

DARSTELLUNG DREIGLIEDRIGER PHOSPHORHALTIGER RINGLIGANDEN AUS PHOSPHINIDEN- UND DIPHOSPHEN-KOMPLEXEN *

JUTTA BORM, GOTTFRIED HUTTNER* und OLLI ORAMA

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560,
D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 29. Oktober 1985)

Summary

Diphosphene derivatives $RP=PR[Cr(CO)_5]_3$ undergo formal [2 + 1] cycloadditions at the P=P double bond yielding compounds containing three-membered cyclic ligands with $\bar{P}-P-\bar{P}$, $\bar{P}-P-\bar{N}$ or $\bar{P}-P-\bar{S}$ frameworks. Three-membered rings with $\bar{C}-C-\bar{P}$ frameworks are obtained by trapping L_nMPR with olefins. The synthesis and properties of $M(CO)_5$ derivatives of these cyclic ligands as well as X-ray analyses of $R\bar{P}-\bar{C}H_2-\bar{C}H_2[W(CO)_5]$ and $(RP)_3[Cr(CO)_5]_2$ are described.

Zusammenfassung

Diphosphen-Komplexe $RP=PR[Cr(CO)_5]_3$ erlauben formale [2 + 1]-Cycloadditionen an die P=P-Doppelbindung unter Bildung von Komplexen mit dreigliedrigen Ringliganden mit $\bar{P}-P-\bar{P}$ -, $\bar{P}-P-\bar{N}$ - und $\bar{P}-P-\bar{S}$ -Gerüsten. Dreigliedrige Ringe mit $\bar{C}-C-\bar{P}$ -Gerüsten sind über Abfangreaktionen von L_nMPR mit Olefinen zugänglich. Synthese und Eigenschaften von $M(CO)_5$ -Derivaten dieser cyclischen Liganden sowie die Strukturanalysen von $R\bar{P}-\bar{C}H_2-\bar{C}H_2[W(CO)_5]$ und $(RP)_3[Cr(CO)_5]_2$ werden beschrieben.

Für die Synthese kleiner phosphorhaltiger Ringe haben sich in den Händen von Baudler et al. Cyclokondensations-Reaktionen besonders bewährt. In den etwa 10 Jahren seit der systematischen Entwicklung dieses Gebietes sind sehr viele der im Prinzip denkbaren Ringe auf diese Weise bequem zugänglich geworden [1]. Ebenfalls am Anfang dieser Entwicklung steht die Beobachtung, dass Cyclotriphosphane selbst auch aus Phosphiniden-Vorstufen entstehen können [2]. Ihre Übergangsmetallderivate können ihrerseits zum Aufbau von Phosphiniden-Komplexen eingesetzt werden [3]. [2 + 1]-Cycloadditionen an reaktiven Phosphor-Element-Mehrfachbin-

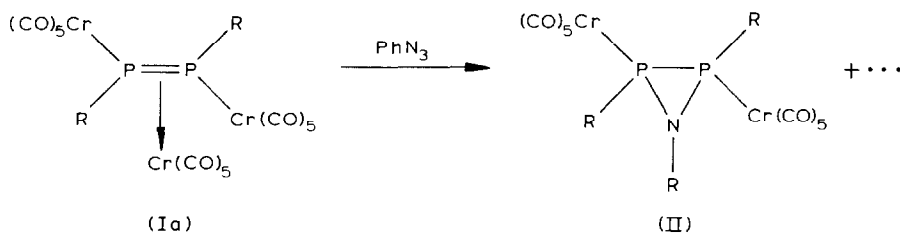
* Frau Prof. M. Baudler gewidmet.

dungen haben in den letzten Jahren einen weiteren Zugang zu solchen Ringen eröffnet [4].

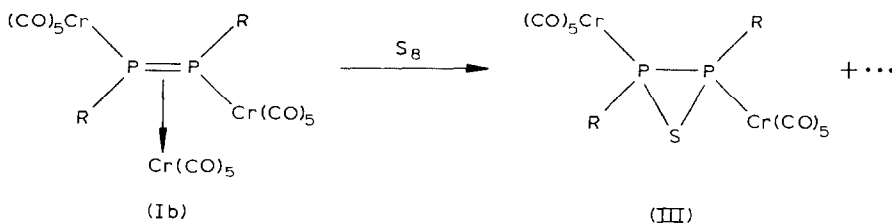
Wir berichten hier über den Aufbau komplexgebundener dreigliedriger phosphorhaltiger Ringe durch [2 + 1]-Cycloadditionen, wobei entweder Diphosphen- oder Phosphiniden-Komplexe die reaktiven Komponenten sind.

