

Darstellung und HCl-Reaktion von Metall-Carbonyl-Komplexen des Dimethylamino-dimethylphosphins¹⁾

Elisabeth Schädel und Heinrich Vahrenkamp*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21

Eingegangen am 14. Juni 1974

In Metallcarbonylen und Cyclopentadienylmetallcarbonylen lassen sich CO-Gruppen durch Dimethylamino-dimethylphosphin substituieren. Die entstehenden, zum Teil flüssigen Derivate sind durch ihre IR- und NMR-Spektren leicht zu identifizieren. Sie reagieren mit ätherischer HCl-Lösung, wobei meist die entsprechenden Dimethylchlorphosphin-Komplexe entstehen, die durch direkte Substitution zum Teil nicht darstellbar sind.

Preparation and Reaction with HCl of Metal Carbonyl Complexes of Dimethylamino-dimethylphosphine¹⁾

In metal carbonyls and cyclopentadienyl metal carbonyls CO groups can be replaced by dimethylamino-dimethylphosphine. The resulting derivatives, some of which are liquids, are easily identified by their i.r. and n.m.r. spectra. They react with HCl in ether solution, in most cases with formation of the corresponding complexes of dimethylchlorphosphine, some of which are not accessible through direct substitution.

Reaktionen am Liganden werden in zunehmendem Maße auch in der Metall-Carbonyl-Chemie untersucht. Die Reaktionsträgheit vieler Carbonylmetall-Einheiten läßt sie saure und basische Reaktionsbedingungen überstehen. Das eröffnet ein neues Gebiet der Chemie dieser Verbindungen.

Ein Reaktionstyp, die nucleophile Substitution von Chlorid in Chlorphosphin-Carbonylkomplexen, verdeutlicht die Anwendungsbreite solcher Umsetzungen: Am koordinierten Phosphin läßt sich Cl durch OH, OR, SH, SR, NR₂²⁾, durch CN, NCO, NCS, N₃³⁾, durch H⁴⁾ und durch andere Carbonylmetalleinheiten^{5,6)} substituieren. Letzteres bedeutet eine der von uns angewendeten Reaktionen zum Aufbau mehrkerniger Komplexe.

Zu unseren Mehrkernkomplexsynthesen^{5,6)} setzen wir Carbonylkomplexe mit Dimethylchlorphosphin und Dimethylchlorarsin als Liganden ein. Diese sind nicht immer direkt aus dem Metallcarbonyl und dem Liganden erhältlich, da freie Chlorphosphine und Chlorarsine gegenüber einigen Metallcarbonylen zu reaktiv sind. Eine

¹⁾ Teil der Zulassungsarbeit für die wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien, E. Schädel, Univ. München 1973.

²⁾ Vgl. C. S. Kraihanzel und C. M. Bartish, J. Organomet. Chem. **43**, 343 (1972).

³⁾ Vgl. M. Höfler und M. Schnitzler, Chem. Ber. **107**, 194 (1974).

⁴⁾ M. Höfler und M. Schnitzler, Chem. Ber. **104**, 3117 (1971).

⁵⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 3261 (1971).

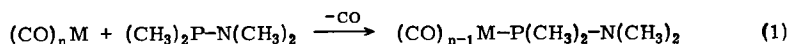
⁶⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **63**, 389 (1973).

indirekte Synthese mußte daher entwickelt werden. Wir fanden diese in der beschriebenen⁷⁻¹¹⁾ Umsetzung von Aminophosphin-Komplexen mit wasserfreiem Chlorwasserstoff, wobei unter Abspaltung des Amins die entsprechenden Chlorphosphin-Komplexe gebildet werden. So sind zum Beispiel die Tetracarbonylisenkomplexe von $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ praktisch nicht direkt aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu gewinnen. In guter Ausbeute erhielten wir sie dagegen durch HCl-Spaltung der entsprechenden Aminophosphin-⁶⁾ bzw. Aminoarsin-Komplexe¹²⁾.

Um die Anwendungsbreite der HCl-Reaktion und den Existenzbereich der betroffenen Verbindungen kennenzulernen, erschien eine zusammenfassende Untersuchung sinnvoll. Die vorliegende Arbeit beschreibt diese Untersuchung an Aminophosphin-Komplexen von V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co und Ni.

