

Darstellung und Eigenschaften von Derivaten des 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrids als Beitrag zum Problem der Farbigkeit, Konjugationsbeeinflussung und Komplexbildung dieser Stoffklasse

Dieter Fenske und Hermann J. Becher*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster/W., Gievenbecker Weg 9

Eingegangen am 9. Dezember 1974

Derivate des 2,3-Dichlormaleinsäure-anhydrids, die als Heteroatom im Fünfring S, C (als >CH_2) und N (als >NCH_3 bzw. $\text{>NC}_6\text{H}_5$) enthalten, wurden mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin in die jeweiligen 2,3-Bis(diphenylphosphino)-Derivate (3–6) übergeführt, die als zweizählige Liganden zwei CO in den Carbonylen von Ni, Cr und Mo substituieren können (7–14). Die freien Liganden und ihre Metallcarbonyle sind intensiv farbig. Die entsprechenden Absorptionsbanden zeigen einen beträchtlichen Einfluß des Heteroatoms im Fünfring an. Weiterhin wurde die Solvatochromie der langwelligsten Absorptionsbande in den Metallcarbonylderivaten untersucht. Zu Vergleichszwecken wurden ferner 2,3-Bis(diphenylamino)-*N*-methylmaleinimid (15) und zwei Diphenylphosphinoderivate (16, 18) des 3,4-Dichlor-5-methoxy-2(5*H*)-furanons erstmals dargestellt. Die Zuordnung von $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ist nunmehr in allen diesen Verbindungen möglich. Ihre bis zu 120 cm^{-1} betragende Verschiebung und die Abhängigkeit der Farben der Verbindungen von der Ausdehnung des konjugierten Systems werden diskutiert.

Synthesis and Properties of Derivatives of 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleic Anhydride as a Contribution to the Problem of Colour, Conjugation, and Complex Formation of this Class of Compounds

Derivatives of 2,3-bis(diphenylphosphino)maleic anhydride containing S, C (as >CH_2) and N (as >NCH_3 or $\text{>NC}_6\text{H}_5$) as heteroatom within the ring system (3–6) are prepared from the corresponding 2,3-dichloro compounds with the aid of diphenyl(trimethylsilyl)phosphine. These new compounds form chelate complexes of the type $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot \text{L}$, $\text{Cr}(\text{CO})_4 \cdot \text{L}$ or $\text{Mo}(\text{CO})_4 \cdot \text{L}$ (7–14). Ligands and complexes are strongly coloured. The heteroatom of the maleic anhydride ring influences remarkably the corresponding absorption bands. The solvatochromic effect on the low wave number absorption band of the metal(0) complexes is examined. For comparison 2,3-bis(diphenylamino)-*N*-methylmaleimide (15) and two diphenylphosphino derivatives (16, 18) of 3,4-dichloro-5-methoxy-2(5*H*)-furanone are synthesized. The $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ bands of the compounds are assigned. The observed shifts (up to 120 cm^{-1}) and the dependence of the colour on the size of the conjugated system are discussed.

In den letzten Jahren haben unabhängig voneinander zwei Arbeitskreise die Eignung von Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin (1) zur Substitution des Chlors reaktiver C–Cl-Bindungen durch die Phosphinogruppe festgestellt^{1,2)}. Von uns wurde diese Reaktion

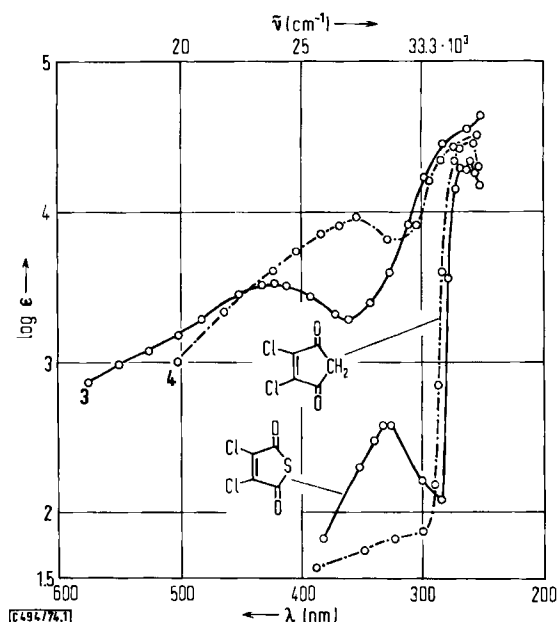
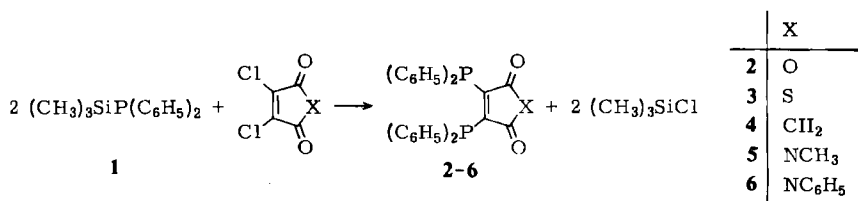
¹⁾ H. Kunzek und K. Rühlmann, J. Organomet. Chem. 42, 391 (1972); H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, ebenda 49, 149 (1973).

