

Wasserlösliche Phosphane VII ¹

Synthese, Koordinationschemie und Templatreaktionen PH-funktioneller Bis(phosphinoethyl)amine ²

Antonella Heßler ^a, Stefan Kucken ^a, Othmar Stelzer ^{a,*}, William S. Sheldrick ^b

^a *Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität-GH Wuppertal, Gaußstr. 20, D-42097 Wuppertal, Germany*

^b *Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstr. 150, D-44780 Bochum, Germany*

Eingegangen 3 Januar 1997

Abstract

Diprimary and disecundary bis(phosphinoethyl)amines $RN[(CH_2)_2-PHR']_2$ ($R = H, nBu, p-Tol$; $R' = H, Ph$) (**1a–1c**, **2a**) in addition to azaphosphorinanes (**1d**, **1e**) are accessible by alkylation of PH_3 or primary phosphanes with bis(chloroethyl)amines in the superbasic medium DMSO/KOH. Sequential P-methylation and N,P-silylation of **1a** yields $H-N[(CH_2)_2-PHMe]_2$ (**2b**) and the N- and P-trimethylsilyl derivatives $Me_3Si-N-[(CH_2)_2-PHMe]_2$ (**3a**) and $Me_3Si-N[(CH_2)_2-P(SiMe_3)Me]_2$ (**3c**). With $C_7H_8Mo(CO)_3$ the potentially tridentate P_2N hybrid ligands **1a**, **1b** (L) form kinetically labile complexes *fac*- $Mo(CO)_3(L)$ (**4a**, **4b**). Eight membered chelate complexes *cis*- $Mo(CO)_4(L)$ (**4c**, **5a**) are obtained on reaction of **1b** and **2b** (L) with $C_7H_8Mo(CO)_4$, the ligands L acting as P,P-bidentates. The X-ray structure of **4c** (space group Pbc_a) reveals a distorted eight membered chelate ring system. By periphery reactions (P-metallation, N-protonation and complexation with borane) a series of derivatives (**4d**, **5b–5d**) of **4c** and **5a** are accessible. A complex of a bidentate ligand with terminal azaphosphorinane units (**6b**) is obtained by alkylation of **4d** with $nBuN[(CH_2)_2Cl]_2$. Attempts to form a twelve membered tetradentate macrocycle by template mediated PH/C=C addition of divinylphenylphosphine to **4a**, **4b** failed, however. The X-ray structure of the template **7a** (space group $P2_1/c$) formed initially from **4a** shows the $PhP(CH=CH_2)_2$ ligand to be in *cis*-position to the diprimary phosphine which is coordinated to molybdenum via its P-atoms forming a folded eight membered ring system.

Zusammenfassung

Alkylierung von PH_3 oder primären Phosphanen mit Bis(2-chlorethyl)aminen $RN[(CH_2)_2Cl]_2$ im superbasischen Medium (DMSO/KOH) liefert die diprimären bzw. disekundären Phosphane $RN[(CH_2)_2-PHR']_2$ ($R = H, nBu, p-tol$; $R' = H, Ph$) (**1a–1c**, **2a**) neben den Azaphosphorinanen **1d** und **1e**. Durch P-Methylierung von **1a** und nachfolgende P,N-Silylierung sind $H-N[(CH_2)_2-PHMe]_2$ (**2b**) und die N- und P-Trimethylsilylderivate $N[(CH_2)_2-PHMe]_2$ (**3a**) und $Me_3Si-N[(CH_2)_2-P(SiMe_3)Me]_2$ (**3c**) zugänglich. Mit $C_7H_8Mo(CO)_3$ bilden die potentiell dreizähligen P_2N -Hybridliganden **1a**, **1b** (L) kinetisch labile Komplexe *fac*- $Mo(CO)_3(L)$ (**4a**, **4b**). Bei der Umsetzung von **1b** und **2b** (L) mit $C_7H_8Mo(CO)_4$ erhält man achtgliedrige Chelatringkomplexe *cis*- $Mo(CO)_4(L)$ (**4c**, **5a**). Die Röntgenstrukturanalyse von **4c** (Raumgruppe Pbc_a) zeigt ein verzerrtes achtgliedriges Chelatringssystem. Durch Peripheriereaktionen (P-Metallierung, N-Protonierung, N-Komplexierung mit Boran) lassen sich eine Reihe von Derivaten (**4d**, **5b–5d**) von **4c** und **5a** darstellen. Durch Cyclisierungsreaktionen an **4d** mit $nBuN[(CH_2)_2-Cl]_2$ gelangt man zu Komplexen zweizähliger Liganden mit terminalen Azaphosphorinaneinheiten (**6b**). Versuche, zwölfgliedrige Macrocyklen durch templatassistierte PH/C=C-Addition von Divinylphenylphosphan an **4a** oder **4b** aufzubauen, schlugen fehl. Die Röntgenstrukturanalyse des primär aus **4a** gebildeten Templatkomplexes **7a** (Raumgruppe $P2_1/c$) zeigt, daß sich der $PhP(CH=CH_2)_2$ -Ligand in *cis*-Position zum diprimären Phosphan befindet, das mit seinen beiden P-Atomen an das Molybdänatom koordiniert ist. © 1998 Elsevier Science S.A.

Keywords: Bis(phosphinoethyl)amines; Complexes; Periphery- and Template reactions; Macrocyklen; Structures

* Corresponding author. Fax: +49 202 4392901.

¹ VI. Mitteilung siehe [1].

² Herrn Prof. Dr. H. Bürger zum 60. Geburtstag gewidmet.

1. Einleitung

In den dreizähligen Liganden $R_2P-(CH_2)_n-NR'-(CH_2)_n-PR_2$ ($n = 2, 3$) sind zwei 'weiche' R_2P -Donorgruppierungen und ein 'hartes' stark basisches N-Atom flexibel miteinander verknüpft. Aufgrund ihrer Topologie sind diese PNP-Hybridliganden in der Lage, stabile kondensierte fünf gliedrige Chelatringe zu bilden und Metalle in oktaedrischer [2], tetraedrischer und quadratisch planarer [3] oder quadratisch pyramidalen Anordnung [4] zu umhüllen. In einigen Fällen wurden dabei Gleichgewichte zwischen der P,P- und P_2N -Koordination der PNP-Liganden beobachtet [4]. In den Nitridotechnetium- und -rheniumkomplexen $MNCl_2(L)$ mit quadratisch pyramidalen Koordination [5] ist der PNP-Ligand $Ph_2P-(CH_2)_2-N(Pr)-(CH_2)_2-PPh_2$ (L) über die beiden P-Atome an das Zentralatom gebunden, das N-Atom koordiniert nur sehr locker an das Übergangsmetall.

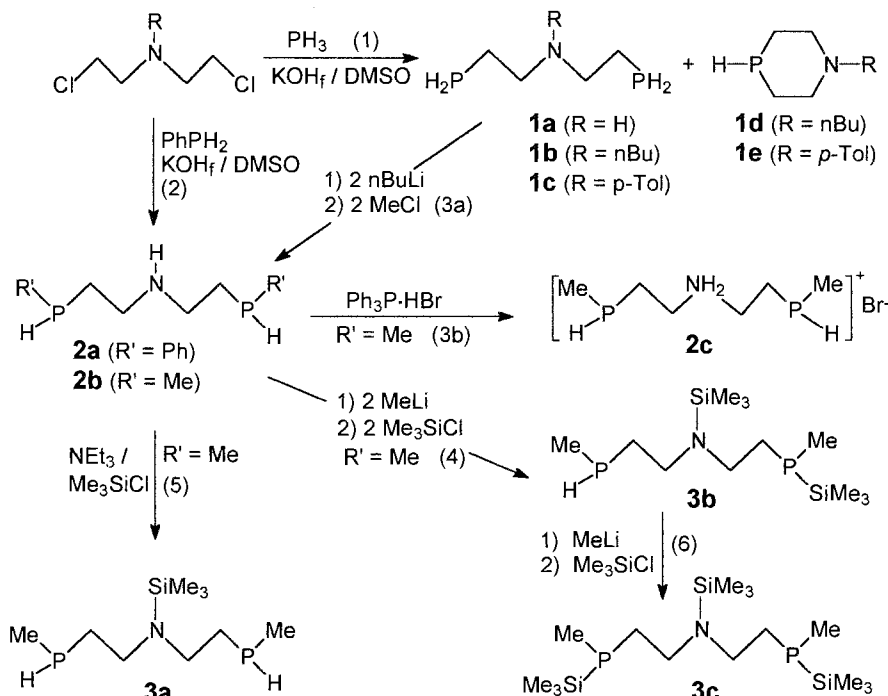
Von den Derivaten mit NH-Brücken $R_2P-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-PR_2$ ($R = Me, Et, iPr$) leiten sich anionische Ligandensysteme ab [6]a, die mit den frühen Übergangsmetallen, wie z.B. Zr(IV), V(III) Nb(III, IV) und Actiniden (U(IV)) Amidokomplexe mit freien P-Donorgruppierungen, die nicht an der Koordination beteiligt sind, bilden [6]. Rh(I)-Komplexe von P,N-Hybridliganden, wie z.B. $Ph_2P-(CH_2)_n-NR_2$ ($n = 1-3$), stellen aktive Katalysatoren für die Hydrierung und Hydroformylierung von Olefinen [7] dar. Ni(II)- und Pd(II)-Komplexe von (S)-Valphos, $Me_2N-CH(iPr)-$

CH_2-PPh_2 [8], wurden für die asymmetrische Grignard-Kupplung eingesetzt.

