

Verbindungen mit dem 1,3,5,2-Triazaphosphorinan-Grundgerüst: Synthese und Koordinationschemie neuartiger, *N,N,N'*-Trimethylethyldiamin-substituierter Verbindungen mit drei- und vierfach koordiniertem Phosphor^[1]

Thomas Kaukorat, Ion Neda, Axel Fischer, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Eingegangen am 11. August 1992

Key Words: 1,3,5-Trimethylbiuret / Ethylenediamine, *N,N,N'*-trimethyl- / Iron complexes / Chromium complexes / Molybdenum complexes / 1,3,5,2-Triazaphosphorinanes

Compounds with the 1,3,5,2-Triazaphosphorinane Skeleton: Synthesis and Coordination Chemistry of Novel *N,N,N'*-Trimethylethylenediamine-Substituted Compounds with Three- and Four-Coordinate Phosphorus*

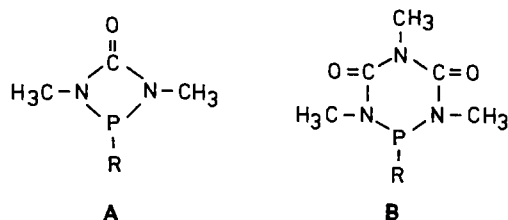
Substitution of chlorine for the *N,N,N'*-trimethylethylenediamine group in the 1,3,5-trimethylbiuret derivative **2** produced **4**. The reaction of the 1,3,5,2-triazaphosphorinane **4** with sulfur furnished the expected P(=S) derivative **5**. Reaction of **4** with methyl iodide led to the formation of the ammonium iodide **6** by methylation of the nitrogen atom of the terminal NMe₂ group while the phosphorus atom of **4** remained unaffected. The structure of **6** was confirmed by a single-crystal X-ray structure analysis. In the unusual reaction of **4** with Br₂ the bromodimethylammonium-bromophosphonium dibromide **7** was formed. The reaction of **4** with Fe₂(CO)₉ furnished the

expected Fe(CO)₄ complex **8** while with (C₇H₈)Cr(CO)₄ (C₇H₈ = norbornadiene) **9** was obtained. In **9**, norbornadiene is replaced by one molecule of **4**, which is coordinated by phosphorus and the nitrogen atom of the NMe₂ group. In the reaction of **4** with C₇H₈Mo(CO)₄ (C₇H₈ = norbornadiene) the complexes **10a** and **10b** were formed. In **10a**, the P(III) atom of **4** is coordinated to Mo; the second coordination site at Mo(CO)₄ is occupied by the nitrogen atom of the terminal NMe₂ group. In **10b**, the nitrogen atoms of the PN(Me) and of the NMe₂ grouping are coordinated to Mo, with formation of a five-membered ring.

Cyclische λ³-Phosphorverbindungen des Typs A sind gut untersucht^[2–10]. Die Dimethylharnstoff-Gruppierung bildet mit dem Phosphor-Atom in diesen Verbindungen ein viergliedriges Ringsystem, das eine hohe Ringspannung aufweist^[11].

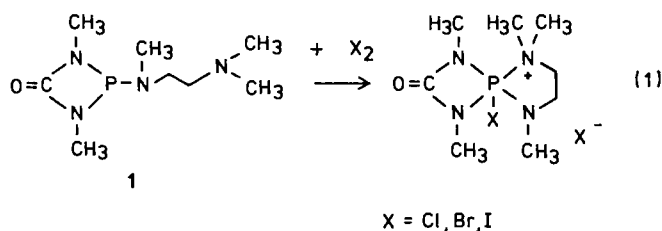
Die Einführung einer Methylisocyanat-Gruppe in das Diazaphosphetidinon-Ringsystem liefert Trimethylbiuret^[12], das durch Umsetzung mit substituierten Dichlorphosphanen λ³-Phosphorverbindungen des Typs B liefert, die im Vergleich zu ihren Harnstoffanalogen einen sechsgliedrigen Ring aufweisen.

Schema 1. 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidin-4-one (A) und 1,3,5-Trimethyl-1,3,5,2-triazaphosphorinan-4,6-dione (B)



Cyclische Phosphor(III)-Verbindungen mit Trimethylbiuret als Ringbestandteil wurden bisher wenig untersucht^[13–15].

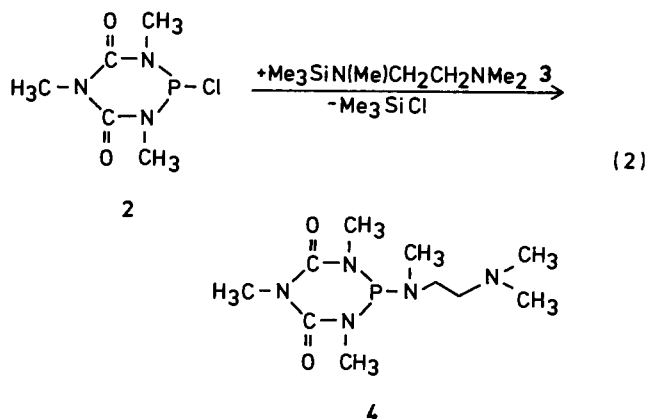
Verbindungen des Typs A, in denen der Rest R aus der *N,N,N'*-Trimethylethyldiamin-Einheit besteht, und einige ihrer Folgeprodukte sind erst seit kurzem bekannt^[16]. Derivate vom Typ A zeichnen sich durch ihre zum Teil ungewöhnliche Bildungsweise aus. So wurde bei Oxidationsreaktionen von **1** mit elementaren Halogenen (Cl₂, Br₂, I₂) Koordination des Stickstoff-Atoms der endständigen Dimethylamino-Gruppe der Trimethylethyldiamin-Einheit an das Phosphor-Atom unter Bildung eines Ammoniumhalogenids beobachtet [Gleichung (1)].



