_2$ (1b) | 27.12 | 17.95 | 7.87 | – | 7.87 | 10.83 | 3.94 | – |
| $(\text{CO})_4\text{CrStyP}(\text{NEt}_2)_2$ (5a) | 33.83 | 33.83 | 4.41 | – | 2.21 | 14.71 | 3.68 | – |

Die Zuordnung zu *E*- oder *Z*-Form innerhalb der Propenylgruppe wird nach der Grösse der vicinalen Kopplungskonstante $^3J(\text{HH})$ vorgenommen [37]. Der Intensitätsvergleich zugehöriger Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum erlaubt darüberhinaus bei unterschiedlicher Konzentration und damit Intensität eine eindeutige Zuordnung der Komplexe $(\text{CO})_5\text{Cr}(2\text{-ProPh})\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ (**1g**) und $(\text{CO})_4\text{W}(2\text{-ProPh})\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ (**7b**) zum *E*-Isomer, während bei $(\text{CO})_4\text{Mo}(2\text{-ProPh})\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ (**6b**) eine 1:1-Mischung aus *E*- und *Z*-Isomer vorliegt.

Vergleicht man die Beträge der P–H-Kopplungskonstanten (Tab. 5), so zeigt sich folgender Zusammenhang:

mit zunehmender Atommasse des Metalls vergrössert sich $J(\text{PH}(3))$ und verkleinert sich $J(\text{PH}(1))$ und $J(\text{PH}(2))$. Bei $J(\text{PH}(3))$ ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Kopplungskonstanten und der Atommasse des Metalls; bei Monokoordination des Phosphans unter Bildung von $(\text{CO})_5\text{ML}$ geht $J(\text{PH}(2))$ im Vergleich zum freien Phosphan gegen Null; bei Chelatbildung zu $(\text{CO})_4\text{ML}$ nimmt $J(\text{PH}(2))$ im Vergleich zum freien Phosphan nach $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$ zu.

Wie Tab. 7 zeigt, werden die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Doppelbindung (C(7), C(8)) durch die Koordination um ca. 50 ppm hochfeldverschoben; die Indizierung der Kohlenstoffatome erfolgt gemäss:



Ausserdem zeigt Tab. 7 einen fast linearen Zusammenhang zwischen $J(\text{PC}(1,2))$ (C(1) und C(2) können nicht zugeordnet werden und sind im folgenden zusammengefasst zu C(1,2)) bzw. $J(\text{C}(6))$ und der Elektronendichte des Phosphoratoms, die durch Koordination und Chelatbildung, also nach $\text{L} > (\text{CO})_5\text{ML} > (\text{CO})_4\text{ML}$, abnimmt. Dabei ist die Zunahme der Kopplungskonstanten $J(\text{PC}(1,2))$ wesentlich grösser als bei $J(\text{PC}(6))$, denn bei C(1/2) handelt es sich um Kohlenstoffatome des Chelatringes.

TABELLE 8

$\delta(\text{C})$ -WERTE (ppm) UND $J(\text{PC})$ -WERTE (Hz) FÜR DIE CARBONYLKOHLENSTOFFATOME IN **1b** UND **5a**

| | | CO- <i>trans</i> | | CO- <i>cis</i> | |
|---|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| (CO) ₅ CrStyP(NEt ₂) ₂ (1b) | δ J | 222.29 | | 217.12 13.76 | |
| (CO) ₄ CrStyP(NEt ₂) ₂ (5a) | δ J | 224.29 3.68 | 231.82 16.91 | 225.82 13.97 | 224.05 15.44 |

