

## Reaktionen koordinierter Liganden, I

**Reaktionen disubstituierter Komplexe  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4(\text{R}_{3-n}\text{PCl}_n)_2$  mit Alkalamiden, Hydraziniumsalzen und bifunktionellen sekundären Aminen**

Gerd Johannsen, Othmar Stelzer\* und Eugen Unger

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Pockelsstr. 4

Eingegangen am 1. Oktober 1974

Durch Umsetzung von Komplexen des Typs  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4(\text{R}_{3-n}\text{PCl}_n)_2$  (1–4) mit Alkalamiden in flüssigem Ammoniak lassen sich die Aminophosphinkomplexe  $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{R}_{3-n}\text{P}(\text{NH}_2)_n]_2$  (5–8) synthetisieren. Es konnte erstmals ein disubstituierter Komplex des instabilen Aminodimethylphosphins,  $\text{Me}_2\text{PNH}_2$ , erhalten werden (5). Silylierung dieses Komplexes mit Chlortrimethylsilan bzw. Dichlordimethylsilan liefert die Verbindungen  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{PNHSiMe}_3)_2$  (9) bzw.  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4[(\text{PMe}_2\text{NH})_2\text{SiMe}_2]$  (10). Setzt man Hydraziniumsalze bzw. bifunktionelle sekundäre Amine mit  $cis$ -disubstituierten Komplexen  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCl})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart einer Hilfsbase um, so werden Chelatringssysteme des Typs  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{P}-\text{X}-\text{PR}_2)$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ;  $\text{X} = \text{NHNH}, \text{MeNNMe}, \text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}$ ) (11–14, 16) in guten Ausbeuten gebildet. Alle Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert.

**Reactions of Coordinated Ligands, I****Reactions of Disubstituted Complexes  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4(\text{R}_{3-n}\text{PCl}_n)_2$  with Alkali Amides, Hydrazinium Salts, and Bifunctional Secondary Amines**

Reaction of the complexes  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4(\text{R}_{3-n}\text{PCl}_n)_2$  with alkali amides in liquid ammonia affords the aminophosphine complexes  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4[\text{R}_{3-n}\text{P}(\text{NH}_2)_n]_2$  (5–8). Using this route a disubstituted complex of the unstable aminodimethylphosphine,  $\text{Me}_2\text{PNH}_2$ , has been synthesized for the first time (5). Silylation of this complex with chlorotrimethylsilane or dichlorodimethylsilane yields the compounds  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{PNHSiMe}_3)_2$  (9) or  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4[(\text{PMe}_2\text{NH})_2\text{SiMe}_2]$  (10), respectively. Hydrazinium salts and bifunctional secondary amines react with  $cis$ -disubstituted complexes  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{PCl})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) in the presence of an organic base to give chelate systems of the type  $cis\text{-Mo}(\text{CO})_4(\text{R}_2\text{P}-\text{X}-\text{PR}_2)$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ;  $\text{X} = \text{NHNH}, \text{MeNNMe}, \text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}$ ) (11–14, 16) in good yields. All compounds reported have been characterized spectroscopically.

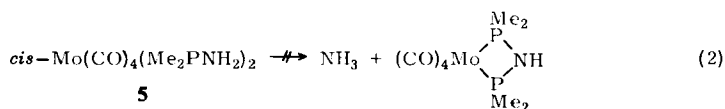
Präparative und mechanistische Aspekte der Reaktionen von Hydriden, Halogeniden, Estern und Amiden des dreibindigen Phosphors sind seit langem ausführlich studiert worden<sup>1)</sup>. Es existieren jedoch vergleichsweise nur wenige Berichte über Reaktionen

<sup>1)</sup> Organic Phosphorus Compounds, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, Bd. 1–4, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.

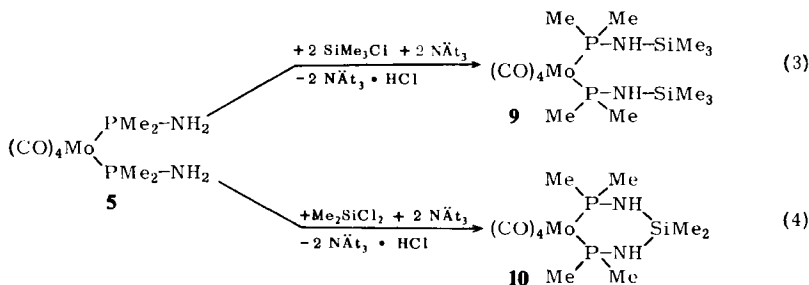


(9.85<sup>11</sup>) bzw. 9.63 eV<sup>12</sup>) nur wenig. Entsprechendes gilt für die aus den CO-Valenzschwingungsfrequenzen und -kraftkonstanten<sup>9</sup>) der Komplexe **3** und **4** ableitbaren  $\pi$ -Bindungsanteile in der Molybdän-Phosphor-Bindung. Die elektronische Situation (Ladungsdichte in  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen) an den Phosphoratomen beider Komplexe sollte daher in etwa gleich sein. Damit ist wohl der sterische Effekt in erster Linie für die unterschiedliche Reaktivität der Methyl- und Phenylderivate (**3** und **4**) verantwortlich.