In dieser Arbeit wird die Synthese der 1,3,2-Diazaphosphetidinon-analogen Biuretverbindung B mit *N,N,N'*-Trimethylethyldiamin als Rest R (**4**) beschrieben. Es sollte die Chemie dieser Verbindung im Vergleich zu A mit dem gleichen Rest R^[16] (Schema 1) untersucht werden. Die Auswirkung elektronischer und sterischer Effekte auf die Reaktivität des Phosphor-Atoms beider Verbindungstypen (A, B) sollte verglichen werden.

Ergebnisse und Diskussion

In Phosphor(III)-Verbindungen mit der Trimethylethylendiamin-Einheit ist eine intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff-Atom der Me_2N -Gruppierung und dem Phosphor-Atom möglich^[17]. Diese $\text{Me}_2\text{N} \rightarrow \text{P}$ -Wechselwirkung kann $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch leicht nachgewiesen werden. Im positiven Fall wird die $^1\text{H-NMR}$ -Resonanz der Dimethylaminprotonen durch $^3J(\text{PH})$ -Kopplung in ein Dublett aufgespalten. Für die verwandte Verbindung **1** wurde diese Aufspaltung und damit eine $\text{Me}_2\text{N} \rightarrow \text{P}$ -Koordination nicht beobachtet.



Darstellung von 4

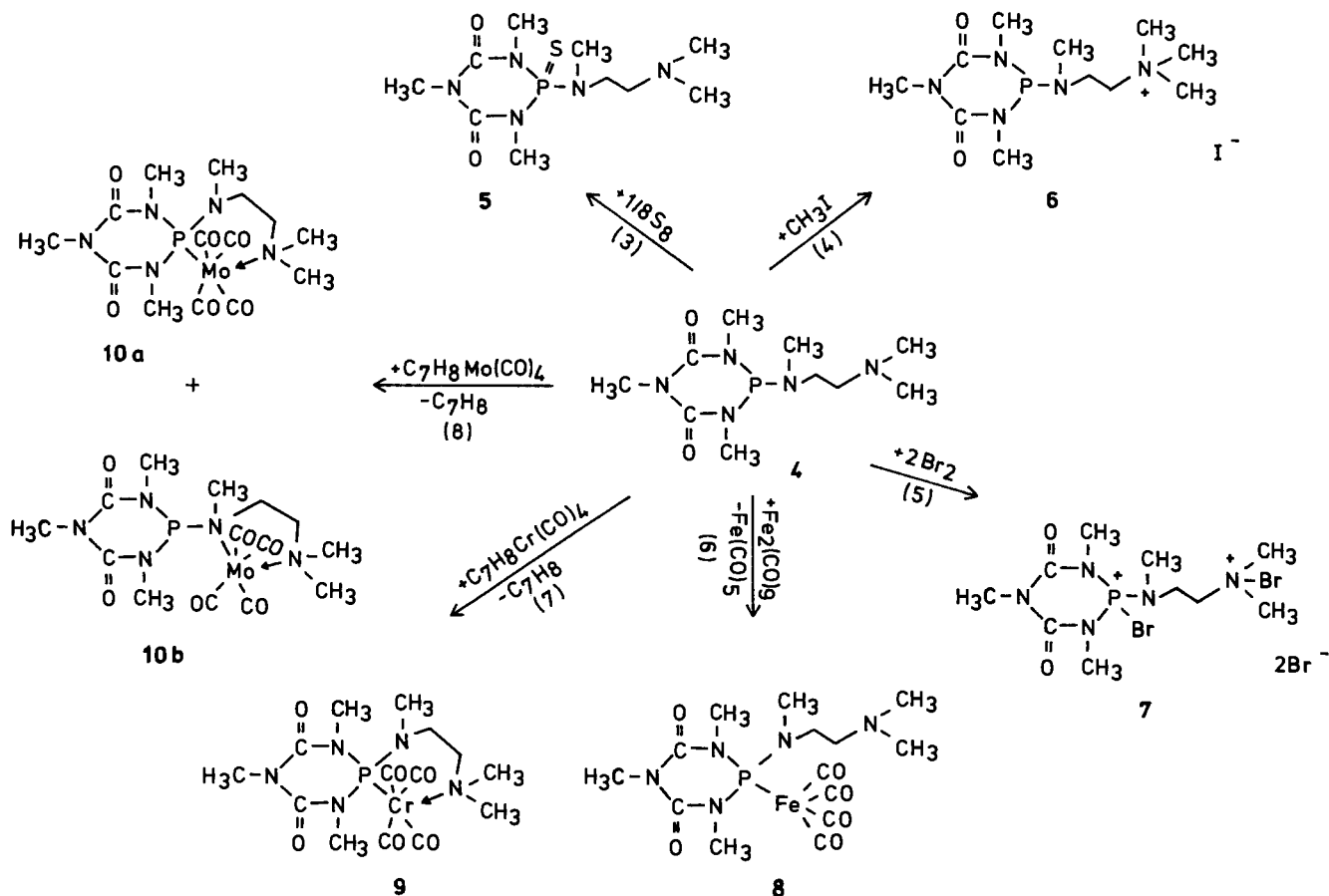
Die Abwandlung des Ringsystems von **1** durch Einführung weiterer stark elektronenziehender Gruppen sollte eine spontane $\text{Me}_2\text{N} \rightarrow \text{P}$ -Koordination ermöglichen. Als Ausgangssubstanz wurde 2-Chlor-1,3,5-trimethyl-1,3,5,2-triazaphosphorinan-4,6-dion (**2**) gewählt, das im sechsgliedrigen Ring zwei Carbonylgruppen mit starkem $-I$ -Effekt und drei methylsubstituierte Stickstoff-Atome enthält. Die Elektrophilie des Phosphor-Atoms könnte nach Umsetzung mit **3** nach Gl. (2) so hoch sein, daß spontane $\text{Me}_2\text{N} \rightarrow \text{P}$ -Koordination erfolgt.