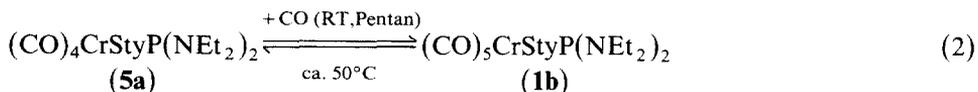
Lage und Betrag der Kopplungskonstanten der Carbonylkohlenstoffatome sprechen in diesem Falle für eine Anordnung des Chelatliganden, die zu inäquivalenten Carbonylgruppen im Komplex führt (vgl. Tab. 8). Während im nichtchelatisierten Pentacarbonylkomplex (CO)₅CrStyP(NEt₂)₂ (**1b**) für die *trans*- und *cis*-ständige CO-Gruppe erwartungsgemäss jeweils nur ein Signal (Intensität 1/4; Dublettierung durch Phosphor) gefunden wird [38,39], sind für einen *cis*-disubstituierten, symmetrischen Komplex (CO)₄ML₂ bei idealer C_{2v}-Symmetrie zwei Signale jeweils für CO-*axial* und CO-*equatorial* zu erwarten. Bei der Verbindung (CO)₄CrStyP(NEt₂)₂ (**5a**) treten hingegen 4 unabhängige Signale im CO-Erwartungsbereich auf. Bei dreien davon weist die Grösse der Kopplungskonstante $J(\text{PC})$ auf *cis*-Stellung zum Phosphor hin [38,39]. Dieser Befund ist nur durch Asymmetrie im Chelatkomplex, verursacht durch eine Rotation der olefinischen Gruppe um einen Betrag kleiner 90° aus der Chelatebene heraus, erklärbar.

Untersuchungen zum hemilabilen Charakter

Wie erwähnt reagieren die (2-Vinylphenyl)- und (2-Allylphenyl)aminophosphane mit Metallcarbonylen primär zum (CO)₅ML unter Bindung von L über P. Erst in einer zweiten Stufe erfolgt dann zusätzlich Koordination über die Olefingruppe unter CO-Eliminierung zum Chelatkomplex (CO)₄ML.

Im Gegensatz zu den von Rauchfuss beschriebenen hemilabilen Ligandsystemen mit P- und O-Donatoren besitzen im vorliegenden Falle beide Donatorfunktionen "weichen" Lewis-Basencharakter, der dennoch eine stufenweise Koordination des Chelatbildners erlaubt. So lässt sich die koordinative Bindung der olefinischen Gruppe an das Metall leicht lösen, während die P-M-Bindung erhalten bleibt.

Leitet man in eine Lösung von **5a** bei Raumtemperatur CO ein, so geht nach Gl.



2 der Chelatkomplex in den Pentacarbonylkomplex **1b** über, in dem das Phosphan jetzt nur noch über den Phosphor gebunden ist. Die Rückreaktion gelingt durch mehrstündiges Erwärmen der Lösung zum Rückfluss.

Mit einigen Liganden L' wurde sogar eine vollständige Substitution von StyP(NEt₂)₂ im Chelatkomplex **5a** nach

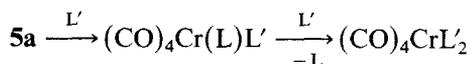


TABELLE 9

³¹P-NMR-DATEN FÜR DIE SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AM CHELATKOMPLEX (CO)₄Cr-StyP(NEt₂)₂ (**5a**) (θ = Ligandenkegelwinkel nach Tolman [40], δ in ppm; $J(\text{PP})$ in Hz)

| L' | θ | (CO) ₄ CrL(L') | | | (CO) ₄ CrL' ₂ δ |
|-----------------------------------|----------|---------------------------|---------------------|----------------|---|
| | | $\delta(\text{L})$ | $\delta(\text{L}')$ | $J(\text{PP})$ | |
| CO | 95 | 139.9 | | | |
| PhPH ₂ | 101 | 146.3 | -22.1 | 29.6 | -62.2 |
| P(OMe) ₃ | 107 | 153.6 | 195.8 | 22.2 | |
| P(O-i-Pr) ₃ | 130 | 155.4 | 187.7 | 22.2 | |
| PPh ₃ | 145 | | | | 73.7 |
| P(NMe ₂) ₃ | 157 | | | | 177.6 |