Dreigliedrige Ringe aus Diphosphen-Komplexen

Die reaktiven Doppelbindungen freier Diphosphene erlauben den Aufbau dreigliedriger phosphorhaltiger Ringe durch [2 + 1]-Cycloaddition [4]. Die Anwendbarkeit dieses Synthesepinzips ist dadurch eingeschränkt, dass Diphosphene $RP=PR$, ebenso wie ihre Elementhomologen, nur mit sperrigen Resten R zugänglich sind [5]. Übergangsmetallkomplexe dieser Spezies sind dagegen auch mit kleinen Resten R und selbst für Arsen [6] oder Antimon [7] als Hauptgruppenelemente stabil. Für die Verbindung $PhP=PPh[Cr(CO)_5]_3$, mit zwei end-on und einer side-on koordinierten $Cr(CO)_5$ -Einheit, hatten wir zeigen können, dass die side-on gebundene $Cr(CO)_5$ -Gruppe thermisch unter Bildung von $PhP=PPh[Cr(CO)_5]_2$ eliminiert werden kann [8]. Um die Reaktivität dieser "freien" P=P-Doppelbindung auszunutzen, ist es jedoch nicht notwendig die Verbindung $PhP=PPh[Cr(CO)_5]_2$ rein darzustellen; die Verbindung $PhP=PPh[Cr(CO)_5]_3$ zeigt – sicher über die intermediäre Stufe der Freisetzung von side-on gebundenem $Cr(CO)_5$ – die charakteristische Reaktivität einer energiereichen P=P-Doppelbindung: Neben streng stereoselektiv verlaufenden 1,2-Additionen werden ebenfalls streng stereoselektiv verlaufende [2 + 4]- und [2 + 1]-Cycloadditionen beobachtet [9]. In Erweiterung dieses Konzeptes berichten wir hier über die Umsetzung von Phenylazid mit $PhP=PPh[Cr(CO)_5]_3$, sowie über die Reaktion von (Anisyl)P=P(Anisyl)[Cr(CO)₅]₃ [10] mit S₈.



(R = Ph)



(R = Anisyl)

Die Reaktionen entsprechen im Ergebnis [2 + 1]-Cycloadditionen von $R\bar{N}$ bzw. $|\bar{S}$ als Elektronenunterschuss-Komponenten. Im Fall der Umsetzung mit Phenylazid

kann eine primäre [3 + 2]-Cycloaddition mit nachfolgender N₂-Eliminierung nach unseren Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden. Tatsächlich konnte bei der Durchführung dieser Reaktion mitunter ein kurzzeitiger Farbwechsel von violett (PhP=PPh[Cr(CO)₅]₂) nach blau beobachtet werden, der auf ein [3 + 2]-Intermediat hinweisen könnte.

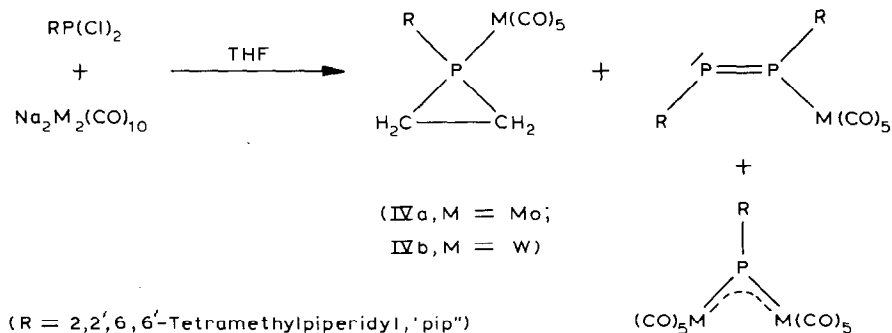
Für die Umsetzung mit Schwefel ist der Terminus "[2 + 1]-Addition" sicher nur für die Beschreibung des Reaktionsergebnisses adäquat.

Die Verbindungen II, III werden als gelbe, kristalline Festkörper in guten Ausbeuten erhalten. Wegen des nadelförmigen (I) bzw. plättchenförmigen (III) Habitus der Kristalle konnten keine Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden. Der Bau von II bzw. III steht dennoch zweifelsfrei fest: Das ν(CO)-IR-Spektrum entspricht im Erscheinungsbild vollkommen dem der Komplexe (Ph) $\overline{\text{PP}}$ -(Ph)X[Cr(CO)₅]₂ (X = CH₂, S), deren Bau durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist [9]. Beweiskräftig sind auch die ³¹P-NMR-Spektren: es tritt ein Singulett (II: 25.9, III: 20.7 ppm) auf, wie es bei wechselseitiger *trans*-Stellung der Gruppen R und der Cr(CO)₅-Reste untereinander erwartet wird. Die beobachtete chemische Verschiebung liegt in einem, relativ zu den ³¹P-NMR-Absorptionen von Phosphan-Komplexen R₃PCr(CO)₅, hochfeldverschobenen Bereich. Diese Hochfeldverschiebung ist für Phosphor in Dreiringen charakteristisch [1].

Dreigliedrige Ringe über Phosphiniden-Intermediate

Bei der oxidativen Delithiierung von CpMn(CO)₂P(Ph)(Li)₂ mit (c-Hexyl)N(Cl)₂ war erstmals die Bildung eines Cyclotriphosphan-Komplexes, (Ph)₃P₃[CpMn(CO)₂]₃ beobachtet worden [2a]. Durch Abfangreaktionen war zugleich wahrscheinlich gemacht worden, dass einkernige Phosphiniden-Komplexe L_nM_nPR unter diesen Reaktionsbedingungen als Intermediate auftreten [2b]. Diese Hypothese ist durch Abfangreaktionen an auf andere Weise erzeugten Spezies L_nM_nPR weiter erhärtet worden [11]. Bei Reaktionen, die die Synthese von Phosphiniden- und Diphosphen-Komplexen zum Ziel hatten, haben wir gelegentlich Produkte erhalten, welche diese Hypothese zusätzlich stützen.

