

Reaktionen koordinierter Liganden

VI *. Stabilisierung von $\text{RP}(\text{OH})_2$, RPHNet_2 und RPHCl als Liganden in $(\text{CO})_5\text{ML}$

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

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf,
 Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. Februar 1990)

Abstract

Starting from compounds $(\text{CO})_5\text{MPRCINet}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) several new complexes have been obtained in which phosphines—non-existent or having a different tautomeric structure in the free state—are stabilized by coordination to a metal(0) centre. Thus, hydrolysis yields $(\text{CO})_5\text{CrPR}(\text{OH})_2$, methanolysis $(\text{CO})_5\text{CrPR}(\text{OMe})\text{Net}_2$ and reduction with LiAlH_4 $(\text{CO})_5\text{MPRHNet}_2$. The latter were converted into $(\text{CO})_5\text{MPRHCl}$ with gaseous HCl .

Zusammenfassung

Ausgehend von $(\text{CO})_5\text{MPRCINet}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) wurden verschiedene neue Komplexe erhalten, in denen Phosphine, die im freien Zustand nicht existieren oder aber in einer anderen tautomeren Form vorliegen, durch Koordination an ein Metall(0)-Zentrum stabilisiert sind. So entstand bei der Hydrolyse $(\text{CO})_5\text{CrPR}(\text{OH})_2$, bei der Methanolyse $(\text{CO})_5\text{CrPR}(\text{OMe})\text{Net}_2$ und bei Reduktion mit LiAlH_4 $(\text{CO})_5\text{MPRHNet}_2$. Letztere konnten mit gasförmigem HCl in $(\text{CO})_5\text{MPRHCl}$ übergeführt werden.

Einleitung

Durch Umsetzung von Bis(dialkylamino)organylphosphin-pentacarbonyl-metall (0)-Komplexen mit Halogenwasserstoff nach Gl. 1 erhält man die entsprechenden

$$(\text{CO})_5\text{MPR}(\text{NR}'_2)_2 + 2 \text{HX} \rightarrow (\text{CO})_5\text{MPRXNR}'_2 + \text{R}'_2\text{NH} \cdot \text{HX} \quad (1)$$

($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

* V. Mitteilung siehe Ref. 2.

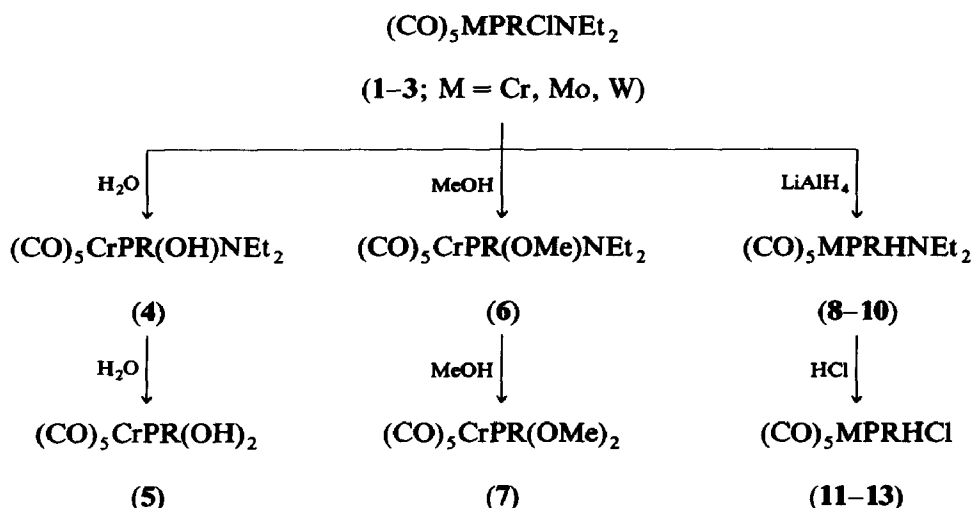


Fig. 1. Reaktionsschema der Komplexe 1-3.

Halogendialkylaminoorganylphosphin-Komplexe [1,2], deren Phosphinliganden infolge der P-N- bzw. P-X-Bindung Zentren unterschiedlicher Reaktivität besitzen. Letztere können Angriffspunkte bei einigen Reaktionen sein, in deren Verlauf sich Liganden bilden, die nur in koordiniertem, nicht aber in freiem Zustand stabil sind. Figur 1 zeigt derartige von uns durchgeführte Umsetzungen.

