

Preliminary communication

NEUARTIGE CHELATRINGSYSTEME: 1,4- h^2 -KOMPLEXE DES LINEAREN HEXAMETHYLTETRAPHOSPHINS $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}-\text{PMe}-\text{PMe}_2$ UND BIS(1,2-DIMETHYLPHOSPHINO)-1,2-DIMETHYLDIARSINS $\text{Me}_2\text{P}-\text{AsMe}-\text{AsMe}-\text{PMe}_2$

O. STELZER* und E. UNGER

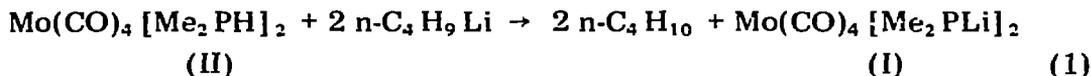
Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität, D 33 Braunschweig, Pockelsstr. 4 (B.R.D.)

(Eingegangen den 19. November 1974)

Summary

Reaction of methylchloro-phosphine or -arsine with the dilithium salt *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_2\text{Li})_2$ affords complexes of the linear hexamethyltetraphosphine or bis(1,2-dimethylphosphino)-1,2-dimethyldiarsine.

Alle Versuche, lineare alkyl- oder arylsubstituierte Polyphosphine mit mehr als drei Phosphoratomen zu synthetisieren, blieben bislang ohne Erfolg [1-3]. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Reaktivität koordinativ gebundener Organophosphorliganden [4] studierten wir Reaktionen der Dilithiumverbindung I, die durch Deprotonierung von *cis*-Bis(dimethylphosphin)tetracarbonylmolybden(0) (II) [5] mit *n*-Butyllithium gut zugänglich ist.



Wird I mit Methylchlorphosphin bzw. Methylchlorarsin umgesetzt, so erhält man überraschenderweise nicht die erwarteten Chelatringsysteme III, sondern neben polymeren Produkten 1,4- h^2 -Komplexe des linearen Tetraphosphins $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}-\text{PMe}-\text{PMe}_2$ bzw. des 1,2-Bis(dimethylphosphino)-diarsins $\text{Me}_2\text{P}-\text{AsMe}-\text{AsMe}-\text{PMe}_2$.

Die Infrarotspektren der Komplexe IV und V weisen vier bzw. drei CO-Valenzschwingungsfrequenzen ($2 A_1$, B_1 und B_2) auf und zeigen damit C_{2v} -Lokalsymmetrie am Molybdänatom an (siehe Tabelle 1). Analytische Daten und massenspektroskopisch bestimmte Molekulargewichte stimmen mit den oben angegebenen Zusammensetzungen von IV bzw. V überein.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IV beobachtet man für die PMe_2 -Gruppen wegen der zahlreichen Kopplungen (z.B. $^2J(\text{PH})$, $^3J(\text{PH})$, zwei $^4J(\text{PH})$, zwei