²⁾ H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. 106, 177 (1973).

unter anderem dazu benutzt, Bis(diphenylphosphino)-Derivate von Verbindungen mit delokalisierten π -Elektronensystemen darzustellen, die Chelatkomplexbildner sind. Dabei wurde mit dem 2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-anhydrid (**2**) ein besonders geeigneter Ligand für Derivate der Metallcarbonyle gefunden³⁾. **2** ist intensiv gelb. Die davon abgeleiteten Metall(0)-Komplexe zeigen teilweise blaue Farben und sehr hohe Solvatochromieeffekte. Merkwürdigerweise konnte im IR-Spektrum von **2** die Valenzschwingung der C=C-Gruppe nicht zugeordnet werden. Ebenso nicht in den Komplexen mit diesem Liganden³⁾. Zur weiteren Klärung dieser Fragen stellten wir uns daher die Aufgabe, die zugehörige Stoffklasse eingehender zu untersuchen.

Ergebnisse

Durch Umsetzung des Silylphosphins **1** mit Derivaten des Dichlormaleinsäure-anhydrids, bei denen der Brückensauerstoff durch andere Atome oder funktionelle Gruppen ersetzt ist, konnten außer dem schon bekannten **2** die Verbindungen **3–6** dargestellt werden.



Elektronenspektren von **3** und **4** sowie ihrer Dichlor-Ausgangsverbindungen in Dichloräthan

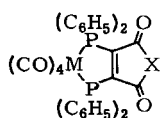
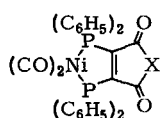
³⁾ D. Fenske und H. J. Becher, Chem. Ber. **107**, 117 (1974).

Die genannten Verbindungen fallen in gut ausgebildeten, intensiv farbigen Kristallen an. **3** ist fast schwarz, in durchscheinendem Licht rot, **4** ist gelb, **5** und **6** sind rot. Alle sind in Tetrachlorkohlenstoff und Aceton gut, in Petroläther schwerlöslich. Wie die entsprechende Sauerstoffverbindung **2** zeigen die Lösungen von **3–6** eine breite, starke Absorptionsbande um 25000 cm^{-1} . Als Beispiel sind in der Abb. die Elektronenspektren von **3** und **4** denen der entsprechenden 2,3-Dichlormaleinsäure-Derivate gegenübergestellt. Man erkennt die außerordentlich starke Rotverschiebung der in den Dichlorderivaten bei 38000 bis 40000 cm^{-1} auftretenden Hauptbande. Sie erscheint in den Phosphinoderivaten stark verbreitert bei $\approx 25000\text{ cm}^{-1}$. Die maximale Extinktion ist etwas geringer, aber noch so groß, daß die Bande als $\pi-\pi^*$ -Übergang angesehen werden muß. Lage und Extinktionskoeffizient dieser Banden in den einzelnen Verbindungen betragen (in 1,2-Dichloräthan):

	2	3	4	5	6
$\tilde{\nu}_{\max}$	25700	23800	27400	25700	25000 cm^{-1}
ϵ	6800	3300	6900	4070	4160

Die stärkste Rotverschiebung beobachtet man bei der Schwefelverbindung, welche im Anstieg der ersten Bande auch deutliche Hinweise für eine Vorbande zeigt. Die vorstehende Zusammenstellung läßt einen Einfluß der freien Elektronenpaare der verbrückenden Atome X sowie ihrer Elektronegativität auf die als Übergang im π -Elektronensystem $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ gedeutete Hauptbande erkennen.

Mit den Liganden **3–6** konnten bisher die folgenden Derivate von Metallcarbonylen dargestellt werden:

	M	X		X		
	7	Cr	S		12	S
	8	Mo	S		13	CH_2
	9	Mo	CH_2		14	NCH_3
	10	Mo	NCH_3			
	11	Mo	NC_6H_5			

Zur Darstellung von **7** wurde aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Tetrahydrofuran photochemisch ein CO abgespalten und diese Lösung mit **3** umgesetzt. **8–11** und **12–14** ließen sich aus $\text{Mo}(\text{CO})_4 \cdot \text{Norbormadien}$ bzw. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Diäthyläther mit den jeweiligen Liganden gewinnen.