Die Aminophosphin-Komplexe

Aminophosphine sind mindestens ebenso basisch wie Organophosphine und daher gute Komplexliganden¹³⁾. Ihre Komplexe lassen sich nach denselben Methoden darstellen, wie sie für Organophosphinkomplexe üblich sind. Unsere Ergebnisse bestätigen dies. Die Umsetzungen des Dimethylamino-dimethylphosphins verliefen alle nach dem Schema (1):



1

Das Darstellungsverfahren war dabei für den Vanadinkomplex **1a** die direkte photochemische Methode¹⁴⁾, für die Komplexe **1b**, **1c** und **1d** des Chroms, Molybdäns und Wolframs sowie für den Cyclopentadienyl-mangankomplex **1f** die indirekte photochemische Methode¹⁵⁾, für den Brommangankomplex **1e** und für die Eisen- und Nickelkomplexe **1h** und **1k** die Vereinigung der Komponenten bei Raumtemperatur¹⁶⁾ und schließlich für den disubstituierten Dimangankomplex **1g** und den Kobaltkomplex **1i** die Reaktion der Komponenten bei erhöhter Temperatur¹⁶⁾.

Tab. 1 gibt die Eigenschaften der neuen Aminophosphin-Komplexe wieder. Es sind vorwiegend Öle, die sich im Hochvakuum destillieren lassen. Die Verbindungen sind im festen Zustand einigermaßen, im flüssigen Zustand nur mäßig luftstabil. Die festen Komplexe sind gut löslich, die flüssigen sind mit den gebräuchlichen inerten Lösungsmitteln mischbar. Den Eisenkomplex **1h** haben wir schon beschrieben⁶⁾. Es ist anzunehmen, daß sich weitere Komplexe dieser Art darstellen lassen.

⁷⁾ W. M. Douglas und J. K. Ruff, *Synthesis Inorg. Metalorg. Chem.* **2**, 151 (1972).

⁸⁾ Th. Kruck, M. Höfler, H. Jung und H. Blume, *Angew. Chem.* **81**, 533 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 522 (1969).

⁹⁾ M. Höfler und W. Marre, *Angew. Chem.* **83**, 174 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 187 (1971).

¹⁰⁾ W. M. Douglas und J. K. Ruff, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3558.

¹¹⁾ M. Höfler und M. Schnitzler, *Chem. Ber.* **105**, 1133 (1972).

¹²⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **106**, 2556 (1973).

¹³⁾ C. A. McAuliffe (ed.), *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands*, Macmillan, London 1973.

¹⁴⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, *Chem. Ber.* **100**, 2812 (1967).

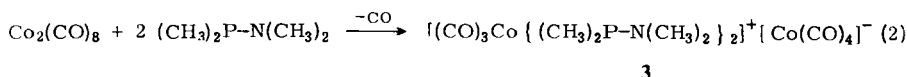
¹⁵⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, *Chem. Ber.* **102**, 3608 (1969).

¹⁶⁾ T. A. Manuel, *Advan. Organomet. Chem.* **3**, 181 (1965).

Tab. 1. Die Komplexe $L_m(\text{CO})_{n-1}\text{M}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (I)

$L_m(\text{CO})_{n-1}\text{M}$	Komplex I	Farbe	Schmp. bzw. Kp.	% Ausb.
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{V}$	1a	rot	58°C	54
$(\text{CO})_5\text{Cr}$	1b	farblos	70–80°C/10 ⁻³ Torr	56
$(\text{CO})_5\text{Mo}$	1c	farblos	80–90°C/10 ⁻³ Torr	69
$(\text{CO})_5\text{W}$	1d	farblos	80–90°C/10 ⁻³ Torr	31
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{Mn}$	1e	orangerot	65°C	89
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$	1f	gelb	42°C	52
$1/2[(\text{CO})_8\text{Mn}_2]$	1g	orange	132°C	17
$(\text{CO})_4\text{Fe}^6$	1h	gelb	80–85°C/10 ⁻³ Torr	72
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Co}$	1i	dunkelrot	100–110°C/10 ⁻³ Torr	20
$(\text{CO})_3\text{Ni}$	1k	farblos	70–80°C/10 ⁻³ Torr	73

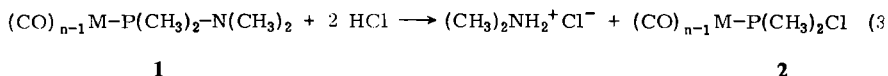
Von den untersuchten Metallcarbonylen ergab nur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nicht das einfache Substitutionsprodukt mit einem Phosphin pro Metallatom. Wie mit anderen Phosphinen beobachtet¹⁷⁾, lief unter Ionenbildung Reaktion (2) ab:



Das dabei gebildete neue Kobalt-Kation ließ sich mit Tetraphenylborat als Anion in analysenreiner Form isolieren.

