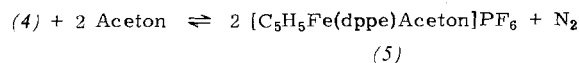
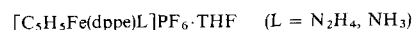


das Kation von (4) wahrscheinlich eine zentrosymmetrische FeNNFe-Gruppierung. Im ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -Aceton, -78°C) ist neben den Multipletts der dppe-Protonen ($\tau = 2.2, 7.47$ und 7.68) für die C_5H_5 -Protonen ein scharfes Signal bei $\tau = 5.50$ zu beobachten; gegenüber dem C_5H_5 -Signal von (1b) bei $\tau = 4.94$ ist das C_5H_5 -Signal von (4) um mehr als 0.5 ppm nach hohem Feld verschoben. Die Substitution von CO durch N_2 erhöht also offensichtlich die Elektronendichte am Zentralmetall. (4) reagiert bei Raumtemperatur mit Aceton zu (5).



Entfernung des Stickstoffs aus dem Gleichgewicht und Abziehen des Lösungsmittels liefert (5) in Form schwarzer Kristalle, aus denen mit N_2H_4 und NH_3 in THF die analysenreinen, roten Komplexe



entstehen. (4) ergibt mit CO bzw. NaBH_4 die Verbindungen (1b) bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\text{H}]$. Letztere läßt sich analysenrein als gelbe Kristalle isolieren [$\tau_{\text{Fe}-\text{H}}$ 25.6; $\nu_{\text{Fe}-\text{H}}$ 1860 cm^{-1} (KBr)].

Eingegangen am 20. Mai 1975 [Z 259]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$: 12107-04-9 / $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{dppe}]\text{PF}_6$: 55904-75-1 / $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\}_2\text{N}_2](\text{PF}_6)_2$: 55853-18-4 / $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\text{Aceton}]\text{PF}_6$: 55853-20-8 / $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\text{N}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$: 55853-22-0 / $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\text{NH}_3]\text{PF}_6$: 55853-24-2 / $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dppe})\text{H}]$: 51509-20-7.

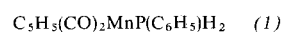
- [1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 15. Mitteilung: D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, J. Organometal. Chem., im Druck.
- [2] M. L. H. Green u. R. N. Whiteley, J. Chem. Soc. A 1971, 1943; M. L. Brown, J. L. Cramer, J. A. Ferguson, T. J. Meyer u. N. Winterton, J. Am. Chem. Soc. 94, 8707 (1972); R. J. Haines u. A. L. Du Preez, Inorg. Chem. 11, 330 (1972).
- [3] (3) wurde nach B. D. Dombek u. R. J. Angelici, Inorg. Chim. Acta 7, 345 (1973), durch Luftoxidation von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ und Umsetzung mit NaCl dargestellt.
- [4] Zum Verfahren siehe D. Sellmann u. G. Maisel, Z. Naturforsch. 27b, 465, 718 (1972).
- [5] Der zu (4) analoge Komplex $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{dmpe})\}_2\text{N}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit dem wesentlich nucleophileren Liganden Äthylenbis(dimethylphosphan) wurde bereits früher auf anderem Wege erhalten: W. E. Silverthorn, Chem. Commun. 1971, 1310.

Stabilisierung unbekannter Phosphane: Sekundäre Amino- und Alkoxyphosphane als Komplexliganden^[**]

Von Gottfried Huttner und Hans-Dieter Müller^[*]

Sekundäre Phosphane $\text{RP}(\text{H})\text{X}$, die neben einer $\text{P}-\text{H}$ -Bindung zugleich eine $\text{P}-\text{X}$ -Bindung ($\text{X} = \text{NHR}$, NR_2 , OR, Cl) enthalten, sind in freiem Zustand nicht existenzfähig. Sie zersetzen sich unter α -Eliminierung zu Phosphinidenen $\{\text{R}-\text{P}\}$ bzw. deren Folgeprodukten. Bei Untersuchungen zur Komplexstabilisierung von Phosphinidenen ist uns erstmals die Stabilisierung solcher im freien Zustand instabilen Phosphane als Komplexliganden gelungen.