Alle Metall(0)-Komplexe sind kristallin und luftbeständig, gut löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Tetrahydrofuran, mäßig löslich in Diäthyläther. Die Farben variieren von schwarzrot über grün bis gelb (vgl. exp. Teil). Von den Komplexen **8–11** wurden die Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen und in allen Fällen wie bei der Verbindung $\text{Mo}(\text{CO})_4 \cdot \text{L}$ des Liganden **2** eine breite Vorbande im Bereich von 16000 bis 21000 cm^{-1} mit $\epsilon = 150$ gefunden, die eine beträchtliche Solvatochromie zeigt (Tab. 1).

Die in der früheren Arbeit gegebene Erklärung für die Vorbande als eine langwellige Verschiebung eines $n-\pi^*$ -Übergangs, welche bei den freien Liganden durch die starke Hauptbande überlagert wird, gilt wegen der gleichartigen Intensitätsverhältnisse und Lösungsmittelabhängigkeit auch für die Verbindungen **8–11**.

Tab. 1. Lösungsmittelabhängigkeit der langwelligen Absorptionsbande in 8–11 (Bandenmaxima in cm^{-1})

Lösungsmittel	L · Mo(CO) ₄ ; L = 2	8	9	10	11
CCl ₄	17850 ³⁾	17250	18800	21100	19100
Dimethylformamid	20850 ³⁾	19500	20000	22500	21700
Δ	3000	2250	1200	1400	2600


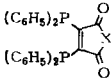
In den Infrarotspektren der den Verbindungen 2–6 entsprechenden 2,3-Dichlormaleinsäure-anhydrid-Derivate beobachtet man jeweils im Bereich von 1590–1620 cm^{-1} die hier zu erwartende $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingung als mittelstarke Bande, die bei 2–6 selbst fehlt. Zwischen 1590 und 1430 cm^{-1} erscheinen in allen Fällen die der Gruppe $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ zugehörigen Banden bei 1585/1570 (ms–s), 1478 (m) und 1435 (mst) cm^{-1} ²⁾. Zu ihnen kommen bei 3, 5 und 6 noch mittelschwache Banden um 1520 cm^{-1} , welche demnach als die gesuchte Schwingung $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ anzusehen sind. Im Spektrum von 2 beobachtet man neben der bei 1480 cm^{-1} liegenden Bande der $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppe noch eine weitere Bande bei 1494 cm^{-1} , welche in anderen Derivaten mit der $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppe fehlt. Ihre Zuordnung als $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ bedeutet eine besonders große Erniedrigung dieser Schwingung in 2. Bei 4 ergaben sich aus dem Infrarotspektrum keine sicheren Anhaltspunkte für $\nu_{\text{C}=\text{C}}$. Wir haben deshalb auch das Raman-Spektrum dieser Verbindung gemessen und bei 1477 cm^{-1} eine mittelstarke Bande gefunden, wo man in anderen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -Derivaten überhaupt keine oder nur schwache Banden registriert. Da auch im IR-Spektrum von 4 die Bande bei 1475 cm^{-1} nach Form und Intensität etwas von der Beobachtung bei anderen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -Derivaten abweicht, ist aus der Kombination des Raman- und IR-Spektrums von 4 abzuleiten, daß $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ bei 1477 cm^{-1} liegt, wo sie im Infrarotspektrum von der stärkeren Bande der $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppe überlagert wird.

Noch größere Schwierigkeiten bereitet die Zuordnung von $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ in den Infrarotspektren der mit den Liganden 2–6 hergestellten Metall(0)-Komplexe, da sie offensichtlich in diesen Verbindungen noch schwächer ist und teilweise mit den Banden der $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppe bei 1570/1585 cm^{-1} zusammenfällt. Der systematische Gang dieser Bande beim Übergang vom Nickelkomplex $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot \text{L}$ zum Molybdänkomplex $\text{Mo}(\text{CO})_4 \cdot \text{L}$ ermöglicht aber in Verbindung mit einer Abwägung der beobachteten Bandenintensitäten und Bandenformen in den entsprechenden Bereichen doch eine recht verlässliche Zuordnung, die in der Tab. 2 enthalten ist.