Die hierbei entstandenen Komplexe enthielten sämtlich Phosphinliganden, die im freien Zustand entweder in einer anderen tautomeren Form vorliegen (4 bzw. 5: $\text{RPH}(\text{O})\text{NEt}_2$ bzw. $\text{RPH}(\text{O})\text{OH}$) oder aber derzeit noch unbekannt sind (8-10: RPHNEt_2 ; 11-13: RPHCl).

Die Komplexe 5-13 konnten hierbei in Substanz isoliert, die intermediäre Entstehung von 4 jedoch nur NMR-spektroskopisch aufgezeigt werden. Hierüber wird nunmehr detailliert berichtet.

Reaktionen von Komplexen $(\text{CO})_5\text{MPRCINeEt}_2$

(a) Hydrolyse

Setzt man Lösungen von 1 in THF mit H_2O bei Raumtemperatur um, so erhält man, wie ^{31}P -NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte, zunächst vermutlich die Komplexe $(\text{CO})_5\text{CrPR}(\text{OH})\text{NEt}_2$ (4) gemäß Gl. 2. Führt man die Umsetzung während 60 min bei 80°C durch, so erfolgt vollständige Hydrolyse zu 5 nach Gl. 3 (vgl. Tab. 1).

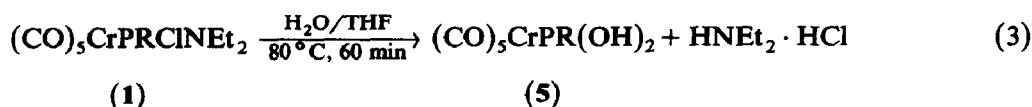
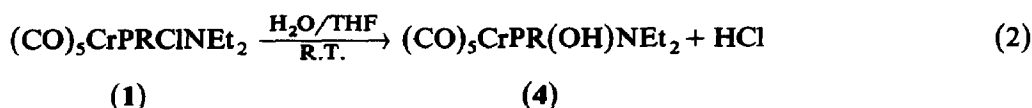


Tabelle 1

Spektroskopische Daten von $(\text{CO})_5\text{CrPR}(\text{OH})_2$ (**5**)^a

	R	$\delta(\text{P})$ (ppm)	IR, $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	m/z [M] ⁺⁺	$I_{\text{rel.}}$ (%)
5a	Ph	179.8	2064 m/1985 w/1943 vs	334	1
5b	c-Hex	198.7	2063 m/1985 w/1950 vs	340	4
5c	(-)-Men	209.1	2061 m/1985 w/1940 vs	395	1

^a c-Hex = Cyclohexyl; (-)-Men = (-)-Menthyl.

Gleichung 2 läßt eine gesteigerte Hydrolysebeständigkeit der P–N-Bindung in den komplexgebundenen Halogenaminophosphinen erkennen, da die freien Liganden unter den genannten Bedingungen vollständig zu Phosphinsäuren $\text{RPH}(\text{O})\text{OH}$ hydrolysiert werden.

Die Komplexe **4** konnten nicht isoliert werden, da die Reaktionslösungen stets noch gleichzeitig entstandenes **5** enthielten, dessen Abtrennung nicht gelang. Ihr intermediäres Auftreten leiten wir jedoch aus folgenden Beobachtungen ab: Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung weist im Falle von **1a** und **1b** zunächst zwei Singulets auf, und zwar das von **5** sowie ein weiteres, welches gegenüber dem des entsprechenden Edukts **1** um ca. 1–5 ppm zu hohem Feld verschoben ist. Die Intensität des Letzteren nimmt mit fortschreitender Hydrolyse stetig ab, so daß schließlich nur noch das Singulett von **5** vorliegt. Infolge des chiralen Substituenten (-)-Menthyl zeigt das Edukt **1c** zwei Singulets, da das koordinierte Phosphin als Diastereomerenpaar vorliegt. Daher enthält in diesem Falle das Spektrum auch zwei Resonanzen für das Intermediat **4c**. In den ^1H -NMR-Spektren treten zunächst noch Signale der in **4** an Phosphor gebundenen NEt_2 -Gruppe auf, die gegenüber denen der Eduktkomplexe geringfügig (um ca. 0.1–0.2 ppm) zu tiefem Feld verschoben sind und zunehmend an Intensität verlieren.

