

CHEMIE POLYFUNKTIONELLER MOLEKÜLE

LXXVI *. METALLCARBONYL-, METALLNITROSYLCARBONYL- UND METALLNITROSYL-KOMPLEXE DES BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)AMINS

JOCHEN ELLERMANN und WERNER WEND

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 14. Juni 1983)

Summary

The compound $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2$ (I) reacts under special conditions with $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$), $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ and $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ to give the new complexes *cis*- $\text{M}(\text{CO})_2[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2]_2$ (III, IV), $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})\text{Ph}_2\text{P}]_2\text{NH}$ (V), $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2]_2$ (VI) and $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2$ (VII). Compound VI can also be prepared by reacting V with I. For III and IV proton NMR spectra indicate some interaction between *o*-protons of the phenyl rings and the *cis*- $\text{M}(\text{CO})_2$ groups. VI exists as an eight-membered ring complex without a metal-metal bond. On the basis of spectroscopic data VII seems to exist in two conformers.

Zusammenfassung

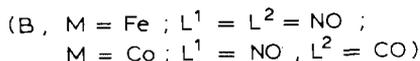
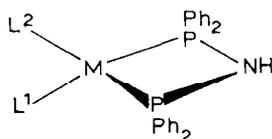
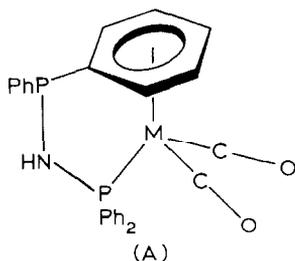
$\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2$ (I) setzt sich mit $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$), $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ und $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ unter speziellen Reaktionsbedingungen zu den neuen Komplexen *cis*- $\text{M}(\text{CO})_2[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2]_2$ (III bzw. IV), $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})\text{Ph}_2\text{P}]_2\text{NH}$ (V), $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2]_2$ (VI) und $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2$ (VII) um. VI ist auch durch Umsetzung von V mit I erhältlich. Für III und IV folgt aus den Protonenresonanzspektren, dass *ortho*-ständige Phenylprotonen mit den *cis*- $\text{M}(\text{CO})_2$ -Gruppen in Wechselwirkung treten. Bei VI handelt es sich um einen Achtring-Komplex ohne Metall-Metall-Bindung. VII scheint auf Grund spektroskopischer Ergebnisse in zwei Konformeren zu existieren.

* LXXV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Einleitung

Bis(diphenylphosphino)amin $[(C_6H_5)_2P]_2NH$ (I), das auf verschiedenen Synthesewegen zugänglich ist [2–5], fand wegen der direkten Verknüpfung aller Donoratome als mehrzähliger Komplexligand besonders Interesse. Es wurde bisher gefunden, dass I als 1,3-difunktionaler Phosphinligand chelatisierend [5–8] und metallverbrückend [7,9,10] wirken kann. Weiterhin ist der Wasserstoff der NH-Gruppe zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt [7,8,10,11] und durch Metalle [10,12,13,14] ersetzbar. Innerhalb der Gruppe der reinen Metallcarbonyl-Derivate konnten bisher mit I nur die Komplexe *cis*-Cr(CO)₄Ph₂PN(H)PPh₂ [5], *cis*-Mo(CO)₄Ph₂PN(H)PPh₂ [6] und Co₂(μ-CO)₂(CO)₄[μ-Ph₂PN(H)PPh₂] [9] dargestellt werden.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, mit I die Synthese höher substituierter Metallcarbonyl-Komplexe, speziell des Typs A, zu versuchen. Ausserdem war das komplexchemische Verhalten von I gegenüber Eisen- und Cobaltnitrosylcarbonyl von Interesse. Hierbei stellte sich insbesondere die Frage, ob I auf Grund seiner Geometrie auch in der Lage ist, mit tetraedrischen Metallzentren Chelatkomplexe (B) auszubilden.



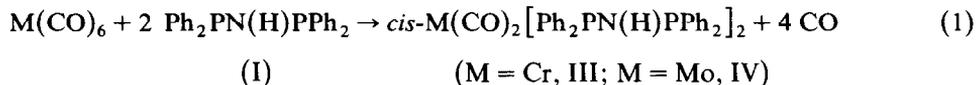
Bisher wurden nämlich mit I nur monometallische Chelatkomplexe mit PMP-Winkeln von etwa 70° erhalten [7].