Verbindung **4** zeigt wie **1** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keine intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung ($\text{Me}_2\text{N} \rightarrow \text{P}$ -Koordination). Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Resonanzen für **1** ($\delta = 90.0$) und **4** (83.7) liegen im gleichen Bereich und bestätigen eine ähnliche elektronische Umgebung am Phosphor-Atom.

Darstellung von 5 und 6

Die Umsetzung von **4** mit Schwefelblüte liefert nach Gl. (3) (Schema 2) die Thiophosphorylverbindung **5**. Oxidationen von Phosphor(III)-Verbindungen mit elementarem Schwefel sind gut untersucht^[18,19]. Die Reaktion erfolgt durch nucleophilen Angriff des Phosphor(III)-Atoms auf den S_8 -Ring^[20]. Da zur oxidativen Addition des Schwefel-

Schema 2. Umsetzungen von **4**



Atoms an den Phosphor das freie Elektronenpaar des Phosphor-Atoms zur Bindung herangezogen wird, ändern sich die elektronischen Verhältnisse am Phosphor-Atom, und dessen Lewis-Acidität erhöht sich. Daraus könnte eine spontane intramolekulare $\text{Me}_2\text{N} \rightarrow \text{P}$ -Koordination resultieren. Da ^1H -NMR-spektroskopisch keine Dublettaufspaltung des Signals für die Me_2N -Protonen durch $^3J(\text{PH})$ -Kopplung beobachtet wird, muß für **5** die angegebene offenkettige Struktur angenommen werden.

Die Umsetzung von **4** mit Methyljodid in äquimolarem Verhältnis liefert nach Gl. (4) (Schema 2) Verbindung **6**. Das isolierte Produkt wurde ^1H -NMR-spektroskopisch als substituiertes Trimethylammonium-iodid charakterisiert. Eine Alkylierung des Phosphor-Atoms wird nicht beobachtet. Die Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum beweist, daß eine Methylierung des endständigen Stickstoffatoms in **4** unter Ausbildung des Ammonium-iodids **6** erfolgt. Die ^1H -NMR-Resonanz der $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ -Protonen ist in **6** um 1.3 ppm zu tiefem Feld verschoben, verglichen mit der der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Protonen in der Ausgangsverbindung **4**. Der Grund dafür ist die elektronische Entschirmung des Stickstoffatoms in **6** gegenüber **4**.

Kristallstrukturanalyse von **6**

Die Kristallstrukturanalyse bestätigt, daß die Methylierung am endständigen N-Atom N5 stattgefunden hat (Abb. 1). Das Iodid-Ion bildet keine kurzen Wechselwirkungen zum Kation aus; der kürzeste Abstand beträgt 377 pm zu C3 ($1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$).

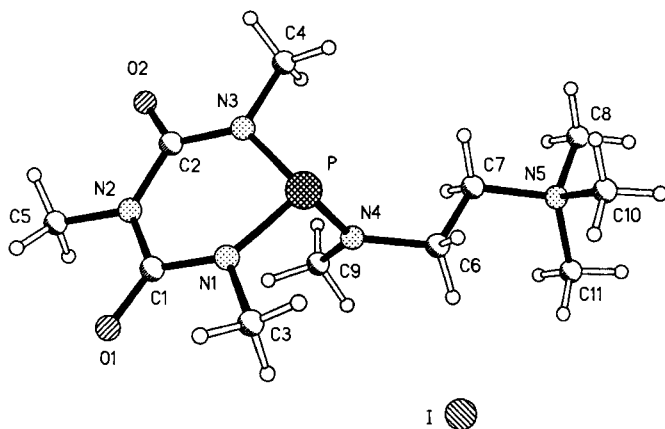


Abb. 1. Struktur des Moleküls **6** im Kristall; Radien sind willkürlich. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P–N1 171.3(2), P–N3 171.2(2), P–N4 166.4(2), N1–C1 136.4(3), N2–C1 139.8(3), N2–C2 138.6(3), N3–C2 136.5(3); N1–P–N3 95.3(1), N1–P–N4 105.4(1), N3–P–N4 102.7(1), P–N1–C1 130.2(2), C1–N1–C3 115.1(2), C1–N2–C2 127.1(2), C2–N2–C5 117.0(2), P–N3–C2 129.2(1), N1–C1–N2 116.7(2), N2–C2–N3 117.9(2)

Der Sechsring ist bis auf das Phosphor-Atom planar (mittlere Abweichung aus der besten Ebene durch fünf Atome 0.2 pm, cf. 30 pm für P). Die Geometrie am Phosphor-Atom ist pyramidal, während alle N-Atome außer N5 nahezu planar sind (maximale Abweichung aus der Ebene der Bindungspartner 12 pm für N3).