Zusammenfassend ergibt sich in den Verbindungen 2–6 eine Erniedrigung von $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ gegenüber ihrer Lage in den entsprechenden 2,3-Dichlorderivaten um 126 (2) bis 80 cm^{-1} (3). Bei der Komplexbildung zum Typ $\text{Mo}(\text{CO})_4 \cdot \text{L}$ mit den Liganden L = 2–6 erhöht sich diese Frequenz gegenüber dem Wert in den freien Liganden um 76 (L = 2) bis 40 cm^{-1} (L = 5, 6).

Als $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ findet man für 3–6 jeweils zwei Banden, von denen die bei kleinerer Wellenzahl jeweils die intensivere ist. Im Raman-Spektrum von 4 ist das Intensitätsverhältnis beider Banden umgekehrt. Daraus kann geschlossen werden, daß die höhere $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ eine Gleichtakt-, die tiefere eine Gegentaktsschwingung der beiden C=O-Gruppen darstellt. Außer bei 2 und 3 ist die tiefere jeweils gegenüber dem zugehörigen 2,3-Dichlormaleinsäure-anhydrid-Derivat um 15–25 cm^{-1} erniedrigt, während sie in 2 und 3 im Rahmen der Meßgenauig-

Tab. 2. $\nu_{C=C}$ in 2,3-Dichlormaleinsäure-anhydrid-Derivaten, den davon abgeleiteten Liganden 2–6 und ihren Komplexen ($\bar{\nu}$ in cm^{-1})

X			$(\text{OC})_4\text{Mo} \cdot \text{L}$	$(\text{OC})_2\text{Ni} \cdot \text{L}$
		= 2–6	L = 2–6	L = 2–5
O	1620 (st)	1494 (m)	1570 (s)	1560 (s)
S	1592 (st)	1512 (m)	1568 (s)	1555 (s)
CH ₂	1590 (st)	1477 (mst)	1545 (m)	1525 (m)
NCH ₃	1617 (st)	1538 (s)	1572 (s)	1500 (m)
NC ₆ H ₅	1630 (st)	1523 (m)	1568 (s)	-----

keit konstant bleibt. Werden diese Verbindungen zu Liganden in Komplexen vom Typ $\text{Mo}(\text{CO})_4 \cdot \text{L}$, so ist $\nu_{C=O}$ jeweils gegenüber den freien Liganden um etwa 5 (2 und 3) bzw. 15–30 cm^{-1} (4–6) erhöht. Die größte Verschiebung durch die Komplexbildung entsteht bei 4. Dort ist zugleich auch die Erniedrigung von $\nu_{C=O}$ gegenüber der als Ausgangsverbindung verwendeten entsprechenden 2,3-Dichlorverbindung am größten.

Die im Bereich um 1900/2000 cm^{-1} auftretenden Valenzschwingungen der CO-Liganden in den Verbindungen 7–14 zeigen gegenüber den bereits behandelten entsprechenden Komplexen mit dem Liganden 2³⁾ nur relativ geringfügige Frequenzverschiebungen. Diese erfolgen durchweg zu etwas niedrigeren Wellenzahlen und können den Angaben im experimentellen Teil entnommen werden. Insgesamt folgt daraus eine nur geringfügige Beeinflussung der Bindungsverhältnisse in der Metallcarbonylgruppe durch einen Wechsel des Liganden innerhalb der Reihe 2–6. Die größte Empfindlichkeit gegenüber der Natur des Brückenatoms im Maleinsäure-anhydrid-Derivat zeigen $\nu_{C=C}$ und $\nu_{C=O}$. Von der Komplexbildung wird die erstere stärker als die letztere beeinflusst.

2,3-Bis(diphenylamino)-N-methylmaleinimid als Vergleichssubstanz

Die Farbe und die stark erniedrigte $\nu_{C=C}$ -Frequenz in den Verbindungen 2–6 regten uns an, die analogen 2,3-Bis(diphenylamino)-Derivate, welche offenbar bisher nicht beschrieben worden sind, herzustellen. Jedoch gelang eine Substitution des Chlors in den eingesetzten 2,3-Dichlormaleinsäure-anhydrid-Derivaten durch die $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ -Gruppe mit Diphenyl(trimethylsilyl)amin nicht. Ebenso mißlang die Verwendung von Lithiumdiphenylamid als Aminierungsreagenz wegen einer Öffnung des Fünfrings beim Maleinsäure-anhydrid bzw. seinen Derivaten mit S und CH₂ als Brückenglied. Lediglich 15 ließ sich auf diese Weise darstellen:



