

DIAMINODIPHOSPHEN- UND AMINOPHOSPHINIDEN-KOMPLEXE

JUTTA BORM, GOTTFRIED HUTTNER*, LASZLO ZSOLNAI, KASPAR EVERTZ

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

und HEINZ BERKE

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

(Eingegangen den 1. Dezember 1986)

Summary

2,2',6,6'-Tetramethylpiperidylphosphorusdichloride, (pip)PCl₂, reacts with Na₂M₂(CO)₁₀ (M = Cr, Mo, W) to give phosphinidene and diphosphene complexes. The diphosphene compounds [(pip)P=P(pip)]M(CO)₅ (Ia to Ic) are obtained as stable products for all three metals. The phosphinidene compounds (pip)[M(CO)₅]₂ are only obtained for M = Cr (IIa) and M = W (IIb). X-ray analyses reveal that the NR₂ substituents in I as well as in II are oriented in such a way relative to the phosphorus centered π-systems that they cannot participate in π-conjugation. This bonding situation is analyzed by EHT methods.

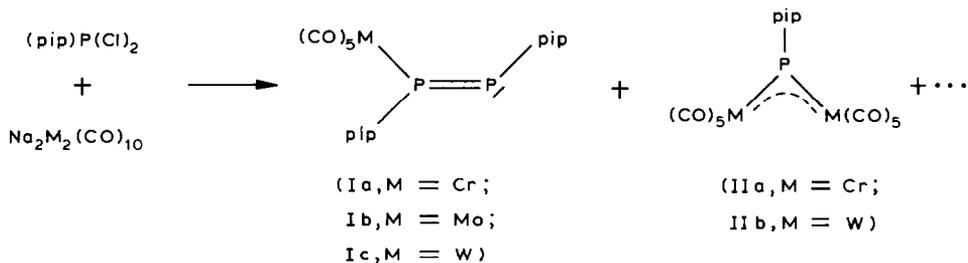
Zusammenfassung

2,2',6,6'-Tetramethylpiperidylchlorphosphan, (pip)PCl₂, reagiert mit Na₂M₂(CO)₁₀ (M = Cr, Mo, W) zu Phosphiniden- und Diphosphen-Komplexen. Die Diphosphen-Verbindungen [(pip)P=P(pip)]M(CO)₅ (Ia bis Ic) werden für alle drei Metalle als stabile Produkte erhalten. Die Phosphinidenkomplexe (pip)P[(M(CO)₅)]₂ sind nur für M = Cr (IIa) und M = W (IIb) zugänglich. Röntgenstrukturanalysen zeigen, dass die NR₂-Substituenten sowohl in I als auch in II relativ zu den phosphorzentrierten π-Systemen so orientiert sind, dass sie keine π-Konjugation eingehen können. Diese Bindungssituation wird durch EHT-Methoden analysiert.

Präparative Untersuchungen

Phosphiniden-Komplexe RP[M(CO)₅]₂ sind im Gegensatz zu den Phosphiniden-Komplexen RP[MnCp(CO)₂]₂ [1] nur dann bei Normalbedingungen längere Zeit stabil, wenn der Rest R ausreichend sterisch blockierend wirkt [2].

Wir fanden, dass der 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidyl-Rest (pip) in seinem sterischen Anspruch den Aufbau stabiler Phosphiniden-Komplexe $(\text{pip})\text{P}[\text{M}(\text{CO})_5]_2$ zulässt. Neben diesen Phosphiniden-Komplexen werden zugleich die einkernigen Diphosphen-Komplexe $\text{RP}=\text{PR}[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{R} = \text{pip}$) erhalten.



Bei der Umsetzung von Dinatriumdecarbonyldichromat mit $(\text{pip})\text{P}(\text{Cl})_2$ in THF bildet sich eine oliv-grüne Reaktionsmischung aus der nach Abziehen des Lösungsmittels die Komplexe Ia und IIa in Ausbeuten um je 20% chromatographisch abgetrennt werden können.

Entsprechend beobachtet man bei analoger Reaktionsführung mit $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ die Bildung der Produkte Ic und Iib. Mit $\text{Na}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}$ wird der Diphosphen-Komplex Ib isoliert; ein Phosphiniden-Komplex kann hierbei nicht erhalten werden. Die Reaktionsmischungen nehmen bereits in THF tiefgrüne Farben an. Die Rückstände, die nach Abziehen des THF erhalten werden, sind nicht tiefer gefärbt als es der Farbintensität der Lösungen entspricht. Dies lässt darauf schliessen, dass bereits in THF tieffarbene Phosphiniden-Komplexe vorliegen. Ähnliche Beobachtungen macht man bei der entsprechenden Reaktion mit $(\text{Mesityl})\text{P}(\text{Cl})_2$ [3], während mit weniger sperrigen Resten am P ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$ [2a], $\text{R} = \text{Alkyl}$, Aryl [4], $\text{R} = \text{Halogen}$ [2b]) die tiefe Farbe der Phosphiniden-Komplexe erst nach Entfernen des Lösungsmittels THF (u. U. nur intermediär [4]) auftritt: Mit diesen kleinen Resten bilden die Phosphiniden-Komplexe gelb-orange Basenaddukte mit THF [2,4]. Sperrige Reste wie pip verhindern diese Adduktbildung. Dass diese Reaktionen wahrscheinlich über einkernige Phosphiniden-Komplexe $\text{RP}[\text{M}(\text{CO})_5]$ ablaufen, wird durch die Isolierung von Phosphiran-Komplexen wahrscheinlich gemacht [5].