Darstellung von **7** und **8**

Die Umsetzung von **4** mit elementarem Brom lieferte **7** [Gl. (5), Schema 2]. Die Bildung eines spirocyclischen Ammoniumbromids, wie sie nach Umsetzung der zu **4** analogen Verbindung **1** mit elementarem Brom [Gl. (1)] beobachtet wurde^[16], konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Verbindung **7** stellt ein Bromdimethylammonium-bromphosphonium-dibromid dar. Vermutlich wird die zu Gl. (1) verschiedene Reaktion von **4** mit Brom [Gl.(5), Schema 2] durch sterische Gegebenheiten am Phosphor-Atom von **4** beeinflusst. Der $\text{MeN}-\text{P}-\text{NMe}$ -Winkel im sechsgliedrigen Biuretring von **7** ist im Vergleich zum $\text{MeN}-\text{P}-\text{NMe}$ -Winkel des viergliedrigen 1,3,2-Diazaphosphetidinon-Rings in **1** größer. Diese Winkelaufweitung bewirkt eine stärkere Abschirmung des Phosphor-Atoms durch die drei *N*-Methylgruppen und das phosphorgebundene Brom-Atom, so daß eine intramolekulare $\text{Me}_2\text{N} \rightarrow \text{P}$ -Koordination nicht erfolgt.

Die Addition von Brom an die endständige Dimethylamino-Gruppe kann leicht anhand ihrer ^1H -NMR-Resonanz nachgewiesen werden. Das NMR-Signal verschiebt sich aufgrund der Entschirmung des Stickstoff-Atoms nach der Umsetzung um ca. 1.2 ppm zu tiefem Feld, verglichen mit dem ^1H -NMR-Signal der Ausgangsverbindung **4**.

Die N–Br-Bindung in **7** wurde zusätzlich IR-spektroskopisch nachgewiesen. Eine starke Absorption bei 752 cm^{-1} bestätigt das Vorliegen dieser Bindung. Diese Absorption liegt in dem für N–Br-Bindungen typischen Bereich^[21,22].

In allen Fällen der Umsetzung von Brom mit **4** wurden neben dem Hauptprodukt **7** ^{31}P -NMR-spektroskopisch einige Nebenprodukte registriert, die nicht identifiziert und auch durch Umkristallisation nicht vom Hauptprodukt abgetrennt werden konnten.

Die Umsetzung von Phosphor(III)-Verbindungen mit Hexachlorethan ist ein bequemes Verfahren zur Darstellung von $\text{P}^{\text{V}}\text{Cl}_2$ -Verbindungen^[23]. Bei der Umsetzung von **4** mit Hexachlorethan in Toluol (in stöchiometrischem Verhältnis) wurde das dem Produkt aus Gl. (1) analoge sechsgliedrige Ringsystem erwartet. Doch weder nach sechstägigem Rühren bei Raumtemperatur noch nach dreitägigem Erhitzen unter Rückfluß wurde eine Umsetzung beobachtet (^{31}P -NMR). Die Reaktivität von **4** ist offenbar so weit herabgesetzt, daß eine Chlorierung mit Hexachlorethan nicht mehr möglich ist.

Mit Enneacarbonyldieisen $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ reagierte **4** bei Raumtemperatur in Dichlormethan zu **8** [Gl. (6), Schema 2].

Die ^1H -NMR-Daten von **8** zeigen, im Vergleich zu denen der Ausgangsverbindung **4**, ausschließlich Abweichungen für die Protonen, die nahe am Phosphor-Zentrum gebunden sind. Durch die Koordination des Phosphors an das Eisentetracarbonyl-Fragment erfolgt eine Entschirmung des Phosphor-Kerns und damit eine Verschiebung der Protonenresonanz der benachbarten Wasserstoffatome zu tiefem Feld (siehe Experimenteller Teil).

Die Phosphorresonanz von **8** erscheint bei $\delta = 162.05$ als Singulett und ist damit im Vergleich zur Ausgangsverbin-

dung **4** ($\delta = 83.72$) stark tieffeldverschoben, bedingt durch die Entschirmung des Phosphor-Atoms in **8** nach Koordination an das Eisen-Atom. Die Existenz von **8** wurde IR- und NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse bewiesen. Eine Koordination des Stickstoff-Atoms der endständigen Dimethylaminogruppe an das Eisen-Atom wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht beobachtet.

Darstellung der Chrom- und Molybdäncarbonyl-Derivate **9** und **10a/10b**

Die Wechselwirkung von Phosphor(III)-Verbindungen mit Übergangsmetallen ist eingehend untersucht worden^[24]. Die Darstellung von Übergangsmetall-Verbindungen mit mehrzähligen Liganden stellt ein großes Gebiet der Komplexchemie dar. Als Donoratome fungieren in diesen Liganden häufig Stickstoff- und/oder Phosphor-Atome^[25].

Verbindung **4** besitzt mehrere potentielle Koordinationszentren; fünf Stickstoff-Atome und das λ^3 Phosphor-Atom. Die Umsetzung von **4** mit Carbonylverbindungen des Chroms und des Molybdäns sollte die Koordinationseigenschaften des Liganden **4** in Abhängigkeit von der Natur des Übergangsmetalls demonstrieren.

Zur Darstellung von **9** wurde als Ausgangsverbindung das *cis*-substituierte Tetracarbonyl(norbornadien)chrom eingesetzt. Die Umsetzung dieser Verbindung mit **4** in äquimolarem Verhältnis sollte zeigen, ob unter Verdrängung von Norbornadien eine Substitution durch *einen* Liganden **4** erfolgt, wobei die zwei freien Koordinationsstellen am Chrom-tetracarbonyl-Fragment in *cis*-Stellung durch das Phosphor-Atom und das endständige Stickstoff-Atom der Dimethylamino-Gruppe von **4** besetzt werden. Analoges Reaktionsverhalten wurde bei der Umsetzung von 2-[2-(Dimethylamino)ethyl]methylamino}-1,3,2-benzodioxaphosphol mit Tetracarbonyl(norbornadien)chrom beobachtet^[26].