Die einzigen bisher bekannten Diaminophosphine des Typs  $\text{RP}(\text{NH}_2)_2$  sind die Verbindungen  $\text{tBuP}(\text{NH}_2)_2$ <sup>13</sup>) und  $\text{CF}_3\text{P}(\text{NH}_2)_2$ <sup>14</sup>). Alle Versuche, freies  $\text{Me}_2\text{PNH}_2$  zu synthetisieren, waren erfolglos<sup>15</sup>). Sie führten stets zu instabilem  $(\text{Me}_2\text{P})_2\text{NH}$ , aus dem beim Erhitzen außerordentlich leicht  $\text{N}(\text{PMe}_2)_3$  gebildet wird. Im Gegensatz dazu ist der Komplex von  $\text{Me}_2\text{PNH}_2$  (**5**) stabil in Bezug auf  $\text{NH}_3$ -Eliminierung unter Bildung eines vorgliedrigten Chelatringystems etwa nach



Das Ausbleiben dieser Reaktion läßt vermuten, daß in der energetisch günstigsten Konformation (in Bezug auf die Mo–P-Bindungsachsen) die beiden Aminogruppen für eine intramolekulare Reaktion zu weit voneinander entfernt sind. Der größere Raumbedarf des mit dem Phosphoratom verknüpften Molybdäncarbonyl-Fragments erschwert die intermolekulare Reaktion unter Bildung mehrkerniger Komplexe. Die Stabilität der Verbindungen  $\text{tBu}_2\text{PNH}_2$ <sup>16</sup>) und  $\text{Ph}_2\text{PNH}_2$ <sup>17</sup>) macht die Bedeutung sterischer Effekte der Substituenten am Phosphor deutlich.



<sup>11</sup>) M. F. Lappert, B. Pedley, B. T. Wilkins, O. Stelzer und E. Unger, Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>12</sup>) T. P. Debies und J. W. Rabalais, Inorg. Chem. **13**, 308 (1974).

<sup>13</sup>) O. J. Scherer und P. Klusmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **370**, 171 (1969).

<sup>14</sup>) Minister of Aviation (Erf. R. N. Haszeldine, H. Goldwhite und D. G. Rowsell), Brit. Pat. 1069201 (17. Mai 1967) [C. A. **67**, 44304q (1967)]; J. Heuers und A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1677 (1966).

<sup>15</sup>) A. B. Burg und P. J. Slota, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1107 (1958).

<sup>16</sup>) O. J. Scherer und G. Schieder, Angew. Chem. **80**, 83 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 75 (1968).

<sup>17</sup>) O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber, Angew. Chem. **79**, 869 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 875 (1967).

Die hier aufgeführten Beispiele zeigen, daß sich instabile Verbindungen des dreiwertigen Phosphors durch Koordination an Übergangsmetallatome stabilisieren lassen, wie dies für eine Reihe von instabilen organischen Molekülen (z. B. Carbene<sup>18)</sup> schon seit einiger Zeit bekannt ist.

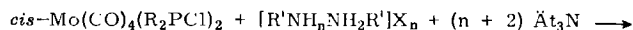
An den Aminogruppen der Komplexe 5–8 lassen sich eine Reihe interessanter Substitutionsreaktionen durchführen, wie dies am Beispiel der Umsetzung von 5 mit Trimethylchlorsilan bzw. Dimethyldichlorsilan in Gegenwart von überschüssigem Triäthylamin gezeigt werden konnte.

9 wird als viskoses Öl, 10 als kristalline Substanz erhalten.

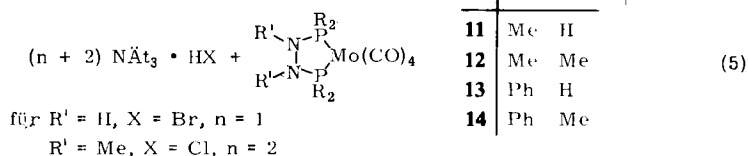
## 2. Nucleophile Substitutionen unter Bildung von Chelatringen

Wir untersuchten nun, inwieweit und unter welchen Bedingungen sich die nucleophile Substitution an Komplexen des Typs *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(R<sub>3-n</sub>PX<sub>n</sub>)<sub>2</sub> (1–4) mit bifunktionellen Stickstoffbasen zur Synthese von Komplexen zweizähliger Phosphinliganden einsetzen läßt.

Wird die Suspension von Hydraziniumbromid oder *N,N'*-Dimethylhydrazinium(2+)-dichlorid in Diäthyläther mit Triäthylamin und der Lösung von 1 bzw. 2 umgesetzt, so erhält man die Bis(phosphino)hydrazin-Komplexe 11–14 mit 75–80% Ausbeute. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß hiermit das Arbeiten z. B. mit wasserfreiem Hydrazin umgangen wird und daneben die Konzentration an freiem Hydrazin bzw. *N,N'*-Dimethylhydrazin über die Zugabe von Triäthylamin zur Suspension bequem zu kontrollieren ist.