Ergebnisse und Diskussion

Präparative Ergebnisse

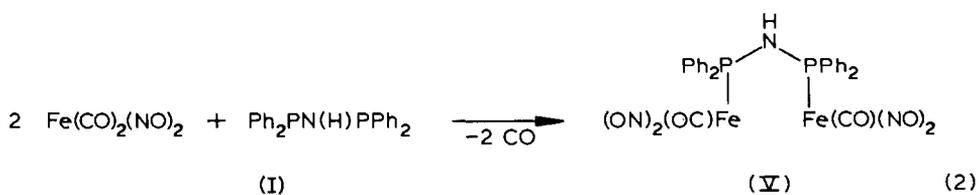
Schon vor einiger Zeit konnte ausgehend von Chromhexacarbonyl und $(C_6H_5)_2AsCH_2As(C_6H_5)_2$ das $(h^6-C_6H_5)(C_6H_5)AsCH_2As(C_6H_5)_2Cr(CO)_2$, das die Struktur A besitzt, dargestellt werden [15,16]. Setzt man in Analogie dazu I mit Chromhexacarbonyl im Molverhältnis 1/1 in hochsiedenden Lösungsmitteln, wie n-Decan (Sdp. 174°C), Dimethylsulfoxid (Sdp. 189°C), Decalin (Sdp. 190°C) oder Diethylglycolmonomethylether (Sdp. 193°C) um, so erhält man nicht das erwartete $(h^6-C_6H_5)(C_6H_5)PN(H)P(C_6H_5)_2Cr(CO)_2$ (Strukturtyp A), sondern immer nur das schon früher von uns dargestellte *cis*-Cr(CO)₄[(C₆H₅)₂P]₂NH (II) [5]. Auch Umsetzungen von I mit Cr(CO)₅THF oder Cr(CO)₃(CH₃CN)₃ führten nicht zum Ziel. Man isoliert überraschenderweise immer nur II. Im letzten Falle ist es mit acetonitrilhaltigen Produkten verunreinigt, die von II nicht abtrennbar sind. Diese bezüglich der Synthese von A negativen Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass mit den im Vergleich zum Arsen kleineren Phosphoratomen kein spannungsfreies "Henkelsystem" in A aufgebaut werden kann. Setzt man dagegen Cr(CO)₆ und I im

Molverhältnis 1/2 in n-Decan um, so erhält man gemäss Gl. 1 das orangefarbene III in 80-prozentiger Ausbeute. Die entsprechende gelbe Molybdänverbindung IV ist nur bei einem Überschuss an I in ähnlich hohen Ausbeuten zugänglich.

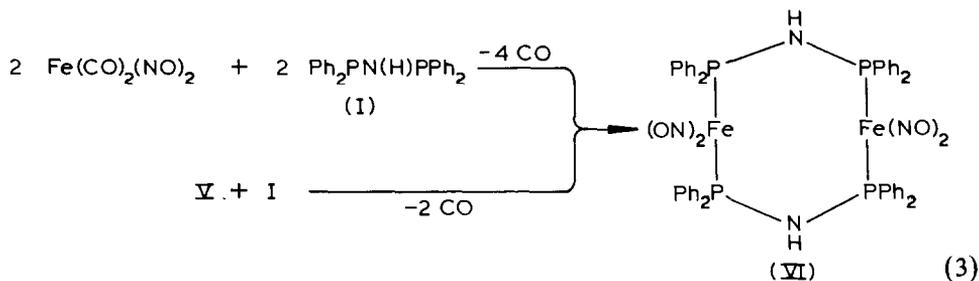


Die Umsetzung der Metallhexacarbonyle mit I erfordert bei der hohen Siedetemperatur des n-Decan ein genaues Ermitteln der optimalen Reaktionszeit. Überschreitet man diese um Stunden, so fallen neben den Hauptprodukten auch feinverteilte Metalle an. Verkürzt man sie, so ist die Umsetzung nicht quantitativ; es entstehen Gemische aus I, *cis*-M(CO)₄Ph₂PN(H)PPh₂ (M = Cr, Mo) und nur geringe Mengen III bzw. IV. Grundsätzlich sind derartige Gemische schlecht trennbar, auch fraktioniertes Fällen liefert keine analysenreine Produkte. Wird nicht sauerstofffrei gearbeitet, so erhält man an Stelle der Metalle Metalloxide, die zwar leicht abzutrennen sind, die Ausbeute aber erheblich verringern.

Sämtliche Versuche, die zu II und III homologen Wolfram-Verbindungen darzustellen, schlugen fehl. Man erhält keine einheitlichen Produkte. Versuche alle CO-Gruppen in M(CO)₆ (M = Cr, Mo) durch Anwendung eines grossen Überschusses an I zu substituieren führte zu Produkten, die vorwiegend III bzw. IV enthielten. Setzt man Dicarboxyldinitrosyleisen Fe(NO)₂(CO)₂ [17] mit I in Benzol bei etwa 20°C um, so macht man die überraschende Beobachtung, dass beide Komponenten bei dieser Temperatur nicht miteinander reagieren. Erst wenn man das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt, tritt eine Reaktion ein. Bei diesen Reaktionsbedingungen befindet sich wegen des hohen Dampfdruckes von Fe(CO)₂(NO)₂ ein Teil desselben aber immer im Gasraum, so dass stöchiometrische Verhältnisse nicht eingehalten werden können. Dementsprechend wurde zunächst I mit einem Überschuss an Eisennitrosylcarbonyl umgesetzt. Hierbei entsteht gemäss Gl. 2 der ligandenverbrückte Komplex V.

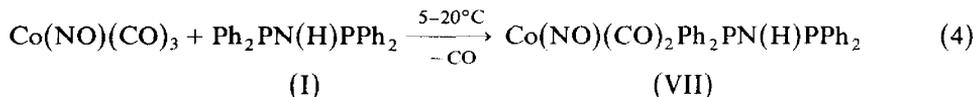


Wendet man einen Überschuss von I an, so entsteht nicht der erwartete Eisendinitrosyl-Komplex des Typs B, sondern gemäss Gl. 3 der achthgliedrige Me-



tallacyclus VI. Letzterer ist auch durch Erhitzen von V mit überschüssigem I in benzolischer Lösung zugänglich.