Die Chlorphosphin-Komplexe

Von den Aminophosphin-Komplexen **1** wurden die einkernigen mit Chlorwasserstoff in Äther umgesetzt. Die erhoffte Reaktion war (3):



Sie lief in den meisten Fällen ab. Tab. 2 beschreibt die erhaltenen Chlorphosphin-Komplexe. Von diesen haben wir die Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs⁵⁾ sowie des Nickels⁶⁾ auch direkt aus Dimethylchlorphosphin erhalten. Für diese Fälle bietet die neue Methode daher keine Vorteile. In den anderen Fällen war die direkte Synthese aber nicht möglich, so daß auf diesem Wege die Dimethylchlorphosphin-Komplexe erstmals zugänglich werden.

Ohne das erhoffte Ergebnis blieben die Umsetzungen der Vanadin- und Kobaltkomplexe **1a** und **1i** mit HCl. In beiden Fällen wurde alles CO abgespalten und es entstanden uneinheitliche Niederschläge, die organische Bestandteile und Chlorid enthielten. Hier ist also nicht nur die Reaktivität des Ausgangsmaterials $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$, sondern auch die Instabilität des Chlorphosphin-Komplexes zu groß, um dessen Isolation zu erlauben.

17) W. Hieber und W. Freyer, Chem. Ber. **91**, 1230 (1958).

Die Komplexe **2** sind niedrigschmelzende Festkörper von geringer thermischer Stabilität. Die nur über den Aminophosphin-Komplex zugänglichen Komplexe **2** sind erwartungsgemäß weniger stabil als die schon bekannten. Sie zersetzen sich beim Aufbewahren bei Raumtemperatur innerhalb von Tagen. Alle Komplexe **2** müssen unter Luftausschluß aufbewahrt werden, da sie sich sonst hydrolytisch zersetzen. Ihre Reaktivität gegenüber Nucleophilen ist besonders für den Molybdänkomplex **2c** schon demonstriert worden^{2, 18)}.

Tab. 2. Die Komplexe $L_m(CO)_{n-1}M-P(CH_3)_2Cl$ (**2**)

$L_m(CO)_{n-1}M$	Komplex 2	Farbe	Schmp. (°C)	% Ausb.
$(CO)_5Cr$	2b	tiefgelb	35	54
$(CO)_5Mo$	2c	gelb	36	23
$(CO)_5W$	2d	farblos	51	58
$Br(CO)_4Mn$	2e	orange	62	36
$C_5H_5(CO)_2Mn$	2f	gelb	68	27
$(CO)_4Fe$	2h	gelb	46	82
$(CO)_3Ni$	2k	farblos	-10	38

IR-Spektren

Die IR-Spektren der neuen Komplexe **1** und **2** (vgl. Tab. 3) beweisen ihre Identität. Dimethylamino-dimethylphosphin sollte in seinen Donator-Akzeptor-Eigenschaften nicht allzusehr verschieden sein von Triphenylphosphin. Dementsprechend ist ein Vergleich mit den IR-Spektren der entsprechenden Triphenylphosphin-Komplexe von V¹⁹⁾, Cr, Mo, W²⁰⁾, Mn²¹⁻²³⁾, Fe²⁴⁾, Co²⁵⁾ und Ni²⁶⁾ hilfreich. Zahl und Lage der C—O-Valenzschwingungsbanden passen jeweils zueinander. Ein Vergleich der Komplexe **1** bzw. **2** untereinander ist angesichts der sehr verschiedenen Struktur der einzelnen Verbindungen nicht möglich.

