

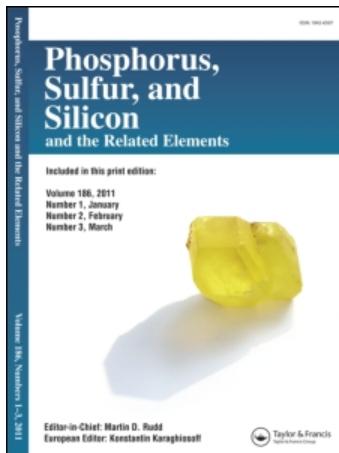
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

1-Methyl-2-Chlor-3-Dichlorophosphinyl- und 1-Methyl-2-Methoxy-3-Dimethoxyphosphinyl-1,3,2 λ ³-Diazaphosphorinan Als Liganden in Übergangsmetallkomplexen; Synthese und Struktur von Tetracarbonyl-Molybdän(0)-Koordinationsverbindungen und Eines Ionischen Bis-Chelat-Platin(II)-Chlorid-Komplexes

Cornelia Mundt^a; Hans-Jürgen Plinta^b; Axel Fischer^b; Peter G. Jones^b; Lothar Riesel^a; Reinhard Schmutzler^b

^a Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Humboldt-Universität, Berlin (Deutschland) ^b

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig (Deutschland)

To cite this Article Mundt, Cornelia , Plinta, Hans-Jürgen , Fischer, Axel , Jones, Peter G. , Riesel, Lothar and Schmutzler, Reinhard(1994) '1-Methyl-2-Chlor-3-Dichlorophosphinyl- und 1-Methyl-2-Methoxy-3-Dimethoxyphosphinyl-1,3,2 λ ³-Diazaphosphorinan Als Liganden in Übergangsmetallkomplexen; Synthese und Struktur von Tetracarbonyl-Molybdän(0)-Koordinationsverbindungen und Eines Ionischen Bis-Chelat-Platin(II)-Chlorid-Komplexes', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 90: 1, 193 – 203

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408016402

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408016402>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

1-METHYL-2-CHLOR-3-DICHLOROPHOSPHINYL- UND 1-METHYL-2-METHOXY-3- DIMETHOXYPHOSPHINYL-1,3,2 λ^3 - DIAZAPHOSPHORINAN ALS LIGANDEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN; SYNTHESE UND STRUKTUR VON TETRACARBONYL- MOLYBDÄN(0)-KOORDINATIONSVERBINDUNGEN UND EINES IONISCHEN BIS-CHELAT-PLATIN(II)- CHLORID-KOMPLEXES

CORNELIA MUNDT,^a HANS-JÜRGEN PLINTA,^b AXEL FISCHER,^b
PETER G. JONES,^b LOTHAR RIESEL^a und
REINHARD SCHMUTZLER^{b,*}

^a*Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Humboldt-Universität,
Hessische Straße 1-2, D-10115 Berlin (Deutschland);* ^b*Institut für Anorganische
und Analytische Chemie der Technischen Universität, Postfach 3329,
D-38023 Braunschweig (Deutschland)*

(Received March 21, 1994; in final form April 26, 1994)