1,2



für R' = H, X = Br, n = 1

R' = Me, X = Cl, n = 2

Die Koordinationschemie von 1,2-Bis(phosphino)hydrazinen wurde bisher nicht untersucht<sup>19)</sup>. Außer dem 1,2-Bis(diphenylphosphino)hydrazin sind uns keine weiteren Phosphinohydrazine des Typs R<sub>2</sub>PNHNHPR<sub>2</sub> (R = Alkyl, Aryl) bekannt<sup>20)</sup>.

Interessanterweise reagiert der Dichlormethylphosphin-Komplex (3) unter den Bedingungen der Synthese von 11–14 nicht. Man erhält ihn unverändert zurück.

Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß die Nucleophilie des Phosphoratoms im Komplex 3 geringer ist als in denen der entsprechenden Dialkyl- bzw. Diarylphosphine (1, 2). Im Rahmen eigener Arbeiten über die  $\sigma$ -Donator- und  $\pi$ -Acceptoreigenschaften von Phosphinliganden in Komplexen des Typs *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(R<sub>3-n</sub>PX<sub>n</sub>)<sub>2</sub> (R = Me, tBu, Ph, NMe<sub>2</sub>;

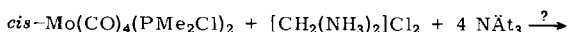
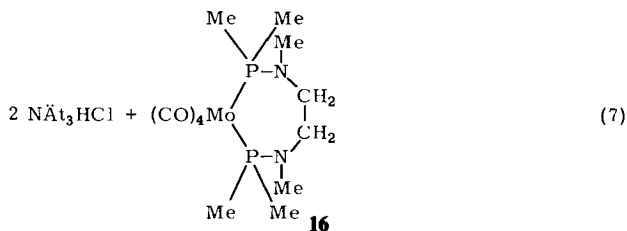
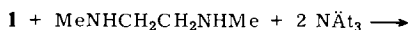
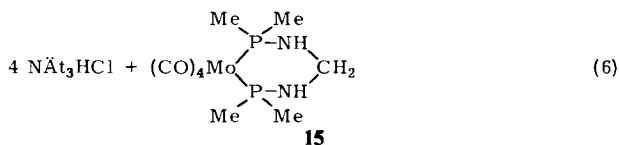
<sup>18)</sup> E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967); E. O. Fischer und H. J. Kollmeier, Angew. Chem. **82**, 325 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 309 (1970).

<sup>19)</sup> J. G. Verkade und K. J. Coskran in l. c.<sup>1)</sup>, Bd. 2, S. 1ff.

<sup>20)</sup> L. A. Hamilton und P. S. Landis in l. c.<sup>1)</sup>, Bd. 4, S. 463.

X = H, F, Cl; n = 0 – 3)<sup>9)</sup> wurde gezeigt, daß dem Dichlormethylphosphin bei geringerem  $\sigma$ -Donatorvermögen (gemessen am ersten vertikalen Ionisierungspotential) ein wesentlich höheres  $\pi$ -Acceptorvermögen (als Maßzahl wurde der *Grahamsche*  $\Delta\pi$ -Parameter<sup>21)</sup> verwendet) als dem Chlordimethylphosphin zukommt. Daraus resultiert für die Phosphoratome im Dichlormethylphosphin eine höhere Gesamtelektronendichte und damit eine geringere Reaktivität gegenüber Nucleophilen. Über die möglicherweise bedeutsame Rolle der Konformation der beiden Phosphinliganden  $\text{Me}_2\text{PCl}$  oder  $\text{MePCl}_2$  relativ zu den Mo–P-Bindungsachsen kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse keine Aussage gemacht werden.

Um den Zusammenhang zwischen Größe des sich bei Reaktionen mit bifunktionellen Stickstoffbasen bildenden Chelattrings und Ausbeuten sowie Reaktionszeiten zu studieren, wurde der reaktionsfähige Chlorphosphinkomplex (**1**) mit Methylenebis(ammoniumchlorid) bzw. *N,N'*-Dimethyläthylendiamin umgesetzt. Nach den Gleichungen (6) bzw. (7) sollten dabei 6- bzw. 7-Ringsysteme mit zweizähligen Phosphinliganden gebildet werden.

**1**

Wird die Suspension von Methylenebis(ammoniumchlorid) in Äther mit Triäthylamin und der Lösung des Komplexes **1** in Äther versetzt und etwa 24 h gerührt, so erhält man nach Aufarbeitung eine zähe, ölige Flüssigkeit. Die infrarot- und massenspektroskopische Untersuchung ergab die Anwesenheit von *cis*- $\text{Mo(CO)}_4(\text{PMe}_2\text{NH}_2)_2$  (**5**) neben Produkten uneinheitlicher Zusammensetzung. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist es nicht möglich, eine eindeutige Aussage über die Bildung von **15** in dieser Reaktion zu machen. Als  $\text{NH}_3$ -Quelle kommt das instabile, intermediär gebildete Methylendiamin,  $(\text{NH}_2)_2\text{CH}_2$ <sup>22)</sup>, in Betracht.