Die Reaktion nach Gl. (7) (Schema 2) lieferte das erwartete Reaktionsprodukt **9**. Der zweizählige Ligand Norbornadien wurde durch *ein* Molekül **4** substituiert. Die Koordination von **4** erfolgte über das Phosphor-Atom und das Stickstoff-Atom der Dimethylamino-Gruppe.

In **9** ist der $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert gegenüber dem der Ausgangsverbindung **4** deutlich zu tiefem Feld verschoben. Die Protonenresonanz der Dimethylamino-Gruppe von **9** ist gegenüber der von **4** ebenfalls tieffeldverschoben. Dieses Verhalten spricht für eine Entschirmung der betreffenden Atome infolge Koordination an das Chrom-Atom unter Bildung von **9** [Gl. (7), Schema 2]. Die Identität von **9** wurde zusätzlich durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt.

Die Umsetzung von Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän mit **4** im Molverhältnis 1:1 lieferte ein Gemisch aus zwei Verbindungen, die NMR-spektroskopisch nebeneinander nachgewiesen wurden [Gl. (8), Schema 2]. Die Substitution von Norbornadien in Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän erfolgte durch jeweils *ein* Molekül **4**. Verbindung **4** fungiert als zweizähliger Ligand und liefert zwei

unterschiedliche Koordinationsverbindungen, **10a** und **10b**. Im Fall von **10a** wird *eine* Koordinationsstelle im Molybdäntetracarbonyl-Fragment durch das Phosphor-Atom besetzt. Zusätzlich koordiniert das Stickstoff-Atom der Dimethylamino-Gruppe von **4** an das Molybdän-Atom unter Ausbildung des entsprechenden Chelatkomplexes. Als weiteres Reaktionsprodukt wird NMR-spektroskopisch Verbindung **10b** nachgewiesen, in der die beiden Stickstoff-Atome des Trimethylethylendiamin-Restes an das Metallzentrum koordinieren. Die dadurch entstehende bicyclische Verbindung **10b** weist einen fünf- und einen sechsgliedrigen Ring auf.

Die Verbindungen **10a** und **10b** wurden NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert. Die elementare Zusammensetzung von **10a** und **10b** ist gleich. Die am Produktgemisch durchgeführte Elementaranalyse lieferte sehr gute Ergebnisse und bestätigte, zusammen mit den NMR-, IR- und massenspektrometrischen Daten, die Summenformeln von **10a** und **10b**. Eine Trennung durch Umkristallisation gelang nicht.

Den Firmen *BASF AG*, *Bayer AG* und *Hoechst AG* wird für die Bereitstellung von Chemikalien, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für eine Beihilfe gedankt. I. N. dankt der *Bundesanstalt für Arbeit* für eine ABM-Stelle.

Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details zur NMR-Spektroskopie entsprechen den in Lit.^[17] angegebenen.

Ausgangsverbindungen: Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert: 2-Chlor-1,3,5-trimethyl-1,3,5,2-triazaphosphorinan-4,6-dion (**2**)^[14], *N,N,N'*-Trimethyl-*N'*-(trimethylsilyl)ethylendiamin (**3**)^[27], Tetracarbonyl(norbornadien)chrom^[28], Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän^[28], Enneacarbonyldi-eisen^[29].

Darstellung von 4: In 100 ml Dichlormethan wurden 8.38 g (40 mmol) **2** vorgelegt und bei Raumtemp. 6.96 g (40 mmol) **3** in 30 min zugetropft. Es wurde 4 h gerührt, das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden anschließend i. Vak. abkondensiert, und der Rückstand wurde mit 50 ml Diethylether versetzt. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert, und die klare Lösung wurde anschließend i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Es blieb ein farbloses Öl zurück, das bei 15°C zu einem weißen Feststoff erstarrte. Ausb. 9.8 g (89%). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 200.1 MHz): $\delta = 2.02$ [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 2.14 [t, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$, $^4J(\text{PH}) = 6.5$ Hz], 2.30 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$, $^3J(\text{PH}) = 6.1$ Hz], 2.80 [d, $(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{PH}) = 11.7$ Hz], 2.87 [m, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$], 3.03 [s, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}=\text{O})_2$]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 50.3 MHz): $\delta = 30.18$ [s, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}=\text{O})_2$], 32.81 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$, $^2J(\text{PC}) = 6.0$ Hz], 33.32 [d, $(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PC}) = 34.8$ Hz], 45.78 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 49.54 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$, $^2J(\text{PC}) = 29.8$ Hz], 58.78 [d, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$, $^3J(\text{PC}) = 2.8$ Hz], 154.61 [d, $\text{C}=\text{O}$, $^2J(\text{PC}) = 10.8$ Hz]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN , 81.0 MHz): $\delta = 83.72$ (s). — EI-MS, *m/z* (%): 275 (<1) $[\text{M}]^+$, 174 (44) $[\text{M} - \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})]^+$, 117 (16) $[\text{M} - \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me}) - \text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{O})]^+$, 58 (100) $[\text{Me}_2\text{NCH}_2]^+$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}$ (275.3) Ber. C 43.63 H 8.05 N 25.44