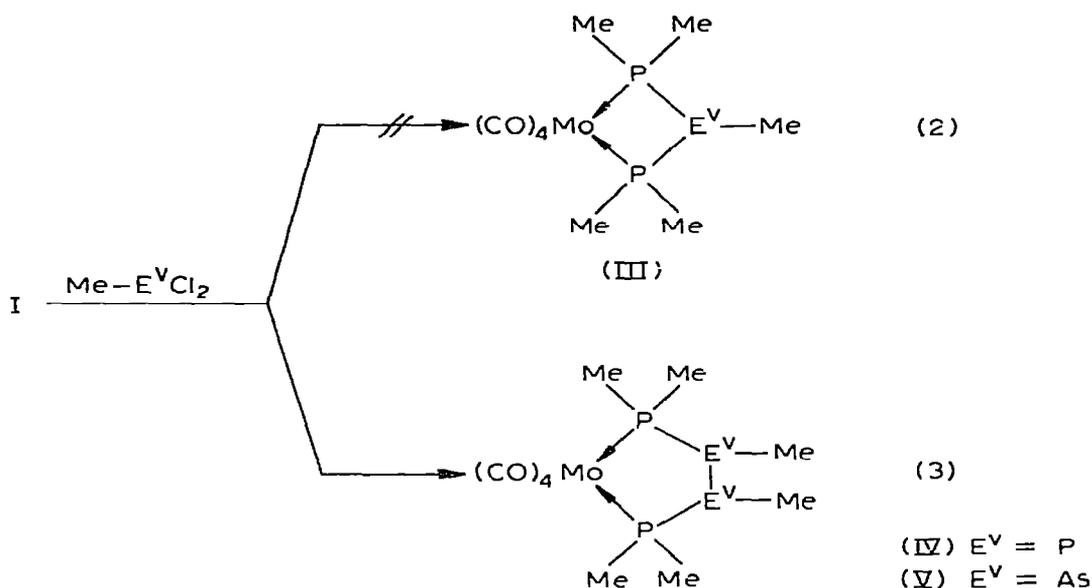
TABELLE 1

INFRAROT-, KERNRESONANZ- UND MASSENSPEKTROSKOPISCHE DATEN FÜR DIE GLIEDER DER HOMOLOGEN SERIE $c\beta$ -Mo(CO)₄[Me₁P-E^V-Me]₁ (E^V = N, P, As)

E ^V	N	ν(CO) ^b (cm ⁻¹)	δ(H) ^c (ppm)		L (PH) ^f (Hz)		δ(P) ^d (ppm)	Massenspektren Molekulation m/e (bez. auf ⁹⁸ Mo)
			PMc ₁	E ^V -Me	PMc ₁	E ^V -Me		
VI	N	2020	-1.50	-2.50	6.0	0.2	-105.0	300 (C ₁₀ H ₁₀ MoN ₃ O ₄ P ₂)
		1932						
		1913						
IV	P	1007						424 (C ₁₀ H ₁₀ MoO ₄ P ₄)
		2021	-1.71	-0.88	c	0.0	- 56.6	
		1933					+ 24.0	
		1914						
V	As	1909					512 (C ₁₀ H ₁₀ As ₂ MoO ₄ P ₂)	
		2021	-1.69	-0.55	5.5	8.3		- 56.4
		1932			5.9			
		1910.5						

^a Siche Lit. 4. ^b n-Hexan-Lösungen. ^c Relativ zu Tetramethylsilan. ^d Bezogen auf 85 % H₃PO₄-Standard. ^e Komplizierte Feinstruktur.

^f $L(\text{PH}) = {}^2J(\text{PH}) - {}^1J(\text{PH})$.

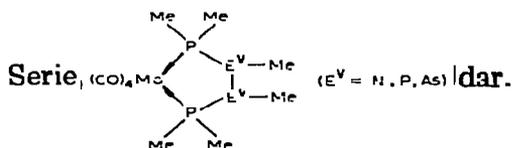


$^2J(PP)$, $^1J(PP)$) und der unterschiedlichen chemischen Umgebung der beiden Methylgruppen ein kompliziertes unsymmetrisches Multipllett. Diese Interpretation stützt sich auf die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von IV [6], die für die beiden Methylgruppen einer PMe_2 -Gruppe, bedingt durch die "trans"-ständige Anordnung der Methylgruppen am P(2) und P(3), unterschiedliche chemische Umgebung anzeigt.

Die Protonen der Methylgruppen an den Phosphoratomen 2 und 3 ergeben im 1H -NMR-Spektrum ein "Quartett" höherer Ordnung (siehe Fig. 1, Tabelle 1). Das 1H -NMR-Spektrum von V (Fig. 2) weist neben einem Dublett von Dubletts der PMe_2 -Protonen ein Dublett für die $AsMe$ -Gruppe auf. IV und V sind nach den vorläufigen Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse isomorph [6]. In ähnlicher Weise wie für IV erklären wir daher das Auftreten eines Dubletts von Dubletts im 1H -NMR-Spektrum der PMe_2 -Gruppierung mit der chemischen Nichtäquivalenz der Methylgruppen. Die Integrationsverhältnisse in den 1H -NMR-Spektren von IV und V stimmen mit den vorgeschlagenen Strukturen hervorragend überein.

IV zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Quartetts bei $\delta(P) = -56.6$ ppm und $\delta(P) = +24.0$ ppm, während V nur ein Singulett bei $\delta(P) = -56.4$ ppm aufweist (siehe Tabelle 1).