erreicht, wenn man equimolare Mengen **5a** und L', ebenfalls bei Raumtemperatur, miteinander reagieren lässt. Dieser Vorgang ist durch ³¹P-NMR- und IR-Spektroskopie bequem zu verfolgen. Hierbei zeigt sich, dass L' je nach dem Ligandenkegelwinkel θ [40] unterschiedlich reagiert: Bei $\theta \leq 130^\circ$ erfolgt zumeist nur eine Monosubstitution zu (CO)₄CrL(L'), sonst aber vollständige Substitution zu (CO)₄CrL'₂, das sich daher mit Ausgangskomplex **5a** neben freiem L in der Reaktionslösung findet. Die diesbezüglichen spektroskopischen Daten finden sich in Tab. 9 und 10. Aus letzterer geht hervor, dass bei grösserem θ die disubstituierten Verbindungen in der *trans*-Form vorliegen [15].

Bei einem Verhältnis L' : **5a** $\geq 2 : 1$ findet im Falle der Phosphite P(OR)₃ trotzdem nur Monosubstitution zu (CO)₄CrL(L') statt. Die sterisch anspruchsvolleren Phosphane PPh₃ und P(NEt₂)₃ hingegen bilden mit noch nicht umgesetztem Ausgangskomplex **5a** weiteres Disubstitutionsprodukt, so dass die Reaktionslösung schliesslich lediglich freies Aminophosphan L und (CO)₄CrL'₂ enthält.

Für StyP(NEt₂)₂, dem Liganden im hier untersuchten System, ergeben sich nach dem Verfahren von Tolman, je nach Anordnung der olefinischen Seitenkette, Kegelwinkel zwischen ca. 160 und 180°. Selbst wenn man also den kleineren Kegelwinkel zugrunde legt, sollte dieser Ligand L von allen hier eingesetzten Liganden L' aus **5a** verdrängt werden [40]. Dies trifft jedoch, wie Tab. 9 zeigt, nicht in allen untersuchten Kombinationen zu, sodass das Ergebnis der Verdrängungsreaktion nicht allein durch sterische Faktoren erklärt werden kann.

TABELLE 10

CARBONYLVALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN $\nu(\text{CO})$ (cm⁻¹) UND KONFIGURATIONEN FÜR (CO)₄CrL(L') UND (CO)₄CrL'₂ (L = StyP(NEt₂)₂)

| L' | (CO) ₄ CrL(L') | (CO) ₄ CrL' ₂ | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------|
| CO | 2060m, 2010w, 1940s | | |
| PhPH ₂ | 2010s, 1925s, 1890s <i>cis</i> | 1900s | <i>trans</i> |
| P(OMe) ₃ | 2010w, 1940m, 1895vs <i>trans</i> | | |
| P(O-i-Pr) ₃ | 2015w, 1940m, 1890vs <i>trans</i> | | |
| PPh ₃ | | 2010w, 1930m, 1880s | <i>trans</i> |
| P(NMe ₂) ₃ | | 2060w, 1940m, 1875s | <i>trans</i> |

Experimenteller Teil

Siede- und Schmelzpunkte (geschlossenes Röhrchen) sind nicht korrigiert. ^{31}P - und ^{13}C -NMR (FT) und ^1H -NMR (CW und FT): HX 90R und AM 200, Bruker Physik. Bezug: TMS (^1H - und ^{13}C -NMR) und 85%ige H_3PO_4 ext. (^{31}P -NMR), positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen, sofern nicht anders vermerkt, in ca. 10%iger *n*-Pentan-Lösung. MS: Varian MAT 311A (Ionisierungsenergie 70eV, Emissionsstrom 60 μA , Quelltemperatur 180–200°C, Proben temperatur 40–200°C) CHN-Analysen: Perkin-Elmer Analyser 263. Alle Operationen wurden unter Schutzgas (N_2 , Ar) und in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Alkenylphosphane **L** wurden nach Literatur [1,2] synthetisiert.