<sup>21)</sup> W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **7**, 315 (1968).

<sup>22)</sup> F. Möller in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. XI/1, Stickstoffverbindungen II, S. 929, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957.

1 reagiert glatt mit *N,N'*-Dimethyläthylendiamin unter Bildung von 94% **16**, das sich an Licht jedoch ziemlich rasch rotbraun färbt. Modellbetrachtungen (unter der Annahme von 109°-Winkeln am Phosphor und Stickstoff des Ringsystems) zeigen, daß das hier gebildete 7-Ringsystem spannungsfrei und flexibel ist.

Die Bildung mehrkerniger Komplexe wurde in keinem der hier untersuchten Fälle beobachtet. Offensichtlich sind die Ringschlußreaktionen (5) und (7) wegen ihres günstigeren Entropiefaktors gegenüber der Bildung makrocyclischer mehrkerniger oder polymerer Produkte bevorzugt.

### 3. Infrarotspektren der Komplexe 5—14 und 16

Im CO-Valenzschwingungsbereich (2100—1900  $\text{cm}^{-1}$ ) sind für Komplexe des Typs *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$  mit  $C_{2v}$ -Lokalsymmetrie am Molybdänatom vier Banden der Symmetrie  $A_1$ ,  $B_1$  und  $B_2$  zu erwarten<sup>23)</sup>.

Für **8** und **11—14** beobachtet man vier CO-Valenzschwingungen (siehe Tab. 1), während **5**, **6**, **7**, **9**, **10** und **16** wegen der zufälligen Entartung der Schwingungen der Rasse  $B_1$  und  $B_2$  nur drei Banden aufweisen. Die Infrarotspektren von **1—4** werden an anderer Stelle im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die Donator- und Acceptoreigenschaften von Phosphinliganden  $\text{R}_{3-n}\text{PX}_n$  diskutiert<sup>9)</sup>. Die Lage von  $\nu(\text{CO})A_1^1$  ist für die Komplexe **5—14** und **16** innerhalb von  $\pm 9 \text{ cm}^{-1}$  konstant.

Tab. 1. Einige charakteristische Banden in den Infrarotspektren der Verbindungen **5—14** und **16** (alle Werte in  $\text{cm}^{-1}$ )

	$\nu(\text{NH})^{\text{a)}}$	$\nu(\text{NH})^{\text{a)}}$	$\nu(\text{CO})A_1^1{}^{\text{b)}}$	$\nu(\text{CO})A_1^2{}^{\text{b)}}$	$\nu(\text{CO})B_1{}^{\text{b)}}$	$\nu(\text{CO})B_2{}^{\text{b)}}$	$\delta(\text{NH})^{\text{a)}}$	$\nu(\text{NC})^{\text{a)}}$
<b>5</b>	3445	3349	2022	1929	1910		1556	
<b>6</b>	3457	3355	2025	1940	1913		1555	
	3452	3336						
<b>7</b>	3437	3319	2021	1932	1906		1559	
	3409	3305						
<b>8</b>	3379	3311	2028	1941	1912	1904	1555	
	3362	3295						
<b>9</b>	3380		2022	1926	1905			
<b>10</b>	3360		2023	1928	1908			
<b>11</b>	3346		2022	1936	1921	1912		
	3331							
<b>12</b>			2020	1932	1913	1907		1134
<b>13</b>	3328		2028	1940	1926	1919		
	3318							
<b>14</b>			2028	1945	1917	1912		1135
<b>16</b>			2019	1923	1902			

a) Nujolverreibungen.

b) In *n*-Hexanlösung.

Die Verbindungen **5—11** und **13** weisen NH-Valenzschwingungen in dem für diese Schwingungen charakteristischen Bereich<sup>24)</sup> auf. Für **5—8** werden zwei NH-Valenz-

<sup>23)</sup> D. M. Adams in *Metal-Ligand and Related Vibrations*, S. 130ff., Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1967.

<sup>24)</sup> N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberley in *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, S. 262ff., Academic Press, New York, London 1964.

schwingungsbanden ( $\nu_s$  und  $\nu_{as}$ NH) beobachtet, die für 6–8 möglicherweise durch Wechselwirkung benachbarter  $\text{NH}_2$ -Gruppen noch jeweils einmal aufspalten. Die Phosphino-hydrazinkomplexe 11 und 13 zeigen zwei NH-Valenzschwingungen in einem für ein Derivat des Hydrazins typischen Bereich. Die NH-Deformationsschwingungen von 5–8 liegen bei etwa  $1555\text{ cm}^{-1}$ , bei 11 und 13 wurden entsprechende Banden nicht beobachtet. In Tab. 1 sind noch einige weitere Banden der Komplexe 5–14 und 16 angegeben, die sich zu deren Charakterisierung heranziehen lassen.