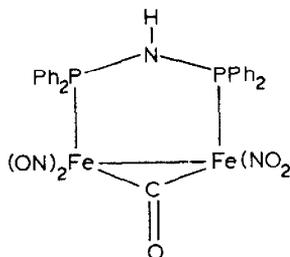
Ein deutlich anderes Reaktionsverhalten gegenüber I zeigt Cobaltnitrosyltriacarbonyl. Es reagiert bereits ab etwa 5°C mit in Benzol gelöstem I zu dem orangefarbenen Monosubstitutionsprodukt VII gemäss Gl. 4. Eine derart einzähnig-



monometallische Wirkungsweise von I war bisher nicht bekannt. Versuche nach gängigen Methoden [18] durch Erhitzen von VII in hochsiedenden Lösungsmitteln, oder durch Umsetzen mit weiteren Liganden I zu einem Disubstitutionsprodukt vom Typ B zu gelangen, schlugen fehl. Vielmehr erhält man schwarze, schwerlösliche und in ihrer Zusammensetzung uneinheitliche Produkte.

Massenspektren

Die Molekülstrukturen von III, IV, VI und VII konnten massenspektrometrisch durch die Molekülionen belegt werden. Lediglich für V wurde als höchste Masse das (*M* - CO)-Ion beobachtet. Dies dürfte durch die Nachbarstellung der beiden Fe(NO)₂(CO)-Gruppen begünstigt sein und folgende Struktur besitzen:



Die wichtigsten Daten der Massenspektren von III–VII werden im experimentellen Teil mitgeteilt.

¹H- und ³¹P (¹H)-NMR-Spektren

Besondere strukturelle Ergebnisse liefern die ¹H-NMR-Spektren von III und IV. Im Vergleich mit den ¹H-NMR-Spektren der anderen Komplexe fällt auf, dass das breite Signal der Phenylprotonen jeweils 4 Maxima mit Multiplettcharakter besitzt. Dieses Bild ist charakteristisch für die Wechselwirkung von *o*-Protonen P-gebundener Phenylringe mit benachbarten Donor-Gruppen, hier M(CO)₂-Gruppen [7,19–21] (Fig. 1). Modellbetrachtungen zeigen, dass insbesondere die *o*-Protonen der Phenylringe (1) und (1') sehr stark mit den *cis*-Carbonylgruppen in Wechselwirkung treten. Dabei ist in Lösung eine Rotation der Phenylringe um die jeweiligen P–C-Bindungen anzunehmen. Etwas schwächer und aus Gründen der Übersichtlichkeit zeichnerisch nicht mehr dargestellt, wechselwirken die *o*-Protonen der Ph(2)- und Ph(2')-Ringe mit den Carbonyl-Gruppen. Bei den Ph(3)- und Ph(3')-Ringen ist eine Wechselwirkung nur noch gering und bei den Ph(4)- und Ph(4')-Ringen unterbleibt sie aus sterischen Gründen völlig. Eine eindeutige Integration über die Signalmaxima ist wegen der gegebenen Überlappungen der breiten "Bandenfunda-

TABELLE 1

¹H- UND ³¹P{¹H}-NMR-SPEKTREN VON (Ph₂P)₂NH (I), *cis*-Cr(CO)₄(Ph₂P)₂NH (II), *cis*-M(CO)₂[Ph₂PN(H)PPh₂]₂ (III: M = Cr; IV: M = Mo), [Fe(NO)₂(CO)Ph₂P]₂NH (V), [Fe(NO)₂Ph₂PN(H)PPh₂]₂ (VI) UND Co(NO)(CO)₂Ph₂PN(H)PPh₂ (VII) (Abkürzungen: m = Multipllett, t = Triplet, s = Singulett; br = breit)

Verbindung	³¹ P{ ¹ H}-NMR ^b					
	¹ H-NMR ^a	C ₆ H ₅	NH	² J(P, H) ^c	³¹ P{ ¹ H}	² J(P, P) ^c
I	(CD ₃) ₂ SO	7.90 (m, 20H)	6.60 (t, 1 H)	5	CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃	42.7 (s)
II	(CD ₃) ₂ CO	7.45 (m, 20H)	2.70 (m, 1 H)		CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃	96.0 (s)
III	(CD ₃) ₂ CO	7.92 (m)	siehe Text		CD ₂ Cl ₂	109.7 (t, 2P) 33
		7.26 (m)				90.0 (t, 2P) 33
		7.00 (m)				
		6.80 (m)				
IV	(CD ₃) ₂ CO	7.82 (m)	siehe Text		CH ₂ Cl ₂ /CDCl ₃	84.8 (t, 2P) 16
		7.25 (m)				64.3 (t, 2P) 16
		7.10 (m)				
		6.85 (m)				
V	CD ₂ Cl ₂	7.50 (m)	siehe Text		CD ₂ Cl ₂	99.4 (s)
VI	CD ₂ Cl ₂	7.30 (m, 40H)	3.83 (t, 2H)	5	CD ₂ Cl ₂	98.5 (s)
VII	CD ₂ Cl ₂	7.37 (m, 20H)	3.65 (br, 1H)		CH ₂ Cl ₂ /CD ₂ Cl ₂	36.2 (s)
	(CD ₃) ₂ CO	7.40 (m, 20H)	3.55 (s, 1H)			33.7 (s)
			3.70 (s, 1H)			

^a Alle Spektren wurden bei etwa 20°C aufgenommen; δ (ppm), positives Vorzeichen: Tieffeldverschiebung, Signale wurden auf das Lösungsmittelsignal bezogen und auf Standard TMS umgerechnet, da mit TMS verschiedentlich Reaktionen beobachtet wurden. ^b Alle Spektren wurden bei etwa 20°C aufgenommen; δ (ppm), positives Vorzeichen: Tieffeldverschiebung, ext. Standard 85%ige H₃PO₄. ^c In Hz.