Darstellung der Komplexe $(\text{CO})_5\text{ML}$ **1** und **2**

In einem Photoreaktor mit Flüssigkeitsumwälzung (Fa. Normag, Modell 9316) wird eine Lösung von 25 mmol des Metallhexacarbonyls in 360 ml THF mittels einer Quecksilberhochdruck-Tauchlampe TQ 150 der Fa. Original Hanau bestrahlt (ca. 5.5 h). Während der Bestrahlung wird ein kontinuierlicher Argonstrom durch die Lösung geleitet. Anschliessend werden rasch 25 mmol des Phosphan-Liganden gelöst in wenig THF zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das THF abgezogen und überschüssiges Hexacarbonyl bei 30–40°C im Vakuum absublimiert. Der Rückstand wird in 100 ml *n*-Pentan aufgenommen und über eine 4 cm hohe Kieselschicht filtriert. Das Filtrat wird eingedunstet, der Rückstand aus Ligroin (60–80°C) bei der jeweils angegebenen Temperatur *T* umkristallisiert. **1** und **2** sind gelbe Kristalle.

Allylbis(diethylamino)phosphan-pentacarbonyl-chrom(0) (**1a**). *T* –35°C, Zers. bei ca. 53°C. Ausb. 50%. $\delta(\text{P})$ 152.8. EI-MS: $m/z = 408$ (30%, M^+). Gef.: C, 46.99; H, 6.24; Cr, 12.66; N, 6.56; P, 7.52. $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{CrN}_2\text{O}_5\text{P}$ (408.4) ber.: C, 47.07; H, 6.17; Cr, 12.73; N, 6.86; P, 7.58%.

(2-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphan-pentacarbonyl-chrom(0) (**1b**). *T* –35°C, Zers. bei ca. 101°C. Ausb. 77%. $\delta(\text{P})$ 139.3. EI-MS: $m/z = 470$ (1%, M^+). Gef.: C, 53.61; H, 6.00; Cr, 11.08; N, 5.80; P, 6.53. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{CrN}_2\text{O}_5\text{P}$ (470.4) ber.: C, 53.62; H, 5.79; Cr, 11.05; N, 5.95; P, 6.58%.

(2-Allylphenyl)bis(diethylamino)phosphan-pentacarbonyl-chrom(0) (**1c**). *T* –25°C, Zers. bei ca. 59°C. Ausb. 54%. $\delta(\text{P})$ 141.7. EI-MS: $m/z = 484$ (4%, M^+). Gef.: C, 54.41; H, 5.97; Cr, 10.46; N, 5.45; P, 6.30. $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{CrN}_2\text{O}_5\text{P}$ (484.5) ber.: C, 54.55; H, 6.04; Cr, 10.73; N, 5.78; P, 6.39%.

(2-Vinylphenyl)dichlorphosphan-pentacarbonyl-chrom(0) (**1d**). *T* –55°C, Schmp. 48°C. Ausb. 81%. $\delta(\text{P})$ 208.4. EI-MS: $m/z = 396$ (7.5%, M^+). Gef.: C, 39.21; H, 1.68; Cl, 17.84; Cr, 12.96; P, 7.54. $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{CrO}_5\text{P}$ (397.1), ber.: C, 39.32; H, 1.78; Cl, 17.86; Cr, 13.09; P, 7.80%.

(2-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphan-pentacarbonyl-wolfram(0) (**2a**). *T* –20°C, Schmp. 97°C. Ausb. 81%. $\delta(\text{P})$ 103.5 (15% *n*-Pentan); $^1J(\text{WP})$ 289.0 Hz. EI-MS: $m/z = 602$ (1%, M^+). Gef.: C, 41.74; H, 4.77; N, 4.58; P, 5.20; W, 30.39. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_5\text{PW}$ (602.3) ber.: C, 41.88; H, 4.52; N, 4.65; P, 5.14; W, 30.53%.

