

Preliminary communication

(2,4-BIS(DIMETHYLAMINO)-1,3-BIS(TRIMETHYLSILYL)-1,3,2,4-DIAZADIPHOSPHETIDIN)-2,4-BIS(PENTACARBONYLCHROM) UND -MOLYBDÄN, NEUE DIAZADIPHOSPHETIDINKOMPLEXE,

W. ZEISS* und CH. FELDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1—3, D-8000 München 2 (B.R.D.)

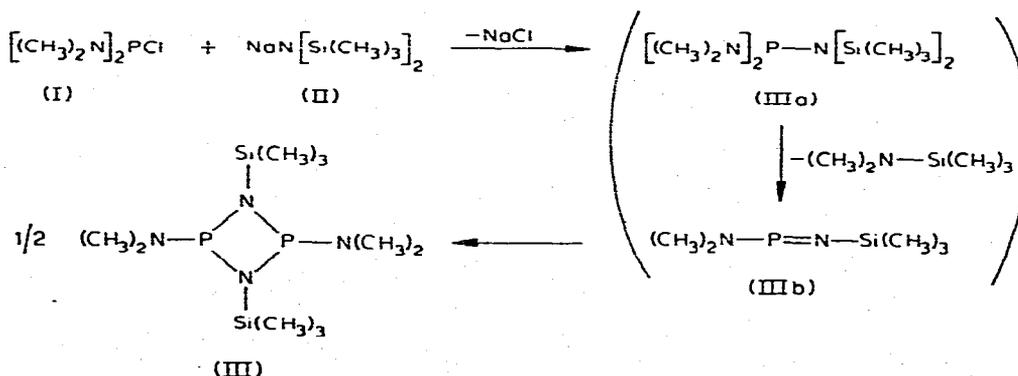
(Eingegangen den 6. Dezember 1976)

Summary

2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidine (III) acts as a bridging ligand between two $M(CO)_5$ units ($M = Cr, Mo$).

Der einzige bisher bekanntgewordene Komplex eines Diaza- λ^3, λ^3 -diphosphetidins wurde kürzlich als zweikerniges, über den PN-Vierring einerseits und eine CO-Gruppe andererseits verbrücktes Diisenheptacarbonyl beschrieben [1]. Wir berichten über Komplexe mit einem neuen Diaza- λ^3, λ^3 -diphosphetidins als Ligand, der als Brücke zwischen zwei Metallpentacarbonylresten auftritt.

Wir haben das Diazadiphosphetidins (III) [2] unmittelbar aus der Umsetzung von Bis(dimethylamino)-chlorphosphan (I) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (II) ohne die Isolierung möglicher Zwischenstufen wie IIIa oder IIIb erhalten:

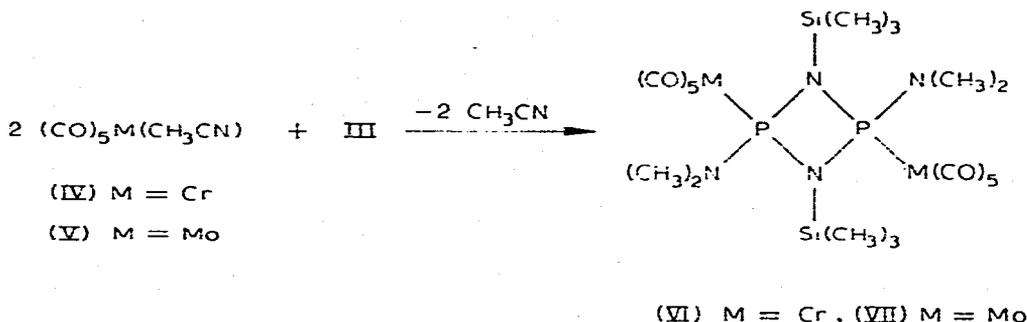


Wie sich erwiesen hat, ist diese Reaktion auf weitere Diaminochlorphosphate übertragbar [3].

Die Diazadiphosphetidinkomplexe VI und VII werden am besten aus den entsprechenden Monoacetonitrilkomplexen IV und V dargestellt. Der als äusserst instabil beschriebene [4] Monoacetonitrilkomplex (V) des Molybdäns konnte dabei, in situ nach einer modifizierten Methode von Connor et al. [5] erzeugt, in die Reaktion eingeführt werden.

In Substanz sind die gelbgrünen Kristalle von V tatsächlich nur wenige Minuten stabil und zerfallen dann unter Braunfärbung. In Lösung beginnt dieser Zerfall jedoch erst nach etwa 15 Minuten und ermöglicht so Umsetzungen mit V bzw. auch die Aufnahme eines IR-Spektrums. In Ether/Pentan (1:1) findet man im Bereich 1900–2300 cm^{-1} Banden bei 1918st, 1949sst, 2078m und 2291ss cm^{-1} , die gut mit den Werten für die entsprechenden Cr-[4,5] und W-[4]Komplexe übereinstimmen*.

Für die Umsetzung wurde die gelbgrüne Lösung in Ether/Pentan verwendet. Nach sofortiger Zugabe des Liganden III war die Reaktion mit V nach etwa 20 Minuten beendet, während IV längeres Erwärmen erforderte:



Mit $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CH}_3\text{CN})$ wurde ein nicht mehr trennbares Substanzgemisch erhalten.