Die Verbindungen I sind in Lösung gelb; sie bilden jedoch schwarz-rote kristalline Festkörper. Ursache und quantitatives Ausmass dieses augenfälligen Phänomens wurden bisher nicht analysiert.

Die Verbindungen I zeigen, abgesetzt von den kurzwelligen intensiven Absorptionen der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheiten, drei längerwellige Banden (Tab. 5). Die intensivste Bande um 23000 cm^{-1} entspricht mit Sicherheit dem $\pi_{\text{HOMO}}-\pi^*_{\text{LUMO}}$ -Übergang im 3-Zentren-4 π -System $\text{P}=\text{P}=\text{M}$ [3]. Wesentlich längerwellig tritt bei allen Komplexen I um 16000 Wellenzahlen eine schwache Absorption auf (Tab. 5), die ihrer Extinktion nach als $n-\pi^*$ -Übergang zu deuten ist. Da bei den entsprechenden Diphosphen-Komplexen $\text{RP}=\text{PR}[\text{M}(\text{CO})_5]$ mit $\text{R} = \text{Mesityl}$ anstelle von $\text{R} = \text{pip}$ diese langwellige schwache Absorption nicht beobachtet wird [3], muss man annehmen, dass dieser Übergang nicht aus dem freien Elektronenpaar des "nicht komplexierten" Phosphors von I stammt, sondern vielmehr einem Elektronenübergang zwischen einem Stickstoff lone-pair und dem π^* -Niveau ent-

spricht. Während die Mesityl-Derivate $RP=PR[M(CO)_5]$ drei intensive Banden zwischen 20000 und 33000 cm^{-1} zeigen, findet man für die Verbindungen I in diesem Bereich nur zwei Banden. Da die $\pi-\pi^*$ -Absorptionen der Verbindungen I um ca. 5000 cm^{-1} kürzerwellig liegen als die ihrer Mesityl-Analogen [3], lässt sich dieser Unterschied damit erklären, dass bei I die dritte, kürzerwelligste Bande bereits durch die charge-transfer-Absorptionen der Metall-Carbonyl-Einheiten verdeckt wird.

Charakteristisch für die Verbindungen I sind ihre ^{31}P -NMR-Resonanzen. Es tritt das für AB-Spin-Systeme typische Signalmuster auf; die Kopplungskonstanten zwischen den beiden Phosphoratomen liegen bei 650 Hz , das stärker tieffeldverschobene Signal ($590\text{--}620\text{ ppm}$) kann dem komplexgebundenen Phosphor zugeordnet werden, das Signal des nicht koordinierten Phosphors liegt jeweils ($80\text{--}100\text{ ppm}$) dazu hochfeldverschoben.

Alle Verbindungen I geben unter EI-Bedingungen klar interpretierbare Massenspektren (Tab. 4).

Die Verbindungen II haben die für Phosphiniden-Komplexe charakteristische tiefe Farbe (Tab. 6): IIa ist blau, IIb brombeerfarben. Kristalle von II zeigen den für brillante Farbstoffe charakteristischen Metallglanz.

Die ^{31}P -NMR-Spektren spiegeln wie bei anderen Phosphiniden-Komplexen [2,3] den kleinen HOMO-LUMO-Abstand im $M=P=M$ 3-Zentren- 4π -System wieder: die beobachteten extremen Tieffeldverschiebungen lassen sich deuten, wenn man annimmt, dass die kleine Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO die Beimischung von Triplett-Zuständen in die Elektronenkonfiguration des Grundzu-