15

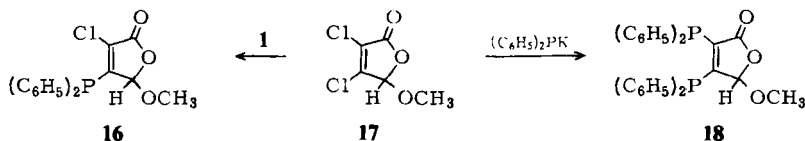
Die IR-Banden des tiefrot kristallisierenden 15 lassen sich zum großen Teil den funktionellen Gruppen, d. h. den $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ -Gruppen und dem Maleinimid-Ring, zuordnen. Die bei 1620 cm^{-1} liegende $\nu_{C=C}$ -Absorption ist nach Lage und Intensität normal und gegenüber dem entsprechenden 2,3-Dichlorderivat praktisch unverändert. Dasselbe gilt für $\nu_{C=O}$ bei 1704 und 1760 cm^{-1} .

Überraschend ist die tiefrote Farbe von **15**, welche derjenigen des entsprechenden Phosphinoderivats **5** entspricht. Die Ursache für die starke Rotverschiebung der ersten Hauptbande im Elektronenspektrum gegenüber dem 2,3-Dichlorderivat muß aber in **15** und **5** völlig verschieden sein. Bei **15** liegt sie offensichtlich in der Erweiterung des π -Elektronensystems durch die freien Elektronen an den substituierten Stickstoffatomen, eventuell noch verstärkt durch die an diesen befindlichen Phenylgruppen. Trotzdem muß die Elektronendichte des Grundzustands im Bereich der zentralen C=C-Bindung weitgehend unverändert bleiben, da keine Verschiebung von $\nu_{C=C}$ festzustellen ist.

Beim Bisphosphinoderivat **5** wird dagegen die Elektronendichte der zentralen C=C-Bindung unter dem Einfluß eines positiven I-Effektes der Phosphinogruppen sowie einer Ausweitung der π -Elektronenwolke unter dem Einfluß der nicht voll abgeschirmten Phosphoratom (d-Orbital-Effekt) aus dem optimalen Überlappungsbereich der C=C-Bindung herausgezogen. Damit sinkt $\nu_{C=C}$. Gleichzeitig wird der Energieabstand eines $\pi-\pi^*$ -Übergangs verringert, wobei wahrscheinlich auch eine Absenkung des π^* -Zustands eine Rolle spielt³⁾. Durch zusätzliche Bindung der Phosphoratom dieser Verbindungen in Metall(0)-Komplexen wird ihr Einfluß auf das π -Elektronensystem teilweise rückgängig gemacht.

Diphenylphosphinoderivate des 5-Methoxy-2(5H)-furanons

Um die Bedeutung des konjugierten Systems O=C-C=C-C=O für die besonderen Eigenschaften der davon abgeleiteten Phosphinoderivate herauszustellen, haben wir das konjugierte System um eine C=O-Gruppe verkürzt und dazu vom 3,4-Dichlor-5-methoxy-2(5H)-furanon (**17**) ausgehend in den Positionen 3 und 4 Phosphinogruppen eingeführt. Gegenüber **1** ist nur eines der beiden Chloratome reaktiv genug, um unter Abspaltung von Trimethylchlorosilan die Einführung der Phosphinogruppe zu ermöglichen. Ob das Chloratom in der Stellung 3 oder 4 substituiert wurde, läßt sich noch nicht bestimmt sagen. Die ¹H-NMR-Daten sprechen eher für eine Phosphinogruppe am C-Atom 4 (**16**). Bei der Umsetzung von **17** mit Kalium-diphenylphosphid gelangten wir dagegen direkt zum 3,4-Bis(diphenylphosphino)-Derivat **18**.



Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt das Signal der CH₃-Protonen beim Übergang von **17** zu **18** eine Verschiebung von 0.65 ppm zu höherem Feld. Das Signal des CH-Protons verschiebt sich in der gleichen Richtung um 0.57 ppm. Die entsprechenden Signale von **16** liegen zwischen denen von **17** und **18**, aber jeweils näher bei denen von **18**. Diese Beobachtung spricht dafür, daß in **16** die Phosphinogruppe in Nachbarstellung zum C-Atom 5 sitzt.