Gef. C 43.30 H 8.23 N 25.83

Darstellung von 5: In 50 ml Dichlormethan wurden 2.75 g (10 mmol) **4** und 0.32 g (10 mmol) Schwefelblüte 24 h unter Rückfluß

erhitzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. abkondensiert und der Rückstand mit 100 ml Diethylether versetzt. Es wurde nochmals filtriert, das Filtrat i. Vak. auf etwa die Hälfte seines Volumens eingengt und das Produkt **5** bei -30°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 2.90 g (94%), Schmp. 48°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.1 MHz): $\delta = 2.17$ [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 2.37 [t, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$, $^4J(\text{PH}) = 6.6$ Hz], 2.61 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{PH}) = 11.5$ Hz], 2.99 [d, $(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{PH}) = 9.0$ Hz], 3.23 [s, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}=\text{O})_2$], 3.32 [m, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz): $\delta = 28.77$ [d, $(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$], $^2J(\text{PC}) = 6.0$ Hz], 30.84 [s, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}=\text{O})_2$], 33.34 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PC}) = 2.8$ Hz], 45.51 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 47.56 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PC}) = 7.8$ Hz], 57.47 [d, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$, $^3J(\text{PC}) = 2.6$ Hz], 150.80 [d, $\text{C}=\text{O}$], $^2J(\text{PC}) = 5.4$ Hz]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta = 59.85$ (s). — EI-MS, m/z (%): 307 (2) $[\text{M}]^+$, 263 (2) $[\text{M} - \text{Me}_2\text{N}]^+$, 206 (2) $[\text{M} - \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})]^+$, 149 (14) $[\text{M} - \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me}) - \text{MeNC}(\text{O})]^+$, 58 (100) $[\text{Me}_2\text{NCH}_2]^+$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_2\text{PS}$ (307.35) Ber. C 39.08 H 7.21 N 22.79
Gef. C 38.65 H 7.44 N 22.19

Darstellung von 6: Eine Lösung von 1.4 g (10 mmol) Methyljodid in 20 ml Diethylether wurde bei -20°C in 30 min zu 2.8 g (10 mmol) **4** in 50 ml Diethylether getropft. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt und weitere 16 h gerührt. Der während der Reaktion kontinuierlich ausfallende weiße Feststoff wurde abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (96%), Schmp. 230°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 200.1 MHz): $\delta = 2.49$ [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{PH}) = 5.1$ Hz], 3.00 [d, $(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{PH}) = 11.9$ Hz], 3.20 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$], 3.05–3.46 (m, CH_2CH_2), 3.48 [s, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}=\text{O})_2$]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 50.3 MHz): $\delta = 30.10$ [s, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}=\text{O})_2$], 32.65 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PC}) = 1.9$ Hz], 33.28 [d, $(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PC}) = 34.9$ Hz], 44.76 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PC}) = 38.6$ Hz], 54.07 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$], 64.08 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2$], 153.90 [d, $\text{C}=\text{O}$], $^2J(\text{PC}) = 10.4$ Hz]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN , 81.0 MHz): $\delta = 83.83$ (s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{IN}_5\text{O}_2\text{P}$ (417.2) Ber. C 31.66 H 6.03 N 16.78
Gef. C 31.44 H 6.04 N 16.31

Kristallstrukturanalyse von 6: Kristalldaten: $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{IN}_5\text{O}_2\text{P}$, $M = 417.2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1186.0(2)$, $b = 920.1(2)$, $c = 1707.0(3)$ pm, $\beta = 108.51(2)^{\circ}$, $U = 1.7665$ nm 3 , $Z = 4$, $D_x = 1.569$ Mg m $^{-3}$, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.069$ pm, $\mu = 1.9$ mm $^{-1}$, $F(000) = 840$, $T = -95^{\circ}\text{C}$. — **Datensammlung und -reduktion:** Ein farbloses Prisma von ca. $0.9 \times 0.6 \times 0.4$ mm wurde auf einen Glasfaden mit Inertöl montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz) gebracht. Bis $2\Theta_{\text{max}} 55^{\circ}$ wurden 4296 Intensitäten gemessen, von denen 4068 unabhängig ($R_{\text{int}} 0.011$) und 3526 signifikant ($> 4\sigma(F)$) waren. Eine Absorptionskorrektur wurde mittels Ψ -Scans durchgeführt, mit Durchlässigkeiten 0.59–0.93. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 48 Reflexen im 2Θ -Bereich 20 – 23° verfeinert. — **Strukturlösung und -verfeinerung:** Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop verfeinert. H-Atome wurden mit einem Riding-Modell in der Verfeinerung berücksichtigt. Eine Extinktionskorrektur erfolgte in der Form $F_{\text{kor}} = F(1 + 0.002x \cdot F^2/\sin 2\Theta)^{-0.25}$; der verfeinerte Wert von x betrug 0.00151(6). Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002F^2$. Der endgültige R-Wert war 0.021, mit $wR 0.027$. 203 Parameter; $S 1.3$; max. $\Delta/\sigma 0.001$; max. $\Delta 0.4 \cdot 10^{-6}$ e pm $^{-3}$. Atomkoordinaten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe des voll-

ständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD-56724 angefordert werden.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm^2) von Verbindung **6**

	x	y	z	U(eq)
I	9461(1)	24145(1)	17810(1)	297(1)
P	40506(4)	86885(6)	35499(3)	316(2)
O(1)	64684(13)	64845(18)	51981(9)	446(6)
O(2)	33206(13)	87600(17)	56104(9)	407(5)
N(1)	53202(15)	78259(21)	41323(11)	342(6)
N(2)	48760(16)	76274(17)	53757(11)	319(6)
N(3)	35744(14)	91244(17)	43679(10)	301(5)
N(4)	31208(16)	73679(18)	30842(11)	335(6)
N(5)	6081(13)	78331(16)	10681(9)	230(5)
C(1)	56087(18)	72523(22)	49077(13)	317(6)
C(2)	38846(17)	85212(20)	51376(12)	297(6)
C(3)	61533(23)	74859(29)	36807(17)	528(10)
C(4)	24739(19)	99905(23)	41322(15)	416(8)
C(5)	52162(24)	70318(32)	62145(15)	494(9)
C(6)	25859(20)	74278(25)	21875(14)	406(8)
C(7)	13094(16)	79366(22)	19745(11)	268(6)
C(8)	-6124(16)	84356(22)	9571(13)	315(6)
C(9)	27278(21)	61994(23)	35112(13)	412(8)
C(10)	11842(17)	86984(20)	5618(11)	278(6)
C(11)	4886(20)	62888(20)	7765(14)	381(7)