Primäre oder sekundäre PNP-Phosphate stellen Synthone großer Anwendungsbreite dar, die sich durch Reaktionen an den terminalen P-H-Gruppierungen in vielfältiger Weise abwandeln und in geeigneten Übergangsmetalltemplaten in makrocyclische Systeme überführen lassen sollten. Das basische N-Atom bietet darüberhinaus die Möglichkeit zum Aufbau kationischer mehrzähliger wasserlöslicher Phosphate durch N-Alkylierung bzw. N-Protonierung [9]a des metallgeschützten PNP-Liganden.

2. Synthese der primären und sekundären PNP-Liganden

Die primären PNP-Liganden **1a–1c** lassen sich durch Aminoalkylierung von PH_3 mit $RN[(CH_2)_2Cl]_2$ im superbasischen Medium DMSO/ KOH_{fest} [9]b auf einfache Weise und in guten Ausbeuten darstellen (Schema 1, Gl. 1). Im Falle der Umsetzung der N-substituierten Bis(chlorethyl)amine $RN[(CH_2)_2Cl]_2$ ($R = nBu, p-Tol$) erhält man die 1,4-Azaphosphorinane **1d**, **1e** als Nebenprodukte. Während **1b** und **1d** durch fraktionierende Destillation voneinander getrennt werden konnten, wurden **1c** und **1e** nur im 1:1-Gemisch erhalten. **1e** konnte in geringer Menge als hochsiedende Fraktion in analysereiner Form isoliert werden.



Schema 1.

Wird bei den Umsetzungen entsprechend Gl. 1 PhPH_2 anstelle von PH_3 eingesetzt, so gelangt man zu dem diskundären PNP-Liganden **2a** (Gl. 2). Phosphane dieses Typs, z.B. **2b**, sind alternativ durch P-Metallierung von **1a** mit $n\text{BuLi}$ und anschließende Alkylierung des dabei gebildeten Phosphids mit Alkylhalogeniden zugänglich (Gl. 3a).

Die Metallierung von **1a** mit $n\text{BuLi}$ erfolgt ausschließlich an den im Vergleich zur NH-Gruppierung stärker aciden PH_2 -Gruppen [10]. Im Gegensatz dazu wird das diskundäre Phosphan **2b** durch MeLi (molares Verhältnis 1.2) sowohl am N- als auch am P-Atom metalliert. Durch Umsetzung des Reaktionsprodukts $(\text{H}(\text{Me})\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{Li})(\text{CH}_2)-\text{P}(\text{Me})\text{Li})$ mit zwei Äquivalenten Me_3SiCl erhält man das Silylphosphan **3b** (Gl. 4). Nach Zugabe eines dritten Äquivalents MeLi und nachfolgender Reaktion mit Me_3SiCl gelangt man zum dreifach silylierten Derivat **3c** (Gl. 6). **3b** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum erwartungsgemäß ein Singulett bei $\delta\text{P} = -122.7$ ppm ($\text{P}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ [11]) und ein Dublett bei $\delta\text{P} = -92.2$ ppm ($^1\text{J}(\text{PH}) = 194$ Hz, Intensitätsverhältnis 1:1) (Tabelle 1). **3c** besitzt zwei asymmetrisch substituierte P-Atome und liegt daher in Form von zwei Diastereomeren (Mesoform und Racemat) vor. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man dementsprechend für alle C-Atome, mit Ausnahme derjenigen der N-ständigen Me_3Si -Gruppe, zwei Signale (Tabelle 2). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3c** zeigt jedoch nur eine Resonanz bei $\delta\text{P} = -124.5$ ppm. Wird für die Silylierung von **2b** eine schwächere Base als MeLi oder BuLi eingesetzt (z.B. NEt_3), so läßt sich das N-Silylderivat **3a** in selektiver Weise darstellen (Gl. 5).

Tabelle 1
 ^{31}P - bzw. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **1a–7b**

	δP	$\text{J}(\text{PH})/\text{J}(\text{PP})$		δP	$\text{J}(\text{PH})/\text{J}(\text{PP})$
1a	-147.6	193	4d	-162.0	190
1b	-147.8	190	5a	-36.5 ^a	320
1c	-148.2	197		-40.8 ^a	317
1d	-77.8	187	5b	-109.3	
1e	-72.5	185	5c	-34.8 ^a	318
2a	-59.7	210		-36.3 ^a	322
2b	-91.6	197	5d	-38.8 ^a	314
2c	-91.4	197		-40.6 ^a	310
3a	-92.1	194	6a	-9.3 (P_A)	32
3b	-92.2	194		-89.7 (P_B)	314
	-122.7		6b	-10.0	
3c	-124.5		7a	22.3 (P_A)	26
4a	-73.4	308		-79.5 (P_B)	298
4b	-71.0	309	7b	23.3 (P_A)	26
4c	-90.1	313		-78.7 (P_B)	305

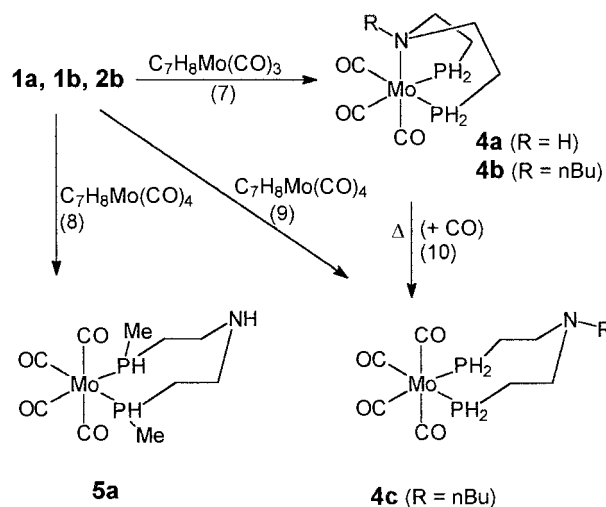
Chemische Verschiebung δP rel. zu 85% H_3PO_4 , Kopplungskonstanten in Hz.

Lösungsmittel: C_6D_6 : **1e**, **2a**, **2b**, **3b**, **5a**, **6a**, **6b**, **7a**, **7b**; THF: **3c**, **4a**, **4c**, **5b**, **5d**; Toluol: **4b**; 2-Methyl-THF: **4d**; H_2O : **5c**; Reinsubstanz: **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **3a**; d^6 -DMSO: **2c**.

^a Diastereomere.

3. Molybdän(0)-Komplexe der PNP-Liganden **1a**, **1b** und **2b**

Die PNP-Liganden **1a** und **1b** sind aufgrund ihrer Topologie in idealer Weise geeignet, die *fac*-Positionen eines oktaedrischen Koordinationspolyeders zu besetzen. Sie reagieren mit *fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3-(\text{C}_7\text{H}_8)$ [12]a glatt unter Bildung der Komplexe **4a** und **4b** (Gl. 7), die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum je ein Singulett bei -73.4 bzw. -71.0 ppm zeigen.



Das Vorliegen des *fac*-Isomeren von **4a** wird durch die Beobachtung von zwei Banden (1935 , 1824 cm^{-1} ; A_1 und E) im Infrarotspektrum belegt [13]. Im Falle von **4b** ist die Bande der Rasse E wohl infolge von Symmetrierniedrigung von C_{3v} nach C_s durch den Liganden aufgespalten (**4b**: 1936 , 1836 , 1813 cm^{-1}).

Die Komplexe **4a** und **4b** sind bei 20°C in Lösung nur begrenzt stabil. Im Verlauf einiger Tage bildet sich aus **4b** in einer Zersetzungsreaktion der $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplex **4c** (Gl. 10). Beim Durchleiten von CO durch eine Lösung von **4b** gelangt man im Verlauf einiger Stunden quantitativ zur Komplexverbindung **4c**, die auf unabhängige Weise durch Umsetzung von *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)$ [12]b mit **1b** dargestellt wurde (Gl. 9). In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden für die equatorialen CO -Liganden in **4a–4c** Fünf- bzw. Sechslinienmuster beobachtet (Abb. 1a) (X-Teile von ABX-Spinsystemen [14]a; A , $\text{B} = \text{P}(\text{cis}, \text{trans})$, $\text{X} = ^{13}\text{C}$). Aus der Analyse ergeben sich für die Kopplungskonstanten $^2\text{J}(\text{PP})$ Werte, die in dem für Komplexe *cis*- $(\text{CO})_4\text{MoL}_2$ ($\text{L} = \text{Phosphanligand}$) typischen Bereich liegen [15] (**4a**: 31.6 , **4b**: 34.3 , **4c**: 33.0 Hz) (Tabelle 2). Die axialen CO Liganden in **4a–4c** erscheinen als Triplets (X-Teil von A_2X -Spinsystemen).