mente" nicht möglich. Die Multiplettmaxima bei δ 6.80 (III) bzw. 6.85 (IV) ppm dürften jedoch vorwiegend den 12 *o*-Protonen der 6 Phenylringe (1,1',2,2',3 und 3') zuzuordnen sein [7]. Die NH-Signale konnten sowohl bei III und IV, als auch bei V

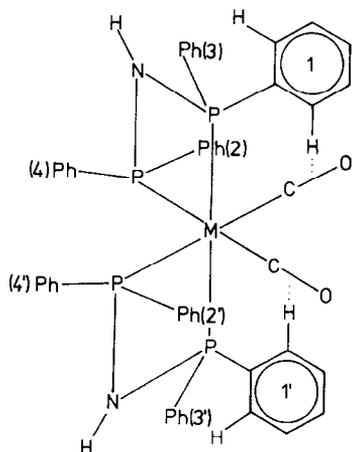


Fig. 1. Wechselwirkung von *ortho*-Protonen der Phenylringe mit den $M(CO)_2$ -Gruppen in III und IV.

nicht aufgefunden werden. Nachdem wir kürzlich feststellten, dass die NH-Protonen zumindest in III und IV leicht Austauschreaktionen eingehen [22], käme für das Fehlen der NH-Signale ein H/D-Austausch mit dem Lösungsmittel in Frage. Denkbar wären aber auch Wasserstoffbrückenbindungen der NH-Gruppen zum Solvens, die naturgemäss von Komplex zu Komplex unterschiedlich stark sein können. Damit einhergehend sind Signalverbreiterungen zu erwarten, die ein Auffinden der Signale erschweren oder unmöglich machen.

Eine ebenfalls durch Wasserstoffbrückenbindungen bedingte Konzentrationsabhängigkeit der NH-Signale, kann schliesslich dazu führen, dass diese unter den breiten Phenylresonanzen zu liegen kommen und so nicht beobachtet werden.

Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren von III und IV zeigen jeweils zwei Signalgruppen, die in grober Näherung Tripletstruktur mit scheinbaren Kopplungskonstanten von 33 (III) bzw. 16 Hz (IV) besitzen. In erster Näherung entsprechen die Phosphorresonanzen einem A_2B_2 -System. Diese nur näherungsweise Zuordnung hat ihre Ursache in den verzerrten Koordinationspolyedern derartiger Komplexe [7]. Die Verzerrungen werden insbesondere durch die Vierringchelatsysteme bedingt. Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren von V und VI enthalten jeweils ein einziges Signal. Dementsprechend sind jeweils alle Phosphoratome in diesen Verbindungen bei Raumtemperatur magnetisch äquivalent. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von VII beobachtet man erwartungsgemäss zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1/1. Es überrascht, dass beide Signale, und nicht nur eines, im Bereich der Resonanz des freien Liganden liegen. Dies lässt die Vermutung aufkommen, der Ligand I könnte mit dem Stickstoff an das Cobalt gebunden sein (in der staggered- (C_3) und gauche-Konformation (C_1); Fig. 2). Die später zu besprechenden Schwingungsspektren deuten jedoch darauf hin, dass I in VII einzählig P-koordinierend wirkt. Demgemäss ist vermutlich das Signal bei 36.2 ppm dem nichtkoordinierten Phosphor und das bei

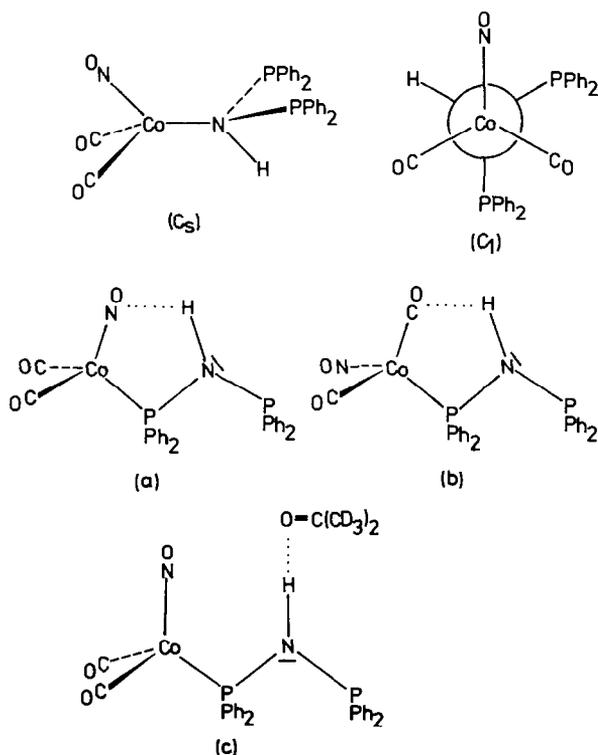


Fig. 2. Mögliche Strukturen von $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2$ (VII).

33.7 ppm dem koordinierten Phosphor zuzuordnen. Eine derartige Hochfeldverschiebung für den koordinierten Phosphor erscheint im Vergleich zu den anderen Komplexen (Tabelle 1) zunächst ungewöhnlich, wurde aber auch bei Rhodium- und Iridium-Komplexen mit Liganden vom Typ I beobachtet [7,8,21,23] und ist auf Grund von Literaturdaten [24] nicht allzu selten.