Die IR-Spektren ermöglichen die folgenden Zuordnungen:

	$\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{C=C}$ (cm ⁻¹)
16	1760 (st)	1595 (mst)
17	1780 (st)	1637 (mst)
18	1752 (st)	1540 (ms)

Demnach erfolgt die größere Änderung von $\nu_{C=O}$ beim Übergang von **17** zu **16**, was wir im Gegensatz zu der aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gewonnenen Aussage zunächst als Hinweis für eine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppe an C-Atom 3, d. h. benachbart zur $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe, angesehen haben. Hier hätten wir auch auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen über die Reaktionsfähigkeit von $=\text{C}-\text{Cl}$ -Bindungen mit **1** am ehesten die Substitution erwartet. Offensichtlich sind weitere Untersuchungen zur eindeutigen Konstitutionsermittlung von **16** nötig.

Die Darstellung von **16** und **18** (beide blaßgelb) zeigt, daß die starke Farbigkeit der Verbindungen **2–6** offensichtlich die Substitution an der zentralen $\text{C}=\text{C}$ -Bindung der konjugierten Gruppe $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ voraussetzt und daß sie verschwindet, wenn die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe auch nur an einem Ende durch ein gesättigtes C-Atom ersetzt wird.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 225, KBr, sofern nicht anders vermerkt; Bereich 1000–300 nm: Spektrometer PMQ II der Firma Leitz. – **Massenspektren:** Atlas-CH 4-Gerät. – **$^1\text{H-NMR}$ -Spektren:** In CDCl_3 , Varian-A 60 (Institut für Organische Chemie der Universität Münster). Alle Versuche wurden unter Stickstoff durchgeführt.

2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-thioanhydrid (3): Zu einer Lösung von 0.1 mol Dichlormaleinsäure-thioanhydrid⁴⁾ in 250 ml absol. Diäthyläther wird bei 0°C eine Lösung von 0.2 mol Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin (**1**)⁵⁾ in 50 ml Diäthyläther getropft. Die Lösung färbt sich sofort intensiv rot, und nach kurzer Zeit fällt ein schwarzer, kristalliner Niederschlag aus. Danach kühlt man auf –80°C ab und filtriert den Niederschlag ab. Ausb. schwankend 70–80%. Schwarze, im durchscheinenden Licht rote Kristalle aus Diäthyläther/1,2-Dichloräthan, Schmp. 120°C. – **MS:** $m/e = 482$ (M^+) und Spaltstücke.

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$ (482.3) Ber. C 69.72 H 4.18 S 6.63 Gef. C 69.67 H 4.23 S 6.53

4,5-Bis(diphenylphosphino)-4-cyclopenten-1,3-dion (4): Analog zu **3** aus 0.1 mol 4,5-Dichlor-4-cyclopenten-1,3-dion⁶⁾ und 0.2 mol **1**. Ausb. 85%. Gelbe Kristalle aus Äther/1,2-Dichloräthan, Schmp. 167–168°C. – **MS:** $m/e = 464$ (M^+) und Spaltstücke. – **$^1\text{H-NMR}$:** $\text{CH}_2 \tau = 7.1$ (s, 2H), C_6H_5 2.75 (m, 20H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{P}_2$ (464.4) Ber. C 75.01 H 4.77 P 13.34 Gef. C 74.22 H 4.71 P 13.20

2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleinimid (5): Analog zu **3** aus 0.1 mol 2,3-Dichlor-N-methylmaleinimid⁷⁾ und 0.2 mol **1**. Ausb. 80%. Rote Kristalle aus Äther/1,2-Dichloräthan, Schmp. 123°C. – **MS:** $m/e = 479$ (M^+) und Spaltstücke. – **$^1\text{H-NMR}$:** $\text{CH}_3 \tau = 7.2$ (s, 3H), C_6H_5 2.78 (m, 20H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{P}_2$ (479.4) Ber. C 72.65 H 4.82 P 12.92 Gef. C 72.12 H 4.83 P 12.70

2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-phenylmaleinimid (6): Analog zu **3** aus 0.1 mol 2,3-Dichlor-N-phenylmaleinimid⁸⁾ und 0.2 mol **1**. Ausb. 85%. Rote Kristalle aus Äther/1,2-Dichloräthan, Schmp. 185–186°C. – **MS:** $m/e = 541$ (M^+) und Spaltstücke.

$\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{P}_2$ (541.5) Ber. C 75.41 H 4.62 P 11.47 Gef. C 74.91 H 4.57 P 11.60

⁴⁾ O. Scherer und F. Kluge, Chem. Ber. **99**, 1973 (1966).

⁵⁾ W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **92**, 227 (1953).

⁶⁾ A. Roedig und L. Hörnig, Chem. Ber. **88**, 2003 (1955).

⁷⁾ H. D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. **98**, 764 (1965).

⁸⁾ E. Kauder, J. Prakt. Chem. **31**, 1 (1885).