Das diskundäre Phosphan **2b** reagiert mit *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_7\text{H}_8)$ in analoger Weise wie **1b** unter Bildung von **5a** (Gl. 8), das zwei asymmetrisch substituierte

Tabelle 2

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten von **1a–7a**

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	R(P) ^a /CO(M) ^b
1a	15.0 (9.4)	52.0 (3.0)					
1b	12.4 (10.0)	56.6 (2.7)	53.2	30.1	21.00	14.6	
1d	18.6 (10.0)	57.3 (0.8)	59.4	29.5	21.0	14.4	
1e	15.8 (10.6)	53.2 (1.0)	148.6	116.5	130.1	127.5 20.6 ^c	
2a	24.2 (12.8)	48.1 (8.7)					136.0 (11.8), 133.7 (15.5) 128.6 (5.6), 128.2
2b	24.0 (10.4)	48.5 (10.1)					4.2 (12.6)
2c	18.0 (13.0)	45.6 (9.9)					2.4 (11.7)
3a	24.4 (12.1)	45.8 (10.7)	0.9 ^d (56.4)				4.4 (13.2)
3c^e	24.8 (16.8)	46.4 (23.7)	0.0 ^d (56.5)				4.0 (18.2), -2.9 (11.4) ^f (48) ^g
	24.9 (16.8)	46.3 (23.6)	0.0 ^d (56.5)				4.0 (21.1), -2.9 (11.5) ^f (48) ^g
4a	15.9 (23.2) ^h	50.7 (11.9) ^h					220.6 ⁱ (31.6, 27.2, -2.2) ^j 226.5 ^k (7.1) ^l
4b	15.6 (22.0) ^h	55.8 (11.0) ^h	64.2	28.1	21.6	14.3	220.0 ⁱ (34.3, 22.2, 2.9) ^j 227.7 ^k (6.9) ^l
4c	16.1 (28.0) ^h	48.2	52.5	28.1	21.0	14.2	214.5 ⁱ (33.0, 21.0, -2.7) ^j 209.5 ^k (9.9) ^l
5a^m	26.0 (25.6) ^h	43.2					12.1 (30.0) ^h , 216.1 ⁱ (32.1, 22.5, -4.9) ^j 209.8 ^o (10.1) ^l , 211.3 ^o (10.5) ^l
5aⁿ	24.5 (25.6) ^h	42.6					10.2 (28.0) ^h , 216.0 ⁱ (17.6) ^r 210.6 ^k (10.1) ^l
5c	22.1	41.3 ^e 42.4 ^e					12.3 ^{h,u}
6b	24.8 (18.0) ^h	48.6	54.2 (58.7)	27.2 (29.7)	21.3 (20.9)	14.2 (14.3) ^q	29.5 ^p (23.4) ^h , 50.2 ^{p,u}
7a	17.3 ^{h,v}	43.4					218.5 ^{i,v} , 220.5 ^k (25.3, 9.3) ^{r,s,t}

Chemische Verschiebung rel. zu TMS intern; Kopplungskonstanten in Hz (in Klammern).

Lösungsmittel: C₆D₆: **1a**, **1b**, **1d–3a**, **4c**, **5a**, **6b**; THF/C₆D₆: **3c**; d⁸-THF: **4a**, **4b**; D₂O: **5d**; CDCl₃: **8a**; d⁸-Toluol: **7a**; d⁶-DMSO: **2c**.

Indizierung der C-Atome: P–C1–C2–N–C3–C4–C5–C6.

^a P-ständige C-Atome.^b CO-Liganden.^c *p*-CH₃-Gruppe.^d Me₃SiN, ¹J(Si–C).^e Diastereomere.^f Me₃SiP.^g ¹J(Si–C).^h X-Teil eines ABX-Spinsystems.ⁱ CO (eq).^j ²J(PP), ²J(PC) (*trans*), ²J(PC) (*cis*).^k CO (ax).^l ²J(PC).^m Isomer I (Mesoform).ⁿ Isomer II (Racemat).^o CO (ax) inequivalent.^p P–(C₂H₄)₂N).^q *n*-Bu-Substituent im P(C₂H₄)₂N-Rest).^r ²J(PC) (*trans*) + ²J(PC) (*cis*).^s CH=CH₂: 134.2 (28.8, 3.1), 128.7 (5.2).^t Ph: 135.4 (32.6, 2.5), 131.4 (11.5), 128.2 (8.6), 129.0 (1.7).^u Signale für CO-Liganden nicht beobachtet.^v Multiplett.

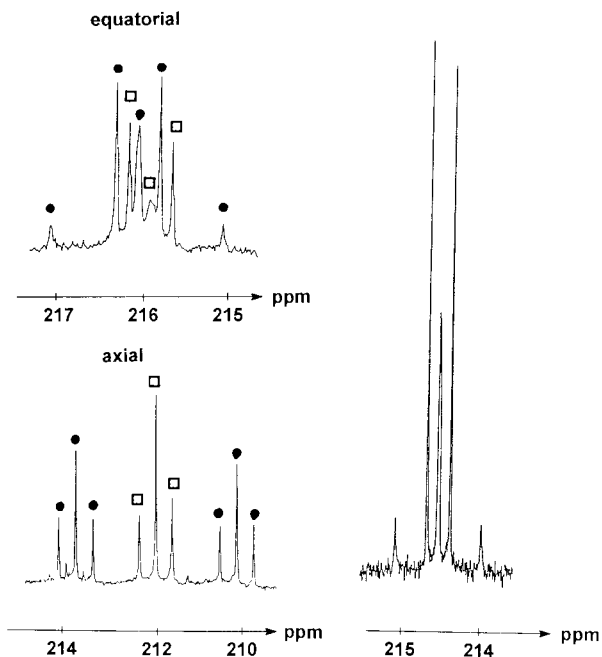


Abb. 1. (a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4c**, equatoriale CO-Liganden. (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5a**, equatoriale und axiale CO-Liganden; □ = Racemat, ● = Mesoform.

P-Atome aufweist. Die Komplexverbindung **5a** liegt in Form von zwei Diastereomeren (Mesoform und Racemat) vor, wie das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ($\delta\text{P} = -36.5, -40.8$ ppm, $^1\text{J}(\text{PH}) = 320, 317$ Hz). Die äquivalenten axialen CO-Liganden des Racemats erscheinen als Triplett (X-Teil eines A_2X -Spinsystems, $\text{A} = ^{31}\text{P}$, $\text{X} = ^{13}\text{C}$); die axialen CO-Liganden der Meso-

Tabelle 3

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der nicht idealisierten Atome von **4c**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Mo	-630(1)	7150(1)	-450(1)	58(1)
P(1)	596(2)	7025(2)	576(1)	72(1)
P(2)	-1203(2)	8646(1)	35(1)	66(1)
N	-450(5)	8362(4)	1522(3)	67(3)
O(1)	1026(5)	8124(4)	-1409(3)	119(3)
O(2)	-2392(5)	6032(4)	303(3)	115(3)
O(3)	-2140(4)	7253(4)	-1739(3)	100(3)
O(4)	206(6)	5316(4)	-984(3)	133(3)
C(1)	159(6)	6816(5)	1483(4)	85(3)
C(2)	-221(12)	7567(6)	1861(5)	205(8)
C(3)	-1518(9)	8385(12)	1460(5)	230(10)
C(4)	-1988(6)	8750(5)	834(4)	80(3)
C(5)	451(6)	7786(5)	-1042(4)	77(3)
C(6)	-1752(6)	6452(5)	63(4)	76(3)
C(7)	-1598(6)	7236(6)	-1263(4)	74(3)
C(8)	-103(7)	5991(6)	-786(4)	87(4)
C(9)	-53(10)	9053(8)	1939(5)	158(6)
C(10)	907(8)	9493(7)	1721(5)	121(5)
C(11)	1327(12)	10156(10)	2210(7)	198(8)
C(12)	2368(10)	10456(8)	2099(6)	164(6)

($U = 1/3 \sum U_{ij}$).

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungsabstände (\AA) und -winkel ($^\circ$) in **4c**

Mo–P(1)	2.510(2)	P(1)–C(1)	1.835(7)
Mo–P(2)	2.515(2)	P(2)–C(4)	1.826(8)
Mo–C(5)	2.024(8)	N–C(2)	1.375(12)
Mo–C(6)	2.026(8)	N–C(3)	1.382(13)
Mo–C(7)	1.987(8)	N–C(9)	1.392(13)
Mo–C(8)	1.956(9)		
P(1)–Mo–P(2)	88.1(1)	P(2)–Mo–C(5)	89.5(2)
P(1)–Mo–C(5)	91.8(2)	P(2)–Mo–C(6)	93.8(2)
P(1)–Mo–C(6)	92.3(2)	P(2)–Mo–C(8)	176.2(3)
P(1)–Mo–C(7)	179.4(2)		

form sind dagegen chemisch inäquivalent und ergeben zwei Triplets im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Mesoform und Racemat bilden sich im Verhältnis von ca. 2:1 (Abb. 1b). Für die äquatorialen CO-Liganden von **5a** werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei sich überlappende Linienätze (X-Teile von ABX-Spinsystemen) beobachtet. Während die Mesoform ein Fünfliniensmuster ergibt, fehlen im Falle des Racemats die intensitätsschwachen Außenlinien f_9 und f_{14} [14]b.

4. Röntgenstrukturanalyse von **4c**

Von **4c** konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan erhalten werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 sowie Abb. 2 zusammengefasst. Das Mo-Atom ist in verzerrt oktaedrischer Anordnung von vier CO-Liganden und den beiden *cis*-ständigen P-Atomen umgeben (Mo–P(1) 2.510(2), Mo–P(2) 2.515(2) \AA , P(1)–Mo–P(2) 88.1(1) $^\circ$). Die Bindungslängen Mo–P(1,2) lassen sich mit denen in $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)$ (2.498 \AA) [16] vergleichen.