The reaction of 1-methyl-2-chloro-3-dichlorophosphinyl-1,3,2 λ^3 -diazaphosphorinane **1** with (norbornadiene)tetracarbonylmolybdenum(0) in a 2:1 molar ratio furnished *cis*-bis(1-methyl-2-chloro-3-dichlorophosphinyl-1,3,2-diazaphosphorinane)tetracarbonylmolybdenum(0) **2**. In **2**, one ligand **1** is bonded to Mo(0) via the PCl group, the other through the PCl₂ group. 1-Methyl-2-methoxy-3-dimethoxyphosphinyl-1,3,2 λ^3 -diazaphosphorinane **3** reacted with norbornadienetetracarbonylmolybdenum(0) to form the chelate complex *cis*-(1-methyl-2-methoxy-3-dimethoxyphosphinyl-1,3,2-diazaphosphorinane)tetracarbonylmolybdenum(0) **4**, in which one molecule of the ligand **3** is attached to Mo(0) in a chelating fashion, coordinating through both the POCH₃ and the P(OCH₃)₂ group. In the reaction of **3** with (COD)PtCl₂ (COD = 1,5-cyclooctadiene) in a 2:1 molar ratio the ionic bis-chelate complex *cis*-bis(1-methyl-2-methoxy-3-dimethoxyphosphinyl-1,3,2-diazaphosphorinane)-platinum(II)chloride **5** was formed. Two molecules of **3** are coordinated to Pt(II) in the same fashion as in **4**. The characterization of **2**, **4**, **5** is based on their ¹H-, ¹³C- and ³¹P-n.m.r.-spectra, and their mass spectra and infrared spectra. The structure of the chelate complex **4** was confirmed by a single-crystal X-ray structure analysis. The ligand **3** is coordinated via both phosphorus atoms; the four-membered ring has a very narrow “bite” angle of 64.08(3) $^\circ$, and the molybdenum atom thus displays distorted octahedral coordination geometry. Both phosphorus atoms have strongly distorted tetrahedral coordination geometry. The six-membered heterocycle assumes a chair conformation.

Key words: Dichlorophosphinyl- and dimethoxyphosphinyl-1,3,2 λ^3 -diazaphosphorinanes; coordination compounds; molybdenum(0) complexes; ionic bis-chelate platinum(II)chloride complex.

EINLEITUNG

Von I. Neda *et al.* wurden vor kurzem 5,6-Benzo-1,3,2 λ^3 -diazaphosphorinan-4-one synthetisiert.¹⁻³ Das Koordinationsverhalten dieser Verbindungen als Liganden

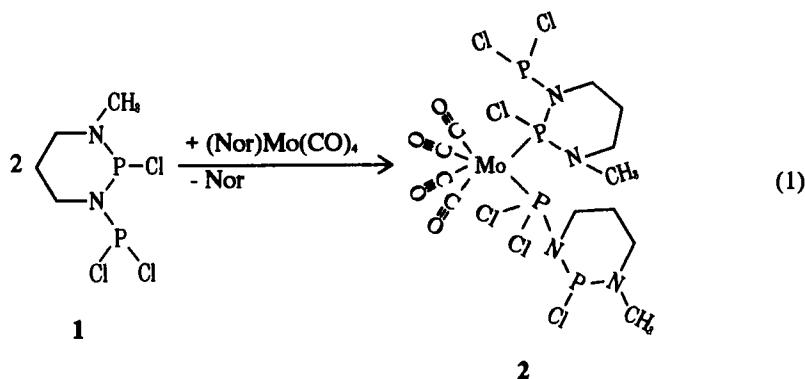
gegenüber Platin(II)chlorid und der Tetracarbonyl-Metall(0)-Gruppierung (Metall = Cr, Mo, W) wurde untersucht.⁴ Es ist wichtig festzuhalten, daß dabei sowohl die Substitutions- als auch die Isomerisierungsgeschwindigkeit maßgeblich durch das Metallzentrum und den Liganden bestimmt werden.⁴⁻⁸ Ähnliche Systeme, z.B. mit dem 1,3,5-Trimethyl-1,3,5,2 λ^3 -triazaphosphorinan-4,6-dion- oder mit dem 1,3,2-Benzodioxaphosphol-Grundgerüst, finden sich in Lit.⁹⁻¹¹ Insbesondere wird die Neigung zur Chelatbildung von am Phosphor N,N',N'-trimethylethylendiaminsubstituierten Verbindungen diskutiert.^{3,10,11} In keinem Fall wurde eine Isomerisierung beobachtet.

Im Folgenden wird über das Koordinationsverhalten von Dichlor- und Dimethoxyphosphinyl-1,3,2 λ^3 -diazaphosphorinanen¹²⁻¹⁴ gegenüber (Nor)Mo(CO)₄ (Nor = Norbornadien) und (COD)PtCl₂ (COD = 1,5-Cyclooctadien) berichtet. Insbesondere sollten die Koordinationsfähigkeit der Liganden und die Stereochemie bei deren Komplexbildung untersucht werden.