Aufschlußreich ist dagegen der Vergleich der zusammengehörigen Komplexe **1** und **2**. Die Schwingungsfrequenzen der Chlorphosphinkomplexe **2** liegen dabei jeweils höher als die der Aminophosphin-Komplexe **1**. Dies zeigt, daß Dimethylchlorphosphin ein schwächerer Donor bzw. ein stärkerer Akzeptor ist als Dimethylamino-dimethylphosphin. Besonders deutlich wird dieser Effekt in den Komplexen **2b**, **c**, **d** und **h**, in denen sich eine Bande der zum Liganden *trans*-ständigen CO-Gruppe zuordnen läßt. Mit einem induktiven Effekt läßt sich die Erscheinung nicht erklären, da Chlor

18) C. S. Kraihanzel und C. M. Bartish, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 3572 (1972).

19) E. O. Fischer, E. Louis und R. J. J. Schneider, Angew. Chem. **80**, 122 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 136 (1968).

20) T. A. Magee, C. N. Matthews, T. S. Wang und J. H. Wotiz, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3200 (1961).

21) R. J. Angelici und F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2495 (1962).

22) R. S. Nyholm, S. S. Sandhu und M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. **1963**, 5916.

23) A. G. Osborne und M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. **1964**, 634.

24) F. A. Cotton und R. V. Parish, J. Chem. Soc. **1960**, 1440.

25) A. J. Hart-Davis und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **9**, 2658 (1970).

26) M. Bigorgne und A. Zelwer, Bull. Soc. Chim. France **1960**, 1986.

und Stickstoff gleiche Elektronegativität haben. Die Häufung von freien Elektronenpaaren an den benachbarten Atomen Stickstoff und Phosphor scheint eher für die erhöhte Basizität des Aminophosphins verantwortlich zu sein. Wie die Untersuchung einer Reihe von $(\text{CH}_3)_2\text{PX}$ -Derivaten von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zeigt²⁾, sind $(\text{CH}_3)_2\text{PCL}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ die beiden Extreme in den relativen Donator-Akzeptor-Eigenschaften dieser Liganden.

Tab. 3. IR-Spektren der Komplexe **1** und **2** im CO-Valenzschwingungsbereich (Cyclohexanlösung, 0.1-mm-Flüssigkeitsküvetten, cm^{-1})

1a	1958 st	1885 m	1863 m	1850 st
1b	2068 m	1949 st	1935 sst	
1c	2079 m	1942 sst		
1d	2080 m	1946 st	1937 sst	
1e	2095 m	2025 sst	1945 st	
1f	1940 st	1878 st		
1g	1989 st	1948 sst		
1h	2065 st	1978 st	1937 sst	
1i	1928 st			
1k	2086 m	2010 st		
2b	2080 m	1995 s	1969 st	1950 sst
2c	2075 m	2001 s	1972 st	1957 sst
2d	2085 m	1989 s	1963 st	1949 sst
2e	2100 m	2020 sst	1977 st	
2f	1954 st	1896 st		
2h	2072 st	2002 st	1960 sst	1947 sst
2k	2093 st	2020 sst	1975 st	

NMR-Spektren

Dank der Tatsache, daß Methylverbindungen untersucht werden, bieten die NMR-Spektren der Substanzen eine bequeme Kontrolle von Reaktionsverlauf und Reinheit der Produkte. Tab. 4 gibt die NMR-Daten der reinen Komplexe **1** und **2**.

Gegenüber den freien Liganden $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PCL}$ sind die P-Methyl-Signale in allen Fällen zu niedrigerem Feld verschoben. Das wird verständlich durch die Positivierung des Phosphoratoms bei der Komplexbildung. Eine regelmäßige Abhängigkeit von $\delta(\text{P}-\text{CH}_3)$ von den Metallatomen ist nicht zu beobachten. Auch einen einfachen Zusammenhang zwischen den chemischen Verschiebungen zusammengehöriger Komplexe **1** und **2** gibt es nicht.

Auffallend ist für die Komplexe **1**, daß kein drastischer Unterschied besteht zwischen den P-C-H-Kopplungskonstanten des freien und komplexierten Liganden. Dies unterstützt die These²⁷⁾, daß bei der Komplexbildung ein Vorzeichenwechsel der für den freien Liganden positiven²⁸⁾ Kopplungskonstanten eintritt. Demnach ist der Unterschied der Kopplungskonstanten etwa zwischen **1a** und freiem $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nicht 1.0 Hz, sondern 12.0 Hz. Ein großer Unterschied ist zu erwarten, da sich bei der Komplexbildung die Bindungsverhältnisse am Phosphoratom deutlich ändern, groß ausgedrückt etwa durch den Übergang eines p^3 - in ein sp^3 -Hybrid.