Der Winkel P(2)–Mo–C(6) ist infolge der Wechselwirkung des $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Fragments mit dem achtgliedrigen Chelatring $\text{Mo}[\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NBU}]$ auf 93.8(2) $^\circ$ aufgeweitet. Die Mo–C-Bindungen der equatorialen CO-Liganden (Mo–C(7) 1.987(8) \AA , Mo–C(8) 1.956(9)

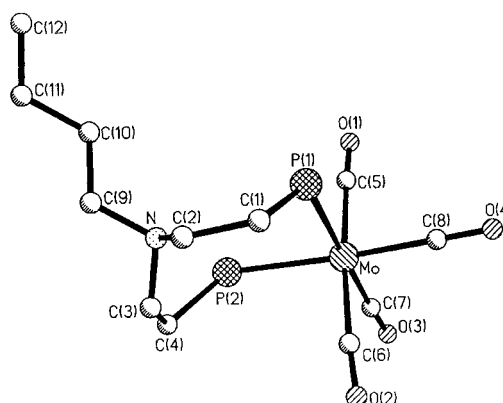


Abb. 2. Molekülstruktur von **4c** (ohne Wasserstoffatome).

Å) sind im Vergleich zu denen der axialen (Mo–C(5) (2.024(8) Å) und Mo–C(6) (2.026(8) Å) infolge des *trans*-Effekts [17] der P-Atome signifikant verkürzt. Der Chelatring in **4c** liegt in einer verzerrten ‘Wanne-Sessel-Konformation’ [18] vor, der *n*Bu-Substituent befindet sich in equatorialer Position.

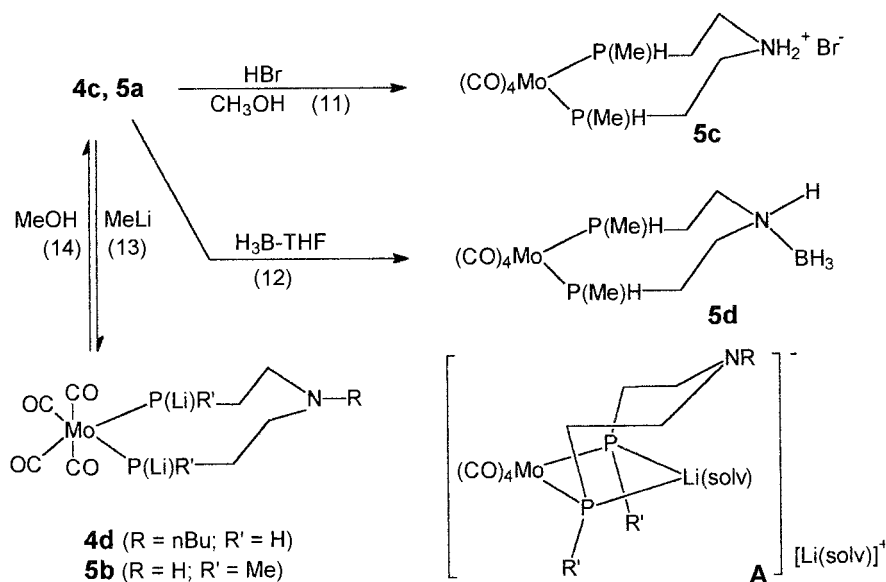
5. Peripherie- und Ringschlußreaktionen an **4c** und **5a**

Die Komplexe **4c** und **5a** weisen freie basische NR-Gruppierungen auf, die eine Funktionalisierung des Ligandenrückgrats ermöglichen. So läßt sich etwa **5a** mit 48 prozentiger HBr in MeOH in glatter Reaktion in das in organischen Lösungsmitteln unlösliche Ammoniumsalz **5c** überführen (Schema 2, Gl. 11), das im Gegensatz zu dem durch Protonierung von **2b** mit $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{HBr}$ im Zweiphasensystem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ zugänglichen freien Liganden $[\text{H}(\text{Me})\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2-(\text{CH}_2)-\text{P}(\text{Me})\text{H}]^+\text{Br}^-$ (**2c**) (Gl. 3b) in Wasser jedoch nur eine geringe Löslichkeit (ca. 5 g/l Wasser, 20°C) zeigt. Mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ bildet **5a** den stabilen BH_3 -Komplex **5d**, der durch präparative Schichtchromatographie in reiner Form erhalten werden konnte (Gl. 12). **5d** zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = -16.9$ ppm, dessen chemische Verschiebung gut mit dem von $\text{BH}_3\text{-NHET}_2$ ($\delta^{11}\text{B} = -17.0$ ppm) und $\text{BH}_3\text{-NHPr}_2$ ($\delta^{11}\text{B} = -15.9$ ppm) vergleichbar ist [19].

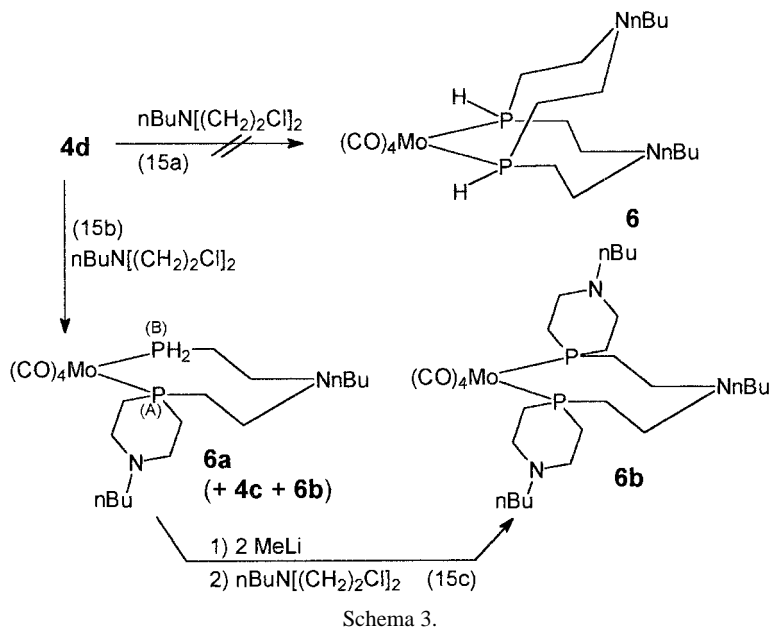
Durch Umsetzung von **4c** bzw. **5a** mit MeLi erhält man die Lithiumphosphidokomplexe **4d** bzw. **5b** (Gl. 13). Die chemische Verschiebung δP von **4d** (-162.0 ppm, $^1\text{J}(\text{PH}) = 190$ Hz) bzw. **5b** (-109.3 ppm) liegt in

dem für primäre bzw. sekundäre Mo(0)-Phosphidokomplexe typischen Bereich (vgl. $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PMeHLi})_2$: $\delta\text{P} = -159.9$ ppm, $^1\text{J}(\text{PH}) = 194$ Hz [20]a; $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PMe}_2\text{Li})_2$: $\delta\text{P} = -94.5$ ppm) [20]b. Während freies **2b** bei Umsetzung mit einem Äquivalent MeLi zunächst an der NH-Gruppe metalliert wird, erfolgt der Angriff des Metallierungsreagenzes an **5a** ausschließlich an den PH-Funktionen, da deren Acidität durch die Koordination an das lewissaure $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Fragment erhöht wird. Die Lithiumphosphidokomplexe **4d** und **5b** mit den unsymmetrisch substituierten P-Atomen sollten in Form von zwei Diastereomeren (Meso-Form und Racemat) vorliegen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird jedoch infolge der raschen Inversionsbewegung an den P-Atomen nur ein Singulett beobachtet. Dieser dynamische Prozeß ist mit einem raschen Li-Austausch unter Einbeziehung ionogener Strukturen (z.B. **A**) verbunden und führt zur Unterdrückung der Signalaufspaltung durch ^7Li - ^{31}P -Kopplung [20–22]. Mit MeOH lassen sich die Phosphidokomplexe **4d** und **5b** unter Bildung der Ausgangsverbindungen **4c** und **5a** reprotonieren (Gl. 14).

Die metallassistierte Makrocyclisierung von **4d** mit $n\text{BuN}[(\text{CH}_2)_2\text{Cl}]_2$ sollte zum Komplex **6** eines zwölfgliedrigen makrocyclischen P_2N_2 -Liganden führen (Schema 3, Gl. 15a). Das Reaktionsgemisch der Umsetzung von **4d** mit einem Äquivalent $n\text{BuN}[(\text{CH}_2)_2\text{Cl}]_2$ (Gl. 15b) zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem Singulett von **4c** (-90.1 ppm) drei weitere Resonanzen etwa gleicher Intensität bei -9.3 , -10.2 und -89.7 ppm. Die Signale bei -9.3 und -89.7 ppm zeigen Dublettfeinstruktur mit der für Komplexe des Typs *cis*- $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PR}_3)_2$ typischen Kopplungskonstante



Schema 2.



$^2J(\text{PP}) = 32 \text{ Hz}$ [23]; das Dublett bei -89.7 ppm spaltet unter ^1H -Kopplung (^{31}P -NMR-Spektrum) in ein Triplett von Dubletts auf ($^1J(\text{PH}) = 314$, $^2J(\text{PP}) = 32 \text{ Hz}$). Wir ordnen diese Signale daher dem Komplex **6a** eines tertiär-primären Phosphans zu. Das Singulett bei -10.2 ppm (**6b**) liegt in dem für $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplexe tertiärer Alkylphosphane typischen Bereich der chemischen Verschiebung δP [20]. Nach Zugabe von zwei weiteren Äquivalenten MeLi und anschließender Reaktion mit $n\text{BuN}[(\text{CH}_2)_2\text{Cl}]_2$ liegt in der Reaktionslösung ausschließlich Verbindung **6b** vor, der wir die Struktur eines ditertiären Phosphankomplexes mit terminalen 1,4-Azaphosphorinangruppierungen zuordnen (Gl. 15c). Offensichtlich wird die Bildung des makrocyclischen

Komplexes **6** durch den sterischen Effekt der sperrigen $n\text{Bu}$ -Gruppen zugunsten des sechsgliedrigen Ringsystems unterdrückt. Unter Ummetallierung bildet sich aus **4d** primär das 1,4-Azaphosphorinan-Ringsystem. Weitere Metallierung der aciden PH_2 -Gruppierung in **6a** und Reaktion mit $n\text{BuN}[(\text{CH}_2)_2\text{Cl}]_2$ liefert schließlich **6b**. Im Massenspektrum von **6b** entspricht der Peak der höchsten Masse dem Fragmentation ($\text{M}^+ - \text{CO}$). Daneben werden weitere Signale beobachtet, die der Abspaltung von bis zu vier CO -Liganden aus den Molekülen M^+ entsprechen.