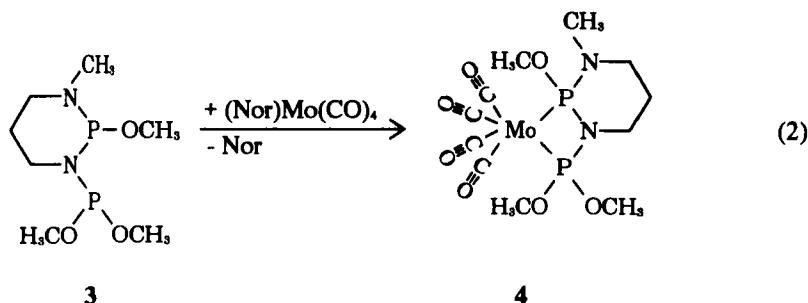
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Untersuchungen zur Koordinationschemie bei der Umsetzung der Liganden **1** und **3** mit (Nor)Mo(CO)₄ (Nor = Norbornadien) und bei der Umsetzung von **3** mit (COD)PtCl₂ (COD = 1,5-Cyclooctadien)

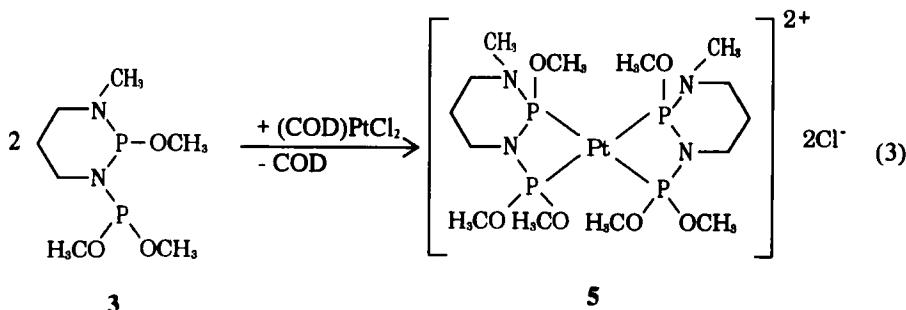
Nachdem Untersuchungen zur Darstellung und Strukturaufklärung von **1** und **3** durchgeführt wurden,^{12–14} erschien es von Interesse, die Koordinationsfähigkeit dieser Liganden gegenüber Übergangsmetallverbindungen zu untersuchen. Die Darstellung von *cis*-Bis(1-methyl-2-chlor-3-dichlorphosphinyl-1,3,2-diazaphosphorinan)tetracarbonylmolybdän(0) **2** erfolgte durch Umsetzung von **1** mit (Nor)Mo(CO)₄ im Molverhältnis 2:1 (s. Gleichung (1)).



Der monosubstituierte Chelatkomplex *cis*-(1-Methyl-2-methoxy-3-dimethoxyphosphinyl-1,3,2-diazaphosphorinan)tetracarbonylmolybdän(0) 4 wurde durch Umsetzung von 3 mit (Nor)Mo(CO)₄ in äquimolarem Verhältnis (s. Gleichung (2)) erhalten.



Die Umsetzung von 3 mit (COD)PtCl₂ erfolgte im Molverhältnis 2:1, wobei der ionische Bischelat-Platin(II)chlorid-Komplex 5 gebildet wurde (s. Gleichung (3)).