2,3-Bis(diphenylamino)-N-methylmaleinimid (15): Zu einer Lösung von 3 mmol 2,3-Dichlor-N-methylmaleinimid in 100 ml Äther tropft man eine Lösung von 3 mmol Diphenylamin und 3 mmol n-Butyllithium in Diäthyläther. Die Lösung färbt sich zunächst grün und später rötlich. Nach 2 h schüttelt man mit Wasser aus, trocknet die Ätherphase mit Na₂SO₄ und bestimmt zur Ermittlung des Umsatzes in der H₂O-Phase das gebildete LiCl, indem man mit AgNO₃ fällt. Danach haben 95% des Dichlormaleinsäureimids reagiert. Die Ätherphase dampft man bis auf 50 ml ab, versetzt mit Petroläther und kühlt auf -10°C. Dabei fällt ein roter Niederschlag aus, den man erneut aus Äther/Hexan umkristallisiert. Ausb. 70%. Rote Kristalle aus Methanol/Wasser, Schmp. 234°C, gut in CCl₄ und Äther löslich. – MS: *m/e* = 445 (M⁺) und Spaltstücke.

C₂₉H₂₃N₃O₂ (445.5) Ber. C 78.2 H 5.19 N 9.43 Gef. C 77.72 H 5.12 N 9.25

[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-thioanhydrid]tetracarbonylchrom(0) (7): Eine Lösung von 3 mmol Cr(CO)₆ in 200 ml absol. Tetrahydrofuran bestrahlt man 3 h in einer Quarzapparatur mit einer UV-Hochdrucklampe. Die entstandene gelbe Lösung von Cr(CO)₅ versetzt man nun mit 3.1 mmol **3** und bestrahlt weitere 3 h. Danach dampft man das Lösungsmittel bis auf 5 ml ab und versetzt mit 30 ml Hexan. Der ausgefallene rote Niederschlag wird aus Äther/Chloroform umkristallisiert. Ausb. 50%. Violette, luftbeständige Kristalle. – IR (Carbonylbereich): 2062, 1988, 1942 (Sch), 1930 cm⁻¹.

C₃₂H₂₀CrO₆P₂S (646.3) Ber. C 59.46 H 3.10 Gef. C 58.77 H 3.18

[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-thioanhydrid]tetracarbonylmolybdän(0) (8): Eine Lösung von 3 mmol Mo(CO)₄ · Norbornadien⁹⁾ in 50 ml absol. Diäthyläther versetzt man mit 3.1 mmol **3** in 50 ml absol. Diäthyläther. Nach einigen min fällt ein brauner Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 90%. Dunkelbraune, luftbeständige Kristalle. – IR (Carbonylbereich): 2022, 1922, 1905, 1887 cm⁻¹.

C₃₂H₂₀MoO₆P₂S (690.3) Ber. C 55.68 H 2.92 Mo 13.90 Gef. C 55.80 H 2.89 Mo 13.65

[4,5-Bis(diphenylphosphino)-4-cyclopenten-1,3-dion]tetracarbonylmolybdän(0) (9): Analog zu **8** aus 4 mmol **4** und 4.1 mmol Mo(CO)₄ · Norbornadien. Ausb. 65%. Rostfarbene Kristalle aus Äther/Dichlormethan. – MS: *m/e* = 672 (M⁺ mit zu erwartender Isotopenverteilung) und Spaltstücke. – IR (Carbonylbereich): 2024, 1917 (Sch), 1904, 1887 cm⁻¹.

C₃₃H₂₂MoO₆P₂ (672.4) Ber. C 58.94 H 3.30 Mo 14.27 Gef. C 58.62 H 3.28 Mo 14.0

[2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleinimid]tetracarbonylmolybdän(0) (10): Analog zu **8** aus 4 mmol **5** und 4.1 mmol Mo(CO)₄ · Norbornadien. Ausb. 85%. Braune Kristalle aus Äther/Chloroform. – MS: *m/e* = 687 (M⁺ mit zu erwartender Isotopenverteilung) und Spaltstücke. – IR (Carbonylbereich): 2026, 1922 (Sch), 1910, 1890 cm⁻¹.

C₃₃H₂₃MoNO₆P₂ (687.4) Ber. C 57.66 H 3.37 Gef. C 57.25 H 3.40

[2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-phenylmaleinimid]tetracarbonylmolybdän(0) (11): Analog zu **8** aus 3 mmol **6** und 3.1 mmol Mo(CO)₄ · Norbornadien. Ausb. 65%. Rostbraune Kristalle aus Äther/Dichlormethan. – MS: *m/e* = 749 (M⁺ mit zu erwartender Isotopenverteilung) und Spaltstücke. – IR (Carbonylbereich): 2032, 1940, 1895 cm⁻¹.