Als alternatives Aufbauprinzip für PN-Makrocyclen bot sich die metallassistierte Addition von Divinylphosphanen $\text{RP}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ [24] an die terminale PH-Grup-

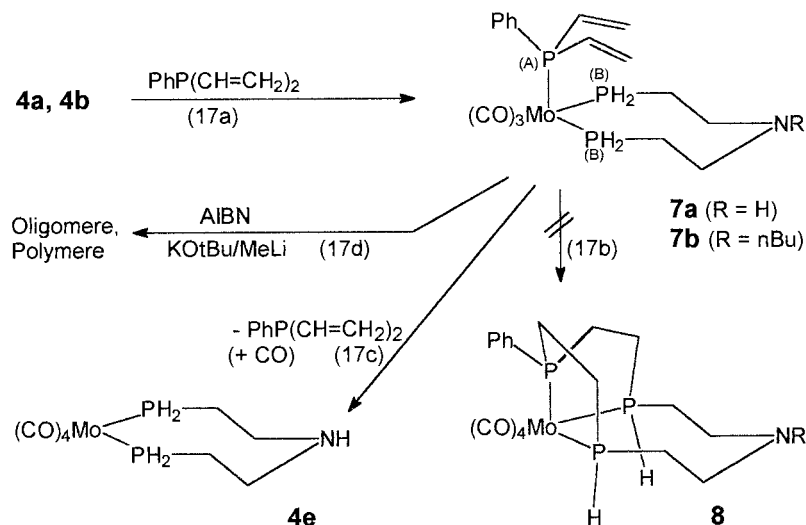
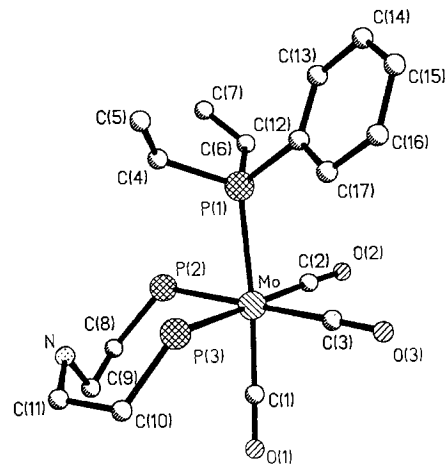


Tabelle 5

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **7a**

	x	y	z	U (eq)
Mo	1486(1)	1312(1)	8305(1)	40(1)
N	6119(12)	2056(5)	9159(7)	65(4)
O(1)	426(11)	2351(3)	9832(6)	70(3)
O(2)	-1485(12)	1679(5)	6757(7)	100(4)
O(3)	-1342(11)	455(4)	9291(7)	83(4)
P(1)	2622(4)	486(1)	7108(2)	48(1)
P(2)	3576(4)	2052(1)	7453(2)	54(1)
P(3)	3776(4)	939(1)	9564(2)	53(1)
C(1)	806(13)	1965(5)	9240(8)	49(4)
C(2)	-337(13)	1551(5)	7319(8)	52(4)
C(3)	-243(14)	752(5)	8935(8)	54(4)
C(4)	4973(16)	336(6)	7167(10)	72(5)
C(5)	5796(18)	-192(7)	7273(10)	93(6)
C(6)	2312(19)	733(5)	5838(8)	70(5)
C(7)	3519(24)	819(6)	5177(10)	111(8)
C(8)	4493(16)	2769(5)	8062(8)	63(4)
C(9)	5106(22)	2618(6)	9070(11)	101(7)
C(10)	4718(15)	1438(5)	10539(8)	63(4)
C(11)	6210(24)	1834(7)	10166(11)	122(8)
C(12)	1699(14)	-311(5)	7083(8)	53(4)
C(13)	1537(19)	-654(5)	6225(9)	73(5)
C(14)	917(21)	-1251(6)	6251(11)	92(6)
C(15)	400(19)	-1523(6)	7115(12)	87(6)
C(16)	522(16)	-1186(5)	7991(11)	73(5)
C(17)	1209(15)	-579(5)	7982(9)	64(4)

Abb. 3. Molekülstruktur von **7a** (ohne Wasserstoffatome).

\AA), Mo–P(2) (2.517(3) \AA) und Mo–P(3) (2.521(3) \AA) sind denen in **4c** (2.510(2), 2.515(2) \AA) vergleichbar und liegen im Erwartungsbereich [28]. Dabei ist Mo–P(1) gegenüber Mo–P(2) und Mo–P(3) signifikant aufgeweitet.

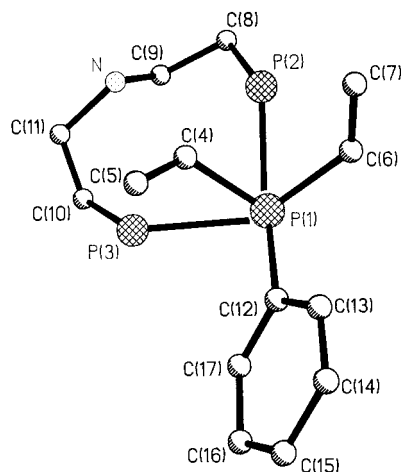
Die Projektion des Moleküls längs der Mo–P(1)-Achse in die von Mo, P(2) und P(3) aufgespannte Ebene zeigt, daß der Ph-Substituent 'antiperiplanar' (*trans*) zu P(2) angeordnet ist (Abb. 4). Der Vinylrest **I** (C(4)H=C(5)H₂) ist im Bereich zwischen P(2) und P(3) lokalisiert, der Vinylrest **II** (C(6)H=C(7)H₂) befindet sich in *gauche*-Position zu P(2). Ausgehend von dieser Konformation, die auch in Lösungen von **7a** als energetisch günstigste Anordnung bevorzugt vorliegen sollte, führt die Addition von P(2)H₂ an die

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungsabstände (\AA) und -winkel ($^\circ$) in **7a**

Mo–P(1)	2.533(3)	P(1)–C(4)	1.814(13)
Mo–P(2)	2.517(3)	P(1)–C(6)	1.784(11)
Mo–P(3)	2.521(3)	P(1)–C(12)	1.827(10)
Mo–C(1)	1.938(10)	P(2)–C(8)	1.851(11)
Mo–C(2)	1.957(10)	P(3)–C(10)	1.814(11)
Mo–C(3)	1.970(11)		
P(1)–Mo–P(2)	85.3(1)	P(1)–Mo–C(3)	95.3(3)
P(1)–Mo–P(3)	87.9(1)	C(2)–Mo–C(3)	88.5(4)
P(2)–Mo–P(3)	93.6(1)	Mo–P(1)–C(12)	120.9(4)
P(1)–Mo–C(1)	175.5(3)	Mo–P(1)–C(4)	116.1(4)
P(1)–Mo–C(2)	90.0(3)	Mo–P(1)–C(6)	110.9(4)

Vinylgruppe **I** (**I**/(2)) zu einer bifunktionellen Spezies **c**, die nicht zur Bildung des makrocyclischen Systems (**8**) in der Lage ist (Abb. 5). Durch Reaktion von **c** über die entgegengesetzt orientierten frei zugänglichen PH₂- bzw. Vinylgruppierungen mit der Ausgangsverbindung **7a** (PH₂/C=C-Addition) erhält man oligo- bzw. polymere mehrkernige Komplexe. Die Verknüpfung der Vinylgruppe **I** bzw. **II** mit P(3)H₂ bzw. P(2)H₂ (**I**/(3) bzw. **II**(2)) führt dagegen zu den Vorstufen **a**, **b**, aus denen sich durch einen weiteren Reaktionsschritt (Addition von P(2)H₂ bzw. P(3)H₂ an die Vinylsysteme **II** bzw. **I**) das gewünschte makrocyclische System **8** (vgl. Gl. 17b) bilden kann. Die Template **a** bzw. **b** sind jedoch offensichtlich für den Ringschluß kinetisch und thermodynamisch nicht hinreichend stabil, wie das Ausbleiben der Bildung einkerniger makrocyclischer Komplexe nahelegt. Die Ablösung terminaler PH₂-Donorgruppen (z.B. unter Mitwirkung der N-Donorgruppen oder von CO) führt zu bifunktionellen Komplexen die unter intermolekularer PH₂/C=C-Addition polymere mehrkernige Verbände bilden.

Abb. 4. Projektion von **7a** entlang der Mo–P(1)-Bindung.

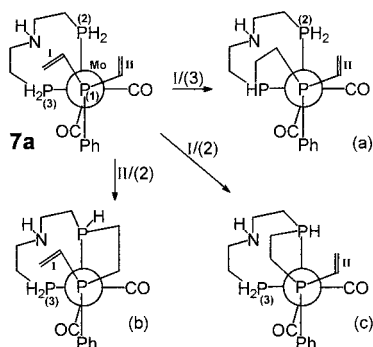


Abb. 5. $\text{PH}_2/\text{CH}=\text{CH}_2$ -Verknüpfung im Templat von **7a**. Newman-Projektion längs der Mo–P(1)-Achse.