Das ^1H -NMR-Spektrum des in CD_2Cl_2 gelösten VII zeigt für die NH-Protonen zwei verbreiterte, dicht beieinander liegende Signale. Ihre Gesamtintensität verhält sich zu der der Phenylprotonen wie 1/20 bzw. 2/40. Die beiden NH-Signale können den Konformeren (a) und (b) (Fig. 2) zugeordnet werden. Denn verwendet man an Stelle von CD_2Cl_2 Deuteroacetone als Lösungsmittel, so beobachtet man nur noch ein einziges Signal bei etwas tieferen Feld (Tabelle 1). Vermutlich liegt in Deuteroacetone nur noch der Solvat-Komplex (c) vor, so dass keine Wechselwirkungen mit der NO- bzw. mit den CO-Gruppen in Frage kommen. Feinaufspaltungen der NH-Signale durch Kopplungen mit dem koordinierten und nichtkoordinierten Phosphor, sowie durch das Metall Cobalt (Spin 7/2) werden bei VII nicht beobachtet. Es tritt lediglich eine gewisse Signalverbreiterung auf.

IR- und Raman-Spektren

Die Schwingungsspektren von III und IV (Tabelle 2) belegen die *cis*-Konfiguration der zwei CO-Gruppen und damit die Molekülsymmetrie C_2 . Den Erwartungen entsprechend werden 2 $\nu(\text{CO})$ - [A + B], 2 $\nu(\text{MC})$ - [A + B] und 4 $\delta[\text{MCO}]$ -Schwin-

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm^{-1}) VON $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (I), *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2]_2$ (III) UND *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2]_2$ (IV) (Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit)

Verbindung	III			IV		
	IR	Ra	IR	IR	Ra	IR
Phase	KBr	fest	KBr	CH ₂ Cl ₂	fest	CH ₂ Cl ₂
$\nu(\text{NH})$	3230m	3232m	3320s	3320s	3314s	3318s-m
$\nu(\text{CO})$ (A)			1847sst	1853sst	1843m-st	1853sst
(B)			1787sst	1790sst	1790s	1795sst
$\delta(\text{NH})$ und	1250m-st	1254s	1193m-st	1198m	1188s	1195m-st
$\beta(\text{CH})^a$			1173st	1176m	1160s-m	1175m
$\gamma(\text{NH})$ und	898sst		830m			815Sch
$\nu(\text{NP}_2)$	795m	795s	782st		781s	792m-st
$\delta(\text{MCO})$			650m	651m-st	654s-m	604s-m
			628m	630m-st	635s	583m
			587m		590s-m	545s-m
			552s-m			513m
$\nu(\text{MC})$ (A)			543s-m		545sst	480s-m
(B)			468s			412s-m
						3315ss
						1858m
						1800s
						1163ss
						800ss
						546m
						486m
						411s

^a Zuordnung nach Ref. 25.

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm^{-1}) DER NITROSYLKOMPLEXE $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})\text{Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}_2]_2$ (V), $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2]_2$ (VI) UND $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2$ (VII) (Abkürzungen wie Tabelle 2)

Verbindung	V			VI			VII ^a		
	IR	IR	Ra	IR	IR	Ra	IR	IR	IR
Spektrum		CH ₂ Cl ₂	fest	KBr	CH ₂ Cl ₂	fest	CH ₂ Cl ₂	KBr	CH ₂ Cl ₂ ^b
Phase	KBr								
$\nu(\text{NH})$	3320Sch 3305m 2015st 1988sst	3320s 2008st, br	2020s 1990ss	3380s 3290s, br	3385s 3280s		3350s 3320s 2035st 1980st, br	3305s-m 2030sst 1978sst 1968sst ^c	1758st, br
$\nu(\text{CO})$	1775st, Sch 1758sst 1718sst 1697st, Sch 1295m	1770st, br 1720st, br		1733sst 1718sst 1688st 1670sst 1301s-m 1260m	1735st 1722st 1688st 1670sst	1735ss 1717s 1681s 1665ss		1758sst 1748sst ^c	
$\delta(\text{NH})$	925st 915st 721st?			915st, Sch 900sst 726st			898st 773m 660s-m	1240m	
$\nu(\text{NH})$ und $\nu(\text{NP}_2)$	663m 645s	663s-m 659s	668ss 650s-m	675Sch 643m	668s 645s-m		670s-m		
$\delta(\text{MNO})$	614m-st 585s	613m 585s	618s, br 594s	588st	588m-st				
$\nu(\text{FeN})$	552m	555m	562s-m 554s 445s-m			569s			
$\delta(\text{MCO})$									573s-m
$\nu(\text{FeC})$									555s

^a Von VII konnte wegen seiner leichten Zersetzlichkeit im Laserlicht kein Raman Spektrum erhalten werden. ^b In Toluol: $\nu(\text{NH})$ 3340Sch, 3310s; $\nu(\text{CO})$ 2040st, 1983st(br); $\nu(\text{NO})$ 1760st(br). ^c Kristalleffekt.

gungen [2A + 2B] beobachtet. Die Raman-Intensitäten erlauben bei den CO- und MC-Valenzschwingungen die Zuordnung zu den Rassen A (intensivere Raman-Banden) und B. Für V werden alle zu erwartenden $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{NO})$ -Banden nur