(2-Vinylphenyl)dichlorphosphan-pentacarbonyl-wolfram(0) (**2b**). *T* –40°C, Schmp. 50°C. Ausb. 70%. $\delta(\text{P})$ 128.3 (15% *n*-Pentan); $^1J(\text{WP})$ 333.2 Hz. EI-MS: $m/z = 530$

(13%, M^+). Gef.: C, 29.33; H, 1.20; Cl, 13.50; P, 5.81; W, 34.50. $C_{13}H_7Cl_2O_5PW$ (528.9) ber.: C, 29.52; H, 1.33; Cl, 13.41; P, 5.86; W, 34.76%.

(*E*)-(2-Propenylphenyl)bis(diethylamino)phosphan-pentacarbonyl-chrom(0) (**1g**). 10 mmol Aminophosphan (2-AllPh)P(NEt₂)₂ werden mit 10 mmol Chromhexacarbonyl in 60 ml Toluol 20 h zum Rückfluss erhitzt. Danach wird das Toluol abgezogen und überschüssiges Hexacarbonyl im Vakuum bei 35°C absublimiert. Der Rückstand wird in 100 ml n-Pentan aufgenommen und über eine 4 cm hohe Kieselgelschicht filtriert. Der Eindampfrückstand wird aus Ligroin (60–80°C) bei –40°C umkristallisiert. Schmp. 82°C; Ausb. 50%. $\delta(P)$ 139.6. EI-MS: $m/z = 484$ (14%, M^+). Gef.: C, 54.27; H, 5.91; Cr, 10.54; N, 5.70; P, 6.32. $C_{22}H_{29}CrN_2O_5P$ (484.4) ber.: C, 54.55; H, 6.04; Cr, 10.73; N, 5.78; P, 6.39%.

(2-Vinylphenyl)diethylaminobromphosphan-pentacarbonyl-chrom(0) (**1e**). Auf 10 mmol **1b** in 100 ml Ligroin (30–50°C) kondensiert man bei –100°C 50 mmol Bromwasserstoff. Man belässt das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren zunächst 2 h bei –80°C und erwärmt es sodann langsam auf Raumtemperatur. Das entstandene Diethylammoniumbromid wird abfiltriert, die Lösung eingengt und einige Zeit bei –35°C aufbewahrt. Allmählich scheiden sich gelbe Kristalle ab, die man bei tiefer Temperatur rasch abfiltriert. Zers. bei ca. 68°C. Ausb. 82%. $\delta(P)$ 190.2. EI-MS: $m/z = 479$ (13%, M^+) Gef.: C, 42.58; H, 3.64; Br, 16.63; Cr, 10.94; N, 2.79; P, 6.35. $C_{17}H_{17}BrCrNO_5P$ (478.2) ber.: C, 42.70; H, 3.58; Br, 16.71; Cr, 10.87; N, 2.93; P, 6.48%.

(2-Vinylphenyl)phosphan-pentacarbonyl-chrom(0) (**1f**). 10 mmol **1d** in 50 ml Ether werden unter Eiskühlung langsam zu 3.97 g (10.45 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Ether getropft. Man erhitzt während 1 h zum Rückfluss und gibt anschliessend 10 ml Wasser hinzu. Die Phasen werden getrennt und die Etherphase mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abdampfen eines Teils des Lösungsmittels belässt man das Konzentrat einige Zeit bei –60°C. Hierbei scheiden sich langsam Kristalle ab, die nach Abdekantieren der flüssigen Phase im Vakuum bei –40°C getrocknet werden. **1f** ist bei Raumtemperatur eine gelbe Flüssigkeit. Ausb. 79%. ³¹P-NMR: $\delta(P)$ –45.1 (10% Ether); ¹J(PH) 336.6 Hz; ³J(PH) 14.8 Hz. EI-MS: $m/z = 328$ (18%, M^+). Gef.: C, 47.56; H, 2.63; P, 9.35. $C_{13}H_9CrO_5P$ (328.2) ber.: C, 47.58; H, 2.76; P, 9.44%.