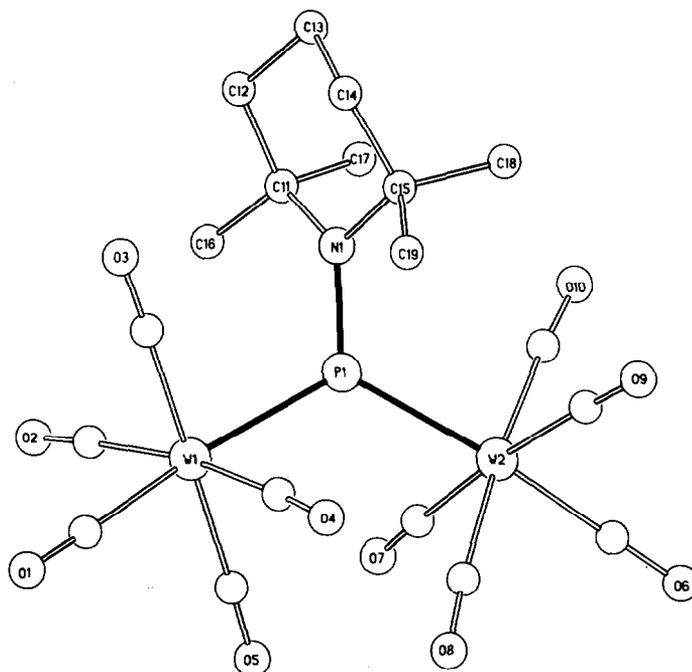


Fig. 1. Ansicht der Struktur von IIb.

TABELLE 1

DIE WICHTIGSTEN ABSTÄNDE UND WINKEL DER VERBINDUNG IIb

Abstand (pm)		Winkel (°)	
P(1)–N(1)	167(1)	N(1)–P(1)–W(1)	115.4(4)
P(1)–W(1)	244.0(4)	N(1)–P(1)–W(2)	121.0(5)
P(1)–W(2)	244.9(4)	W(1)–P(1)–W(2)	123.3(2)
W(1)–C _{CO}	201(2)–204(2)	C(11)–N(1)–C(15)	118(1)
W(2)–C _{CO}	199(2)–207(2)		
N(1)–C	150(2)/154(2)		
Ebene (rel. Abw. (pm))		Torsionswinkel (°)	
E(1): W(1)–P(1)–N(1)–W(2)	3	W(2)–P(1)–N(1)–C(11)	119.5
E(2): C(11)–N(1)–C(15)–P(1)	3	W(1)–P(1)–N(1)–C(15)	111.8
Winkel zwischen den Ebenen (°): E(1)–E(2): 69.4			

standes verstärkt [3]. Das ^{31}P -NMR-Signal von IIa tritt bei 1239 ppm auf, das von IIb bei 959 ppm. Die Werte selbst sowie ihre Abfolge beim Ersatz von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ durch $\text{W}(\text{CO})_5$ decken sich gut mit den für analoge Mesityl-Phosphiniden-Komplexe gemachten Beobachtungen; sie können entsprechend gedeutet werden [3].

Der Bau der Verbindungen I und II wurde am Beispiel von Ic und IIb durch Röntgenstrukturanalyse gesichert [6].

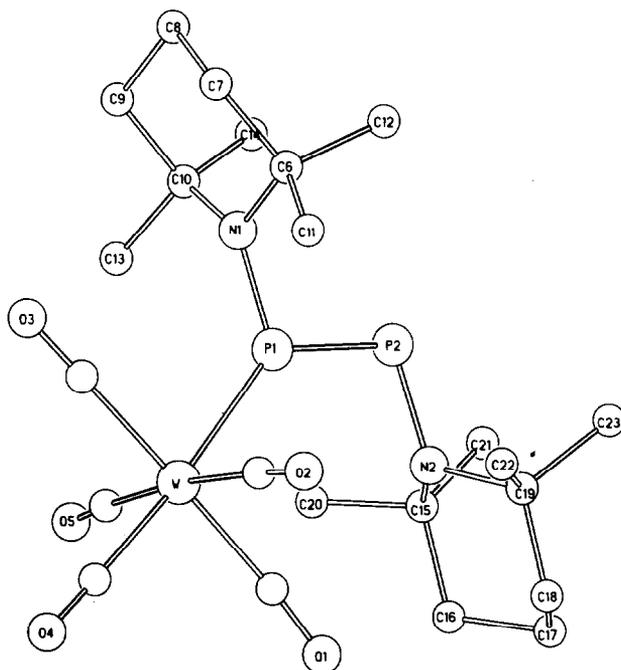


Fig. 2. Ansicht der Struktur von Ic.

TABELLE 2
ABSTÄNDE UND WINKEL VON Ic

Abstand (pm)		Winkel (°)	
P(1)–P(2)	202.4(7)	N(1)–P(1)–P(2)	105.2(5)
P(1)–W	245.2(3)	N(1)–P(1)–W	120.3(5)
P(1)–N(1)	167(1)	W–P(1)–P(2)	134.5(2)
P(2)–N(2)	171(1)	P(1)–P(2)–N(2)	104.9(5)
N(1)–C	150(2)/149(1)	C(10)–N(1)–C(6)	118.4(8)
N(2)–C	152(2)/152(2)	C(6)–N(1)–P(1)	119.4(8)
W–C _{CO}	199(1)–207(1)	C(10)–N(1)–P(1)	119.6(9)
		C(15)–N(2)–C(19)	116(1)
		C(15)–N(2)–P(2)	113.5(7)
		C(19)–N(2)–P(2)	113.5(7)
Ebene (rel. Abw. (pm))		Winkel zw. den Ebenen (°)	
E(1): P(2)–P(1)–N(1)–W	1	E(1)–E(2)	88.1
E(2): C(10)–N(1)–C(6)–P(1)	6	E(3)–E(1)	88.3
E(3): C(15)–N(2)–C(19)–P(2)	14	E(2)–E(3)	17.3
Torsionswinkel (°)			
W–P(1)–N(1)–C(6)	98.0		
P(2)–P(1)–N(1)–C(10)	78.3		
W–P(1)–P(2)–N(2)	–2.4		
P(1)–P(2)–N(2)–C(15)	115.1		
P(1)–P(2)–N(2)–C(19)	–109.4		