Für die tautomere Form I (vgl. Fig. 2) des Phosphinliganden in **4** (der freie Ligand besitzt Struktur II!) spricht das Fehlen einer P–H-Kopplung im ^{31}P -NMR-

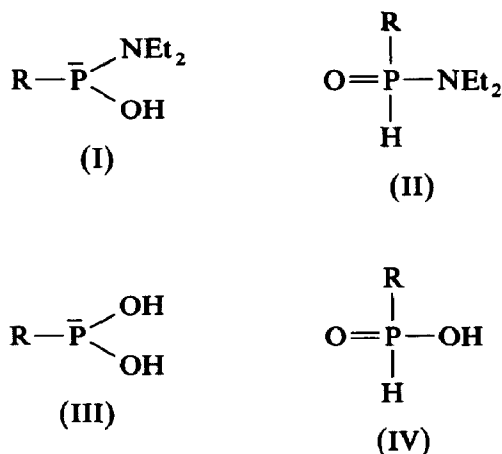


Fig. 2. Tautomere der Phosphinliganden.

Spektrum. Auch in den Komplexen **5** liegt der Ligand in der tautomeren Form(III) vor, die beim freien Liganden (IV) nicht beobachtet wird. Die $\delta(\text{P})$ -Werte von **5** liegen nämlich in einem Bereich, der für über P koordinierte Phosphine typisch ist.

Eine Koordination über den Sauerstoff der P(O)-Gruppe bei Vorliegen des Liganden in **5** gemäß IV würde $\delta(\text{P})$ -Werte bei wesentlich höherem Feld erwarten lassen; denn freie Phenylphosphinsäure $\text{PhPH}(\text{O})\text{OH}$ zeigt eine Resonanz bei 20 ppm [3], so dass sich im Falle von **5a** die sehr hohe Koordinationsverschiebung $\Delta\delta(\text{P})$ ($\Delta\delta(\text{P}) = \delta(\text{P}) (\text{Komplex}) - \delta(\text{P}) (\text{Ligand})$) von ca. 160 ppm ergäbe. Ein solch hoher Wert ist jedoch bei einer Koordination des Liganden über den Sauerstoff wenig wahrscheinlich. Auch das Fehlen einer P–H-Kopplung in den ^{31}P -NMR-Spektren von **5**, sowie die in ihren EI-Spektren stets beobachteten Fragmente $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$, die formal aus einer intramolekularen Wasserabspaltung resultieren, lassen darauf schließen, daß die Liganden in **5** in der tautomeren Form III vorliegen.

Die Resonanz der OH-Protonen in **5** tritt in den 200 MHz-Spektren (CDCl_3 , 15%) zwischen 4.0–4.3 ppm auf. Hinsichtlich ihrer Lage erwies sie sich als stark konzentrations- sowie lösungsmittelabhängig und vergleichbar mit dem für $(\text{CO})_5\text{MoPR}_2\text{OH}$ in CS_2 gefundenen Signal (5–5.5 ppm) [4].

In den IR-Spektren findet sich die für die P–OH-Gruppen charakteristische Valenzschwingung zwischen $2350\text{--}2450\text{ cm}^{-1}$ als schwache aber breite Bande [5]. Im Bereich von $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ beobachtet man für die OH-Gruppen typische breite Banden, die in den Lösungsspektren (CCl_4) mit geringerer Halbwertsbreite bei ca. 3540 cm^{-1} auftreten [4].

(b) Methanolyse

Durch Methanol ließ sich bei Raumtemperatur die P–Cl-Bindung in **1b** und **1c** spalten und es entstanden die Komplexe $(\text{CO})_5\text{CrPR}(\text{OMe})\text{NEt}_2$ **6b** und **6c** als gelbgrüne Kristalle. Im Falle der phenylsubstituierten Verbindung **1a** mußte hierzu jedoch bei 0°C gearbeitet werden, da sonst ein Gemisch von $(\text{CO})_5\text{CrPPh}(\text{OMe})\text{NEt}_2$, hellgrünes Öl, und $(\text{CO})_5\text{CrPPh}(\text{OMe})_2$ entstand (vgl. Tab. 2).

(c) Reduktion mit LiAlH_4

Die Synthese von Komplexen der Verbindungen RPHX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) oder RPHY ($\text{Y} = \text{NR}'_2, \text{OH}, \text{OR}'$) scheitert häufig an der Unbeständigkeit dieser Phosphine, da sie leicht unter Bildung von Cyclophosphinen [6–8] nach Gl. 4 dismutieren.