So liefert die Reaktion von 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidylchlorphosphan mit Na₂Cr₂(CO)₁₀ in THF neben den gewünschten Produkten (Phosphiniden- und Diphosphen-Komplexen [12]) das Phosphiranderivat IV als Nebenprodukt.



Als Quelle für die Ethylen-Einheit von IV kommt nur THF in Frage, das sich nach α-Metallierung unter Bildung der zu Acetaldehyd konjugierten Base und

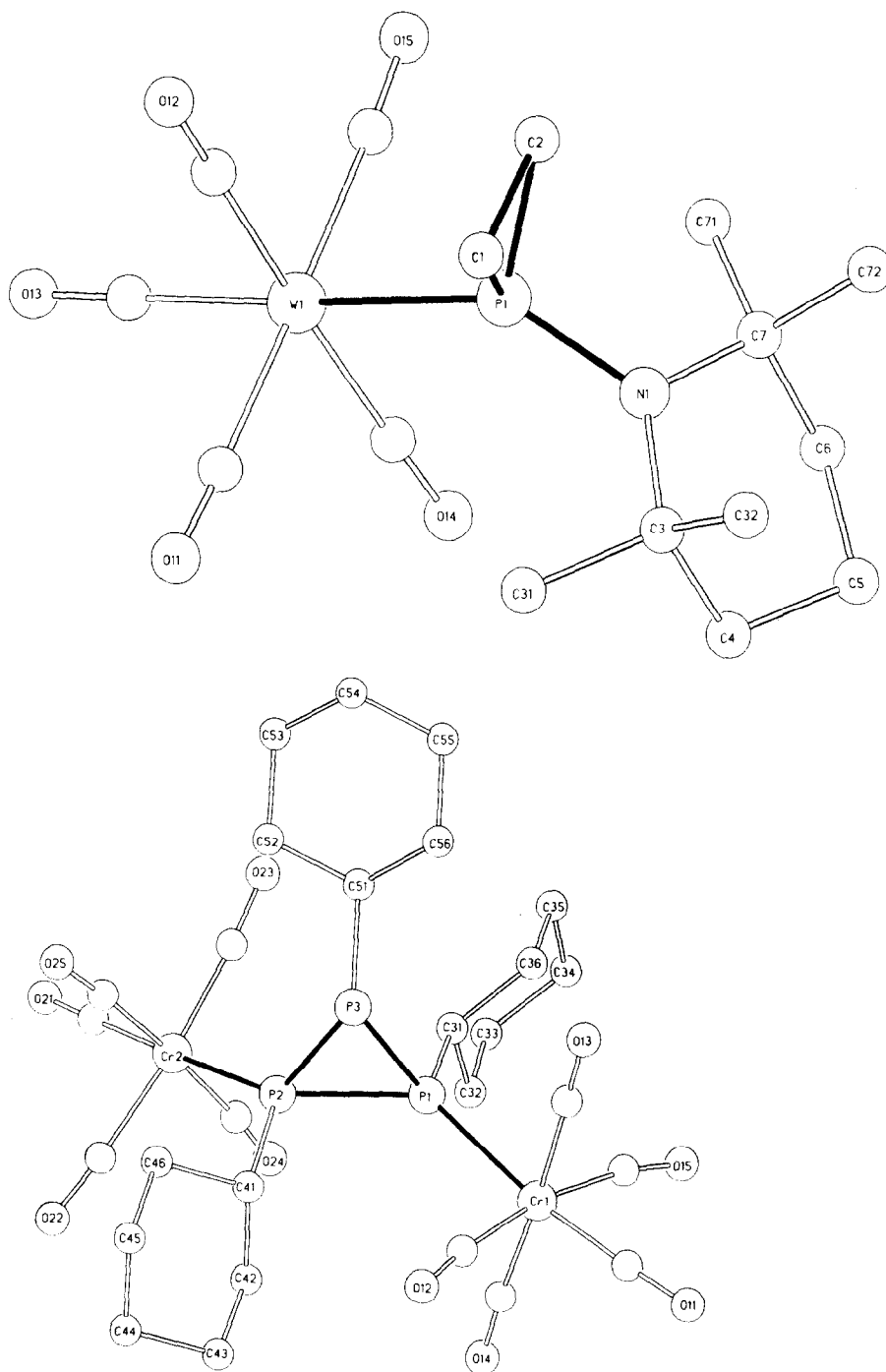


Fig. 1. Ansichten der Strukturen von IVb und VI.

Ethylen zersetzt. Die Wiederholung solcher Versuche (mit $M = W$) unter Durchleiten von Ethen ergab geringfügig verbesserte Ausbeuten an IVb. Wesentliches Ergebnis hierbei war, dass die Bildung des Phosphiniden-Komplexes ("pip")- $P-[W(CO)_5]_2$ vollständig unterdrückt wurde. Die Verbindungen IV werden als gelbe luftstabile, kristalline Feststoffe erhalten.

Die Zusammensetzung wird zunächst durch das Massenspektrum sichergestellt, das neben dem Molekülion M^+ und der Fragmentserie $M^+ - nCO$ ($n = 1-5$) die weitere Abspaltung einer Einheit mit $m/e = 28$, d.h. der C_2H_4 -Gruppe, zeigt. Die Anwesenheit der $M(CO)_5$ -Gruppe wird jeweils durch das $\nu(CO)$ -IR-Spektrum belegt.