I**b** zeigt die für Phosphiniden-Komplexe charakteristische trigonal planare Koordination am Phosphor. Die Phosphor–Wolfram Abstände sind wie erwartet kürzer als die Bindungslängen in $R_3PW(CO)_5$ [7], sie liegen mit 244.0 bzw. 244.9 pm in dem Bereich, den man für die formale eineinhalbfach Bindung im 3-Zentren-4 π -System erwarten sollte. Kürzere Phosphor–Wolfram-Abstände haben nur Verbindungen, bei denen die formale Wolfram–Phosphor-Bindungsordnung zwei ist [8]. Der Stickstoff des Piperidylrestes ist ebenfalls trigonal planar koordiniert. Dabei ist seine Koordinationsebene um annähernd 70° (Tab. 1) gegenüber der Koordinationsebene des trigonal planar umgebenen Phosphors verdreht; die Stickstoff- p_π -Phosphor- p_π -Wechselwirkung ist damit vernachlässigbar klein. Da jedoch gleichzeitig ein kurzer Phosphor–Stickstoff-Abstand beobachtet wird (167 pm), könnte man eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff- p -Orbital und den σ^* -Orbitalen des W–P–W-Systems vermuten. Da bei der Verbindung Ic ähnliche strukturelle Besonderheiten beobachtet werden, wurden die Bindungsverhältnisse von Ic und I**b** in einer EHT-Rechnung untersucht (s.u.).

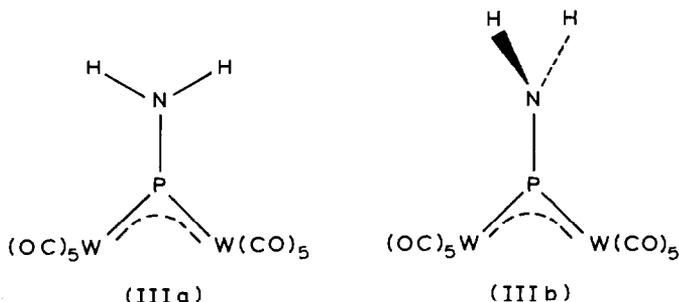
Ic (Fig. 2, Tab. 2, [6]) ist ein *E*-Diphosphen-Komplex; nur eines der "freien Elektronenpaare" der beiden Phosphorzentren ist koordiniert. Die P=P-Doppelbindung ist frei, ihre Länge entspricht mit 202.4(7) pm den für solche Verbindungen bekannten Werten. Die beiden Phosphoratome liegen mit ihren drei Substituentenatomen (N, P, W) streng in einer Ebene (max. Abw. 1 pm).

Von den beiden Piperidylsubstituenten enthält der dem Wolfram-Atom benachbarte ein annähernd trigonal planar koordiniertes Stickstoffatom (N(1)), während das Stickstoffatom N(2) des anderen Piperidylrestes eher trigonal pyramidal koor-

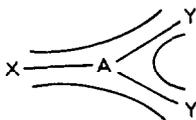
diniert ist. Beide Piperidylreste sind gegenüber der P-P-Einheit so gedreht (Tab. 2, Fig. 2, [6]), dass eine Konjugation zwischen dem P-P- π -System und dem "freien Elektronenpaar" am Stickstoff nicht möglich ist. Ob die gefundene Geometrie durch stabilisierende Wechselwirkung zwischen dem "freien Elektronenpaar" am Stickstoff und dem σ -Bindungsgerüst des Komplexes erklärt werden kann oder ob sterische Wechselwirkungen wichtiger sind, wurde durch EHT-Rechnungen überprüft.

EHT-Analyse

Zur Erkundung der Ursachen für die gefundene Rotationsstellung des Piperidyl-Restes in der Struktur von IIb wurden EHT-Rechnungen [9] am Modellkomplex $[(OC)_5W]_2PNH_2$ (III) durchgeführt [10].