#### 4. Kernresonanzspektren

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 5–7, 9–14 und 16 (8 konnte wegen zu geringer Löslichkeit selbst in Dimethylsulfoxid nicht vermessen werden) zeigen jeweils nur ein durch verschiedene Kopplungsvorgänge verbreitertes Signal. Die  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen der Aminophosphinkomplexe liegen zwischen  $-50$  und  $-80$  ppm, während für die Bis(phosphino)hydrazinkomplexe Werte zwischen  $-100$  und  $-132$  ppm gefunden werden (Tab. 2).

Tab. 2.  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe 5–14 und 16 in Dichlormethan

	$\delta_p^{a)}$	$\delta_H^{b)}$ (PMe)	$\delta_H^{b)}$ (NMe)	$\delta_H^{b)}$ (Ph)	$\delta_H^{b)}$ (NH)	$\delta_H^{b)}$ (SiMe)	$N_{\text{PH}}^{c)}$ (PMe)	$N_{\text{PH}}^{c)}$ (NMe)
5	-48.5	1.62			2.14		6.0	
6	-64.6			7.40	2.62			
7	-78.4	1.68			2.64		6.0	
8				7.40 <sup>d)</sup>	3.63 <sup>d)</sup>			
9	-55.5	1.60			2.64	0.17	5.2	
10	-45.3	1.54				0.30	5.2	
11	-120	1.57			3.19		6.0	
12	-105	1.56	2.55				6.0	9.2
13	-131.5			7.43	3.59			
14	-125.6		2.67	7.47				9.2
16	-75.3	1.53	2.55 3.15 <sup>e)</sup>				4.2	8.2 13.2 <sup>e)</sup>

a) Werte in ppm relativ zu 85proz. Phosphorsäure.

b) Werte in ppm relativ zu Tetramethylsilan.

c) Abstände der beiden äußersten Linien des „Tripletts“.

d) Gemessen in Dimethylsulfoxid.

e)  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -Gruppierung.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 5, 7 und 16 zeigen für die  $\text{CH}_3\text{P}$ -Protonen in allen Fällen ein „Tripletts“ nahezu binomialer Intensitätsverteilung. Diese Komplexe repräsentieren Spinsysteme des allgemeinen Typs  $[\text{A}\Sigma\text{X}_n^1]_2$ , die von Hägele und Harris<sup>25)</sup> analysiert und interpretiert wurden. Die Spektralbilder (ein repräsentatives Beispiel siehe Abb. 1a) entsprechen dem von diesen Autoren diskutierten Grenzfall für  $|^2J_{\text{PP}}| > L_{\text{PH}}$  ( $L_{\text{PH}} = ^2J_{\text{PH}} - ^4J_{\text{PH}}$ ). Da in keinem Fall die  $\kappa_i$ -Linien aufgelöst werden konnten, war eine Analyse der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nicht möglich. Die Werte von  $N_{\text{PH}}$  ( $N_{\text{PH}} = ^2J_{\text{PH}} + ^4J_{\text{PH}}$ ) der Komplexe 5 und 7 sind in Tab. 2 aufgeführt.

<sup>25)</sup> G. Hägele und R. K. Harris, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 910 (1972).

Bei der Interpretation der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der  $\text{PMe}$ -Protonen von **11**, **12** und **16** („Tripletts“, siehe Abb. 1b am Beispiel von **12**) sowie der  $\text{NMe}$ -Protonen in **12**, **14** und **16** ist zu berücksichtigen, daß hier zwei verschiedene Kopplungskonstanten  $J_{\text{PP}}$  (über das Molybdänatom und über die die beiden  $\text{P}$ -Atome verbindende Brücke) wirksam sind. Zusammen mit der geringen Information aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (lediglich  $N_{\text{PH}}$  ist direkt aus dem Spektrum zu entnehmen) machte dies die spektralanalytische Behandlung unmöglich.

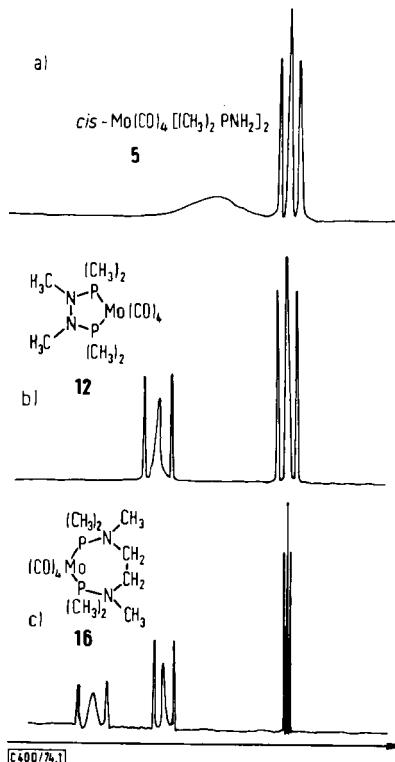


Abb. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **5**, **12** und **16** in Dichlormethan bei  $30^\circ\text{C}$

Die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Protonen in **16** zeigen ebenfalls ein Triplet im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abb. 1c). Für eine Analyse gelten prinzipiell die gleichen, oben erwähnten Einschränkungen.