Bei den Ringschlußreaktionen nach Gl. 16a–c sind die zu verknüpfenden PH-Funktionen im quadratisch pyramidalen Ni(II)-Templat **C**, das durch den zweifachen Chelateffekt stabilisiert ist, *trans*-fixiert. Der erste Cyclisierungsschritt (Gl. 16b) führt über **D** in glatter Reaktion zum makrocyclischen System (**E**) (Gl. 16c) [25]. Das Zwischenprodukt **D** konnte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert werden. In **7a** sind die zu verknüpfenden PH-Funktionen dagegen *cis*-ständig. Die damit verbundene Häufung P-ständiger Reste im Bereich der *fac*-angeordneten P-Atome wirkt destabilisierend auf das Mo(0)-Templat und die Bildung des makrocyclischen Systems bleibt aus.

7. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt und die Lösungsmittel frisch destilliert eingesetzt. Die Darstellung von PhPH_2 [29,30], $\text{PhP}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ [24], $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ [12]a und $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ [12]b erfolgte nach Literaturvorschriften.

7.1. Darstellung von **1a–1e**

Eine Suspension von KOH-Pulver in wasserfreiem DMSO ($\text{H}_2\text{O} < 0.05\%$; 200 ml DMSO pro mol KOH)

wurde bei einem Überdruck von 100 mbar mit PH_3 gesättigt. Anschließend wurden die jeweiligen ω -Chloralkylamine bzw. die Lösungen der Hydrochloride in 2–3 h unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach Beendigung der PH_3 -Absorption wurde noch 1 h gerührt und die Reaktionsgemische unter Kühlung in einem Eisbad mit Wasser im Verhältnis 1.5:1 verdünnt. Die sich abscheidende organische Phase wurde abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml Wasser gewaschen und über KOH getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde bei reduziertem Druck fraktionierend destilliert. Dabei wurden **1a–1e** als farblose Flüssigkeiten erhalten. Ansätze siehe Tabelle 7.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösungen von $\text{RN}[(\text{CH}_2)_2\text{Cl}]_2$ ($\text{R} = \text{Bu}$, *p*-Tol) mit PH_3 zeigten, daß sich neben den diprimären Phosphanen **1b** ($\delta\text{P} = -148.2$ ppm, t, $^1\text{J}(\text{PH}) = 192$ Hz) bzw. **1e** ($\delta\text{P} = -148.2$ ppm, d, $^1\text{J}(\text{PH}) = 197$ Hz) auch die Azaphosphorinane **1d** ($\delta\text{P} = -77.8$ ppm, d, $^1\text{J}(\text{PH}) = 187$ Hz) bzw. **1e** ($\delta\text{P} = -72.5$ ppm, d, $^1\text{J}(\text{PH}) = 185$ Hz) im Verhältnis von 85:15 (**1b:1d**) bzw. 20:70 (**1c:1e**) gebildet hatten. **1b** und **1d** wurden durch fraktionierende Destillation über eine Spaltrohrkolonne i. Vak. (0.25 mbar; 163–164°C (**1b**), 48°C (**1d**)) aufgetrennt. Die fraktionierende Destillation (0.07 mbar) des Reaktionsgemisches aus **1c** und **1e** lieferte Fraktionen, die die beiden Phosphane **1c** und **1e** im Verhältnis von ca. 1:1 enthielten. Dabei trat in erheblichem Umfang Zersetzung von **1c** und **1e** ein. Durch Kurzwegdestillation des Rückstandes (0.05 mbar, Ölbadtemp. 130–140°C) konnten geringe Mengen des Azaphosphorinans **1e** in analytisch reiner Form erhalten werden.

1a: Gef.: C, 35.20; H, 10.29; P, 45.55. $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NP}_2$ (137.1) ber.: C, 35.02; H, 9.56; P, 45.20%; MS: $m/e = 137$ [M^+]. **1b**: Gef.: C, 49.63; H, 10.66; N, 7.33. $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NP}_2$ (193.2) ber.: C, 49.73; H, 10.96; N, 7.25%; MS: $m/e = 193$ [M^+]. **1d**: Gef.: C, 60.38; H, 11.50; N, 8.80. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NP}$ (159.2) ber.: C, 60.35; H, 11.40; N, 8.80%; MS: $m/e = 159$ [M^+]. **1e**: Gef.: C, 68.09; H, 8.25; N, 7.26. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NP}$ (193.2) ber.: C, 68.38; H, 8.35; N, 7.25%; MS: $m/e = 193$ [M^+].

Tabelle 7

Ansätze, Ausbeuten und physikalische Daten von **1a–1e**

	Phosphang (mol)	ω -Chloralkylaming (mol)	KOHg (mol)	Ausb.g (%)	Sdp.°C/mbar
1a	PH_3	$\text{HN}[(\text{CH}_2)_2\text{Cl}]_2 \cdot \text{HCl}$	196.4	49.3	73/5.0
			(3.5)	(90)	
1b	PH_3	$\text{BuN}[(\text{CH}_2)_2\text{Cl}]_2 \cdot \text{HCl}$	196.4	28.6	63–64/0.25
			(3.5)	(42)	
1d				7.2 (13)	48/0.25
1c	PH_3	<i>p</i> -tolN[(CH_2) ₂ Cl] ₂ · HCl	112.2	22 ^a	89–90/0.07 ^b
1e			(2.0)	69 ^a	89–90/0.07 ^b

^a Zusammensetzung ^{31}P -NMR-spektroskopisch ermittelt.

^b 1:1-Gemisch aus **1c** und **1e**.

7.2. Darstellung von **2a**

100.0 g (1.8 mol) KOH wurden in 350 ml DMSO suspendiert und mit 49.5 g (0.45 mol) PhPH₂ versetzt. Innerhalb von 2 h wurden 37.0 g (0.225 mol) Bis(2-chlorethyl)amin Hydrochlorid in 150 ml DMSO zugetropft. Es wurde 1 gerührt und das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit 600 ml Wasser verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über KOH getrocknet. Die Kurzwegdestillation (0.05 mbar, 240°C Ölbadtemperatur) lieferte **2a** als leicht gelb gefärbtes übelriechendes Öl. Ausb. 58.7 g (90%).

Gef.: C, 66.21; H, 7.22; N, 4.87. C₁₆H₂₁NP₂ (289.3) ber.: C, 66.43; H, 7.32; N, 4.84%; MS: *m/e* = 289 [M⁺].

7.3. Darstellung von **2b**

24.4 g (0.18 mol) **1a** wurden in 400 ml THF vorgelegt. Im Verlauf von 2 h wurden bei –50°C 222.5 ml (0.36 mol) einer 1.6 m BuLi-Lösung in Hexan zugetropft. Nach 0.5 h Rühren wurden bei –30°C innerhalb 2 h 356.0 ml (0.36 mol) einer 1.0 m Lösung von Chlormethan in Diethylether zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemp. erwärmt das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand in 150 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach Abfiltrieren der Li-Salze wurde das Lösungsmittel i. Vak. (20°C, 0.5 mbar) abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde i. Vak. fraktionierend destilliert. Ausb. 25.1 g (84%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 89–90°C, 0.3 mbar.

Gef.: C, 43.53; H, 10.15; N, 8.38. C₆H₁₇NP₂ (165.2) ber.: C, 43.63; H, 10.38; N, 8.48%; MS: *m/e* = 165 [M⁺].

7.4. Darstellung von **2c**

Eine Lösung von 0.90 g (5.50 mmol) **2b** in 20 ml CH₂Cl₂ wurde mit einer Suspension von 1.9 g (5.50 mmol) Triphenylphosphan Hydrobromid versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden unter kräftigem Rühren 50 ml Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und viermal mit je 15 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der verbleibende Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (89%).

Gef.: C, 28.68; H, 7.33; N, 6.10. C₆H₁₈BrNP₂ (246.1) ber.: C, 29.29; H, 7.37; N, 5.69%.

7.5. Darstellung von **3a**

Eine Lösung von 0.76 g (4.60 mmol) **2b** in 10 ml Toluol wurde mit 0.47 g (4.60 mmol) Triethylamin

versetzt. Anschließend wurden tropfenweise 0.50 g (4.60 mmol) Chlortrimethylsilan zugegeben. Nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile wurde die Reaktionslösung bei 40°C, 0.1 mbar eingengt und in einer Kurzwegdestillationsapparatur bei reduziertem Druck destilliert. Ausb. 1.0 g (92%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 70–72°C, 0.1 mbar.

Gef.: C, 45.10; H, 10.57; N, 5.85. C₉H₂₅NP₂Si (237.3) ber.: C, 45.54; H, 10.62; N, 5.90%.

7.6. Darstellung von **3c**

0.55 g (3.33 mmol) **2b** wurden in 15 ml THF vorgelegt, mit 6.0 ml (10.0 mmol) einer 1.67 m MeLi-Lösung versetzt und anschließend 1.09 g (10.0 mmol) Chlortrimethylsilan bei 50°C zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. abgezogen. Aus dem verbleibenden Rohprodukt konnten die bei der Reaktion gebildeten Li-Salze nicht vollständig abgetrennt werden. Beim Versuch, **3c** aus dem Rohprodukt durch Destillation im Hochvakuum zu isolieren, erfolgte ab 150°C vollständige Zersetzung. Die Identifizierung von **3c** erfolgte NMR-spektroskopisch.