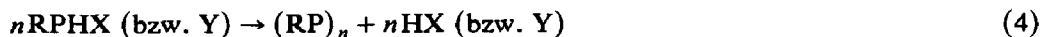


Tabelle 2

Spektroskopische Daten von $(\text{CO})_5\text{CrPR}(\text{OMe})\text{NEt}_2$ (**6**)

	R	$\delta(\text{P})$ (ppm)	IR, $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	m/z [M] $^{+}$	$I_{\text{rel.}}$ (%)
6a	Ph	173.8	2063 vs/1980 s/1940 vs	403	100 (FD)
6b	c-Hex	190.8	2060 s/1980 m/1940 vs	409	100 (FD)
6c	(–)-Men	201.9/199.6	2060 m/1978 w/1935 vs	466	12

Tabelle 3

Spektroskopische Daten von $(\text{CO})_5\text{MPRHNEt}_2$ (8–10)

	M	R	$\delta(\text{P})/^1J(\text{PH})$ (ppm)/(Hz)	IR, $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	m/z [M] ⁺⁺	$I_{\text{rel.}}$ (%)
8a	Cr	Ph	94.7/353	2065 s/1987 m/1940 vs	373	18
8b	Cr	c-Hex	108.2/344	2060 s/1980 m/1945 vs	379	21
8c	Cr	(-)-Men	93.4/344 89.5/342	2060 vs/1980 m/1935 vs	435	90 (FD)
8d	Cr	t-Bu	127.7/350	2055 s/1989 m/1930 vs	353	100 (FD)
9a	Mo	Ph	68.6/336	2075 s/1992 m/1950 vs	417	11
9b	Mo	t-Bu	103.3/340	2070 s/1985 w/1945 vs	397	15
10a	W	Ph	47.3/352 ^a	2072 s/1985 m/1940 vs	505	68
10b	W	t-Bu	83.9/338 ^b	2070 s/1975 w/1940 vs	485	33

^a $^1J(\text{WP}) = 252 \text{ Hz}$ [15]. ^b $^1J(\text{WP}) = 237 \text{ Hz}$.

Erst durch Einführung stark raumerfüllender oder sehr elektronegativer Reste R [7–13] oder durch Koordination an ein Metallcarbonyl werden sie stabil, wie z.B. die Existenz von $(\text{CO})_4\text{FePMeHCl}$ [14] bzw. $(\text{CO})_5\text{WPPhHNEt}_2$ bzw. $(\text{CO})_5\text{WPPhHCl}$ [15] zeigt.

Diese Komplexe entstanden durch Reaktion koordinierter Liganden und zwar im ersten Falle durch eine Reaktion, der auch wir uns in dieser Arbeit bedienten. Setzt man 1–3 bei -80°C in Ether mit LiAlH_4 um, so erhält man in ca. 50–80% Ausbeute die entsprechenden Komplexe $(\text{CO})_5\text{MPRHNEt}_2$ (8–10; M = Cr, Mo, W) (vgl. Tab. 3).

Die P–H-Bindung im koordinierten Phosphin verhält sich relativ inert; so gelang es nicht, 8–10 mit $^n\text{BuLi}$ zu lithieren oder sie mit 1–3 zwecks Knüpfung einer P–P-Bindung unter intermolekularer Abspaltung von HX und Bildung eines Zweikernkomplexes umzusetzen. Erhitzte man 8–10 einige Zeit auf Temperaturen über 100°C , so erhielt man Zersetzungsprodukte, in denen sich ^{31}P -NMR-Spektroskopisch u.a. ein- oder mehrkernige Cyclophosphinkomplexe [16,17] nachweisen ließen, die aus 8–10 unter Abspaltung von Et_2NH entstanden waren.

Durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff konnten aus 8–10 gemäss Gl. 5 in sehr

$$(\text{CO})_5\text{MPRHNEt}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow (\text{CO})_5\text{MPRHCl} + \text{Et}_2\text{NH} \cdot \text{HCl} \quad (5)$$

(8–10)

(11–13)

guter Ausbeute die Komplexe 11–13 erhalten werden (vgl. Tab. 4), über deren

Tabelle 4

Spektroskopische Daten von $(\text{CO})_5\text{MPRHCl}$ (11–13)