Mit idealisierten Strukturparametern von IIb wurden die Vorzugskonformationen IIIa und IIIb bei trigonal planarer N-Umgebung berechnet, wobei IIIa 17 kcal/mol energetisch günstiger erscheint als IIIb. Eine Pyramidalisierung am Stickstoffatom in IIIb stellt keinen signifikanten energetischen Faktor dar. Die Analyse zeigt, dass die Bevorzugung von IIIa gegenüber IIIb sehr wesentlich an das Vorhandensein einer tiefliegenden Akzeptorfunktion in einem W-P-W- π -System geknüpft ist, die Anlass zu einer starken Bindung von π -Donor-Funktionen, wie dem freien Elektronenpaar eines Amino-Restes, gibt [11]. Ganz allgemein lassen sich für Trimethylenmethanid-analoge 4-Zentren- π -Systeme des Aufbaus,



die mit 6 π -Elektronen besetzt sind, nach einfachen störungstheoretischen Betrachtungen [12] Kriterien ableiten, die zu einer Erhöhung der A-X- π -Bindungsordnung führen:

- (a) Überlappung zwischen A und X nimmt zu
- (b) X wird elektropositiver
- (c) A oder Y werden elektronegativer
- (d) A-Y-Überlappung nimmt ab

Die Möglichkeit (a) bewirkt eine stärkere elektronische Kopplung von X an das AY_2 -System. Die weiteren Alternativen (b)-(d) lassen sich anhand der Wechselwirkung eines p -Orbitals ψ_X mit einem 3-zentrierten π -System AY_2 auf gemeinsamer Basis erklären.

von ψ_x energetisch so weit entfernt, dass sich unter Umständen eine vernachlässigbar kleine Wechselwirkung ergäbe.

Die elektronische Situation von IIIa lässt sich mit einem stabilisierenden Gesamtbild des 4-Zentren-Systems nach Fig. 3 beschreiben. Mit $X = \text{NR}_2$ und $A = \text{P}$ sind die Coulomb-Energien von X und A in gleicher Grössenordnung; die Gruppierungen $Y = \text{W}(\text{CO})_5$ tragen zwar als elektropositive Einheiten als $A = \text{P}$ etwas zur Minderung des Gewinns an ΔE bei. Als dominierender Effekt muss jedoch die relativ schlechte P-W- π -Überlappung angesehen werden. Nach Bedingung (d) ergibt sich daraus einer gestärkte P-NR₂-Bindung. Für das Konformere IIIb mit einem entkoppelten Trimethylenmethanid- π -System lassen sich stabilisierende Beiträge vergleichbaren Ausmasses wie für IIIa nicht auffinden. Bei Rotation der NH₂-Gruppe um die P-N-Achse gelangt das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom mit einem W-P-W- σ -Orbital in einen 4-Elektronen-destabilisierenden Kontakt. Durch hyperkonjugatives Zumischen von W-P-W- σ^* -Charakter wird dieser zwar erheblich gemildert. Diese stabilisierende Acceptor-Wechselwirkung ist aber wegen der energetisch höheren Lage der W-P-W- σ^* -Funktion geringer als analoge Beiträge in IIIa.

Wenn in der Struktur von IIb nicht die elektronisch begünstigte Konformation von IIIa zum Ausdruck kommt, so liegt das im wesentlichen an sterischen Abstosungskräften zwischen $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten und dem Piperidyl-Rest, die in IIIb mit einer senkrechten Orientierung der C-N-C- relativ zur W-P-W-Ebene nicht zum Tragen kommen.

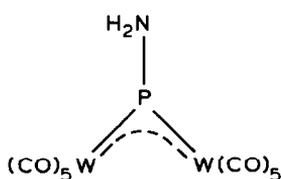
Die elektronische Situation in Verbindungen vom Typ I kann ebenfalls mit dem Wechselwirkungsdiagramm Fig. 3 verstanden werden. Setzt man im XAY₂-System $X = \text{NH}_2$, $A = \text{P}$, einen Rest $Y = \text{W}(\text{CO})_5$ und ein weiteres $Y = \text{P-NH}_2$, so erhält man IV, eine Modellverbindung für Ic. Sie unterscheidet sich von III durch Substitution einer $\text{W}(\text{CO})_5$ - durch eine P-NH₂-Einheit. Mit den durch die Röntgenstrukturbestimmung gegebenen Abständen in Ic oder IIb ist die P-P- π -Überlappung ($S = 0.211$) wesentlich grösser als das W-P- π -Überlappungsintegral ($S = 0.152$). Betrachten wir nun die beiden Konformeren IVa und IVb, so lässt sich

TABELLE 3

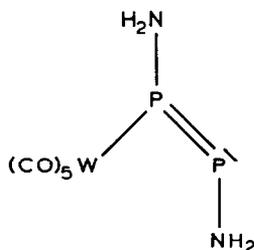
EHT-PARAMETER, DIE IN DEN MO-BERECHNUNGEN VERWENDET WURDEN

Orbital	H_{ii} (eV)	ζ_1	ζ_2	C_1^a	C_2^a
W 6s	-8.26	2.341			
6p	-5.17	2.309			
5d	-11.59	4.982	2.068	0.66854	0.54243
P 3s	-18.6	1.6			
3p	-14.0	1.6			
C 2s	-21.40	1.625			
2p	-11.40	1.625			
O 2s	-32.30	2.275			
2p	-14.80	2.275			
H 1s	-13.60	1.30			

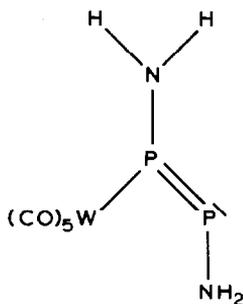
^a = Kontraktionskoeffizienten.