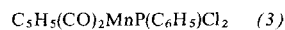
Umsetzung von Cyclopentadienyldicarbonylmangan(phenylphosphan)



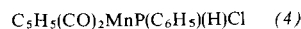
[*] Doz. Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. H. D. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

mit N,N -Dichlorcyclohexylamin, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCl}_2$ (2), in Tetrahydrofuran (THF) ergibt ein braunrotes Produkt, aus dem sich ein Gemisch von

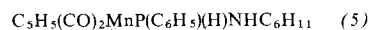


und



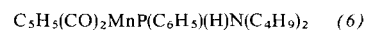
durch Sublimation als gelbe Festsubstanz abtrennen läßt.

Die Reindarstellung von (4) gelingt nicht, da sich dieser Komplex beim Versuch chromatographischer Reinigung auch bei -30°C unter Disproportionierung in (1) und (3) zersetzt. Als sehr beständiges Derivat von (4) kann jedoch



erhalten werden, wenn dem Reaktionsgemisch von Anfang an Cyclohexylamin zugesetzt wird. (5) ist bei Raumtemperatur selbst an Luft stabil; α -Eliminierung von $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ wird auch unter verschärften Bedingungen nicht beobachtet.

Mit N -Chlordibutylamin, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NCl}$, reagiert (1) bereits ohne Zusatz von Amin zu



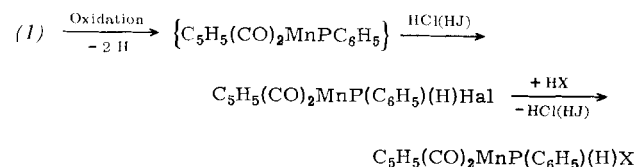
das als gelbes Öl isoliert wird. (6) ist ebenfalls bei 20°C an Luft beständig.

Mit J_2 bildet sich aus (1) in THF der Komplex



dessen ω -Jodbutoxy-Substituent durch Ätherspaltung von THF mit dem bei der Reaktion gebildeten HJ entsteht. Auch dieser Komplex ist bei Raumtemperatur beständig; die für den freien Phosphan-Liganden zu erwartende α -Eliminierung von ω -Jodbutanol wird nicht beobachtet.

Da die Reaktion von Phenylphosphan mit Oxidationsmitteln wie N -Halogenaminen oder Jod über Phenylphosphiniden, $\{\text{C}_6\text{H}_5\text{P}\}$, zu Cyclooligophosphanen $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$ führt^[1], nehmen wir an, daß die hier beschriebenen Reaktionen über die Zwischenstufe von komplex-gebundenem Phenylphosphiniden^[2] ablaufen^[3]:



$\text{X} = \text{NHR}, \text{NR}_2, \text{OR}$

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten werden unter N_2 -Schutz durchgeführt.

Darstellung von (3)–(5): Zur Lösung von 2.0 g (7.0 mmol) (1) in 50 ml THF werden bei -60°C zuerst 1.2 ml (9.7 mmol) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ und anschließend 0.9 ml (6.4 mmol) (2) auf einmal unter Rühren zugegeben. Man läßt die entstehende rote Lösung innerhalb 1 h auf 10°C erwärmen, entfernt ausgefallenes $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3\text{Cl}$ durch Filtration über Silicagel und zieht das Lösungsmittel ab. Durch zweimalige Chromatographie bei -30°C (Silicagel Merck, Korngröße $0.063\text{--}0.200\text{ mm}$, 3% H_2O ; Säule: $1=20$, $\Phi=2\text{ cm}$) läßt sich (5) als gelbbraune Zone mit Toluol/ n -Pentan $2:1$ eluieren und nach Abziehen des Lösungsmittels analysenrein erhalten. $\text{Fp} = 42^\circ\text{C}$ (Zers.); ^{31}P -NMR (C_6D_6 , ext. conc. H_3PO_4 , δ [ppm]): $37.7(\text{P})$; Mol.-Masse 383 (massenspekt.); Ausbeute: 290 mg (11%). – Ohne Zusatz von Cyclohexylamin entsteht auf analoge Weise nach anfänglicher Rotfärbung eine gelbe Reaktionslösung, aus der sich

nach Abziehen des Lösungsmittels ein Gemisch von (3) und (4) durch Sublimation (80°C/10⁻² Torr) abtrennen läßt.