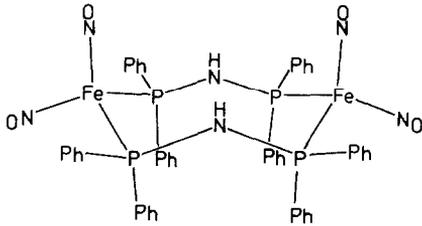


Fig. 3. Struktur von VI.

im Festkörperspektrum beobachtet (Tabelle 3), in Lösung fallen sie paarweise zu verbreiterten Absorptionen zusammen. Das Raman-Spektrum von V zeigt im Bereich der Schwingungen des Metallkoordinationspolyeders nur wenig intensive Banden. Die mit der relativ grössten Intensität können mit einiger Wahrscheinlichkeit den FeN- und FeC-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die anderen Zuordnungen beziehen sich auf frühere Arbeiten [26,27]. In den Festkörper- und Lösungsspektren von VI finden sich jeweils 4 $\nu(\text{NO})$ -Banden. Daraus kann gefolgert werden, dass der Achtring-Komplex VI kein Inversionszentrum besitzt. In Übereinstimmung mit den NMR-Spektren wird daher für VI die in Fig. 3 wiedergegebene C_{2v} -Struktur vorgeschlagen. Sie trägt den sterischen Bedürfnissen der Phenyl- und NO-Gruppen Rechnung. Während die NMR-Spektren von VII keine Strukturaussage erlauben, ist dies an Hand der IR-Spektren mit grosser Wahrscheinlichkeit möglich. Die Lagen der $\nu(\text{NO})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Banden entsprechen nämlich weitestgehend denen einfach phosphinsubstituierter Cobaltnitrosylcarbonyle [18,28]. Amin-substituierte Cobaltnitrosylcarbonyle absorbieren, insbesondere hinsichtlich der $\nu(\text{NO})$ -Bande, bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen [28]. Dementsprechend muss für VII eine P-Koordination des Liganden angenommen werden (Fig. 2). Bemerkenswert erscheint, dass für das feste VII nur eine scharfe IR-aktive NH-Valenzschwingungsbande beobachtet wird, während in weniger polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder Toluol zwei derartige Banden auftreten. Dieser Sachverhalt stützt die NMR-spektroskopischen Befunde, dass VII in nicht zu H-Brückenbindungen befähigten Lösungsmitteln in den Konformeren (a) und (b) (Fig. 2) vorliegt. Die in diesen Lösungsmitteln verbreiterten $\nu(\text{NO})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Banden sind möglicherweise repräsentativ für jeweils zwei zu den Konformeren gehörenden Valenzschwingungsbanden. Aus der Lage der $\nu(\text{NH})$ -Banden kann für alle Komplexe sichergestellt werden, dass sie weder im Festzustand, noch in Lösung über Wasserstoffbrückenbindungen assoziiert sind.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in reiner Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Der gereinigte Stickstoff wurde mit Magnesiumperchlorat getrocknet. Sämtliche Lösungsmittel waren destilliert, getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Feste Ausgangsverbindungen wurden 3 h im Hochvakuum getrocknet und durch Spülen mit N_2 von Luftsauerstoff befreit, oder

durch Sublimation gereinigt. Alle Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt.

Ausgangsverbindungen

Der Ligand $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2$ (I) wurde nach der Vorschrift von Nöth und Meinel [3] hergestellt, jedoch in Abänderung der beschriebenen Methode in heissem Ethanol umkristallisiert. Die zur Darstellung von I nötigen Ausgangsmaterialien 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan und Chlordiphenylphosphin wurden von der Fa. Merck-Schuchardt, München, bezogen. Die Metallhexacarbonyle $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sowie die Nitrosylcarbonyle $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ und $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ wurden nach Ref. 17 synthetisiert.

IR-Spektren: Zeiss IMR 16 und 25. Raman-Spektren: Varian Cary 82, Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) der Fa. Spectra Physics. ^1H -NMR-Spektren: Jeol JNM-PMX 60. ^{31}P -NMR-Spektren: Jeol JNM-PS-100 mit 12 k Nicolet-Rechner (ext. Standard 85-proz. Phosphorsäure). Massenspektren: Varian MAT 212 (IXE-5 Quelle, EI, FD).

cis-Dicarbonyl-cis-bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-chrom(0) (III)

Eine Suspension von 550 mg (2.50 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 1930 mg (5.01 mmol) I in 35 ml n-Decan wird erwärmt. Dabei entsteht kurzzeitig eine klare Lösung, gleichzeitig wechselt die Farbe von farblos nach orange und es fällt langsam ein orangebrauner Niederschlag aus. Nach 6 h Rühren unter Rückfluss wird abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und mit 10 ml n-Pentan gewaschen. Es wird zunächst aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$ (2/1) umgefällt, und um Spuren von II zu entfernen, noch ein weiteres Mal aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Diethylether}$ (1/1) umgefällt. Man erhält orangefarbenes III, das im Hochvakuum 3 h getrocknet wird. Die Substanz ist in polaren, organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, CH_2Cl_2 , Ethanol und THF gut löslich; in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. Ausbeute: 1.80 g (82%). Schmp. 180°C (Zers.). Analyse. Gef.: C, 68.66; H, 5.06; N, 3.15. $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{CrN}_2\text{O}_2\text{P}_4$ (878.78) ber.: C, 68.27; H, 4.77; N, 3.18%. MS (FD, CH_2Cl_2), *m/e*, 878 [*M*] (bez. auf ^{52}Cr).

cis-Dicarbonyl-cis-bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-molybdän(0) (IV)