Darstellung von 7: Zu einer Lösung von 2.4 g (10 mmol) **4** in 50 ml Diethylether wurde bei Raumtemp. eine Mischung von elementarem Brom in Diethylether (Volumenverhältnis 1:10) getropft, bis sich die zutropfende etherische Bromlösung nicht mehr entfärbte. Dabei fiel kontinuierlich ein gelber Niederschlag aus. Die Suspension wurde 6 h bei Raumtemp. gerührt, der Feststoff abfiltriert, zweimal mit je 30 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.40 g (80%), Schmp. 120°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 200.1 MHz): $\delta = 2.73$ [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{PH}) = 11.6$ Hz], 3.07 [d, $(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{PH}) = 9.0$ Hz], 3.10 [s, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}=\text{O})_2$], 3.26 [s, $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$], 2.80–3.22 (m, CH_2CH_2 , teilweise verdeckt). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 50.3 MHz): $\delta = 30.35$ [d, $(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PC}) = 36.2$ Hz], 31.33 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PC}) = 4.3$ Hz], 31.93 [s, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}=\text{O})_2$], 46.14 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PC}) = 5.7$ Hz], 47.52 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Br}$], 53.77 [s, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Br}$], 150.25 [d, $\text{C}=\text{O}$], $^2J(\text{PC}) = 9.7$ Hz]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN , 81.0 MHz): $\delta = 28.88$ (s). — IR: $\nu(\text{N}-\text{Br})$: 752 cm^{-1} (st).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Br}_4\text{N}_5\text{O}_2\text{P}$ (594.9) Ber. C 20.19 H 3.73 N 11.77
Gef. C 21.21 H 4.12 N 12.52

Darstellung von 8: In 20 ml Dichlormethan wurden 1.2 g (3.30 mmol) Enneacarbonyldieisen suspendiert und 0.91 g (3.30 mmol) **4** zugegeben. Es wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt. Dabei wandelte sich die Suspension in eine dunkelbraune Lösung um. Diese wurde anschließend i. Vak. auf ein Volumen von ca. 5 ml eingengt und mit 30 ml Diethylether versetzt. Dabei fiel eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlags aus, der abfiltriert und verworfen wurde. Die etherische Lösung wurde nun i. Vak. bis zur Trockne eingengt. Es blieb ein hellbrauner Feststoff zurück, der nicht weiter gereinigt wurde. Ausb. 0.90 g (62%), Schmp. 64°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.1 MHz): $\delta = 2.24$ [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 2.38 [pt, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$, $N(\text{PH}) = 14.3$ Hz], 2.78 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{PH}) = 10.5$ Hz], 2.94 [d, $(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{PH}) = 8.6$ Hz], 3.22 [s, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}=\text{O})_2$], 3.22 [m, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz): $\delta = 29.87$ [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PC}) = 8.6$ Hz], 30.70 [s, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}=\text{O})_2$], 33.02

[d, (C(=O)N(CH₃)₂), ²J(PC) = 35.0 Hz], 45.74 [s, (CH₃)₂N], 47.91 [d, CH₂N(CH₃)P, ²J(PC) = 10.5 Hz], 57.22 [d, (CH₃)₂NCH₂, ³J(PC) = 4.5 Hz], 151.09 [s, N-C(=O)], 211.28 [d, Fe-C(=O), ³J(PC) = 20.7 Hz]. - ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 162.05 (s). - IR: ν(CO): 2045 cm⁻¹ (sst), 1967 (sst), 1943 (sst), 1914 (sst). - EI-MS, m/z (%): 443 (<1) [M]⁺, 387 (2) [M - 2 CO]⁺, 359 (18) [M - 3 CO]⁺, 331 (8) [M - 4 CO]⁺, 217 (42) [C₅H₉N₃O₂-PN(CH₃)CH₂]⁺, 174 (58) [C₅H₉N₃O₂P]⁺, 58 (100) [(CH₃)₂NCH₂]⁺.