²⁷⁾ A. R. Cullingworth, A. Pidcock und J. D. Smith, Chem. Commun. 1966, 89.

²⁸⁾ S. L. Mannatt, G. L. Juvinal, R. I. Wagner und D. D. Ellemann, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2689 (1966).

Tab. 4. NMR-Spektren der Komplexe **1** und **2** (Benzol, int. TMS)

Komplex	δ P-CH ₃ (ppm)	<i>J</i> (Hz)	δ N-CH ₃ (ppm)	<i>J</i> (Hz)	δ C ₅ H ₅ (ppm)	<i>J</i> (Hz)
1a	-1.15	6.5	-2.23	10.3	-4.56	1.5
1b	-1.22	6.0	-2.19	12.2		
1c	-1.15	5.1	-2.15	12.2		
1d	-1.30	6.0	-2.13	12.7		
1e	-1.46	8.0	-2.15	11.6		
1f	-1.28	7.5	-2.32	11.0	-4.23	1.2
1g	-1.33	7.1	-2.17	12.3		
1h	-1.17	8.7	-2.14	11.7		
1i	-1.22	7.9	-2.38	11.2	-4.67	0.9
1k	-1.02	5.0	-2.22	11.5		
freies (CH ₃) ₂ P-N(CH ₃) ₂	-0.94	5.5	-2.40	9.9		
2b	-1.35	4.9				
2c	-1.40	4.0				
2d	-1.49	4.9				
2e	-1.69	7.0				
2f	-1.64	6.4			-4.14	2.2
2h	-1.46	7.8				
2k	-1.51	2.8				
freies (CH ₃) ₂ PCl	-1.25	9.0				

Ein Zusammenhang besteht zwischen den P-C-H-Kopplungskonstanten zusammengehöriger Komplexe **1** und **2**. Sie sind in den Komplexen **2** jeweils um recht genau 1.0 Hz kleiner als in den Komplexen **1**. Diese Beziehung gilt nicht für die freien Liganden. Der Schluß daraus ist, daß sich jeweils von **1** nach **2** die Bindungsverhältnisse gleichermaßen ändern, daß diese Änderung aber nicht der Änderung in den freien Liganden entspricht. Letzteres würde voraussetzen, daß die beiden Liganden in ihrem Donator-Akzeptor-Verhalten übereinstimmen. Dem widersprechen aber die chemische Erfahrung und die IR-Spektren der Komplexe.

Im Gegensatz zu den P-CH₃-Signalen sind in den Komplexen **1** die N-CH₃-Signale im Vergleich zum freien Liganden jeweils zu höherem Feld verschoben. Die P-N-C-H-Kopplungskonstanten sind geringfügig vergrößert. Die geringe Größe der Veränderungen ist in Übereinstimmung mit der Erwartung, daß die Bindungsverhältnisse am Stickstoff bei der Komplexbildung praktisch gleich bleiben.

Auch die Cyclopentadienyl-NMR-Signale zeigen durch Kopplung die Gegenwart des Phosphors in den Komplexen an. Die Signalaufspaltungen sind jedoch so klein, daß sie nur bei ganz sauberen Verbindungen beobachtet werden können.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Dr. W. Ehrl stellte einige Geräte und Substanzen zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Luftausschluß in trockenen Lösungsmitteln ausgeführt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Varian A 60-, zur Aufnahme der IR-Spektren ein Beckman IR 10-Gerät. Zu Bestrahlungen diente ein Hg-Hochdruckbrenner vom Typ Hanau TQ 150. Dimethylamino-dimethylphosphin wurde nach der Literaturvorschrift²⁹⁾ gewonnen.