Eine Aufschlammung von 264 mg (1.00 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 1156 mg (3.00 mmol) I in 30 ml n-Decan wird erwärmt. Ab 150°C färbt sich die Lösung orange und nach etwa 10 min erhält man einen gelben Niederschlag. Nach 6 h Erhitzen unter Rückfluss ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, filtriert und das Rohprodukt mit 10 ml n-Pentan gewaschen. Die Substanz wird nach dem Trocknen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$ (2/1) umkristallisiert. Zur weiteren Reinigung löst man das Produkt in THF und fällt IV durch tropfenweises Zugeben von n-Pentan aus. Das zitronengelbe, mikrokristalline IV wird abfiltriert, mit wenig n-Pentan gewaschen und 3 h im Hochvakuum getrocknet. IV ist gut löslich in CH_2Cl_2 , THF und Aceton, praktisch unlöslich in Wasser, Pentan und Ethanol. Ausbeute: 595 mg (64.5%). Schmp. 215°C (Zers.). Analyse. Gef.: C, 65.65; H, 4.84; N, 2.96. $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{MoN}_2\text{O}_2\text{P}_4$ (922.73) ber.: C, 65.01; H, 4.55; N, 3.03%. MS (EI, 70 eV, Quelltemp. 270°C , Einlasstemp. 250°C), *m/e* (Intensität), 924 [*M*](6)(bez. auf ^{98}Mo), 896 [*M* - CO](10), 868 [*M* - 2CO](10), 385 [$\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2$](36), 201 [Ph_2PNH_2](100).

μ -Bis(diphenylphosphino)amin- P,P' -bis[carbonyldinitrosyleisen] (V)

Dicarbonyldinitrosyleisen wird im Hochvakuum in eine Kühlfalle, die mit 30 g wasserfreiem CaCl_2 beschickt ist, bei -78°C (Aceton/Trockeneis) einkondensiert. Man erwärmt langsam, bis der Schmp. von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ (18°C) erreicht ist. Zur Entfernung von Spuren Wasser wird der Vorgang wiederholt. Anschliessend werden ca. 2.0 g (11.6 mmol) Dicarbonyldinitrosyleisen (Überschuss) in ein auf -180°C gekühltes Schlenk-Rohr eingefroren, mit einer Lösung von 1.0 g (2.6 mmol) I in 30 ml Benzol versetzt und im Vakuum auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Vervollständigung der Reaktion setzt man einen Rückflusskühler auf und lässt noch 1 h unter Rückfluss sieden. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen, nichtumgesetztes $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ kondensiert mit in die Kühlfalle. Der dunkelbraune Rückstand wird in Diethylether gelöst und filtriert. Das Filtrat wird vorsichtig mit n-Pentan versetzt, bis eine leichte Trübung sichtbar wird. Beim Abziehen des Lösungsmittels fallen rostrote, feine Kristalle an, die abfiltriert, mit 5 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum 3 h getrocknet werden. V ist in CH_2Cl_2 , Aceton, THF und Diethylether löslich, in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. Ausbeute: 1.12 g (64%). Schmp. 96°C (Zers.). Analyse. Gef.: C, 46.12; H, 3.22; N, 10.15. $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{N}_5\text{O}_6\text{P}_2$ (673.16) ber.: C, 46.35; H, 3.12; N, 10.40%. MS (FD, CH_2Cl_2), *m/e*, 645 [$M - \text{CO}$](bez. auf ^{56}Fe); (EI, 70 eV, Quelltemp. 200°C , Direkteinlass 25°C), *m/e* (Intensität), 645 [$M - \text{CO}$](3), 617 [$M - 2\text{CO}$](23), 587 [$M - 2\text{CO} - \text{NO}$](15), 557 [$M - 2\text{CO} - 2\text{NO}$](12), 501 [$M - 2\text{CO} - 2\text{NO} - \text{Fe}$](23), 471 [$M - 2\text{CO} - 3\text{NO} - \text{Fe}$](23), 441 [$[\text{FePh}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2]$](25), 385 [$[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2]$](27), 144 [$[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{CO}]$](100).

Bis[μ -bis(diphenylphosphino)amin- P,P']-bis[dinitrosyl-eisen] (VI)

(a) Etwa 1.0 g (5.8 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ werden bei -180°C in ein Schlenk-Rohr eingefroren und mit einer Lösung von 2.5 g (6.5 mmol) I (Überschuss) in 30 ml Benzol versetzt. Nach dem Auftauen lässt man das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluss sieden. Anschliessend wird von Spuren Zersetzungsprodukt abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgezogen. Der ölige Rückstand wird aus CH_2Cl_2 /n-Pentan umkristallisiert. VI ist unlöslich in Aceton, THF, Diethylether und Ethanol, kaum löslich in Benzol, gut löslich in CH_2Cl_2 . Ausbeute: 1.5 g (51%). Schmp. 139°C (Zers.). Analyse. Gef.: C, 57.81; H, 4.22; N, 8.35. $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_4$ (1002.50) ber.: C, 57.49; H, 4.19; N, 8.38%.