	M	R	$\delta(\text{P})/^1J(\text{PH})$ (ppm)/(Hz)	IR, $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	m/z [M] ⁺⁺	$I_{\text{rel.}}$ (%)
11a	Cr	Ph	118.0/355	2070 m/2005 w/1952 vs	336	100 (FD)
11b	Cr	c-Hex	136.5/336	2070 s/1995 m/1950 vs	342	31
11c	Cr	t-Bu	153.5/330	2075 s/1995 m/1950 vs	316	36
12a	Mo	Ph	83.8/348	2080 s/2000 m/1960 vs	383	22
12b	Mo	t-Bu	120.5/318	2075 s/1995 m/1960 vs	360	7
13a	W	Ph	50.9/364 ^a	2080 m/1995 w/1955 vs	469	9
13b	W	t-Bu	91.3/336 ^b	2085 s/1996 m/1966 vs	448	6

^a $^1J(\text{WP}) = 282 \text{ Hz}$ [15]. ^b $^1J(\text{WP}) = 260 \text{ Hz}$.

Umsetzung zu Zweikernkomplexen unter Chlorwasserstoffabspaltung in Gegenwart eines HCl-Acceptors wird demnächst berichtet werden [18].

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Operationen wurden unter Inertgas (nachgereinigtes Argon) in geschlossenen Apparaturen oder einer Glove-Box unter Verwendung trockener und sauerstofffreier Lösungsmittel durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker HX 90R (90 MHz), Bezug: H_3PO_4 ($\delta(\text{P})$ 0 ppm); δ (P)-Werte in Tab. 1–4 (CDCl_3).

^1H -NMR: Hitachi/Perkin-Elmer R-24B (60 MHz), Bezug: TMS ($\delta(\text{H})$ 0 ppm) bzw. mit * versehene Angaben: Bruker AM 200 (200 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, Multipllett; c, zentriert; Heterokernresonanzspektren wurden als 30%, Protonenresonanzspektren als 7% Lösung in deuterierten Lösungsmitteln vermessen. Die vollständigen ^1H -NMR-sämtlicher, sowie die ^{13}C -NMR-Daten der (–)-Menthyl-Verbindungen sind in Ref. 1 aufgelistet.

IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 283 (pur bzw. CDCl_3). Vollständige IR-Daten finden sich in Ref. 1.

Massenspektren: Varian MAT 311A, Vermessung nach Elektronenstoßionisation (EI) bzw. Felddesorption (FD). EI-Spektren: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 60 μA , Quelltemperatur 150–180 °C, Probentemperatur 20–100 °C; FD-Spektren: Hochspannung +3/–5 kV, Anodenstrom: 10 mA, Quelltemperatur: 150–180 °C. Die Intensitäten sind auf den Basispeak mit der relativen Intensität 100% bezogen.

$(\text{CO})_5\text{CrPR}(\text{OH})_2$ (5)

Allgemeine Arbeitsvorschrift. 5 mmol **1** werden in 20 ml THF gelöst, mit 5 ml H_2O versetzt und 1 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man einen öligen Rückstand, den man mit Ether extrahiert. Der Extrakt wird eingedampft und im Vakuum getrocknet. Zur Abtrennung evt. noch vorhandenen Aminhydrochlorids wird das Produkt erneut mit Ether aufgenommen, zweimal mit je 50 ml Wasser, dem 0.5 ml konz. Salzsäure zugesetzt wurden, gewaschen, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Leichtgrüne Öle, Ausbeuten ca. 80%. $\delta(\text{P})$ -Werte, IR- und massenspektrometrische Daten vgl. Tab. 1.

Dihydroxyphenylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5a**). Gef.: C, 39.99; H, 2.21; P, 8.92; Cr, 15.53. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{CrO}_7\text{P}$ (334.1) ber.: C, 39.54; H, 2.11; P, 9.27; Cr, 15.56%. ^1H -NMR* (15% in CDCl_3): $\delta(\text{H})$ (OH) = 4.3 ppm (s); $\delta(\text{H})$ (C_6H_5) = 7.35 ppm (mc). IR: $\nu(\text{POH})$ 2400 cm^{-1} wb (pur); $\nu(\text{OH})$ 3200–3400 cm^{-1} w (pur) bzw. 3530 cm^{-1} w (CCl_4).

Dihydroxycyclohexylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5b**). Gef.: C, 38.78; H, 4.03; P, 9.52; Cr, 15.06. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{CrO}_7\text{P}$ (340.2) ber.: C, 38.84; H, 3.85; P, 9.10; Cr, 15.28%. ^1H -NMR* (15% in CDCl_3): $\delta(\text{H})$ (c- C_6H_{11}) = 1.2–1.9 ppm (mc); $\delta(\text{H})$ (OH) = 4.12 ppm (s). IR: $\nu(\text{POH})$ 2440 cm^{-1} wb (pur); $\nu(\text{OH})$ 3200–3400 cm^{-1} w (pur) bzw. 3540 cm^{-1} w (CCl_4).