Quadrupolwechselwirkung und Wasserstoffbrückenbildung führen zur Verbreiterung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der  $\text{NH}_2$ - und  $\text{NH}$ -Protonen in den Verbindungen **5–11**. Lösungen von **13** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der  $\text{NH}$ -Protonen komplizierte Feinstruktur. **6**, **8**, **13** und **14** zeigen bei etwa 7.4 ppm das nicht aufgelöste Multiplett der Phenylprotonen, für **9** findet man bei 1.60 ppm neben dem „Triplett“ der  $\text{PMe}_2$ -Protonen das Singulett der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppierung ( $\delta = 0.17$  ppm). **10** zeigt bei 1.54 ppm das charakteristische Triplet der  $\text{PMe}_2$ -Protonen und daneben bei 0.3 ppm das Singulett der  $\text{SiMe}_2$ -Gruppierung.



## 5. Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindungen **5**–**14** und **16** lassen einige gemeinsame Fragmentierungswege erkennen. In allen Fällen weist das Molekül-Ion die geforderte Isotopenverteilung auf (intensivster Peak entspricht dem Isotop  $^{98}\text{Mo}$ ). Bei allen Komplexen treten Bruchstücke auf, die dem Verlust einer bis vier Carbonylgruppen entsprechen. Analoge Befunde liegen für Komplexe des Typs  $\text{M}(\text{CO})_5\text{R}_3\text{P}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{OMe}, \text{O}\ddot{\text{A}}\text{t}, \text{nBu}, \text{Ph}$ ) vor, die bis zu fünf CO-Gruppen abspalten<sup>26)</sup>.

Neben dem Verlust der CO-Gruppen tritt bei **5**–**8** Ammoniakabspaltung auf. Besonders leicht scheint diese bei den Diaminophosphinkomplexen **7** und **8** zu erfolgen. Man beobachtet Fragmente, die durch Eliminierung von Ammoniak aus dem Molekül-Ion hervorgegangen sind und successive vier CO-Moleküle abspalten.

Die Phosphinohydrazinkomplexe **11**–**14** zeigen neben der auch hier wieder beobachteten Abspaltung von CO-Molekülen ein weniger charakteristisches Fragmentierungsverhalten.

Die stufenweise Abgabe von vier CO-Molekülen ist bei **16** mit der Eliminierung von Wasserstoff verknüpft.

Einzelheiten des zum Teil sehr interessanten Fragmentierungsverhaltens sind Gegenstand einer weiteren Veröffentlichung<sup>27)</sup>.

Herrn Prof. R. Schmutzler danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung einer Sachbeihilfe. Den Farbenfabriken Bayer AG, der Knapsack AG, den Farbwerken Hoechst AG sowie der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG gilt unser Dank für die Überlassung von Ausgangsmaterialien. Herrn Dr. H. Schiebel und Dr. J. Grotjahn, Stöckheim, sei für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Prof. H. Bürger für die IR-Spektren gedankt.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Stickstoff oder Argon in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Ammoniak wurde über festem Kaliumhydroxid getrocknet.

Infrarotspektren: Im Bereich  $4000$ – $200\text{ cm}^{-1}$  Nujolverreibungen zwischen CsJ-Scheiben, im CO-Valenzschwingungsbereich ( $2200$ – $1900\text{ cm}^{-1}$ ) Hexanlösungen in 0.1-mm-KBr-Küvetten, Beckman IR 11. – NMR-Spektren: Varian HA 60 A bzw. JEOL C 60 HL bei 60 bzw. 24.3 MHz für  $^1\text{H}$  bzw.  $^{31}\text{P}$ . – Massenspektren: MS 9 der Firma AEL. – Mol.-Massen: Massenspektroskopisch bestimmt, bezogen auf  $^{98}\text{Mo}$ .

Die Darstellung der Komplexe **1**–**4** erfolgte wie vorstehend<sup>9)</sup>.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Komplexe **5**–**8**: 15 mmol des entsprechenden Chlorphosphinkomplexes (siehe Tab. 3) in 30 ml Pentan wurden unter Schutzgas und kräftigem Rühren zur Suspension von Lithiumamid (Menge siehe Tab. 3) in 100 ml flüssigem Ammoniak bei  $-78^\circ\text{C}$  gegeben. Nach den angegebenen Zeiten wurde das Kühlbad entfernt und das Ammoniak langsam verdampft. Anschließend wurde der Rückstand i. Vak. getrocknet und wie in Tab. 3 angegeben mit Diäthyläther extrahiert. Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich die präparative

<sup>26)</sup> S. Torroni, G. Innorta, A. Foffani und G. Distefano, J. Organomet. Chem. 65, 209 (1974).