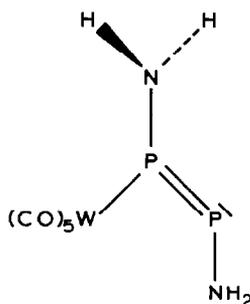
(III)



(IV)



(IVa)



(IVb)

aus Kriterium (d) ableiten, dass in IVa nur eine äusserst schwache P-NH₂- π -Wechselwirkung vorliegen kann. Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom besitzt im rotameren IVb abstossende Wechselwirkungen vergleichbarer Art und Grössenordnung wie in IIIb. Insgesamt sollte ein kleinerer Energieunterschied zwischen IVa und IVb als zwischen IIIa und IIIb resultieren, der in der Tat auch berechnet wird (ΔE (IVa,b) = 8 kcal/mol). Dieser Energiebetrag könnte nun durch sterische Abstossungskräfte noch leichter überkompensiert werden, so dass die Chance, in Verbindungen wie IV einen Piperidyl-Rest in einer Konformation senkrecht zur W-P-P-Ebene anzutreffen, höher einzuschätzen ist als dies für IIIb gegeben war. Ic zeigt daher eine Anordnung wie IVa.

Parameter zu den EHT-Rechnungen und Experimenteller Teil

Die EHT-Parameter, die in den Berechnungen verwendet wurden, sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Sämtliche Arbeiten wurden unter N₂ als Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie benützte Kieselgel (Korngrösse 0.06–0.2 mm Fa. Merck) bzw. Kieselgur (Riedel de Haen) wurde bei Raumtemperatur im Hochvakuum (10⁻² mbar) entgast und mit N₂ beladen. Massenspektren: Finnigan MAT-112S, Direkteinlasssystem; IR-Spektren: Zeiss IMR 40, CaF₂-Küvetten, n-Pentan (w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark); ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 FT, 80 MHz (Standard: intern durch Lösungsmittel; Aceton-d₆ 2.04 ppm, CDCl₃ 7.24 ppm rel. TMS; S = Singulett, D = Duplett, T = Triplett, M = Multipllett); ³¹P-NMR-Spektren: Bruker Multi-kernspektrometer WP 80 FT, 32.38 MHz und Bruker AM 400; CH₂Cl₂/0°C

TABELLE 4
 MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN I UND II

	Ia		Ib		Ic		IIa		IIb	
	m/e	I _r								
[M ⁺]	534	32	578	8	666	26	555	1	819	1
[M ⁺ - CO]	-		-		638	1	527	1	791	1
[M ⁺ - 2CO]	478	1	522	1	610	1	499	1	763	1
[M ⁺ - 3CO]	450	1	494	1	582	17	471	1	735	1
[M ⁺ - 4CO]	-		-		554	1	443	1	707	1
[M ⁺ - 5CO]	394	10	438	27	526	27	415	2	679	3
[M ⁺ - 6CO]							387	3	651	6
[M ⁺ - 7CO]							359	2	623	4
[M ⁺ - 8CO]							331	1	595	3
[M ⁺ - 9CO]							303	6	567	2
[M ⁺ - 10CO]							275	9	539	3
[R ₂ M ⁺] ^{a,b}	332	100	376	12	464	6				
[P ₂ R ₂ ⁺]	342	54	342	100	342	100				
[P ₂ R ⁺]	202	24	202	75	202	32				
[M ⁺]	52	16	-		-		52	49	-	
[C ₄ H ₇ N ⁺]	69	18	69	38	69	29	69	5	69	9
[C ₄ H ₇ ⁺]/[C ₃ H ₅ N ⁺]	55	8	55	14	55	19	55	7	55	8
[C ₃ H ₇ ⁺]	43	78	43	10	43	40	43	20	43	100
[C ₃ H ₅ ⁺]	41	17	41	40	41	40	41	21	41	40
[C ₃ H ₃ ⁺]	39	3	-		-		39	4	39	28

^a R = C₉H₁₈N. ^b M = Übergangsmetall.

(Standard extern: $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ mit $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$) 139 ppm rel. 85% H_3PO_4). Ausgangs-substanzen: $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [13].