Dihydroxy-(–)-menthylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**5c**). Gef.: C, 46.13; H, 5.87; P, 7.62; Cr, 13.22. $C_{15}H_{21}CrO_7P$ (396.3) ber.: C, 45.46; H, 5.34; P, 7.82; Cr, 13.12%. 1H -NMR* (15% in $CDCl_3$): $\delta(H)$ (Men) = 0.7–2.5 ppm (m); $\delta(H)$ (OH) = 4.28 ppm (s). IR: $\nu(POH)$ 2360 cm^{-1} wb (pur); $\nu(OH)$ 3200–3400 cm^{-1} w (pur) bzw. 3550 cm^{-1} w (CCl_4).

(CO)₅CrPR(OMe)NEt₂ (6)

Methoxydiethylaminophenylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**6a**). 5 mmol des Halogenaminokomplexes $(CO)_5CrPPhCINeEt_2$ **1** werden in Methanol gelöst und bei 0 °C 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Hellgrünes Öl, Ausbeute 80%.

Gef.: C, 47.96; H, 4.50; N, 3.20; P, 7.47; Cr, 12.81. $C_{16}H_{18}CrNO_6P$ (403.3) ber.: C, 47.65; H, 4.50; N, 3.47; P, 7.68; Cr, 12.89%. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta(H)$ (CH_3) = 0.98 ppm (t), $^3J(HCCH)$ = 7 Hz; $\delta(H)$ (NCH_2) = 3.0 ppm (mc), $^3J(PNCH)$ = 11 Hz; $\delta(H)$ (OCH_3) = 3.4 ppm (d), $^3J(POCH)$ = 13 Hz; $\delta(H)$ (C_6H_5) = 7.3 ppm (mc).

Methoxydiethylaminocyclohexylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**6b**). 2 mmol des Halogenaminokomplexes $(CO)_5CrPc-HexCINeEt_2$ **1** werden in Methanol gelöst und bei Raumtemperatur 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei Raumtemperatur abgedampft und der halb feste Rückstand aus wenig Methanol bei –80 °C umkristallisiert. Gelbgrüne Kristalle, Ausbeute 75%, Schmp. 69 °C.

Gef.: C, 46.17; H, 5.84; N, 3.17; P, 7.40; Cr, 12.60. $C_{16}H_{24}CrNO_6P$ (409.3) ber.: C, 46.95; H, 5.91; N, 3.42; P, 7.57; Cr, 12.70%. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta(H)$ ($c-C_6H_{11}$) = 1.60 ppm (mc); $\delta(H)$ (CH_3) = 1.06 ppm (t), $^3J(HCCH)$ = 7.0 Hz; $\delta(H)$ (NCH_2) = 3.15 ppm (mc); $\delta(H)$ (OCH_3) = 3.4 ppm (d), $^3J(POCH)$ = 12.5 Hz.

Methoxydiethylamino-(–)-menthylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**6c**). Analog **6b** aus 2.5 mmol des Komplexes $(CO)_5CrP(-)MenCINeEt_2$ **1**. Hellgrüne Kristalle, Ausbeute 70%, Schmp. 63–65 °C.

Gef.: C, 51.11; H, 7.04; N, 2.92; P, 6.75; Cr, 11.09. $C_{20}H_{32}CrNO_6P$ (465.5) ber.: C, 51.61; H, 6.93; N, 3.01; P, 6.65; Cr, 11.17%. 1H -NMR* (C_6D_6): $\delta(H)$ (Men) = 0.75–2.68 ppm (m); $\delta(H)$ (CH_3) (Isomer 1) = 0.93 ppm (t), $^3J(HCCH)$ = 7.0 Hz; $\delta(H)$ (CH_3) (Isomer 2) = 0.92 ppm (t), $^3J(HCCH)$ = 6.8 Hz; $\delta(H)$ (NCH_2) = 3.05 ppm (mc); $\delta(H)$ (OCH_3) (Isomer 1) = 3.18 ppm (d), $^3J(POCH)$ = 12.8 Hz; $\delta(H)$ (OCH_3) (Isomer 2) = 3.23 ppm (d), $^3J(POCH)$ = 12.5 Hz.