C₁₄H₂₂FeN₃O₆P (443.2) Ber. C 37.94 H 5.00 N 15.80
Gef. C 37.99 H 5.21 N 15.71

Darstellung von 9: In 15 ml Dichlormethan wurden 1.03 g (3.52 mmol) **4** und 0.90 g (3.52 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)-chrom 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abkondensiert, und der Rückstand wurde in 20 ml Petrolether (40–60°C) suspendiert. Es wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, der Feststoff abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Petrolether (40–60°C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.60 g (39%), Schmp. 172°C. - ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 2.59 [s, (CH₃)₂N], 2.65 [d, CH₂N(CH₃)P, ³J(PH) = 5.7 Hz], 3.09 [d, (C(=O)N(CH₃)₂), ³J(PH) = 7.8 Hz], 3.19 [s, CH₃N(C(=O))₂], 2.40–3.40 (m, CH₂CH₂, teilweise verdeckt). - ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 28.55 [s, CH₃N(C(=O))₂], 34.23 [d, CH₂N(CH₃)P, ²J(PC) = 8.3 Hz], 44.23 [d, (C(=O)N(CH₃)₂), ²J(PC) = 11.2 Hz], 47.69 [d, (CH₃)₂NCH₂, ³J(PC) = 22.6 Hz], 57.41 [d, (CH₂)₂N, ³J(PC) = 1.9 Hz], 67.12 [d, CH₂N(CH₃)P, ²J(PC) = 8.8 Hz], 151.41 [d, NC(=O)N, ²J(PC) = 4.7 Hz], 215.20 [m, CrC(=O)]. - ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 156.80 (s). - IR: ν(CO): 2020 cm⁻¹ (sst), 1896 (sst), 1860 (st), 1844 (sst). - EI-MS, m/z (%): 439 (<1) [M]⁺, 383 (<1) [M - 2 CO]⁺, 355 (<1) [M - 3 CO]⁺, 327 (2) [M - 4 CO]⁺, 242 (3) [M - 4 CO - MeN(C(=O))₂]⁺, 174 (24) [MeN(C(=O)NMe)₂P]⁺, 58 (100) [Me₂NCH₂]⁺.

C₁₄H₂₂CrN₃O₆P (439.3) Ber. C 38.28 H 5.05 N 15.94
Gef. C 38.07 H 5.23 N 15.91

Darstellung von 10a/10b: In 20 ml Dichlormethan wurden bei Raumtemp. 1.83 g (6.67 mmol) **4** und 2.00 g (6.67 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän zusammengegeben und 2 d gerührt. Dabei wandelte sich die anfangs klare, grüngelbe Lösung in eine Suspension um. Der ausgefallene Feststoff wurde über eine Fritte abfiltriert, viermal mit jeweils 10 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Filtrat wurde i. Vak. auf ein Volumen von ca. 5 ml eingeeengt und mit 30 ml Diethylether versetzt. Der daraufhin ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit jeweils 10 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.4 g, Schmp. 182–188°C (Zers.). - ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 2.63 [d, CH₂N(CH₃)P, ³J(PH) = 6.1 Hz] (**10a**), 2.66 [s, (CH₃)₂N] (**10a, b**), 2.82 [m, (CH₃)₂NCH₂] (**10a, b**), 2.89 [d, CH₂N(CH₃)P, ³J(PH) = 8.6 Hz] (**10b**), 2.97 [d, (C(=O)N(CH₃)₂), ³J(PH) = 8.4 Hz] (**10a, b**), 3.10 [s, CH₃N(C(=O))₂] (**10a, b**), 3.39 [m, CH₂N(CH₃)P] (**10a, b**). - ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 136.76 (s) (**10b**, 60%), 138.35 (s) (**10a**, 40%). - IR: ν(CO): 2022 cm⁻¹ (sst), 1940 (st), 1890 (sst), 1850 (sst). - EI-MS, m/z (%): 485

(<1) [M]⁺, 457 (<1) [M - CO]⁺, 429 (<1) [M - 2 CO]⁺, 401 (<1) [M - 3 CO]⁺, 372 (<1) [M - 4 CO]⁺, 316 (2) [M - 4 CO - MeNCO]⁺, 288 (2) [M - 4 CO - (CO-NMe-CO)]⁺, 174 (20) [C₅H₉N₃O₂P]⁺, 58 (100) [Me₂NCH₂]⁺.

C₁₄H₂₂MoN₃O₆P (483.3) Ber. C 34.79 H 4.59 N 14.49
Gef. C 34.97 H 4.57 N 14.38

- [1] Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet.
[2] H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 385.
[3] H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2779–2781.
[4] R. E. Dunmur, M. Murray, R. Schmutzler, D. Gagnaire, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1970**, *25*, 903–905.
[5] R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 136–143.
[6] R. E. Dunmur, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1289–1295.
[7] R. K. Harris, J. R. Woplin, R. E. Dunmur, M. Murray, R. Schmutzler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 44–52.
[8] E. Fluck, H. Richter, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 610–617.
[9] J. Breker, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 1398–1406.
[10] J. Breker, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1307–1312.
[11] W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.* **1978**, *73*, 1–48.
[12] T. D. J. D'Silva, A. Lopes, R. L. Jones, S. Singhawangcha, J. K. Chan, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3781–3788.
[13] G. Sidiropoulos, Dissertation, Universität Frankfurt am Main, **1978**.
[14] T. G. Meyer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, *47*, 517–525.
[15] C. Müller, T. G. Meyer, M. Farkens, R. Sonnenburg, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, *47*, 760–766.
[16] Th. Kaukorat, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 481–487.
[17] W. Becker, P. G. Jones, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1759–1766, und dort zitierte Literatur.
[18] L. Maier, *Tertiary Phosphine Sulfides, Selenides and Tellurides* in G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 4, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, **1972**, S. 1–73.
[19] H. Heydt, M. Regitz, *Tertiäre Phosphanoxide, -sulfide, -selenide, -telluride und -imide* in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Bd. E II (Organische Phosphorverbindungen), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1982**, S. 1–122.
[20] R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*, Academic Press, London, **1965**, S. 172–173.
[21] O. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2461–2466.
[22] O. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2838–2841.
[23] R. Appel, H. Schöler, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2382–2384.
[24] O. Stelzer, *Top. Phosphorus Chem.* **1977**, *9*, 1–229.
[25] G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 2, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, **1987**, S. 23–291 und 989–1066 sowie dort zitierte Literatur.
[26] T. Kaukorat, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 301–307.
[27] R. Krebs, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 282–287.
[28] M. A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2037–2044.
[29] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, Bd. 3, S. 1827.

[316/92]