Darstellung der Verbindungen I und II

1 g $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Cr}$: 2.33 mmol; $\text{M} = \text{Mo}$: 1.93 mmol; $\text{M} = \text{W}$: 1.44 mmol) wird in 100 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge $(\text{pip})\text{P}(\text{Cl})_2$ versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich langsam dunkel (für $\text{M} = \text{Cr}$ oliv-grün; für $\text{M} = \text{W}$ rot-violett). Nach 2 h Rühren bei 20°C wird das Lösungsmittel bei 20°C und 10^{-2} mbar entfernt, der Rückstand auf 3 g Kieselgel bis zur Rieselfähigkeit aufgezogen und bei -30°C mit n-Pentan als Eluens chromatographiert. Die Reaktionsprodukte werden aus n-Pentan umkristallisiert. Ausbeuten, Schmelzpunkte, Molmassen und Analysendaten der Verbindungen I und II sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die Verbindungen Ib und Ic fallen bei der Chromatographie zusammen mit dem entsprechenden Phosphiran-Komplex [5] an, von dem sie mittels fraktionierter Kristallisation abgetrennt werden können.

Darstellung von 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidyl-dichlorphosphan

10 g (71 mmol) 2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin, 10 ml (46.2 mmol) PCl_3 und 8.7 g (78 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$) werden in 100 ml Ether 5 h unter Rühren am Rückfluss erhitzt. Man filtriert über Kieselgur vom entstandenen Niederschlag ab und destilliert anschliessend den Ether ab. Aus dem festen Rückstand wird bei $120\text{--}140^\circ\text{C}$ Ölbadtemperatur bei ca. 1 mbar überschüssiges $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ absublimiert und anschliessend im Hochvakuum das Dichlorphosphan destilliert.

TABELLE 5

IR- ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR- UND UV-DATEN DER VERBINDUNGEN I UND II

Verbin- dung	IR (cm^{-1}), $\nu(\text{CO})$ (n-Pentan)	^1H -NMR (ppm) (CDCl_3)	^{31}P -NMR (ppm) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/0^\circ\text{C}$)	UV ^a		
				ν_1 (cm^{-1})	ϵ_1 ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ν_2 ν_3
Ia	2062m, 1959s, 1952s	1.35–1.74 (M)	623 (D, $^1J(\text{PP})$ 640 Hz) 550 (D, $^1J(\text{PP})$ 640 Hz)	ν_1 34720 ν_2 22830 ν_3 15630	ϵ_1 3170, ϵ_2 8840 ϵ_3 310	
Ib	2074m, 1964s, 1956s	1.38–1.72 (M)	616 (D, $^1J(\text{PP})$ 645 Hz) 540 (D, $^1J(\text{PP})$ 645 Hz)	ν_1 34250 ν_2 23700 ν_3 15530	ϵ_1 3570 ϵ_2 11460 ϵ_3 240	
Ic	2070m, 1956s, 1949s	1.36–1.70 (M)	589 (D, $^1J(\text{PP})$ 644 Hz) 492 (D, $^1J(\text{PP})$ 644 Hz)	ν_1 33440 ν_2 23870 ν_3 15500	ϵ_1 3240 ϵ_2 11700 ϵ_3 90	
IIa	2081w, 2035s, 2002w, 1982vs, 1971vs, 1957w, 1946w	1.45–2.08 (M)	1239 (S)	ν_1 17060 ν_2 27620 ν_3 31450	ϵ_1 11000 ϵ_2 2550 ϵ_3 650	
IIb	2089w, 2052s, 1999w, 1981vs, 1968vs, 1956w, 1945s, 1939m	1.79–2.10 (M)	959 (T, $^1J(\text{PW})$ 198 Hz)	ν_1 18380 ν_2 26950 ν_3 31450	ϵ_1 17500 ϵ_2 6900 ϵ_3 2700	

^a Die angegebenen Extinktionswerte stellen untere Grenzen dar, da sich die Substanzen während der Aufnahme der Spektren zum Teil zersetzen.

TABELLE 6

SYNTHESE- UND ANALYSENDATEN DER VERBINDUNGEN I UND II

Pro- dukt	(pip)P(Cl) ₂ mg (mmol)	Farbe	Ausbeute ^a (mg (%))	Schmp. ^b (°C)	Summenformel Molmasse	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
						C	H	N
IIa	560 (2.31)	blau	210 (16)	93	C ₁₉ H ₁₈ Cr ₂ NO ₁₀ P (555.32)	41.36 (41.10)	2.97 (3.27)	2.49 (2.52)
Ia		gelb/Lösung rot/Kristall	310 (25)	178	C ₂₃ H ₃₆ CrN ₂ O ₅ P ₂ (534.50)	51.91 (51.69)	6.98 (6.79)	5.22 (5.24)
Ib	470 (1.94)	gelb/Lösung rot/Kristall	240 (22)	173	C ₂₃ H ₃₆ MoN ₂ O ₅ P ₂ (578.44)	47.55 (47.76)	6.42 (6.27)	4.76 (4.84)
IIb	340 (1.40)	brombeer-farben	190 (17)	128	C ₁₉ H ₁₈ NO ₁₀ PW ₂ (819.03)	27.94 (27.86)	2.17 (2.22)	1.70 (1.71)
Ic		gelb/Lösung rot/Kristall	120 (13)	172	C ₂₃ H ₃₆ N ₂ O ₅ P ₂ W (666.35)	41.54 (41.46)	5.32 (5.45)	4.14 (4.20)

^a (% bez. (pip)P(Cl)₂). ^b (Zers.), unkorrigierte Werte.