Während die Interpretation der 1H -NMR-Spektren (80 MHz) durch die breite Absorption des Tetramethylpiperidyl-Restes erschwert wird, liefert das ^{31}P -NMR-Spektrum mit einem jeweils relativ zu $R_3PM(CO)_5$ -Komplexen hochfeldverschobenen Signal (IVa: -117.8 , IVb: -142.6 ppm) einen starken Hinweis auf das Vorliegen eines dreigliedrigen Ringes im Phosphanliganden [1,13]. Die

TABELLE 1

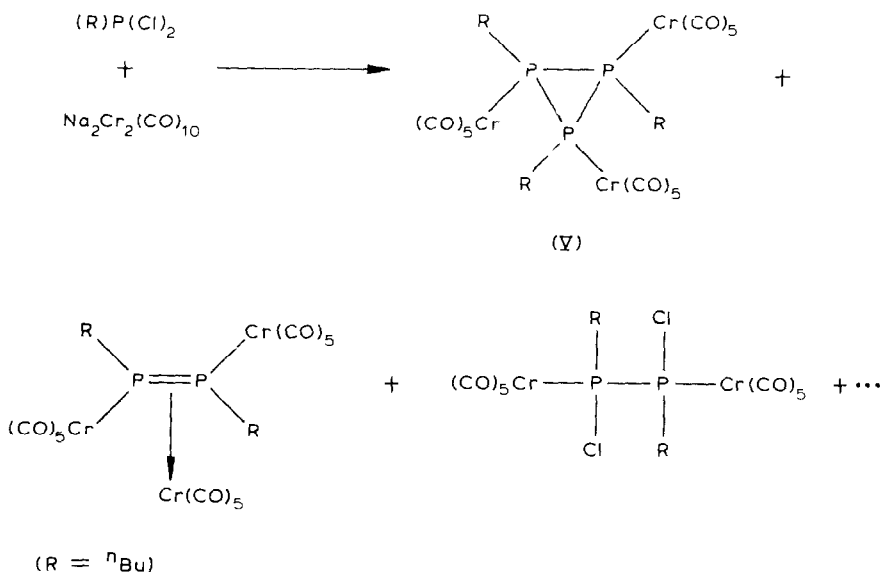
DIE WICHTIGSTEN ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL ($^\circ$) VON IVb UND VI

<i>Verbindung IVb</i>			
P(1)-C(1)	182(1)	C(1)-P(1)-C(2)	48.5(5)
P(1)-C(2)	180(1)	P(1)-C(1)-C(2)	65.3(6)
C(1)-C(2)	149(2)	P(1)-C(2)-C(1)	66.2(6)
P(1)-N(1)	166.7(8)	W(1)-P(1)-N(1)	125.9(2)
P(1)-W(1)	248.6(1)	C(7)-N(1)-C(3)	119.3(7)
N(1)-C	149(1)/148(1)	P(1)-N(1)-C(7)	120.7(7)
W(1)-C _{CO}	200(1)-207(1)	P(1)-N(1)-C(3)	119.8(5)
Ebene (rel. Abw. (pm))		Torsionswinkel ($^\circ$)	
E1: W(1)-P(1)-C(2)-N(1)	10	W(1)-P(1)-N(1)-C(7)	91.2
E2: N(1)-C(3)-C(7)-P(1)	2	W(1)-P(1)-N(1)-C(3)	-94.6
		C(2)-P(1)-N(1)-C(3)	111.1
		C(2)-P(1)-N(1)-C(7)	-63.2
		C(1)-P(1)-N(1)-C(3)	58.7
		C(1)-P(1)-N(1)-C(7)	-115.6
Winkel zw. den Ebenen 101.8°			
<i>Verbindung VI</i>			
P(1)-P(2)	219.5(3)	P(2)-P(1)-P(3)	59.6(1)
P(1)-P(3)	220.5(3)	P(1)-P(2)-P(3)	60.4(1)
P(2)-P(3)	218.6(2)	P(1)-P(2)-P(3)	60.0(1)
P(1)-Cr(1)	238.8(3)	P(2)-P(1)-C(31)	102.4(3)
P(2)-Cr(2)	238.9(2)	P(3)-P(1)-C(31)	109.3(3)
Cr(1)-C _{CO}	182.5(8)-188.0(8)	P(1)-P(2)-C(41)	103.8(3)
Cr(2)-C _{CO}	185.1(8)-187.6(9)	P(3)-P(2)-C(41)	96.9(2)
P-C	183.2(6)-184.9(7)	P(1)-P(3)-C(51)	110.8(2)
		P(2)-P(3)-C(51)	113.3(2)
		P(2)-P(1)-Cr(1)	133.1(1)
		P(3)-P(1)-Cr(1)	118.6(1)
		P(1)-P(2)-Cr(2)	129.9(1)
		P(3)-P(2)-Cr(2)	130.1(1)

Röntgenstrukturanalyse von IVb belegt das Vorliegen eines Phosphiran-Liganden in IVb (Fig. 1, Tab. 1) [14].