Dimethylamino-dimethylphosphin-substituierte Metallcarbonyle (1)

Das Metallcarbonyl wurde aufgelöst und mit der äquimolaren Menge $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ behandelt. Die Darstellungsmethoden waren:

1. direktes photochemisches Verfahren¹⁴⁾: Eine Lösung von Metallcarbonyl und Ligand wurde bis etwa zur Abspaltung von 1 Moläquivalent CO bestrahlt.
2. indirektes photochemisches Verfahren¹⁵⁾: Eine Lösung des Metallcarbonyls wurde bis zur Abspaltung von 1 Moläquivalent CO bestrahlt und dann mit dem Liganden versetzt. In diesem Fall ist die Reaktionsdauer die Reaktionszeit nach der Bestrahlung.
3. thermisches Verfahren: Eine Lösung von Metallcarbonyl und Ligand wurde bei der angegebenen Reaktionstemperatur umgesetzt.

Die Reaktionsmischungen wurden i. Vak. zur Trockne eingedampft und dann nach 2 Methoden aufgearbeitet:

A. der Rückstand wurde in n-Hexan aufgenommen, die Lösung filtriert und wieder eingedampft. Dann wurde in einer Kurzweg-Destillationsapparatur bei der angegebenen Ölbadtemp. destilliert. Die Produkte kristallisierten zum Teil in der Destillationsvorlage.

B. Der Rückstand wurde in n-Hexan aufgenommen, die Lösung filtriert und weitgehend wieder eingeeengt. Beim Abkühlen kristallisierte das Produkt aus.

Tab. 5 gibt die Details der Umsetzungen. Farben und Schmelzpunkte der Produkte sind in Tab. 1 enthalten.

Dimethylchlorphosphin-substituierte Metallcarbonyle (2)

Eine ätherische Lösung der Komplexe **1** wurde mit einem 20–30proz. Überschuß einer 1 M Lösung von HCl in Äther versetzt, wobei sich sofort ein flockiger Niederschlag bildete. Nach der angegebenen Reaktionsdauer wurde filtriert und der Niederschlag mit Äther nachgewaschen. Nach Entfernen des Äthers wurde aus sehr wenig n-Pentan bei tiefer Temperatur umkristallisiert.

Tab. 6 gibt quantitative Angaben zu den Umsetzungen. Tab. 7 faßt die Analysen aller neuen Komplexe zusammen.

Bis(dimethylamino-dimethylphosphin)tricarbonylkobalt-tetracarbonylkobaltat (3): Zu 1.71 g (5 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 25 ml n-Hexan wurden langsam 1.05 g (10 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ in 25 ml n-Hexan getropft und dann 4 h gerührt. Nach Filtrieren und Waschen des Rückstandes mit Hexan wurde dieser in wenig CH_2Cl_2 gelöst und vorsichtig mit Petroläther versetzt. Es kristallisierten langsam 1.24 g (49%) **3** in grünlichen Kristallen vom Schmp. 112 °C aus, die abfiltriert und getrocknet wurden.

IR (CHCl_3): 2000 st, 1889 cm^{-1} sst. — NMR (CHCl_3): zwei Pseudotriplets bei –2.04 und –2.72 ppm mit Linienabständen von 8.0 und 13.5 Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2$ (524.2) Ber. C 34.37 H 4.62 N 5.34 Gef. C 33.44 H 4.56 N 4.72

²⁹⁾ A. B. Burg und P. J. Slota, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1107 (1958).

Tab. 5. Darstellung der Komplexe 1

$L_m(CO)_nM$	Ausgangsmaterial g	mmol	Darst.- methode	Lösungs- mittel	Reakt.- Temp. (°C)	Reakt.- Dauer (h)	Reinigungs- methode	Ausb. g	Ausb. %	Sdp./ 10^{-3} Torr
1a	$C_3H_5(CO)_4V$	0.83	1	Benzol	10	3	A	0.59	54	130–140°C
1b	$(CO)_6Cr$	2.20	2	THF	20	1	A	1.85	56	70–80°C
1c	$(CO)_6Mo$	2.64	2	THF	20	1	A	2.35	69	80–90°C
1d	$(CO)_6W$	3.52	2	THF	20	1	A	1.34	31	80–90°C
1e	$Br(CO)_5Mn$	1.42	3	Hexan	20	2	B	1.27	89	—
1f	$C_3H_5(CO)_3Mn$	2.04	2	THF	20	12	A	1.47	52	110–120°C
1g	$(CO)_{10}Mn_2$	1.95	3	Toluol	110	2	B	0.47	17	—
1h	$(CO)_9Fe_2$	3.20	3	Benzol	20	12	A	1.73	72	80–85°C
1i	$C_3H_5(CO)_2Co$	0.60	3	Hexan	70	80	A	0.17	20	100–110°C
1k	$(CO)_4Ni$	1.71	3	Hexan	20	1	A	1.80	73	70–80°C