Darstellung der Komplexe (CO)₄ML₂ **3** und **4**. Allgemeine Darstellungsvorschrift

10 mmol Tetracarbonyl-norbornadien-metall(0) und 20 mmol Aminophosphan werden in 60 ml n-Pentan 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf ca. 20 ml eingengt und einige Zeit bei –35°C aufbewahrt. Hierbei scheiden sich die Komplexe als schwach gelbe Kristalle ab.

trans-Bis[allylbis(diethylamino)phosphan]-tetracarbonyl-chrom(0) (**3a**). Schmp. 90°C. Ausb. 92%. $\delta(P)$ 173.7 (15% n-Pentan). EI-MS: $m/z = 596$ (1%, M^+), Gef.: C, 52.31; H, 8.54; Cr, 8.74; N, 9.25; P, 10.33. $C_{26}H_{50}CrN_4O_4P_2$ (596.7) ber.: C, 52.34; H, 8.45; Cr, 8.71; N, 9.39; P, 10.38%.

cis- und *trans*-Bis[divinyldiethylaminophosphan]-tetracarbonyl-chrom(0) (**3b**). Schmp. 44–49°C. Ausb. 70%. $\delta(P)$ 105.2 und 118.3. EI-MS: $m/z = 478$ (5%, M^+). Gef.: C, 49.77; H, 6.69; Cr, 10.89; N, 5.56; P, 12.87. $C_{20}H_{32}CrN_2O_4P_2$ (478.4) ber.: C, 50.21; H, 6.74; Cr, 10.87; N, 5.86; P, 12.95%.

trans-Bis[diallyldiethylaminophosphan]-tetracarbonyl-chrom(0) (**3c**). Schmp. 43°C. Ausb. 56%. $\delta(P)$ 126.8. EI-MS: $m/z = 534$ (5%, M^+). Gef.: C, 53.97; H, 7.57; Cr,

9.75; N, 5.23; P, 11.44. $C_{24}H_{40}CrN_2O_4P_2$ (534.5), ber.: C, 53.93; H, 7.54; Cr, 9.73; N, 5.24; P, 11.59%.

cis- und trans-Bis[allylbis(diethylamino)phosphan]-tetracarbonyl-molybdän(0) (4a). Zers. bei ca. 82°C. Ausb. 75%. $\delta(P)$ 134.8 und 148.0. EI-MS: $m/z = 642$ (1%, M^+). Gef.: C, 48.26; H, 7.86; Mo, 14.93; N, 8.67; P, 9.58. $C_{26}H_{50}MoN_4O_4P_2$ (640.6), ber.: C, 48.75; H, 7.87; Mo, 14.98; N, 8.75; P, 9.67%.

cis-Bis[divinyldiethylaminophosphan]-tetracarbonyl-molybdän(0) (4b). Zers. bei ca. 60°C. Ausb. 70%. $\delta(P)$ 84.5. EI-MS: $m/z = 524$ (1%, M^+). Gef.: C, 46.18; H, 6.26; Mo, 18.21; N, 5.24; P, 11.74. $C_{20}H_{32}MoN_2O_4P_2$ (522.4), ber.: C, 45.99; H, 6.17; Mo, 18.37; N, 5.36; P, 11.86%.

cis-Bis[diallyldiethylaminophosphan]-tetracarbonyl-molybdän(0) (4c). Zers. bei ca. 58°C. Ausb. 70%. $\delta(P)$ 85.3. EI-MS: $m/z = 579$ (9%, M^+). Gef.: C, 49.71; H, 7.03; Mo, 16.68; N, 4.81; P, 10.66. $C_{24}H_{40}MoN_2O_4P_2$ (578.5), ber.: C, 49.83; H, 6.97; Mo, 16.58; N, 4.84; P, 10.71%.