Die Verbindungen IV und V stellen zusammen mit dem von uns an anderer Stelle schon beschriebenen *cis*-(N,N' -dimethylphosphino- N,N' -dimethylhydrazin)tetracarbonylmolybdan(0) [4] (VI) Glieder der homologen



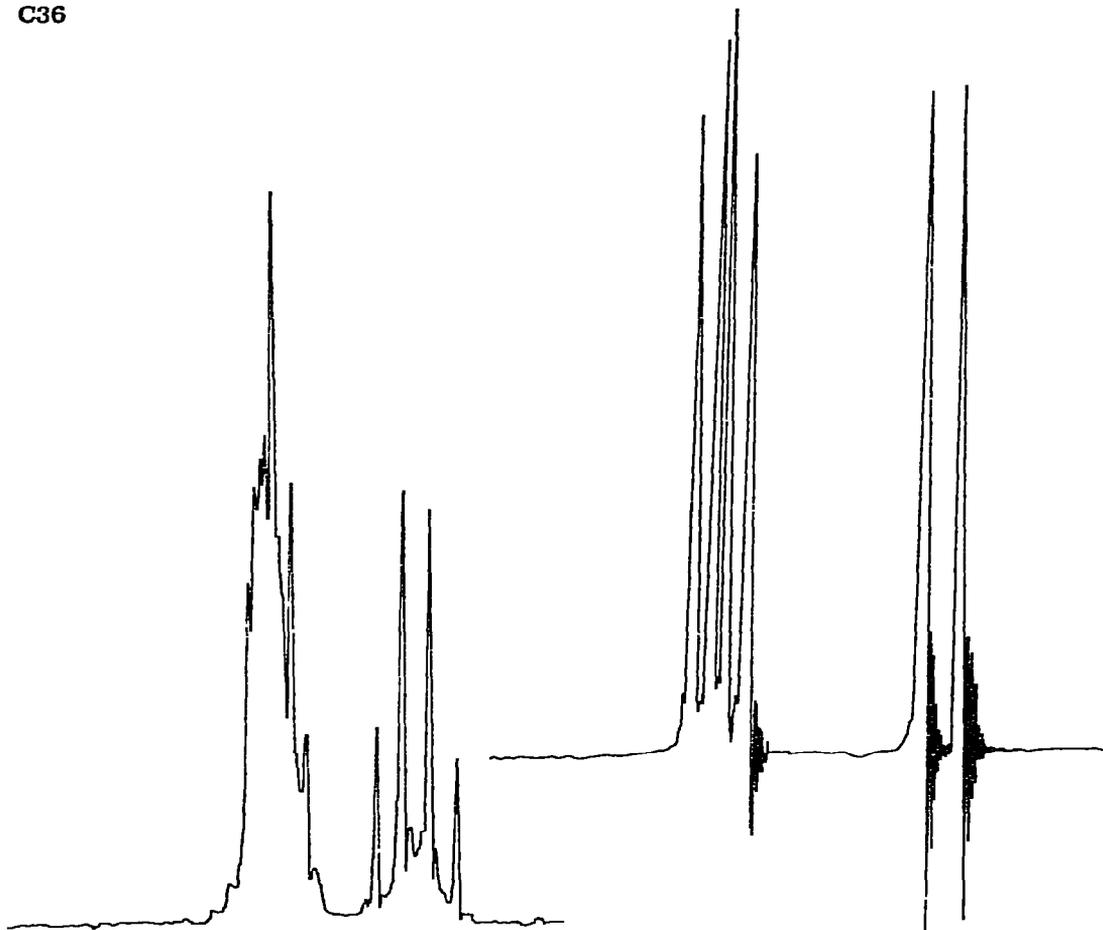


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektrum von IV, gelöst in Dichlormethan.

Fig. 2. ^1H -NMR-Spektrum von V, gelöst in Dichlormethan.

Die Stabilität insbesondere der Verbindungen IV und V zeigt, dass labile Organophosphorliganden durch Koordination an geeignete Übergangsmetalle stabilisiert werden können.

Eingehende NMR-spektroskopische Untersuchungen, die Aussagen über Struktur und Dynamik dieser neuartigen Chelatringsysteme ergeben sollen, sind im Gange.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefordert.

Literatur

- 1 K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber., 99 (1966) 1310; Chem. Ber., 98 (1965) 2545.
- 2 E. Wiberg, M. van Ghemen und G. Müller-Schiedmayer, Angew. Chem., 75 (1973) 814.
- 3 L. Maier, in G.M. Kosolapoff und L. Maier (Eds.), Organic Phosphorus Compounds, Vol. 1, Wiley Interscience, New York, 1972, S. 338.
- 4 G. Johannsen, O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber., im Druck.
- 5 O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber., im Druck.
- 6 W.S. Sheldrick, Privatmitteilung, Veröffentlichung in Vorbereitung.