Cyclotriphosphan-Komplexe können bei der Umsetzung von $(R)P(Cl)_2$ mit $Na_2Cr_2(CO)_{10}$ im Prinzip auf zwei verschiedene Weisen entstehen: Die Isolierung von Dichlordiphosphan-Komplexen $(R)P(Cl)-(Cl)P(R)[Cr(CO)_5]_2$ bei solchen Reaktionen [11] zeigt, dass in diesen Systemen der Aufbau von P-P-Bindungen im Sinne von Kondensationsreaktionen aus $L_nM(R)P(Cl)_2$ und durch Ummetallierung entstandenem $L_nM(R)P(Cl)(Na)$ erfolgen kann [15]. Andererseits neigen Verbindungen $L_nM(R)P(Cl)(M')$ ($M' = \text{Alkalimetall}$) zur α -Eliminierung von $M'Cl$ unter Bildung von Phosphiniden- und Diphosphen-Komplexen [15]. Wenn bei solchen Reaktionen Cyclotriphospane entstehen, kann demzufolge deren Bildung als Folgereaktion einer $[2 + 1]$ -Cycloaddition von L_nMPR an einen Diphosphen-Komplex $RP=PR[L_nM]_2$ verstanden werden. Für den einzigen auf diesem Wege bisher erhaltenen Cyclotriphosphan-Komplex $(Ph)_3P_3[CpMn(CO)_2]_3$ ist dieser letztgenannte Bildungsweg zudem dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die Fragmente L_nMPR mit HX als stabile Verbindungen $L_nM(R)P(H)(X)$ abgefangen werden können [3a]. Für die Entstehung der hier beschriebenen Cyclotriphosphan-Komplexe sind notwendig ebenfalls beide Bildungswege zu diskutieren, wobei die durchgeführten Experimente keine Möglichkeit zur Unterscheidung der beiden Reaktionshypothesen erlauben.

Bei der Umsetzung von $(nBu)P(Cl)_2$ mit $Na_2Cr_2(CO)_{10}$ bildet sich neben dem bei solchen Umsetzungen üblicherweise entstehenden Diphosphen-Komplex $(nBu)P=P-(nBu)[Cr(CO)_5]_3$ [10] das Cyclotriphosphanderivat V.

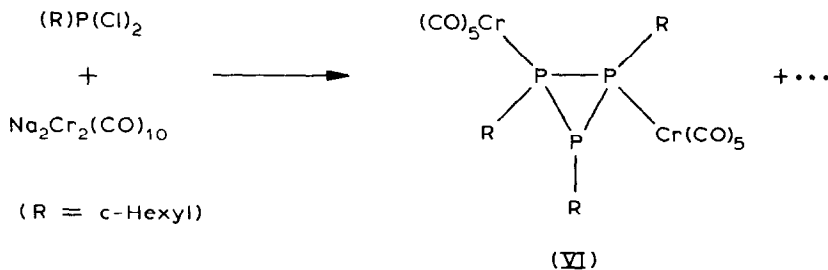


Die gleichzeitige Bildung eines 1,2-Dihalogendiphosphan-Komplexes legt für die Entstehung von V eine Kondensationsreaktion nahe, kann sie jedoch nicht beweisen. Der Komplex V fällt in Form gelber luftbeständiger Kristalle an. Im Massenspektrum tritt das Signal für das Molekülion mit geringer Intensität auf; zusätzlich zu der durch sukzessive Decarbonylierung ausgelösten Fragmentserie beobachtet

man eine weitere Reihe von Decarbonylierungsfragmenten, die von $M^+ - Cr(CO)_5$ ausgeht. Eine Fragmentierung unter Bildung des Phosphiniden-Komplexes $RP[L_nM]_2$, wie sie das Erscheinungsbild des Massenspektrums von $(Ph)_3P_3[CpMn(CO)_2]_3$ bestimmt, wird hier nicht beobachtet [3a].

Im ^{31}P -NMR-Spektren beobachtet man ein breites, schlecht aufgelöstes Multipllett zwischen -51.60 bis -63.44 ppm, das nicht im einzelnen analysiert werden konnte. Seine chemische Verschiebung zu hohem Feld, relativ zu anderen Komplexen des Typs $R_3PCr(CO)_5$, entspricht der angegebenen Ringstruktur [1].

Bei der Reaktion von $(c\text{-Hexyl})P(Cl)_2$ mit $Na_2Cr_2(CO)_{10}$ bildet sich ebenfalls ein Cyclotriphosphan-Komplex.



Die Bildung von VI erfolgt vermutlich über den Zerfall des Phosphiniden-Komplexes $(c\text{-Hexyl})P[Cr(CO)_5]_2$: Die Reaktionslösung ist zunächst orangefarben; beim Abziehen des Lösungsmittels THF entsteht jedoch ein tiefgrüner Rückstand, aus dem sich eine mit $Cr(CO)_6$ verunreinigte, tiefblaue Fraktion von $(c\text{-Hexyl})P[Cr(CO)_5]_2$ abtrennen lässt. Die Identifizierung dieses sehr labilen Komplexes stützt sich auf Massenspektrum und IR-Spektrum sowie auf die charakteristische Farbe. Arbeitet man den tiefgrünen Reaktionsrückstand nicht sofort durch Chromatographie auf, sondern behandelt ihn mit Methylenchlorid/Toluol, so verschwindet die intensive Farbe bei Raumtemperatur innerhalb von 3 h; bei der anschließenden Chromatographie erhält man dann als einziges identifiziertes Produkt VI. Die gelbe, kristalline Verbindung VI zeigt im Massenspektrum neben dem Molekülpeak, die auch für V gefundenen Decarbonylierungsserien, die entweder von M^+ oder von $M^+ - Cr(CO)_5$ ausgehen.