7.7. Darstellung von **4a** und **4b**

Zur Lösung von 14.3 g (52.6 mmol) bzw. 11.4 g (41.9 mmol) *fac*-Mo(CO)₃C₇H₈ in 900 ml Toluol bzw. 1000 ml Hexan wurden bei Raumtemp. im Verlauf von 12 h (18 h) 7.2 g (52.5 mmol) **1a** (in 100 ml Toluol) bzw. 8.1 g (41.9 mmol) **1b** (in 200 ml Hexan) getropft und anschließend 6 h bei 20°C gerührt. Während der Reaktion löste sich *fac*-Mo(CO)₃C₇H₈ unter Bildung eines feinen, braun gefärbten Niederschlags (**4a** bzw. **4b**) vollständig auf. Das Reaktionsgemisch wurde abfiltriert, der verbleibende Rückstand fünfmal mit je 10 ml Toluol bzw. Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Im Falle von **4b** wurde das Rohprodukt zur weiteren Reinigung aus Toluol/THF (1:3) bei –78°C umkristallisiert. Bei der dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung (Laufmittel CH₂Cl₂/PE, 9:1; PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ der Fa. Merck, Schichtdicke 2 mm) konnte **4b** (R_F-Wert 0.75) nur in geringen Mengen isoliert werden, da es sich an der Oberfläche des Kieselgels zersetzte. Ausbeuten: 14.7 g (88%) **4a**, 11.1 g (71%) **4b**.

4a: Gef.: C, 26.73; H, 4.22; N, 4.44; P, 19.38. C₇H₁₃MoNO₃P₂ (317.1) ber.: C, 26.52; H, 4.13; N, 4.42; P, 19.54%; MS: *m/e* = 317 (⁹⁶Mo) [M⁺]. IR (ν-CO, cm⁻¹, CH₂Cl₂): 1935, 1824 (breit). **4b**: Gef.: C, 34.51; H, 5.83; N, 3.61. C₁₁H₂₁MoNO₃P₂ (373.2) ber.: C, 35.40; H, 5.67; N, 3.75%. MS: *m/e* = 373 (⁹⁶Mo) [M⁺]. IR (ν-CO, cm⁻¹, CH₂Cl₂): 1936, 1836, 1813.

7.8. Darstellung von **4c** und **5a**

7.0 g (36.2 mmol) **1b** bzw. 8.7 g (52.7 mmol) **2b** (in 450 bzw. 700 ml Hexan) wurden im Verlauf von 12 bzw. 24 h zu einer Suspension von 10.9 g (36.3 mmol) bzw. 15.8 g (52.7 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{C}_7\text{H}_8$ in ca. 1 l Hexan getropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde von dem bei der Reaktion gebildeten Rückstand abdekantiert. **4c** wurde durch Einengen der Reaktionslösung i. Vak. (40°C , 0.1 mbar) isoliert und anschließend bei -30° aus Toluol/Hexan (1:1) umkristallisiert. Durch Umkristallisation aus einer mit Hexan überschichteten CH_2Cl_2 -Lösung fiel **4c** in Form blaß orangefarbener Prismen an, die für die Röntgenstrukturanalyse eingesetzt wurden. **5a** fiel nach Einengen der Reaktionslösung i. Vak. auf ungefähr ein Drittel des ursprünglichen Volumens bei -78°C in Form blaßgelb gefärbter Blättchen an. Ausbeuten: 12.0 g (83%) **4c**, 15.9 g (81%) **5a**.

4c: Gef.: C, 35.33; H, 5.61; N, 3.72. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{MoNO}_4\text{P}_2$ (401.2) ber.: C, 35.92; H, 5.28; N, 3.49%; MS: $m/e = 401$ (^{96}Mo) [M^+]. IR ($\nu\text{-CO}$, cm^{-1} , Toluol): 2023, 1925, 1901, 1893.

5a: Gef.: C, 32.58; H, 4.56; N, 3.89. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{MoNO}_4\text{P}_2$ (373.1) ber.: C, 32.19; H, 4.59; N, 3.75%. MS: $m/e = 345$ (^{96}Mo) [$\text{M}^+\text{-CO}$], 317 [$\text{M}^+\text{-2CO}$], 289 [$\text{M}^+\text{-3CO}$], 261 [$\text{M}^+\text{-4CO}$]. IR ($\nu\text{-CO}$, cm^{-1} , Toluol): 2014, 1916, 1890, 1866.

7.9. Darstellung von **5c**

Eine Lösung von 0.71 g (1.9 mmol) **5a** in 10 ml Methanol wurde mit 0.40 g (2.4 mmol) 48% iger HBr versetzt. Nach 15 min Rühren wurde der Niederschlag abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Methanol gewaschen und i. Vak. (20°C , 0.03 mbar) getrocknet. Ausb. 0.69 g (80%).

Gef.: C, 26.82; H, 4.55; N, 2.88. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BrMoNO}_4\text{P}_2$ (454.0) ber.: C, 26.45; H, 4.00; N, 3.08%. IR ($\nu\text{-CO}$, cm^{-1} , KBr-Preßling): 2016, 1920, 1894.

7.10. Darstellung von **5d**

Zu 0.31 g (0.83 mmol) **5a** in 5 ml THF wurden 4.2 ml (4.2 mmol) einer 1.0 m Lösung von $\text{BH}_3\text{-THF}$ in THF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde durch präparative Schichtchromatographie aufgearbeitet (PSC-Platten der Fa. Merck, Kieselgel 60 F_{254} , Schichtdicke 0.5 mm, Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ 9:1). **5d** (R_F -Wert 0.68) konnte durch Einengen des CH_2Cl_2 -Eluats i. Vak. isoliert werden. Zur weiteren Reinigung wurde **5d** bei -78°C aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Ausb. 0.15 g (47%).

Gef.: C, 31.33; H, 4.89; N, 3.70. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BMoNO}_4\text{P}_2$ (387.0) ber.: C, 31.04; H, 5.21; N, 3.62%.

7.11. Darstellung von **6b**

Zu 2.6 g (6.5 mmol) **4c** in 70 ml THF wurden bei -78°C innerhalb von 30 min 8.7 ml (13.1 mmol) einer 1.5 m MeLi-Lösung in Et_2O getropft. Nach 30 min Rühren wurde die Lösung von **4d** in einen Tropftrichter mit Kühlmantel (-40°C) überführt. Die Lösung des Phosphids **4d** und eine Lösung von 1.29 g (6.5 mmol) N,N-Bis-(2-chlorethyl)butylamin in 70 ml THF wurden im Verlauf von 2.5 h unter intensivem Rühren simultan mit gleicher Geschwindigkeit in 30 ml THF von -40°C getropft. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte, daß ein Gemisch aus **6b** ($\delta\text{P} = -10.2$ ppm), **6a** ($\delta\text{P}(\text{A}) = -9.3$, d; $\delta\text{P}(\text{B}) = -89.7$ ppm, d; $^2\text{J}(\text{PP}) = 32$ Hz) und **4c** ($\delta\text{P} = -90.1$ ppm) im Verhältnis 1:2:1 vorlag. Innerhalb von 30 min wurden erneut 8.7 ml (13.1 mmol) 1.5 m MeLi-Lösung bei -78°C zum Reaktionsgemisch getropft, 30 min gerührt und anschließend in 2.5 h bei -40°C eine Lösung von 1.29 g (6.5 mmol) N,N-Bis-(2-chlorethyl)butylamin in 70 ml THF zugegeben. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. (20°C , 0.01 mbar) wurde der verbleibende Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt. Dabei fiel **6b** als amorphes Pulver an, das bei -78°C aus einem Hexan/Toluol/ CH_2Cl_2 -Gemisch (9:3:1) umkristallisiert wurde. **6b** wurde als mikrokristallines Pulver erhalten, das noch LiCl enthielt. Ausb. 3.25 g (74%).

Gef.: C, 49.60; H, 7.40; Cl, 3.28. $\text{C}_{28}\text{H}_{51}\text{MoN}_3\text{O}_4\text{P}_2 \cdot 0.5\text{LiCl}$ (672.8) ber.: C, 49.98; H, 7.64; Cl, 2.63%. MS: $m/e = 623$ [$\text{M}^+\text{-CO}$], 595 [$\text{M}^+\text{-2CO}$], 535 [$\text{M}^+\text{-4CO-4H}$]. IR ($\nu\text{-CO}$, cm^{-1} , Toluol): 2012, 1905, 1890.