<sup>27)</sup> H. M. Schiebel, G. Johannsen, G. V. Rösenthaler, O. Stelzer und E. Unger, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Dünnschichtchromatographie (PSC-F 254-Platten der Fa. Merck, Darmstadt, Laufmittel: Pentan-Dichlormethan-Gemische). Die farblosen kristallinen Produkte sind in Dichlormethan gut, in Äther, Pentan, Hexan mäßig bis schwer löslich.

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten für die Darstellung der Komplexe 5–8

Komplex (15 mmol)	Reaktanden Lithiumamid	Reaktions- dauer (h)	Aufarbeitung	Ausb.
6.02 g 1	0.92 g (40 mmol)	1	Extraktion mit 100 ml Äther	4.37 g 5 (80%)
9.75 g 2	2.30 g (100 mmol)	4	Extraktion mit 100 ml Äther	2.20 g 6 (24%)
6.63 g 3	1.80 g (78.3 mmol)	4	6 h im Soxhlet mit Äther extrahieren	2.75 g 7 (50%)
8.49 g 4	2.30 g (100 mmol)	5	12 h im Soxhlet mit Äther extrahieren	0.92 g 8 (13%)

*Tetracarbonyl-cis-bis(aminodimethylphosphin)molybdän(0)* (5)

$C_8H_{16}MoN_2O_4P_2$  (362.1) Ber. C 26.52 H 4.42 P 17.13  
Gef. C 26.58 H 4.46 P 17.05 Mol.-Masse 364

*Tetracarbonyl-cis-bis(aminodiphenylphosphin)molybdän(0)* (6)

$C_{28}H_{24}MoN_2O_4P_2$  (610.4) Ber. C 55.08 H 3.93 N 4.59  
Gef. C 54.59 H 4.40 N 4.44 Mol.-Masse 612

*Tetracarbonyl-cis-bis(diaminomethylphosphin)molybdän(0)* (7)

$C_6H_{14}MoN_4O_4P_2$  (364.1) Ber. C 19.78 H 3.85 N 15.39  
Gef. C 19.87 H 3.85 N 15.37 Mol.-Masse 366

*Tetracarbonyl-cis-bis(diaminophenylphosphin)molybdän(0)* (8)

$C_{16}H_{18}MoN_4O_4P_2$  (488.5) Ber. C 39.34 H 3.69 N 11.48  
Gef. C 38.70 H 3.76 N 11.27 Mol.-Masse 490

*Tetracarbonyl-cis-bis(dimethyl(trimethylsilylamino)phosphin)molybdän(0)* (9): Zu 3.0 g (8.3 mmol) 5 in 20 ml Benzol wurden 3.5 g (35 mmol) Triäthylamin und 3.6 g (33.2 mmol) Chlor-trimethylsilan getropft. Es erfolgte rasche Abscheidung eines farblosen Niederschlags ( $N\dot{A}t_3HCl$ ). Nach 96 h Rühren bei 50–60°C, Absaugen über eine Umkehrfritte und Abziehen des Lösungsmittels verblieben 4.0 g (95%) eines gelben Öls, das sich bei  $10^{-5}$  Torr/80°C durch Kurzwegdestillation reinigen ließ.

$C_{14}H_{32}MoN_2O_4P_2Si_2$  (506.5) Ber. C 33.23 H 6.32 N 5.53  
Gef. C 33.05 H 6.31 N 5.65 Mol.-Masse 508

*Tetracarbonyl-cis-[diaminodimethylsilan-N,N'-bis(dimethylphosphin)]molybdän(0)* (10): Zu 5.7 g (15.8 mmol) 5 in 40 ml Benzol oder Äther wurden 4.04 g (40 mmol) Triäthylamin getropft und dann 2.2 g (17 mmol) Dichlordimethylsilan zugegeben. Unter leicht exothermer Reaktion wurde ein farbloser Niederschlag abgeschieden ( $N\dot{A}t_3HCl$ ). Nach weiteren 24 h wurde abfiltriert und das Lösungsmittel bei  $\approx 10^{-5}$  Torr abgesaugt. Es verblieben gelblichweiße Kristalle, die aus Methylcyclohexan umkristallisiert werden konnten. Ausb. 6.41 g (97%).

$C_{10}H_{20}MoN_2O_4P_2Si$  (418.2) Ber. C 28.71 H 4.81 N 6.70  
Gef. C 28.50 H 4.45 N 6.80 Mol.-Masse 420

**9** und **10** sind in einer Reihe organischer Lösungsmittel (Benzol, Dichlormethan, Toluol etc.) gut löslich und unterliegen an der Luft nur langsam der Hydrolyse.