Im $\nu(CO)$ -Bereich des IR-Spektrums zeigt VI die für $Cr(CO)_5$ -Gruppen charakteristischen Absorptionen. Das 1H -NMR-Spektrum belegt mit einem breiten Multipllett die Anwesenheit der Cyclohexylgruppen.

Aussagekräftig ist das ^{31}P -NMR-Spektrum, das sich im Schema eines ABM-Systems eindeutig interpretieren lässt. Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten stimmen dabei sehr gut mit denen anderer Cyclotriphosphan-Komplexe überein [1b]. Die aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum zu folgernde *trans*-Stellung der $Cr(CO)_5$ -Gruppen wird durch die Röntgenstrukturanalyse von VI bestätigt (Fig. 1, Tab. 1, [14]). Die Abstände innerhalb der P_3 -Einheit liegen mit $218.6(2)$ – $220.5(3)$ pm im Bereich der für $(^tBuP)_3$ [1a] gefundenen Bindungslängen. Im Vergleich hierzu sind die P–P-Abstände in $(Ph)_3P_3[CpMn(CO)_2]_3$ bemerkenswert lang (P–P 226 pm [3a]); sie spiegeln die "Weichheit" der P–P-Bindung wieder, die in $(Ph)_3P_3[CpMn(CO)_2]_3$ dem sterischen Druck der sperrigen Substituenten nachgibt (vergleiche hierzu Lit. 16).

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie benützte Kieselgel (Korngrösse 0.06–0.2 mm Fa. Merck) bzw. Kieselgur (Riedel de Haen) wurde bei Raumtemperatur im Hochvakuum (10^{-2} mbar) entgast und mit N_2 beladen. Massenspektren: Varian MAT-112S, Einlass Ofenschiffchen; IR-Spektren: Zeiss IMR 40, CaF_2 -Küvetten, n-Pentan (w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter); 1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 FT, 80 MHz (Standard: intern durch Lösungsmittel; Aceton- d_6 2.04 ppm, $CDCl_3$ 7.24 ppm rel. TMS; S = Singulett, D = Duplett, Q = Quartett, M = Multipllett); ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker Multikernspektrometer WP 80 FT, 32.38 MHz; $CH_2Cl_2/0^\circ C$ (Standard extern: $P(OCH_3)_3$ mit $\delta(P(OCH_3)_3) = 139$ ppm rel. 85% H_3PO_4). Ausgangssubstanzen: $Na_2M_2(CO)_{10}$ [17]; (R)P(Cl) $_2$ [18].

Darstellung der Verbindung II

100 mg (0.13 mmol) Ia [9] werden in 30 ml Toluol gelöst und 15 min bei $70^\circ C$ gerührt, wobei ein Farbwechsel von rot nach violett eintritt. 5 ml einer 1.5 molaren Lösung von Phenylazid in Toluol lässt man innerhalb von 15 min in das Reaktionsgemisch tropfen, wobei ein Farbwechsel nach gelb eintritt. Das Lösungsmittel wird bei 10^{-2} mbar entfernt, der Rückstand auf 1 ml Kieselgel aufgezogen und bei $-30^\circ C$ über Kieselgel (15×1.5 cm) chromatographiert. Mit Toluol/n-Pentan (1/1) eluiert man eine gelbe Zone, aus der nach Umkristallisieren aus Toluol/n-Pentan II in Form gelber Nadeln anfällt. Ausbeute 60 mg (68% bez. auf Ia); Schmp. $160^\circ C$ (Zers.); Analyse: Gef.: C, 48.44; H, 1.80; N, 1.82. $C_{28}H_{15}NO_{10}P_2Cr_2$ (691.37) ber.: C, 48.64; H, 2.19; N, 2.03%. IR (in n-Pentan): 2062m, 1996w, 1967s, 1959vs cm^{-1} . 1H -NMR Aceton- d_6 : 7.4–8.02 (M, 15H). MS (m/e (I_r)): M^+ 691(11), $M^+ - nCO$ ($n = 1-10$) 663(19) – 411(100), CrPR $^+$ 160(6), PR $^+$ 108(16), Cr $^+$ 52(16).