Ausbeute: 8.5 g (76% bez. auf PCl₃); Sdp.: 113–115°C/0.5 mbar (Ölpumpen-
vakuum); Schmp.: 58°C; Analyse: Gef.: C, 44.65; H, 7.48; N, 5.80. C₉H₁₈Cl₂NP
(242.13) ber.: C, 44.64; H, 7.49; N, 5.78%.

¹H-NMR (CDCl₃): 1.58–1.72 (M). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂/0°C): 164 (S). MS (*m/e*
(*I_r*): [M⁺] 241(1), [M⁺ – CH₃] 226(15), [M⁺ – Cl] 206(4), [M⁺ – 2Cl] 171(7),
[M⁺ – 2Cl – CH₃] 156(10), C₈H₁₅N⁺ 125(21), [C₇H₁₂N⁺] 110(36), [C₄H₇N⁺]
69(100), [C₃H₆N⁺] 56(12), [C₃H₅⁺] 41(44), [C₃H₃⁺] 39(11).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad-Godesberg, und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für die Unterstützung der Arbeit. Herrn Dipl. Chem. K. Knoll sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu Dank verpflichtet. Frau M. Glas danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen. Herrn Dr. C. Anklin (Fa. Spektrospin/Bruker) und E. Humpfer (Fa. Bruker) danken wir für die Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren.

Literatur

- 1 H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, Chem. Ber., 118 (1985) 574.
- 2 (a) G. Huttner, J. Borm und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 263 (1984) C33; (b) H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 500; (c) Eine Übersicht über derartige Komplexe gibt: G. Huttner und K. Evertz, Acc. Chem. Res., 19 (1986) 406.
- 3 H. Lang, O. Orama und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 291 (1985) 293. Zur Korrelation zwischen ³¹P-NMR-Verschiebungen und UV/VIS-Absorptionen siehe G. Huttner, J. Organomet. Chem., 308 (1986) C11.
- 4 J. Borm, L. Zsolnai und G. Huttner, Angew. Chem., 95 (1983) 1018; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 977; Angew. Chem. Suppl., (1983) 1477.
- 5 J. Borm, G. Huttner und O. Orama, J. Organomet. Chem., 306 (1986) 29.
- 6 Die Daten sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter der Nummer-CSD-52205 hinterlegt. Messbedingungen: Syntex (Nicolet)

P3-Diffraktometer, Mo- K_{α} , λ 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω -scan, $\Delta\omega = 1^{\circ}$, $1.8 < \dot{\omega} < 29.3^{\circ}$ min^{-1} , $1 < 2\theta < 45^{\circ}$, Strukturlösung: SHEL-XTL (G.M. Sheldrick, Göttingen, Revision 1982).

Verbindung Ic: $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{W}$, Molmasse 666.35; Raumgruppe $C2/c$; a 2639(2), b 1015.2(7), c 1758.1(9) pm; β 91.99° ; V 4707×10^6 pm^3 ; $Z = 8$; d_{ber} 2.31 g cm^{-3} ; μ -Mo- K_{α} 104.6 cm^{-1} ; T 218 K; $R_1 = 0.035$, $R_2 = 0.057$.

Verbindung IIb: $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_{10}\text{PW}_2$, Molmasse 819.03; Raumgruppe $P2_1/c$; a 1593.1(8), b 862.6(6), c 2590(2) pm; β $131.68(5)^{\circ}$; V 2658×10^6 pm^3 ; $Z = 4$; d_{ber} 1.68 g cm^{-3} ; μ -Mo- K_{α} 47.9 cm^{-1} ; T 228 K; $R_1 = 0.047$, $R_2 = 0.055$.

- 7 J. Pickard, L. Rösch und H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 426 (1976) 66.
- 8 E. Gross, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch und R. Boese, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 261.
- 9 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1397; R. Hoffmann und W.N. Libscomb, *ebenda*, 36 (1962) 2179; 37 (1962) 177; 37 (1962) 2872.
- 10 N.M. Kostić und R.F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 337. D. Gonbeau, G. Pfister-Guilouzo, A. Marinetti und F. Mathey, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 4133.
- 11 G. Trinquier und G. Bertrand, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3842. Diese Autoren analysierten in $(\text{H}_5\text{W})_2$ Derivaten vermutlich aufgrund einer sehr kleinen Coulomb-Energie für Wolfram eine geringe P-P-Bindungsordnung.
- 12 T.A. Albright, J.K. Burdett und M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1985; E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendungen*, Band 1 und 3, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1970.
- 13 E. Lindner, H. Behrens und S. Birkle, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 165.