Tab. 4. Ansätze und Ausbeuten für die Darstellung der Komplexe **11** – **14**

Komplex (10 mmol)	Reaktanden Hydraziniumsalz	Reaktions- dauer (h)	Ausbeute
4.02 g <b>1</b>	4.52 g (40 mmol) N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	60	2.90 g (80 %) <b>11</b>
4.02 g <b>1</b>	5.00 g (37.5 mmol) Me <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	70	2.93 g (75 %) <b>12</b>
6.50 g <b>2</b>	4.52 g (40 mmol) N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	120	4.58 g (75 %) <b>13</b>
6.50 g <b>2</b>	5.00 g (37.5 mmol) Me <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	90	4.79 g (75 %) <b>14</b>

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der Komplexe 11 – 14:* In 30 ml absol. Diäthyläther wurden 4.52 g (40 mmol) Hydraziniumbromid bzw. 5.00 g (37.5 mmol) *N,N'*-Dimethylhydrazindihydrochlorid suspendiert und 4.02 g (10 mmol) **1** bzw. 6.5 g (10 mmol) **2** in 10 ml Diäthyläther zugegeben. Unter kräftigem Rühren wurden langsam 10 ml Triäthylamin zugetropft. Danach ließ man 2–5 Tage (siehe Tab. 4) bei Raumtemp.iterrühren, zog i. Vak. das Lösungsmittel und alle flüchtigen Anteile ab, extrahierte den Rückstand in kleinen Portionen mit insgesamt 100 ml Diäthyläther und erhielt nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. die Komplexe **11**–**14** als farblose kristalline Festkörper. Zur weiteren Reinigung wurde **11** aus Methylcyclohexan, **12** aus Pentan umkristallisiert. **13** und **14** ließen sich durch präparative Dünnschichtchromatographie (analog zu **6** und **8**) in reiner Form gewinnen. **11**–**14** sind in Benzol und Dichlormethan sehr gut, in Pentan und Hexan weniger löslich.

*cis*-[*N,N'*-Bis(dimethylphosphino)hydrazin-*P,P'*]tetracarbonylmolybdän(0) (**11**)

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (360.1) Ber. C 26.67 H 3.89 N 7.78 P 17.22

Gef. C 26.50 H 3.77 N 7.69 P 17.24 Mol.-Masse 362

*cis*-[*N,N'*-Bis(dimethylphosphino)-*N,N'*-dimethylhydrazin-*P,P'*]tetracarbonylmolybdän(0) (**12**)

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (388.1) Ber. C 30.93 H 4.64 N 7.22

Gef. C 31.65 H 4.61 N 7.19 Mol.-Masse 390

*cis*-[*N,N'*-Bis(diphenylphosphino)hydrazin-*P,P'*]tetracarbonylmolybdän(0) (**13**)

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (608.4) Ber. C 55.26 H 3.62 N 4.61

Gef. C 55.34 H 3.83 N 4.69 Mol.-Masse 610

*cis*-[*N,N'*-Bis(diphenylphosphino)-*N,N'*-dimethylhydrazin-*P,P'*]tetracarbonylmolybdän(0) (**14**)

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (636.4) Ber. C 56.60 H 4.09 N 4.40

Gef. C 56.52 H 4.11 N 4.40 Mol.-Masse 638

*Reaktion von 1 mit Methylenbis(ammoniumchlorid):* Zur Suspension von 3.57 g (30 mmol) Methylenbis(ammoniumchlorid) in Äther wurden 4.02 g (10 mmol) **1** gegeben und unter Rühren langsam 2.02 g (20 mmol) Triäthylamin zugetropft. Nach 24 h wurden die flüchtigen Anteile abgezogen und der Rückstand mit 100 ml Äther extrahiert. Nach Abziehen des Äthers aus dem Extrakt verblieben etwa 4.0 g einer öligen Flüssigkeit, in der IR-spektroskopisch (CO-Valenzschwingungsbereich) und massenspektroskopisch **5** nachgewiesen wurde.

*Reaktion von 1 mit N,N'-Dimethyl-1,2-diaminoäthan:* Die Lösung von 4.02 g (10 mmol) **1** wurde mit 2.64 g (30 mmol) *N,N'*-Dimethyläthylendiamin in Äther versetzt und langsam 10.0 g (99 mmol) Triäthylamin zugetropft. Nach kurzer Zeit fiel ein weißer Niederschlag ( $\text{NAt}_3\text{HCl}$ ). Es wurde noch 48 h gerührt und dann im Vakuum Lösungsmittel und andere flüchtige Bestandteile abgezogen und mit 100 ml Äther extrahiert. Aus dem Extrakt ließ sich **16** als farblose kristalline Masse erhalten. Ausbeute: 3.9 g (94 %). **16** konnte aus Methylcyclohexan bei  $-10$  bis  $-20^\circ\text{C}$  umkristallisiert werden. Es ist in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln (Benzol, Dichlormethan, Äther etc.) gut löslich.

*cis-[N,N'-Bis(dimethylphosphino)-N,N'-dimethyläthylendiamin-P,P']tetracarbonylmolybdän(0)*  
**(16)**

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{MoN}_2\text{O}_4\text{P}_2$  (416.2) Ber. C 34.63 H 5.33 Gef. C 34.53 H 4.88 Mol.-Masse 418

[400/74]