Darstellung der Verbindung III

100 mg (0.12 mmol) Ib [10] werden in 30 ml Toluol gelöst und 15 min bei $70^\circ C$ gerührt, es tritt ein Farbwechsel von rot nach violett ein. Nach Zugabe von 4 mg (0.13 mmol S) S_8 rührt man 90 min bei $70^\circ C$ weiter, wobei sich die Lösung langsam gelb färbt. Das Lösungsmittel wird bei 10^{-2} mbar entfernt, der Rückstand auf 1 ml Kieselgel aufgezogen und bei $-30^\circ C$ über Kieselgel (15×1.5 cm) chromatographiert. Mit Toluol/n-Pentan (1/1) eluiert man eine gelbe Zone, aus der III nach Umkristallisieren aus Toluol/n-Pentan in Form gelber Plättchen anfällt. Ausbeute: 40 mg (38% bez. auf Ib); Schmp.: $143^\circ C$ (Zers.); Analyse: Gef.: C, 41.08; H, 2.51. $C_{24}H_{14}O_{12}SP_2Cr_2$ (692.31) ber.: C, 41.64; H, 2.04%. IR (in n-Pentan): 2065m, 1962s, 1956sh cm^{-1} . 1H -NMR Aceton- d_6 : 3.91 (S, 6H) 7.0–8.2 (M, 10H). MS (m/e (I_r)): M^+ 692(11), $M^+ - nCO$ ($n = 5-10$) 552(14) – 412(54), PR $^+$ 138(17), $C_7H_7^+$ 91(72), Cr $^+$ 52(100).

Darstellung der Verbindungen IV

1 g $Na_2M_2(CO)_{10}$ [17] (M = Mo: 1.93 mmol; M = W: 1.44 mmol) wird in 100 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidyl-dichlorphosphan (M = Mo: 460 mg (1.90 mmol); M = W: 340 mg (1.40 mmol)) versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich langsam rot-violett. Nach 2 h Rühren bei

20°C wird das Lösungsmittel bei 20°C und 10^{-2} mbar entfernt, der Rückstand auf 3 g Kieselgel bis zur Rieselfähigkeit aufgezogen und bei -30°C mit n-Pentan als Eluens chromatographiert. Die Verbindungen IV werden als gelbe Zone zusammen mit den entsprechenden Diphosphen-Komplexen [13] erhalten, von denen sie durch fraktionierte Kristallisation aus n-Pentan als gelbe Kristalle abgetrennt werden können.

IVa: Ausbeute: 150 mg (18% bez. auf Phosphan); Schmp. 120°C (Zers.); Analyse: Gef.: C, 44.29; H, 5.25; N, 3.21. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{MoNO}_5\text{P}$ (435.27) ber.: C, 44.15; H, 5.09; N, 3.22%. IR (n-Pentan): 2074m, 1964s, 1956s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $(\text{CH}_2)_2$: 1.4 (M, 6H), CH_3 : 1.16 (S, 6H), 1.82 (S, 6H), C_2H_4 : 1.94–2.05 (M, 4H). MS (m/e (I_r)): M^+ 435(8), $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-5$) 407(15) – 295(33), MoPR^+ 267(16), $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}^+$ 69(38), $\text{C}_4\text{H}_7^+/\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+$ 55(39), C_3H_5^+ 41(100), C_3H_3^+ 39(13).

IVb: Ausbeute: 80 mg (11% bez. auf Phosphan); Schmp. 134°C (Zers.); Analyse: Gef.: C, 36.82; H, 4.26; N, 2.66. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{WNO}_5\text{P}$ (523.18) ber.: C, 36.73; H, 4.24; N, 2.68%. IR (in n-Pentan): 2072m, 1944s, 1939s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $(\text{CH}_2)_2$: 1.5 (M, 6H); CH_3 : 1.16 (S, 6H), 1.84 (S, 6H); C_2H_4 : 1.99–2.14 (M, 4H). MS (m/e (I_r)): M^+ 523 (13), $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-5$) 495(25) – 383(29), WPR^+ 355(36), $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}^+$ 69(44), $\text{C}_4\text{H}_7^+/\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+$ 55(33), C_3H_5^+ 41(100), C_3H_3^+ 39(17).

Darstellung der Verbindung V und VI

1 g (2.33 mmol) $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ [17] wird in 100 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge Dichlorphosphan ($(^n\text{Bu})\text{P}(\text{Cl})_2$: 370 mg (2.32 mmol); (c-Hexyl) $\text{P}(\text{Cl})_2$: 430 mg (2.32 mmol)) versetzt. Nach 2 h Rühren wird die nunmehr orangefarbene Lösung über 3 cm Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel bei 20°C und 10^{-2} mbar entfernt. Der dunkelgrüne, ölige Rückstand wird in 100 ml CH_2Cl_2 /Toluol aufgenommen und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die nunmehr orange-rote Lösung wird eingengt, mit 3 g Kieselgel versetzt, bis zur Rieselfähigkeit aufgezogen und bei -30°C über Kieselgel (15×2.5 cm) chromatographiert. Mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (für Va 5/1, Vb 3/1) wird eine gelbe Zone eluiert aus der nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /n-Pentan die Produkte V [14] bzw. VI als gelbe Kristalle erhalten werden.

V: Ausbeute: 150 mg (8% bez. auf $(^n\text{Bu})\text{P}(\text{Cl})_2$); Schmp. 107°C (Zers.); Analyse: Gef.: C, 38.79; H, 2.97. $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Cr}_3\text{O}_{15}\text{P}_3$ (840.42) ber.: C, 38.59; H, 3.24%. IR (in n-Pentan): 2077w, 2065m, 1999w, 1988w, 1962vs, 1945m, 1940wsh. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.04 (T, $^3J(\text{HH})$ 4.5 Hz, 9H); 1.32–2.31 (M, 12H). MS (m/e (I_r)): M^+ 840(1), $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-15$) 700(1) – 420(1), $M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$ 638(3), $M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - n\text{CO}$ ($n = 1-10$) 620(1) – 368(5), $\text{P}_3\text{R}_3\text{Cr}^+$ 316(13), P_3R^+ 264(3), Cr^+ 52(100), C_3H_5^+ 41(21).