C₃₈H₂₅MoNO₆P₂ (749.5) Ber. C 60.89 H 3.39 Gef. C 60.36 H 3.36

[2,3-Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-thioanhydrid]dicarbonylnickel(0) (12): 3 mmol **3** in 50 ml absol. Diäthyläther werden mit 3.10 mmol Ni(CO)₄ versetzt. Die rote Lösung färbt sich unter CO-Entwicklung rasch grün. Nach 20 min ist die Gasentwicklung beendet. Der schwarze Rück-

⁹⁾ M. A. Bennet, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1961, 2037.

stand wird abfiltriert und aus Äther/Chloroform umkristallisiert. Ausb. 60%. Schwarze, im durchscheinenden Licht grüne, luftbeständige Kristalle. — IR (Carbonylbereich): 2012, 1953 cm^{-1} .

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{NiO}_4\text{P}_2\text{S}$ (597.0) Ber. C 60.36 H 3.35 Gef. C 60.49 H 3.54

[4,5-Bis(diphenylphosphino)-4-cyclopenten-1,3-dion]dicarbonylnickel(0) (13): Analog zu 12 aus 3 mmol 4 und 3.1 mmol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Diäthyläther. Ausb. 50%. Schwarze, im durchscheinenden Licht gelbe Kristalle aus Äther/Dichlormethan. — IR (Carbonylbereich): 2003, 1946 cm^{-1} .

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{NiO}_4\text{P}_2$ (579.1) Ber. C 64.29 H 3.83 Gef. C 64.09 H 3.73

[2,3-Bis(diphenylphosphino)-N-methylmaleinimid]dicarbonylnickel(0) (14): Analog zu 12 aus 3 mmol 5 und 3.1 mmol $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Ausb. 60%. Dunkelbraune Kristalle aus Äther/Dichlormethan. — IR (Carbonylbereich): 1998, 1938 cm^{-1} .

$\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{NNiO}_4\text{P}_2$ (594.1) Ber. C 62.67 H 3.90 Gef. C 62.40 H 3.80

3-Chlor-4-diphenylphosphino-5-methoxy-2(5H)-furanon (16): Eine Lösung von 0.05 mol Mucoclorsäure-pseudomethylester (17)¹⁰⁾ in 100 ml absol. Diäthyläther versetzt man mit 0.1 mol 1. Die Lösung färbt sich sofort schwach gelb. Nach 4 h Reaktionszeit saugt man das Lösungsmittel i. Vak. ab und behält einen öligen Rückstand zurück, der aus Äther/Hexan umkristallisiert wird. Das abgezogene Lösungsmittel schüttelt man mit Wasser aus und bestimmt durch Fällung mit AgNO_3 die Menge des substituierten Chlors. Danach wird nur ein Cl durch die Diphenylphosphinogruppe ersetzt. Ausb. 70% (bezogen auf eine einfache Substitution). Hellgelbe, schwach gefärbte Kristalle. Schmp. 81 °C. — ¹H-NMR: CH_3 τ = 6.95 (s, 3H), CH 4.68 (s, 1H), C_6H_5 2.65 (m, 10H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClO}_3\text{P}$ (332.7) Ber. C 61.37 H 4.24 Gef. C 61.67 H 4.18

3,4-Bis(diphenylphosphino)-5-methoxy-2(5H)-furanon (18): Zur Lösung von 0.05 mol 17 in 200 ml absol. Diäthyläther gibt man bei -80°C während 60 min 0.10 mol Kalium-diphenylphosphid · 2 Dioxan¹¹⁾. Die Lösung färbt sich schwach gelb, und es scheidet sich KCl ab. Dieses filtriert man nach Zusatz von 50 ml Dichloräthan ab, wäscht mit Dichloräthan und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der ölige Rückstand wird nun aus Äther/Hexan umkristallisiert. Ausb. 65%. Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 141 °C. — MS: m/e = 482 (M^+) und Spaltstücke. — ¹H-NMR: CH_3 τ = 7.08 (s, 3H), CH 4.74 (s, 1H), C_6H_5 2.80 (m, 20H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2$ (482.5) Ber. C 72.20 H 5.02 Gef. C 72.29 H 5.00

¹⁰⁾ E. Beška, P. Rapos und P. Winternitz, J. Chem. Soc. C 1969, 728.

¹¹⁾ K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 (1959).