Darstellung der Chelatkomplexe (CO)₄ML 5–7. Allgemeine Vorschrift

10 mmol Phosphan (StyP(NEt₂)₂, (2-AllPh)P(NEt₂)₂ bzw. StyPCl₂) werden mit 10 mmol Metallhexacarbonyl in 60 ml Toluol zum Rückfluss erhitzt (20 h bei StyP(NEt₂)₂ und StyPCl₂; 40 h bei (2-AllPh)P(NEt₂)₂). Das Toluol wird abgezogen und überschüssiges Metallcarbonyl im Vakuum bei 35–40°C entfernt. Der Rückstand wird in 100 ml n-Pentan aufgenommen und über eine 5 cm hohe Kieselschicht filtriert. Die Lösung wird eingengt und der Rückstand aus Ligroin (60–80°C) bei der jeweils angegebenen Temperatur *T* umkristallisiert. Sämtlich gelbe Kristalle.

[2-(η -Vinyl)phenyl-bis(diethylamino)phosphan]-tetra-carbonyl-chrom(0) (5a). *T* – 65°C, Zers. bei ca. 56°C. Ausb. 65%. $\delta(P)$ 157.6 (10% Toluol). EI-MS: $m/z = 442$ (3%, M^+). Gef.: C, 54.35; H, 6.38; Cr, 11.74; N, 6.31; P, 6.87. $C_{20}H_{27}CrN_2O_4P$ (442.4) ber.: C, 54.30; H, 6.15; Cr, 11.75; N, 6.33; P, 7.00%.

[2-(η -Vinyl)phenyl-dichlorphosphan]-tetracarbonyl-chrom(0) (5b). *T* – 20°C. Zers. bei ca. 50°C. Ausb. 25%. $\delta(P)$ 152.5 (10% Toluol). EI-MS: $m/z = 332$ (5%, [$M - HCl$]⁺). Gef.: C, 39.09; H, 1.98; Cl, 19.25; Cr, 13.01; P, 8.26. $C_{12}H_7Cl_2CrO_4P$ (369.1)⁺ ber.: C, 39.05; H, 1.92; Cl, 19.21; Cr, 14.09; P, 8.39%.

[2-(η -Vinyl)phenyl-bis(diethylamino)phosphan]-tetracarbonyl-molybdän(0) (6a). *T* – 25°C, Zers. bei ca. 49°C. Ausb. 82%. $\delta(P)$ 139.9 (10% Toluol). EI-MS: $m/z = 488$ (30%, M^+). Gef.: C, 49.27; H, 5.74; Mo, 19.66; N, 5.78; P, 6.25. $C_{20}H_{27}MoN_2O_4P$ (486.4) ber.: C, 49.39; H, 5.59; Mo, 19.73; N, 5.76; P, 6.37%.

(E)- und (Z)-[2-(1,2- η -Propenyl)phenyl-bis(diethylamino)phosphan]tetracarbonyl-molybdän(0) (6b). *T* – 35°C, Zers. bei ca. 79°C. Ausb. 55%. $\delta(P)$ 140.2 und 138.6 (15% Toluol). EI-MS: $m/z = 502$ (33%, M^+). Gef.: C, 50.17; H, 5.91; Mo, 19.25; N, 5.52; P, 6.18. $C_{21}H_{29}MoN_2O_4P$ (500.2) ber.: C, 50.41; H, 5.84; Mo, 19.17; N, 5.60; P, 6.19%.

[2-(η -Vinyl)phenyl-bis(diethylamino)phosphan]-tetracarbonyl-wolfram(0) (7a). *T* – 60°C, Zers. bei ca. 48°C. Ausb. 80%. $\delta(P)$ 122.5 (15% Toluol); ¹J(WP) 273.4 Hz. EI-MS: $m/z = 574$ (4%, M^+). Gef.: C, 41.84; H, 4.85; N, 4.78; P, 5.35; W, 31.77. $C_{20}H_{27}N_2O_4PW$ (574.3) ber.: C, 41.84; H, 4.74; N, 4.88; P, 5.39; W, 32.01%.