7.12. Versuche zur Cyclisierung von **4a** und **4b**

7.12.1. Bildung der Template

Zu 5.3 g (6.7 mmol) **4a** bzw. 2.0 g (5.4 mmol) **4b** (in 500 bzw. 150 ml THF) wurde bei -20°C innerhalb von 10 min eine Lösung von 5.4 g (33.3 mmol) bzw. 1.8 g (11.1 mmol) $\text{PhP}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ in 30 ml THF gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurden die Reaktionslösungen 36 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der verbleibende Rückstand viermal mit je 10 ml Hexan gewaschen. Das Rohprodukt wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Hexan überschichtet. Dabei kristallisierte **7a** innerhalb von 10 d in Form blaßgelber Kristalle aus, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches der Umsetzung von **4b** mit $\text{PhP}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ zeigte nach 36 h neben den Signalen von **7b** die der Ausgangsverbindung $\text{PhP}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ ($\delta\text{P} = -16.6$ ppm) und von **4c** ($\delta\text{P} = -90.1$ ppm, ca. 10%). Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Das Rohprodukt wurde aus

Tabelle 8
Kristallographische Daten von **4c** und **7a**

	4c	7a
Formel	C ₁₂ H ₂₁ MoNO ₄ P ₂	C ₁₇ H ₂₄ MoNO ₃ P ₃
Molmasse	401.2	
Kristallgröße (mm)	0.39×0.41×0.58	0.18×0.27×0.48
Raumgruppe	Pbca	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten		
<i>a</i> (Å)	12.882(5)	7.596(2)
<i>b</i> (Å)	14.850(4)	21.166(4)
<i>c</i> (Å)	18.941(4)	13.345(4)
β (°)		91.16(2)
Formeleinheiten Z	8	4
Zellvolumen (Å ³)	3623(2)	2145.1(9)
Dichte <i>d</i> _{ber} (Mg/m ³)	1.471	1.484
Temperatur (K)	295	293
<i>F</i> (000)	1632	976
μ(Mo Kα) (cm ⁻¹)	8.89	8.31
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch
Strahlung	Mo Kα	Mo Kα
Monochromator	Graphit	Graphit
Gerät	Siemens P4	Siemens P4
Scan		ω
2θ Meßbereich (°)	3.0–55.0	3.0–55.0
ω-Scanbreite (°)	1.60	1.70
Scangeschwindigkeit (°min ⁻¹)	2.00–15.00	2.49–14.65
Reflexe, gemessen	3986	4706
Reflexe, unabhängig	3561	4211
Reflexe, beobachtet (<i>F</i> ₀ > 4.0σ(<i>F</i>))	2033	2459
Parameter, verfeinert	197	226
<i>R</i> (%)	4.59	7.47
<i>R</i> _w (%)	4.30	7.41
Δρ _{max/min} (eÅ ⁻³)	0.60/–0.49	1.56/–0.75

CH₂Cl₂/Hexan (1:1) umkristallisiert. Die als Nebenprodukt gebildete Komplexverbindung **4c** konnte dabei jedoch nicht vollständig von **7b** abgetrennt werden. Ausb. 6.9 g (86%) **7a**.

7a. Gef.: C, 42.66; H, 5.08; N, 2.93; P, 19.21. C₁₇H₂₄MoNO₃P₃ (479.2) ber.: C, 42.60; H, 5.05; N, 2.92; P, 19.39%; MS (100°C): *m/e* = 162 [PhP(CH=CH₂)₂⁺(L)]; MS (150°C): *m/e* = 479 (⁹⁶Mo) [M⁺], 451 [M⁺–CO], 423 [M⁺–2CO], 317 [M⁺–L], 289 [M⁺–L–CO], 261 [M⁺–L–2CO], 233 [M⁺–L–3CO]. IR (ν-CO, cm⁻¹, CH₂Cl₂), 1941, 1841 (breit).

7.12.2. Versuche zur Cyclisierung von **7a**

Die Versuche zur Cyclisierung von **7a** wurden unter ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischer Kontrolle durchgeführt. Beim Erhitzen einer Lösung von 0.20 g (0.42 mmol) **7a** in 25 ml Toluol kam es oberhalb von 80°C zur Abspaltung von PhP(CH=CH₂)₂ (δP = –17.4 ppm) und Anlagerung von CO unter Bildung der Komplexverbindung Mo(CO)₄(H₂P–(CH₂)₂)₂NH (δ = –88.9 ppm). Ausb. 10% (80°C); 20% (110°C). Auf Zusatz von 0.005 g AIBN bzw. 0.01 g KOtBu zur

Lösung von 0.2 g (0.42 mmol) **7a** in Toluol und Erhitzen auf 80–100°C bildeten sich nur schwerlösliche Produkte. Metallierung von **7a** (jeweils 0.20 g; 0.42 mmol) mit 0.25 ml (0.4 mmol) bzw. 0.5 ml (0.8 mmol) 1.6 m MeLi-Lösung in Et₂O bei –78°C in Et₂O und anschließende Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit 20 ml MeOH lieferte schwerlösliche Produkte mit der für Oligo- oder Polymere von **7a** zu erwartenden Zusammensetzung. Ausb. 0.19 g (94%).

Gef.: C, 41.05; H, 5.19; N, 3.08. (C₁₇H₂₄MoNO₃P₃)_n ((479.2)_n) ber.: C, 42.60; H, 5.05; N, 2.92%.

7.13. Kristallstrukturanalyse von **4c** und **7a**

Die experimentellen Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4c** und **7a** sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung $w^{-1} = [\sigma^2(F_0) + gF_0^2]$ und $g = 0.000008$ bzw. 0.002 gegeben. Alle Nichtwasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen (Reitermodell, C–H = 0.95 Å) angenommen. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programmsystem SHEXTL PLUS (VMS) [31].

Dank

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Forschung und Technologie gefördert. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung. Der Hoechst AG danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Bitterer, O. Herd, A. Heßler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W.S. Sheldrick, J. Hahn, N. Rösch, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 4103.
- [2] J. Ellermann, M. Moll, N. Will, *J. Organomet. Chem.* 378 (1989) 73; V.V. Sen Reddy, *Inorg. Chim. Acta* 144 (1988) 177.
- [3] M.M.T. Khan, V.V. Sen Reddy, H.C. Bajaj, *Polyhedron* 6 (1987) 921.
- [4] P.G. Edwards, R.G. Jaouhari, *Polyhedron* 8 (1989) 25.
- [5] A. Marchi, L. Marvelli, R. Rossi, L. Magon, L. Uccelli, V. Bertolasi, V. Ferretti, F. Zanobini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 1281.
- [6] (a) A.A. Danopoulos, A.R. Wills, P.G. Edwards, *Polyhedron* 9 (1990) 2413; A.A. Danopoulos, P.G. Edwards, *Polyhedron* 8 (1989) 1339; A.R.H. Al-Soudani, P.G. Edwards, M.B. Hursthouse, K.M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 355; (b) A.A. Danopoulos, P.G. Edwards, J.S. Parry, A.R. Wills, *Polyhedron* 8 (1989) 1767.
- [7] C. Abu-Gnim, I. Amer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 115; V.V. Sen Reddy, *J. Mol. Catal.* 45 (1988) 73; D. Breuer, H.J. Haupt, *React. Kinet. Catal. Lett.* 37 (1988) 13.

- [8] T. Hayashi, M. Kumada, *Asymmetric Synthesis*, Bd. 5, Academic Press, Orlando, FL, 1985, S. 147.
- [9] (a) A. Heßler, S. Kucken, O. Stelzer, J. Blotvogel-Baltronat, W.S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 501 (1995) 293; (b) D.J. Brauer, J. Fischer, S. Kucken, K.P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, *Z. Naturforsch.* 49b (1994) 1511; A. Heßler, S. Kucken, O. Stelzer, *Chem. Ber.* 128 (1995) 275.
- [10] K. Issleib, R. Kümmel, *J. Organomet. Chem.* 3 (1965) 84.
- [11] F. Gol, G. Hasselkuß, P.C. Knüppel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.* 43b (1988) 31.
- [12] (a) R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 1266; M.A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* (1961) 2037; R.B. King, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 936; (b) E.W. Abel, M.A. Bennett, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* (1959) 2323.
- [13] F.A. Cotton, C.S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4432.
- [14] (a) J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 1, Pergamon, Oxford, 1966, S. 357; (b) H. Güther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 172.
- [15] M. Baacke, S. Morton, G. Johannsen, N. Weferling, O. Stelzer, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1328; F.B. Ogilvie, J.M. Jenkins, J.G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1916.
- [16] I. Bernal, G.M. Reisner, G.R. Dobson, C.B. Dobson, *Inorg. Chim. Acta* 121 (1986) 199.
- [17] F. Basolo, R.G. Pearson, *Progr. Inorg. Chem.* 4 (1962) 381; W.S. Sheldrick, *Chem. Ber.* 108 (1975) 2242.
- [18] D. Nasipuri, in: *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1991, S. 278; A. Streitwieser, H. Heathcock, in: *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, S. 159, 731.
- [19] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR-Basic Principles and Progress, Spectroscopy of Boron Compounds*, Herausg. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin, 1978, S. 285; K.C. Nainan, G.E. Ryschkewitsch, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 2671.
- [20] (a) G. Hasselkuß, S. Hietkamp, O. Stelzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 534 (1986) 50; (b) O. Stelzer, E. Unger, *Chem. Ber.* 108 (1975) 2232.
- [21] I.J. Colquhoun, H.C.E. McFarlane, W. McFarlane, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 61.
- [22] A. Zschunke, M. Riemer, F. Krech, K. Issleib, *Phosphorus Sulfur* 22 (1985) 349.
- [23] A.L. Crumbliss, R.J. Topping, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, Herausg. J.G. Verkade, L.D. Quin, VCH, Deerfield Beach, FL, 1987, S. 532.
- [24] (a) L. Maier, D. Seyferth, F.G.A. Stone, E.G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5884; (b) R.B. King, P.N. Kapoor, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4158; (c) J.A. Rahn, M.S. Holt, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1316.
- [25] D.J. Brauer, F. Dörrenbach, T. Lebbe, O. Stelzer, *Chem. Ber.* 125 (1992) 1785; D.J. Brauer, T. Lebbe, O. Stelzer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 432.
- [26] H. Haas, R.K. Sheline, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2996.
- [27] B.N. Diel, P.F. Brandt, R.C. Haltiwanger, M.L.J. Hackney, A.D. Norman, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2811.
- [28] A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1989) S1.
- [29] M. Baudler, A. Zarkadas, *Chem. Ber.* 104 (1971) 3519.
- [30] F. Pass, H. Schindlbaur, *Monatsh. Chem.* 90 (1959) 148.
- [31] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD..., der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.