Darstellung von (6): Zu 2.1 g (7.4 mmol) (1) in 50 ml THF gibt man bei -60°C unter Rühren auf einmal 1.2 ml (7.4 mmol) (n-C₄H₉)₂NCl. Aufarbeitung der Reaktionslösung wie bei der Darstellung von (5) ergibt eine orangefarbene Zone (Vorlauf von (1) und nicht identifizierte Nebenprodukten mit Toluol/Pentan 1:3, Zone von (6) mit Toluol/Pentan 1:1), aus der (6) nach Abziehen des Lösungsmittels analysenrein als gelbes Öl erhalten wird. ³¹P-NMR (C₆D₆, ext. conc. H₃PO₄, δ [ppm]): 65.2(P); Mol.-Masse 413 (massenspekt.); Ausbeute: 420 mg (14%).

Darstellung von (7): 1.2 g (4.2 mmol) (1) werden bei -60°C in 50 ml THF gelöst und mit einer Lösung von 1.3 g (10 mmol) J₂ in 400 ml THF umgesetzt. Innerhalb von 2 h läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und arbeitet wie bei (5) auf. Neben nicht weiter untersuchten Produkten erhält man nach Auswaschen des Vorlaufs mit Toluol/Pentan 1:3 mit Toluol eine breite orangegelbe Zone von (7). Zweimalige Chromatographie und Trocknen bei 20°C/10⁻² Torr ergibt analysenreines (7) als gelbbraunes Öl. ³¹P-NMR (C₆D₆, ext. conc. H₃PO₄, δ [ppm]): 181; Mol.-Masse 484 (massenspekt.); Ausbeute: 260 mg (13%).

Eingegangen am 5. Mai 1975 [Z 255a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 36311-99-6 / (2): 26307-01-7 / (3): 12276-83-4 / (4): 55758-58-2 / (5): 55758-59-3 / (6): 55822-48-5 / (7): 55758-60-6 / Cyclohexylamin: 108-91-8 / N-Chlordibutylamin: 999-33-7.

[1] G. M. Kasolapoff u. L. Maier: Organic Phosphorous Compounds, Vol. I. Wiley-Interscience, New York 1972.

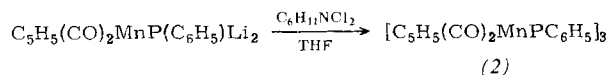
[2] Bei der Fragmentierung von [C₅H₅(CO)₂Mn]₃P₃(C₆H₅)₃ ist [C₅H₅(CO)₂Mn]₂PC₆H₅ nachweisbar; dies zeigt, daß Phenylphosphiniden als Komplexligand auftreten kann. Vgl. G. Huttner, H. D. Müller, A. Frank u. H. Lorenz, Angew. Chem. 87, 597 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 8 (1975).

[3] Die Reaktion von (1) mit (2) und Isopropylamin führt zu einem Gemisch von (5) und C₅H₅(CO)₂MnP(C₆H₅(H)NHC₃H₇), unter Bedingungen, die eine Umaminierung von (5) ausschließen. Beide Produkte dürften daher über die gemeinsame Vorstufe (4) entstehen.

Darstellung des dreikernigen Triphenylcyclotriphosphan-Komplexes (C₆H₅)₃P₃[Mn(CO)₂C₅H₅]₃ durch Entmetallierung von C₅H₅(CO)₂MnP(C₆H₅)Li₂[**]

Von Gottfried Huttner, Hans-Dieter Müller, Albin Frank und Hans Lorenz[*]

Entmetallierung von Pentacarbonylchrom(phenyldilithioarsan), (CO)₅CrAs(C₆H₅)Li₂, mit N,N-Dihalogenaminen führt zum Arsiniden-Komplex C₆H₅As[Cr(CO)₅]₂[1]. Die Entmetallierung von C₅H₅(CO)₂MnP(C₆H₅)Li₂[2] ergab anstelle des analogen Phosphiniden-Komplexes C₆H₅P[Mn(CO)₂C₅H₅]₂ (1) als unerwartetes Produkt die dreikernige Verbindung (2).



Nach chromatographischer Reinigung und Kristallisation aus Toluol/Pentan wird (2) als roter, feinkristalliner Festkörper erhalten. Bei 20°C ist (2) auch an Luft beständig; im geschlossenen Rohr zersetzt es sich unter Stickstoff erst bei 140°C.