Die verwendeten Reagenzien zur Darstellung der *cis*-substituierten Tetracarbonyl-Mo(0)-Koordinationsverbindungen **2** und **4** und des ionischen Bischelat-Pt(II)chlorid-Komplexes **5** waren die Olefinkomplexe η^4 -Bicyclo[2.2.1]-2.5-hepta-dientetracarbonylmolybdän(0) (Norbornadientetracarbonylmolybdän(0)) und 1,5-Cyclooctadien-dichloro-platin(II). In den Edukten (Nor)Mo(CO)₄ und (COD)PtCl₂ ist die *cis*-Konfiguration durch das gebundene Norbornadien bzw. Cyclooctadien bereits vorgegeben, sie bleibt bei der Bildung der Komplexe **2**, **4** und **5** erhalten (s. Gleichungen (1)–(3)). Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Literaturberichten^{4,5} und bestätigen, daß für Molybdän und Platin bei gegebenen Liganden am ehesten reine *cis*-Komplexe zu erwarten sind. Hinsichtlich der Strukturverhältnisse in den Tetracarbonyl-Mo(0)-Komplexen **2** und **4** wird die 18-Valenzelektronenregel (18-VE-Regel) bestätigt.¹⁵ Da in allen Fällen die potentiell vierzähligen Liganden **1** und besonders **3** über das exocyclische und endocyclische Phosphoratom koordinieren, wird das Pearson-Konzept^{16–18} bestätigt.

Weil die cyclische Trimethoxyverbindung **3** bei den entsprechenden Umsetzungen mit (Nor)Mo(CO)₄ und (COD)PtCl₂ (vgl. Gleichungen (2) und (3)) als Chelatligand unter Ausbildung eines vergleichsweise seltenen MoPNP- und eines PtPNP-Vierrings fungiert, spielt offenbar nicht die π -Akzeptorwirkung, sondern die σ -Donatorwirkung des Liganden **3** die wesentliche Rolle. Im Falle der cyclischen Trichlorverbindung **1** findet also offensichtlich deshalb keine Chelatisierung statt, weil bei stark elektronenziehenden Substituenten wie Chlor die σ -Donatorfähigkeit der Phosphoratome erniedrigt und die π -Akzeptorfähigkeit erhöht wird (σ -Donator/ π -Akzeptor-Synergismus).^{15,16}

IR- UND NMR-SPEKTREN VON 2, 4 und 5

Die 18-VE-Regel und das Konzept des σ -Donator/ π -Akzeptor-Synergismus stellen rudimentäre Ansätze zur Diskussion von Struktur- und Bindungsverhältnissen in Übergangsmetall-Verbindungen dar; sie werden in den NMR- und IR-Spektren sowie in den Massenspektren reflektiert.

Mit der *Infrarotspektroskopie* können Aussagen über die Stereochemie (Konfiguration) der gebildeten Tetracarbonyl-Mo(0)-Komplexe gemacht werden. Bei der Charakterisierung der Produkte sind Lage und Anzahl der beobachteten IR-Banden von Bedeutung.^{15,19} Für Verbindungen des Typs *cis*-L₂M(CO)₄ (M = Cr, Mo, W) werden vier IR-aktive Carbonylschwingungen erwartet (Rasse 2 A₁ + B₁ + B₂, C_{2v} = Lokalsymmetrie).¹⁵ Der Chelatkomplex **4** zeigt vier CO-Banden bei ν = 2020 (st), 1945 (st), 1905 (st) und 1890 (st). Ebenso sind für die *cis*-disubstituierte Verbindung **2** im IR-Spektrum vier Banden bei ν = 2040 (st), 1960 (st), 1938 (st) und 1905 (st) zu beobachten.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Komplexe **2**, **4** und **5** sind zur Strukturaufklärung von untergeordneter Bedeutung. Im ¹H-NMR-Spektrum von **2** wird ein Dublett für die Resonanzen der (H₃C)NP- und (H_AH_BC)N(CH₃)P-Gruppen bei δ = 1.93 und 2.04 ppm mit den Kopplungskonstanten ³J(HP) = 6.54 und 7.82 Hz beobachtet. Das ¹H-NMR-Spektrum von **4** zeigt ein Dublett für die Resonanz der POCH₃- und P(OCH₃)₂-Gruppe bei δ = 3.26 und 3.29 ppm mit ³J(HP) = 13.8 und 14.06 Hz. Die ³J(HP)-Kopplungskonstanten der betreffenden Gruppen von **2** und **4** liegen im bekannten Bereich.⁴ Im ¹³C-NMR-Spektrum von **4** liegen die ²J(CP)-Kopplungskonstanten der (CH₃)NP-, CH₂NP(OCH₃)₂-, CH₂N(CH₃)POCH₃-, (CH₃O)P- und (CH₃O)₂P-Gruppe zwischen 5 und 16 Hz. Auffällig ist, daß die ²J(CP)-Kopplungskonstante der (CH₃)NP-Gruppe von **4**, im Vergleich zum freien Liganden **3**, um 26 Hz kleiner ist.^{4,13,14} Für die ¹³C-NMR-Resonanz der CO-Gruppen wurde ein Dublett bei δ = 208.77 ppm mit ²J(CP) = 11.27 Hz und ein Multiplett im Bereich von δ = 210.92–219.38 ppm beobachtet.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **5** zeigt sieben Multipletts im Bereich von 1.75–3.17 ppm (s. Experimenteller Teil). Die Resonanzen sind bestimmten Protonengruppen nicht zuzuordnen, da es sich um ein Spektrum höherer Ordnung handelt.²⁰