Die IR-Spektren von VI und VII sind sehr ähnlich und zeigen, in Methylchlorid vermessen, im Carbonylbereich jeweils fünf Banden. VI: 1930sst, 1947sst, 1991m, 2064s und 2072m cm^{-1} ; VII: 1934sst, 1952sst, 1994m, 2072s und 2077m cm^{-1} . Die beiden bei hoher Wellenzahl sind scharf, die restlichen drei breit. Betrachtet man die Gesamtsymmetrie des Moleküls, so sind die fünf beobachteten Banden mit einer C_{2h} -Symmetrie entsprechend einer *trans*-Anordnung der beiden Pentacarbonylmetallreste vereinbar, nicht dagegen mit einer C_{2v} -Symmetrie entsprechend einer *cis*-Anordnung bezüglich des PN-Vierlings. Sie lassen sich allerdings auch durch eine stark gestörte lokale C_{4v} -Symmetrie der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Reste erklären [7].

Wie man Tabelle 1 entnimmt, tritt mit der Komplexierung eine Verschiebung sämtlicher NMR-Signale nach tieferem Feld ein, verglichen mit dem

*Behrens und Mitarbeiter berichteten kürzlich [6] ebenfalls über Umsetzungen mit V. Einer privaten Mitteilung zufolge wurde V ebenfalls in situ erzeugt. IR (CHCl_3): 1920m, 1948sst und 2080s-m cm^{-1} .

TABELLE I
NMR-DATEN VON III, VI UND VII^c

	$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)		J (Hz)	
		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2^b$	$J(\text{PNSiCH})$	$J'(\text{PH})^c$
III	-107.6	0.133t	2.65	0.5	8.4
VI	-155.0	0.390	2.93	d	9.6
VII	-131.0	0.370	2.91	d	10.2

^aIn CDCl_3 gegen 85% H_3PO_4 (extern) bzw. TMS (intern) als Standard; $\delta(^{31}\text{P})$ gegen tieferes Feld negativ, $\delta(^1\text{H})$ positiv angegeben. ^b $[\text{X}_6\text{A}]_2$ -Spinsystem. ^c $J'(\text{PH}) = J(\text{PNCH}) + J(\text{PNPCH})$.

^dNicht beobachtet.

freien Liganden. Wir deuten die gleichzeitige Feldabverschiebung der $\delta(^{31}\text{P})$ - und der $\delta(^1\text{H})$ -Werte als einen Hinweis auf die σ -Donoreigenschaft des Phosphors in den Komplexen und einen damit verbundenen Abschirmungsverlust im Vergleich zum freien Liganden.

Versuchsbeschreibungen

Alle Versuche wurden mit peinlich getrockneten Lösungsmitteln und unter strengem Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt.

2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazaphosphetidin (III). 55 g (0.3 mol) II werden in 200 ml Ether gelöst und auf -76°C gekühlt. Unter Rühren tropft man dazu eine Lösung von 46.5 g (0.3 mol) I und rührt noch 1 Std. bei -76°C . Dann entfernt man die flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum und nimmt den Rückstand mit 50 ml Pentan auf. Nach dem Abfritten des Niederschlages und Waschen mit Pentan zieht man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und destilliert den Rückstand bei 0.1 Torr und $56-58^\circ\text{C}$. Ausbeute: 75% III als farblose Flüssigkeit, die in reinem Zustand bei 30°C kristallisiert. (Gef.: C, 36.99; H, 9.21; N, 17.58; Mol.-Gew. *m/e* 324. M^+ : $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2$ ber.: C, 37.01; H, 9.31; N, 17.26%; Mol.-Gew. 324.50).

(2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazaphosphetidin)-2,4-bis(pentacarbonylchrom) (VI). 2 g (8.58 mmol) IV werden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 1.4 g (4.3 mmol) III versetzt und im geschlossenen Kolben 1 Std. unter Rühren auf 50°C erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Ether verrührt, die anfallenden farblosen Kristalle werden abgefrittet, mit wenig Ether gewaschen und am Vakuum getrocknet. Ausbeute 40% Schmp. 162°C unter Zersetzung. (Gef.: C, 33.03; H, 4.44; N, 8.00; Mol.-Gew. *m/e* 708, M^+ : $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Si}_2\text{Cr}_2$ ber.: C, 33.89; H, 4.27; N, 7.91%; Mol.-Gew. 708.59).

(2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazaphosphetidin)-2,4-bis(pentacarbonylmolybdän) (VII). Die bei der Darstellung von V in situ erhaltene Lösung wird mit der berechneten Menge III versetzt und 30 Min. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Vakuum verrührt man mit einigen ml Äthanol, frittet ab und versetzt das Filtrat nach Abziehen des

Äthanols am Vakuum mit wenig Methanol. Nach einiger Zeit kristallisieren farblose Nadeln, die man abfrittet, mit wenig Methanol wäscht und trocknet. Ausbeute ca. 40%, Schmp. 178°C unter Zersetzung. (Gef.: C, 29.21; H, 3.24; N, 6.28; Mol.-Gew. *m/e* 796, M^+ ; Isotopenmuster des Molybdäns. $C_{20}H_{30}N_4O_{10}P_2Si_2Mo_2$ ber.: C, 29.86; H, 3.75; N, 6.96%; Mol.-Gew. 796.48).

Literatur

- 1 P.N. Hawker, L.S. Jenkins und G.R. Willey, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) C44.
- 2 W. Zeiss, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 582; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 15 (1976) 555.
- 3 W. Zeiss und J. Weis, in Vorbereitung.
- 4 B.L. Ross, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1023.
- 5 J.A. Connor, E.M. Jones und K.G. McEwen, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 357.
- 6 M. Moll, H. Behrens, R. Kettner, H. Knöchel und P. Würstl, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1019.
- 7 E. Lindner und A. Thasitis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 409 (1974) 35.