Tab. 6. Darstellung der Komplexe 2

Ausgangsmaterial g	mmol	Reakt.- Dauer (h)	Ausb. g	Ausb. %	Schmp. (°C)		
2b	1b	0.77	2.59	1	0.40	54	35
2c	1c	3.97	11.6	1	0.89	23	36
2d	1d	0.55	1.28	1	0.31	58	51
2e	1e	1.27	3.60	1	0.48	36	62
2f	1f	1.07	3.81	100	0.28	27	68
2h⁶⁾	1h	0.64	2.35	1	0.51	82	46
2k	1k	1.40	4.07	4	0.37	38	–10

Tab. 7. Analysen der Komplexe 1 und der neuen Komplexe 2

Verbindung	Summenformel (Mol.-Masse)	Ber. C Gef.	H	N	Cl
[Dimethyl(dimethylamino)phosphin]- -trifricarbonyl(cyclopentadienyl)vanadium(I)	1a C ₁₂ H ₁₇ NO ₃ PV (305.2)	47.23 47.24	5.61 5.74	4.59 4.95	
-pentacarbonylchrom(0)	1b C ₉ H ₁₂ CrNO ₅ P (297.2)	36.38 35.68	4.07 3.94	4.71 4.24	
-pentacarbonylmolybdän(0)	1c C ₉ H ₁₂ MoNO ₅ P (341.1)	31.69 32.19	3.55 3.83	4.11 3.88	
-pentacarbonylwolfram(0)	1d C ₉ H ₁₂ NO ₅ PW (429.0)	25.19 25.34	2.81 3.32	3.26 2.94	
-tetracarbonylmangan(I)-bromid	1e C ₈ H ₁₂ BrMnNO ₄ P (351.9)	27.28 27.25	3.44 2.94	3.98 3.41	
-dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan(I)	1f C ₁₁ H ₁₇ MnNO ₂ P (281.1)	46.97 47.12	6.10 5.88	4.98 4.63	
Bis(dimethyl(dimethylamino)phosphin)- -octacarbonyldimangan(0)	1g C ₁₆ H ₂₄ Mn ₂ N ₂ O ₈ P ₂ (544.2)	35.31 35.21	4.45 4.01	5.15 5.60	
[Dimethyl(dimethylamino)phosphin]- -tetracarbonyleisen(0)	1h ⁽⁶⁾ C ₈ H ₁₂ FeNO ₄ P (273.0)	35.20 35.12	4.43 4.73	5.13 5.20	
-carbonyl(cyclopentadienyl)kobalt(I)	1i C ₁₀ H ₁₇ CoNOP (257.2)	46.71 46.43	6.66 6.71	5.45 5.09	
-triacarbonylnickel(0)	1k C ₇ H ₁₂ NiNO ₃ P (247.9)	33.92 33.49	4.88 4.99	5.65 5.47	
(Chlordimethylphosphin)- -tetracarbonylmangan(I)-bromid	2e C ₆ H ₆ BrClMnO ₄ P (343.4)	20.99 21.15	1.76 1.65	10.34 9.94	
-dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan(I)	2f C ₉ H ₁₁ ClMnO ₂ P (272.5)	39.64 39.41	4.07 4.37	13.03 12.69	

Bis(dimethylamino-dimethylphosphin)tricarbonylkobalt-tetraphenylborat: Zu einer Lösung von 0.76 g (1.45 mmol) **3** in 10 ml Methanol wurde eine Lösung von 0.50 g (1.52 mmol) $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ in Methanol gegeben. Es bildeten sich langsam 0.28 g (31 %) farblose Nadeln des Komplexes vom Schmp. 141 °C.

IR (CHCl_3): eine Bande bei 1995 cm^{-1} , NMR (CHCl_3): zwei Pseudotriplets bei -1.47 und -2.34 ppm mit Linienabständen von 7.2 und 13.9 Hz.

$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{BCoNO}_3\text{P}_2$ (626.2) Ber. C 62.30 H 7.14 N 5.19 Gef. C 62.22 H 7.16 N 5.15

[232/74]