Die ³¹P-NMR-Spektren von **2** und **5** sind ebenfalls höherer Ordnung.^{21,22} Auf Grund der unterschiedlichen Koordination der Phosphoratome im disubstituierten Komplex **2** (vgl. Gleichung (1)) treten verschiedene ²J(PNP)-Kopplungskonstanten auf, so daß das für **2** erhaltene ³¹P-NMR-Spektrum zwei Multipletts bei δ = 129.72 und 162.22 ppm zeigt. Des Weiteren beobachtet man zwei Doublets bei δ = 121.29 und 157.58 ppm mit den Kopplungskonstanten von 24.77 und 24.61 Hz. Diese Werte weisen auf eine ²J(PMoP)-Kopplung zwischen den koordinierten Phosphoratomen der zwei N-Phosphinyl-1,3,2λ³-diazaphosphorinanliganden **1** mit *cis*-Geometrie hin.²³ Speziell für Tetracarbonyl-Metall(0)-Komplexe (Metall = Cr, Mo, W) liegen die ²J(PP)-Kopplungskonstanten für Komplexe mit *cis*-Geometrie zwischen –48 und 80 Hz und für Komplexe mit *trans*-Geometrie zwischen –29 und 315 Hz.^{4,6}

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **4** zeigt zwei Doublets bei δ = 129.71 und 147.01 ppm mit einer ²J(PNP)-Kopplungskonstanten von 44.39 Hz. Während damit die Verringerung von ²J(PNP) durch die Komplexbildung von 329 Hz auf 44.39 Hz

erheblich ist,^{13,14} weist im Vergleich zum $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert des Liganden **3** (zwei Dubletts bei $\delta = 121.0$ und 145.2 ppm)^{13,14} eine nur schwache Tieffeldverschiebung des $\delta(^{31}\text{P})$ -Wertes des Chelatkomplexes **4** auf eine erfolgte Koordination hin. Dieses Ergebnis deutet auf π -Rückbindungsanteile (relativ hohe Elektronendichte am endo- und exocyclischen Phosphoratom) hin.

Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte des ionischen Bis-Chelat-Platin(II)chlorid-Komplexes **5** (zwei stark aufgespaltene Multipletts bei $\delta = 48.3$ und 77.41 ppm) zeigen eine deutliche Hochfeldverschiebung im Vergleich zum freien Liganden **3** ($\delta^{31}\text{P}_{\text{endo}} = 121.0$ und $\delta^{31}\text{P}_{\text{exo}} = 145.2$ ppm).^{13,14} Es ist zu vermuten, daß die bei dieser Komplexbildung auftretende Hochfeldverschiebung sowohl am exo- als auch am endocyclischen Phosphoratom des Liganden um etwa den gleichen Betrag erfolgt, so daß der $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert von 48.3 ppm dem endocyclischen Phosphoratom und der von 77.41 ppm dem N-Phosphinyl-Phosphoratom zugeordnet werden kann.