(E)-[2-(1,2- η -1-Propenyl)phenyl-bis(diethylamino)phosphan]-tetracarbonyl-wolfram(0) (7b). *T* – 20°C, Zers. bei ca. 90°C. Ausb. 40%. $\delta(P)$ 123.3 (15% Toluol); ¹J(WP) 283.2 Hz. EI-MS: $m/z = 588$ (42%, M^+). Gef.: C, 42.65; H, 4.73; N, 4.70; P, 5.18; W, 31.28. $C_{21}H_{29}N_2O_4PW$ (588.3) ber.: C, 42.87; H, 4.98; N, 4.76; P, 5.26; W, 31.25%.

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemie für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Literatur

- 1 K. Diemert, B. Kottwitz und W. Kuchen, Phosphorus and Sulfur, im Druck.
- 2 B. Kottwitz, Dissertation Universität Düsseldorf, 1985.
- 3 Th.B. Rauchfuss, F.T. Patino und D.M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 652.
- 4 Th.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2966.
- 5 J.C. Jeffrey und Th.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2658.
- 6 B.D. Vineyard, W.S. Knowles, M.J. Sabacky, G.L. Bachman und D.J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5946.
- 7 W. Strohmeier und F.J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
- 8 L.S. Merriwether und J.R. Leto, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3192.
- 9 J.F. Nixon und A. Pidcock, *Ann. Rev. NMR Spectr.*, 2 (1969) 345.
- 10 S.O. Grim, D.A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5573.
- 11 R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2030.
- 12 M.F. Guns, E.G. Claeys und G.P. van der Kelen, *J. Mol. Struct.*, 54 (1979) 101.
- 13 P.S. Pregosin und R.W. Kunz in *NMR Grundlagen und Fortschritte*, Vol. 16, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- 14 A. Hinke, Dissertation Universität Düsseldorf, 1981.
- 15 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 16 K. Diemert, B. Kottwitz und W. Kuchen, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 17 (a) A. Hinke, W. Kuchen und J. Kutter, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1112; (b) M. Höfler und M. Schnitzler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1133.
- 18 (a) A.-M. Hinke, A. Hinke und W. Kuchen, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 307; (b) E. Schädel und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3850.
- 19 K. Diemert, W. Kuchen und J. Kutter, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) 113.
- 20 F. Zingales, F. Canziani und F. Basolo, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 461.
- 21 D.T. Dixon, P. Burkinshaw und J. Howell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2237.
- 22 F. Zingales, M. Graziani und U. Belluco, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 256.
- 23 R.B. King und T.F. Korenowski, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1188.
- 24 M.J. Wovkulich, S. Feinberg und J.D. Atwood, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2608.
- 25 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 26 J. Ellermann und H. Gäbelein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 449 (1979) 61.
- 27 M. Bigorgne, R. Poilblanc und M. Pankowski, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 1217.
- 28 J. Fleming in *Grenzzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
- 29 D. Hall, J.H. Ling und R.S. Nyholm, *Struct. Bond.*, 15 (1973) 3.
- 30 Ph.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 31 E.W. Abel, M.A. Bennett, R. Burton und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 4559.
- 32 K. Issleib und M. Haftendorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 351 (1967) 9.
- 33 H. Luth und M.R. Truter, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 28.
- 34 M.A. Bennett, W.R. Kneen und R.S. Nyholm, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 552.
- 35 R.B. King und K.H. Pannell, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 273.
- 36 D.S. Brateman, D.W. Milne, E.W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1027.
- 37 D.G. Gorenstein, *Prog. Nucl. Mag. Res. Spectr.*, 16 (1983) 1.
- 38 B.E. Mann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2012.
- 39 G.T. Andrews, J.J. Colquhoun und W. McFarlane, *Polyhedron*, 2 (1983) 783.
- 40 Ch.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.