[*] Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. H. D. Müller, cand. chem. A. Frank und Dr. H. Lorenz
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Das IR-Spektrum von (2) zeigt neben den für C₆H₅- und η⁵-C₅H₅-Gruppen charakteristischen Banden zwei gleich intensive, starke Absorptionen bei 1934 und 1880 cm⁻¹, die auf das Vorliegen von Mn(CO)₂-Gruppierungen hinweisen. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man neben zwei Multipliketten für die Phenylprotonen (δ = 6.8, 7.6 ppm; rel. int. TMS) zwei Signale für die Protonen der Cyclopentadienylringe (δ = 3.80 und 3.96 ppm) im Intensitätsverhältnis 1:2.

Obwohl die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung und die Elementaranalyse (2) als dreikernigen Komplex mit M_r = 852 ausweisen, tritt im Massenspektrum keine entsprechende Linie auf. Das schwerste Ion wird bei m/e = 460 beobachtet und läßt sich plausibel nur dem Molekül-Ion des dreikernigen Phosphiniden-Komplexes (1) zuordnen. Dies wird durch das übrige Fragmentierungsmuster gestützt.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[3] zeigt, daß (2) den Triphenylcyclotriphosphan-Liganden (PC₆H₅)₃ (3)^[4] enthält (Abb. 1). Zwei C₅H₅(CO)₂Mn-Gruppen befinden sich unterhalb, die dritte oberhalb des Phosphor-Dreirings. Die Mn—P-Abstände (223.6 ± 0.5 pm) sind wesentlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien (248 pm^[5]); (3) ist damit als gut rückbindender Ligand charakterisiert.

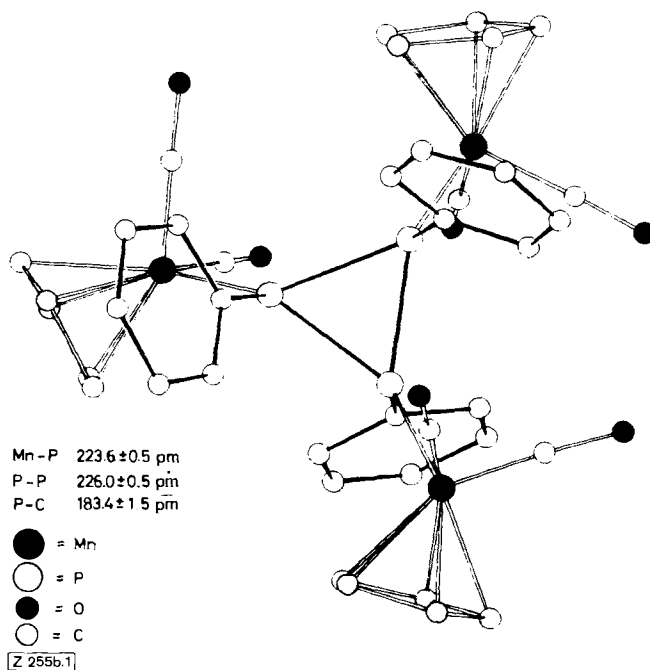


Abb. 1. Struktur von Triphenylcyclotriphosphan-tris(cyclopentadienyldicarbonylmangan) (C₆H₅P)₃[Mn(CO)₂C₅H₅]₃ (2).

In (2) liegt ein sterisch stark behindertes System vor, in dem keiner der Substituenten des Phosphor-Dreirings (C₆H₅ sowie C₅H₅(CO)₂Mn) frei drehbar sein kann; ihre Ausrichtung im Kristallgitter entspricht der Anordnung mit der kleinstmöglichen sterischen Hinderung, doch treten auch hier noch störende Wechselwirkungen auf. Ursache der zunächst überraschenden Entstehung des spannungsreichen Dreirings könnte ein möglicherweise intermediär gebildeter einkerniger Phosphiniden-Komplex C₅H₅(CO)₂MnP(C₆H₅)^[6] sein, dessen Stabilisierung in Dreiring-Anordnung den maximalen Abstand zwischen den voluminösen Substituenten benachbarter Phosphoratome zuläßt.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten werden unter N₂-Schutz durchgeführt. Zu 2.3 g (8.0 mmol) C₅H₅(CO)₂MnP(C₆H₅)H₂, gelöst in 50 ml THF, werden bei -70°C unter Rühren aus einer Pipette 16 ml einer 1 M Lösung von n-C₄H₉Li in n-Pentan