$\delta(P)$ -Werte, IR- und massenspektrometrische Daten von **6** vgl. Tab. 2.

(CO)₅MPRHNEt₂ (8–10)

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Zur Darstellung der Verbindungen **8–10** werden 10 mmol des entsprechenden Komplexes **1–3** in 30 ml Ether gelöst und unter Rühren tropfenweise zu einer gekühlten Suspension von 0.5 g (13 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 30 ml Ether gegeben, wobei die Reaktionstemperatur –80 °C nicht überschreiten soll. Die Mischung wird dann während 3 h allmählich auf Raumtemperatur erwärmt und ca. 6 h gerührt. Sodann wird filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur abgedampft und der Rückstand mit 100 ml Pentan verrührt. Nach erneuter Filtration wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand nach dem Aufnehmen in Pentan an silanisiertem Kieselgel chromatographiert; Pentan als Eluens. Die farbige Fraktion wird aufgefangen. Hellgelbe Öle, Ausbeuten ca. 60–80%. $\delta(P)$ -Werte, IR- und massenspektrometrische Daten vgl. Tab. 3.

Diethylaminophenylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**8a**). Gef.: C, 47.67; H, 4.32; N, 3.77; P, 8.40; Cr, 13.89. $C_{15}H_{16}CrNO_5P$ (373.3) ber.: C, 48.27; H, 4.32; N, 3.75; P, 8.30; Cr, 13.93%.

Diethylaminocyclohexylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**8b**). Gef.: C, 47.12; H, 5.57; N, 3.60; Cr, 13.54. $C_{15}H_{22}CrNO_5P$ (379.3) ber.: C, 47.49; H, 5.85; N, 3.69; Cr, 13.70%.

Diethylamino-(–)-menthylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**8c**). Gef.: C, 51.95; H, 7.05; N, 2.86; P, 6.95; Cr, 12.11. $C_{19}H_{30}CrNO_5P$ (435.4) ber.: C, 52.41; H, 6.94; N, 3.22; P, 7.11; Cr, 11.94%.

Diethylamino-*t*-butylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**8d**). Gef.: C, 44.05; H, 5.67; N, 4.01; P, 8.70; Cr, 14.60. $C_{13}H_{20}CrNO_5P$ (353.3) ber.: C, 44.20; H, 5.71; N, 3.96; P, 8.77; Cr, 14.72%.

Diethylaminophenylphosphin-pentacarbonyl-molybdän(0) (**9a**). Gef.: C, 43.24; H, 3.81; N, 3.40; P, 7.12; Mo, 23.06. $C_{15}H_{16}MoNO_5P$ (417.2) ber.: C, 43.18; H, 3.87; N, 3.36; P, 7.42; Mo, 23.00%.

Diethylamino-*t*-butylphosphin-pentacarbonyl-molybdän(0) (**9b**). Gef.: C, 40.39; H, 5.48; N, 3.48; Mo, 23.82. $C_{13}H_{20}MoNO_5P$ (397.1) ber.: C, 39.31; H, 5.07; N, 3.52; Mo, 24.15%.

Diethylaminophenylphosphin-pentacarbonyl-wolfram(0) (**10a**). Gef.: C, 35.60; H, 3.26; N, 2.85; P, 6.59; W, 36.40. $C_{15}H_{16}NO_5PW$ (505.1) ber.: C, 35.67; H, 3.19; N, 2.77; P, 6.13; W, 36.40%.

Diethylamino-*t*-butylphosphin-pentacarbonyl-wolfram(0) (**10b**). Gef.: C, 32.85; H, 4.38; N, 2.88; W, 37.63. $C_{13}H_{20}NO_5PW$ (485.1) ber.: C, 32.19; H, 4.15; N, 2.88; W, 37.89%.

(CO)₅MPR₂Cl (11–13)

Allgemeine Arbeitsvorschrift. 10 mmol der Aminophosphinkomplexe **8–10** werden in 40 ml Pentan gelöst, auf 0 °C gekühlt und auf die Lösung während 10 min unter Rühren trockenes Chlorwasserstoffgas aufgeleitet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt, der Rückstand mit ca. 25–50 ml Pentan digeriert, der Extrakt filtriert und im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Die Reinigung der Komplexe erfolgt durch Chromatographie an silanisiertem Kieselgel (Eluens: Pentan); die farbige Fraktion wird aufgefangen. Gelbe Öle oder Kristalle, Ausbeuten ca. 90%. $\delta(P)$ -Werte, IR- und massenspektrometrische Daten vgl. Tab. 4.

Chlorphenylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**11a**). Gef.: C, 39.57; H, 1.98; P, 9.12; Cr, 15.27; Cl, 10.54. $C_{11}H_6ClCrO_5P$ (336.6) ber.: C, 39.25; H, 1.80; P, 9.20; Cr, 15.45; Cl, 10.53%. Schmp.: 37 °C.

Chlorcyclohexylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**11b**). Gef.: C, 38.50; H, 3.78; Cr, 15.37; Cl, 10.13. $C_{11}H_{12}ClCrO_5P$ (342.6) ber.: C, 38.56; H, 3.53; Cr, 15.17; Cl, 10.34%. Schmp.: 43–44 °C.

Chlor-*t*-butylphosphin-pentacarbonyl-chrom(0) (**11c**). Gef.: C, 34.32; H, 3.38; Cr, 16.52; Cl, 11.30. $C_9H_{10}ClCrO_5P$ (316.6) ber.: C, 34.14; H, 3.18; Cr, 16.42; Cl, 11.19%.

Chlorphenylphosphin-pentacarbonyl-molybdän(0) (**12a**). Gef.: C, 34.90; H, 1.76; P, 8.15; Mo, 24.89; Cl, 9.38. $C_{11}H_6ClMoO_5P$ (380.5) ber.: C, 34.72; H, 1.59; P, 8.14; Mo, 25.21; Cl, 9.32%. Schmp.: 47 °C.

Chlor-*t*-butylphosphin-pentacarbonyl-molybdän(0) (**12b**). Gef.: C, 30.19; H, 2.99; Mo, 26.11; Cl, 9.42. $C_9H_{10}ClMoO_5P$ (360.5) ber.: C, 29.98; H, 2.79; Mo, 26.61; Cl, 9.83%.

Chlorphenylphosphin-pentacarbonyl-wolfram(0) (13a). Gef.: C, 28.57; H, 1.42; P, 6.90; W, 39.21; Cl, 7.47. $C_{11}H_6ClO_5PW$ (468.4) ber.: C, 28.20; H, 1.29; P, 6.61; W, 39.25; Cl, 7.57%. Schmp.: 49° C.

Chlor-*t*-butylphosphin-pentacarbonyl-wolfram(0) (13b). Gef.: C, 25.08; H, 2.41; W, 40.90; Cl, 7.85. $C_9H_{10}ClO_5PW$ (448.4) ber.: C, 24.10; H, 2.25; W, 41.00; Cl, 7.90%.

Literatur

- 1 D. Lorenzen, Dissertation, Universität Düsseldorf 1988; A. Hinz, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1988.
- 2 K. Diemert, W. Kuchen und D. Lorenzen, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 17.
- 3 V. Mark, C.H. Dungan, M.M. Crutchfield und J.R. van Wazer, in: M. Grayson and E.J. Griffith (Eds.), *Topics in Phosphorus Chemistry* 5, Interscience Publishers, New York–London–Sidney, 1967, p. 227.
- 4 Ch.S. Kraihanzel und Ch.M. Bartish, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3572.
- 5 D.E. Corbridge, in: M. Grayson and E.J. Griffith (Eds.), *Topics in Phosphorus Chemistry* 6, Interscience Publishers, New York–London–Sidney–Toronto, 1969, p. 235.
- 6 G. Huttner und H.-D. Müller, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 596.
- 7 H.R. O'Neal und R.H. Neilson, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1372 und dort zitierte Literatur.
- 8 A.H. Cowley, J.E. Kilduff, N.C. Norman und M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1801.
- 9 H. Kischkel und G.-V. Röschenthaler, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4842.
- 10 R.C. Dobbie, P.D. Gosling und B.P. Straughan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2368.
- 11 A.H. Cowley, J.E. Kilduff, N.C. Norman, J.L. Atwood, M. Pakulski und W.E. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4845.
- 12 J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satge und J. Jaud, *Phosphorus Sulfur*, 17 (1983) 221.
- 13 E. Niecke, R. Rüger und W. Güth, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1049.
- 14 M. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2322.
- 15 A. Marinetti und F. Mathey, *Organometallics*, 1 (1982) 1488.
- 16 A.-M. Hinke, A. Hinke und W. Kuchen, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 280.
- 17 J. Fenske, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1985.
- 18 K. Diemert, A. Hinz und W. Kuchen, in Vorbereitung.