(b) 1000 mg (1.49 mmol) V und 1000 mg (2.60 mmol) I werden in einem 100 ml Rundkolben, ausgerüstet mit einem Rückflusskühler und Hg-Ventil, vorgelegt. Nach dem Zugeben von 35 ml Benzol entsteht eine orange, breiige Masse, die durch Erwärmen allmählich in eine braunrote Lösung übergeht. Aus dieser entsteht unter CO-Eliminierung ein rotbrauner Niederschlag. Die Reaktion wird nach 4 h Erhitzen unter Rückfluss beendet. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 1/3 des Volumens eingengt. Durch Filtration wird überschüssiges I entfernt und nach einer Zwischentrocknung das Rohprodukt wieder in Benzol aufgenommen. Bei der Zugabe von n-Pentan (5 ml) fällt ein rostroter Niederschlag aus. Dieser ist noch mit I verunreinigt und wird daher erneut in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit wenigen ml n-Pentan umgefällt. Schliesslich wird VI aus heissem, CH_2Cl_2 umkristallisiert. Bei -24°C fallen rotbraune, glitzernde Kristalle aus, die im Hochvakuum 3 h getrocknet werden. VI ist unlöslich in Aceton, THF, Diethylether und Ethanol; kaum löslich in Benzol, gut löslich in CH_2Cl_2 . Ausbeuten: nach der 1. Reinigung 1.38 g

(92.6%), nach der 2. Reinigung 1.03 g (69.1%), nach der 3. Reinigung 0.50 g (33.6%). Schmp. 136°C (Zers.). Analyse. Gef. C, 57.43; H, 4.19; N, 8.23. $C_{48}H_{42}Fe_2N_6O_4P_4$ (1002.50) ber.: C, 57.49; H, 4.19; N, 8.38%. MS (FD, CH_2Cl_2), m/e , 1002 [M](bez. auf ^{56}Fe); (EI, 70 eV, Quellentemp. 250°C, Direkteinlass 220°C), m/e (Intensität), 886 [$M - Fe(NO)_2$](100).

[Bis(diphenylphosphino)amin-P]nitrosyl-dicarbonyl-cobalt (VII)

1.70 g (9.83 mmol) Cobaltnitrosyltricarbonyl werden in ein auf $-180^\circ C$ gekühltes Schlenk-Rohr eingefroren, mit einer Lösung von 4.00 g (10.38 mmol) I in 30 ml Benzol versetzt und im Vakuum auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 h ist die CO-Entwicklung beendet, das Lösungsmittel wird vollständig abgezogen und der Rückstand aus Diethylether/n-Pentan umkristallisiert. Man erhält orangefarbenes VII, das in CH_2Cl_2 , Aceton, THF und Benzol gut, in Petrolether unlöslich ist. Ausbeute: 2.4 g (46%). Schmp. 98°C (Zers.). Analyse. Gef.: C, 59.03; H, 4.04; N, 5.23. $C_{26}H_{21}CoN_2O_3P_2$ (530.35) ber.: C, 58.88; H, 3.99; N, 5.28%. MS (FD, CH_2Cl_2) m/e , 530 [M], 502 [$M - CO$]; (EI, 70 eV, Quellentemp. 150°C, Direkteinlass 100°C), m/e (Intensität), 502 [$M - CO$](1), 474 [$M - 2CO$](33), 444 [$M - 2CO - NO$](75), 201 [Ph_2PNH_2](100).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG danken wir für die Unterstützung und Förderung der vorliegenden Untersuchungen.

Literatur

- 1 J. Ellermann und A.A.M. Demuth, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 2 D.F. Clemens und H.H. Sisler, Inorg. Chem., 4 (1965) 1222.
- 3 H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem., 349 (1967) 225.
- 4 O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber, Angew. Chem., 79 (1967) 869.
- 5 J. Ellermann und W.H. Gruber, Z. Naturforsch. B, 28 (1973) 310.
- 6 D.S. Payne und A.P. Walker, J. Chem. Soc. (C), (1966) 498.
- 7 J. Ellermann, E.F. Hohenberger, W. Kehr, A. Pürzer und G. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem., 464 (1980) 45.
- 8 J. Ellermann und L. Mader, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 307.
- 9 J. Ellermann, N. Geheeb, G. Zoubek und G. Thiele, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 1271.
- 10 H. Schmidbaur, F.E. Wagner und A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber., 112 (1979) 496.
- 11 J. Ellermann und G. Szucsányi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12 J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 64.
- 13 J. Ellermann und M. Lietz, unveröffentlichte Ergebnisse, M. Lietz, Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg (1977).
- 14 H. Schmidbaur, S. Lauteschläger und B. Milewski-Mahrla, Chem. Ber., 116 (1983) 1403.
- 15 G.B. Robertson, P.O. Whimp, R. Colton und C.J. Rix, Chem. Commun., (1971) 573.
- 16 R. Colton und C.J. Rix, Aust. J. Chem., 24 (1971) 2461.
- 17 G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 3, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 18 W. Hieber und J. Ellermann, Chem. Ber., 96 (1963) 1643.
- 19 J.T. Mague und E.J. Davis, Inorg. Chem., 16 (1977) 131.
- 20 A.P. Ginsberg und W.E. Lindsell, Inorg. Chem., 12 (1973) 1983.
- 21 J. Ellermann, K. Geibel, L. Mader und M. Moll, Chem. Ber., 114 (1981) 2322.
- 22 J. Ellermann und W. Wend, unveröffentlichte Ergebnisse.

- 23 J. Ellermann, L. Mader und K. Geibel, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 571.
- 24 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 25 D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc. (London)*, (1956) 1350.
- 26 J. Ellermann und K. Dorn, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 420.
- 27 J. Ellermann und K. Dorn, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 643.
- 28 E.M. Thorsteinson und F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3929.