VI: Ausbeute: 130 mg (23% bez. auf (c-Hexyl) $\text{P}(\text{Cl})_2$); Schmp. 165°C (Zers.); Analyse: Gef.: C, 46.18; H, 4.45. $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Cr}_2$ (726.48) ber.: C, 46.29; H, 4.58%. IR (in n-Pentan): 2059m, 1979w, 1950vs, 1940s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.94–2.33 (M, 22H). $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/0^{\circ}\text{C}$): -47.82 (DD, $J(\text{PP})$ 170, $J(\text{PP})$ 166 Hz), -55.81 (DD, $J(\text{PP})$ 170, 210 Hz), -119.21 (DD, $J(\text{PP})$ 166, $J(\text{PP})$ 210 Hz). MS (m/e (I_r)): M^+ 726(1), $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 2-10$) 670(1) – 446(1), $M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$ 534(10), $M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - n\text{CO}$ ($n = 1-5$) 506(9) – 394(100), P_3R_3^+ 342(1), P_2R_3^+ 311(34), P_2R_2^+ 228(15), PR^+ 83(9), Cr^+ 52(29).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für die Unterstützung dieser Arbeit. Einer von uns (O.O.) dankt der Finnischen Akademie der Wissenschaften für ein Stipendium. Herrn Dipl. Chem. K. Knoll sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu Dank verpflichtet. Frau M. Glas danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- (a) M. Baudler, *Pure and Appl. Chem.*, 52 (1980) 755; M. Baudler, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 492; M. Baudler, B. Carlson, B. Kloth und D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 432 (1977) 67; M. Baudler und G. Kuppart, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 527; J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 797; (b) M. Baudler, F. Salzer und J. Hahn, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1592; M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn und E. Därr, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 415.
- (a) G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 572; (b) G. Huttner und H.-D. Müller, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 471.
- G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 705.
- M. Yoshifuji, K. Shibayama und N. Inamoto, *Heterocycles*, 22 (1984) 681; M. Yoshifuji, K. Shibayama, I. Shima und N. Inamoto, *Phosphorus and Sulfur*, 18 (1983) 11; M. Yoshifuji, K. Shibayama, K. Ando und N. Inamoto, *Heterocycles*, 21 (1984) 475; E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek und W.W. Schoeller, *Phosphorus and Sulfur*, 18 (1983) 35.
- M. Yoshifuji, I. Shima und N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4587; *ibid.*, 104 (1982) 6167; für eine Übersicht siehe: A.H. Cowley, *Polyhedron*, 3 (1984) 389.
- G. Huttner, H.-G. Schmid, A. Frank und O. Orama, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 234; H. Lang, G. Huttner, G. Mohr, B. Sigwarth, U. Weber, I. Jibril. L. Zsolnai und O. Orama, *Z. Naturforsch.*, im Druck; *zit. Lit.*
- G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth und O. Scheidsteger, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 215; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 411; U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 357; *zit. Lit.*
- J. Borm, L. Zsolnai und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1463.
- J. Borm, G. Huttner, O. Orama und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 53.
- G. Huttner, J. Borm und L. Zsolnai, in Vorbereitung.
- F. Mathey, *Phosphorus and Sulfur*, 18 (1983) 101; A. Marinetti und F. Mathey, *Organometallics*, 3 (1984) 456; A. Marinetti und F. Mathey, *Organometallics*, 3 (1984) 1492; *zit. Lit.*
- J. Borm, K. Knoll, L. Zsolnai und G. Huttner, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- R.I. Wagner, L.D. Freeman, H. Goldwhite und D.G. Rowsell, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1102; S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D.G. Rowsell und R. Tang, *Tetrahedron*, 25 (1969) 1097.
- Die Daten sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D 7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Nummer CSD 51633 hinterlegt. Messbedingungen: Syntex R3-Diffraktometer, Mo-K α , λ 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$ $1.8 < \dot{\omega} < 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$.
Verbindung IVb. Raumgruppe $P2_1/c$, a 759.3(2), b 1398.5(5), c 1937.5(8) pm; β 116.24(3)°; V $1845 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, d_{ber} 1.88 g cm $^{-3}$, μ -Mo-K α 67.3 cm $^{-1}$; T 293; $R_1 = 0.033$, $R_2 = 0.037$.
Verbindung VI. Raumgruppe $P\bar{1}$, a 1052.0(5), b 1054.7(5), c 1599.7(8) pm; α 86.76(4), β 101.81(4), γ 111.75(4)°; V $1613 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, d_{ber} 1.50 g cm $^{-3}$, μ -Mo-K α 9.1 cm $^{-1}$; T 243 K; $R_1 = 0.053$, $R_2 = 0.058$.
- H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 574.
- G. Huttner, P. Friedrich, H. Willenberg und H.-D. Müller, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 260; U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- E. Lindner, H. Behrens und S. Birkle, *J. Organomet. Chem.*, 17 (1968) 165.
- Th. Weil, B. Prijs und H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, 36.2 (1953) 1314.