Die Größe der $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstanten (2681 Hz für das endocyclische Phosphoratom im Diazaphosphorinanliganden und 3566 Hz für das N-Phosphinyl-Phosphoratom) legen eine cis-Stellung der Liganden am Platin im quadratisch-planaren Platin(II)-Komplex **5** nahe.^{24,25} Die im ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachtenden cis- und trans- $^2\text{J}(\text{PNP})$ -Kopplungen können erst durch eine Simulation des Spektrums exakt bestimmt werden.

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON **2**, **4** UND **5**

Die massenspektrometrische Charakterisierung von **2** und **4** erfolgte durch die EI-Massenspektrometrie (EI-MS) und von **5** durch FAB-Massenspektrometrie (FAB-MS) in Glycerin.²⁵

Massenspektrometrisch wird für **4** und **5** das Molekülion $[\text{M}]^+$ bzw. $[\text{Kation}]^+$ mit unterschiedlicher Intensität registriert (s. Experimenteller Teil bzw. Tabelle I). Basispeak im Massenspektrum von **2** ist das Fragment $[\text{Ligand}]^+$, was die schwache Koordination des Liganden **1** dokumentiert. Der Basispeak im Massenspektrum des Chelatkomplexes **4** ist das Fragment $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$. Dies ist auf die erhöhte

TABELLE I

FAB-massenspektrometrische
Fragmentierung des ionischen
Bischelat-Platin(II)chlorid-
Komplexes **5** in Glycerin
(m/z %).

766 (2) [Kation - H + Glycerin] ⁺
710 (3) [Kation + Cl] ⁺
675 (3) [Kation] ⁺
660 (7) [Kation - CH ₃] ⁺
646 (100) [Kation - N(CH ₃)] ⁺
615 (18) [Kation - PN(CH ₃)] ⁺
536 (56) [Kation - 2POCH ₃ - CH ₃] ⁺
420 (17) [Kation - CH ₃ - Ligand] ⁺
241 (29) [Ligand + H] ⁺
239 (10) [Ligand - H] ⁻

Stabilität des Mo-P-N-P-Vierringes in **4** zurückzuführen. Das Fragment $[\text{Ligand}]^+$ wird nur zu 18% registriert. Weitere Fragmente, die aufgrund ihrer Massenzahlen zugeordnet werden können, sind im Experimentellen Teil angegeben.

Im positiven FAB-Massenspektrum von **5** in Glycerin stellt das Fragment $[\text{Kation} - \text{N}(\text{CH}_3)]^+$ den Basispeak dar. Das Fragment $[\text{Kation}]^+$ wird nur mit geringer Intensität (3%) beobachtet. Positive Fragmente resultieren aus dem Abbau von POCH_3 -, PNCH_3 -, NCH_3 - und CH_3 -Gruppen. In einem Falle wird der potentiell zweizähnige Ligand **3** vom positiven Fragment $[\text{Kation} - \text{CH}_3]^+$ abgespalten und die Anlagerung von Glycerin an das Fragment $[\text{Kation} - \text{H}]^+$ beobachtet. Eine Spektrensimulation, die aufgrund der auftretenden signifikanten Isotopie von Platin^{26} sinnvoll war, zeigt eindeutig die Existenz des Fragmentes $[\text{Kation} + \text{Cl}]^+$. Negative Fragmente spielen eine untergeordnete Rolle. Relevante Fragmentierungen sind in Tabelle I angegeben.

DISKUSSION DER EINKRISTALL-RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON **4**

Die Röntgenstrukturanalyse (s. Abbildung 1) zeigt die Funktion von **3** als zweizähniger Ligand und bestätigt die *cis*-Geometrie des Tetracarbonyl-Mo(0)-Chelatkomplexes **4**.

Die Chelatisierung erfolgt durch das endo- und exocyclische Phosphoratom des Liganden; der "Biß"-Winkel P1-Mo-P2 beträgt $64.08(3)^\circ$ und entspricht einer star-

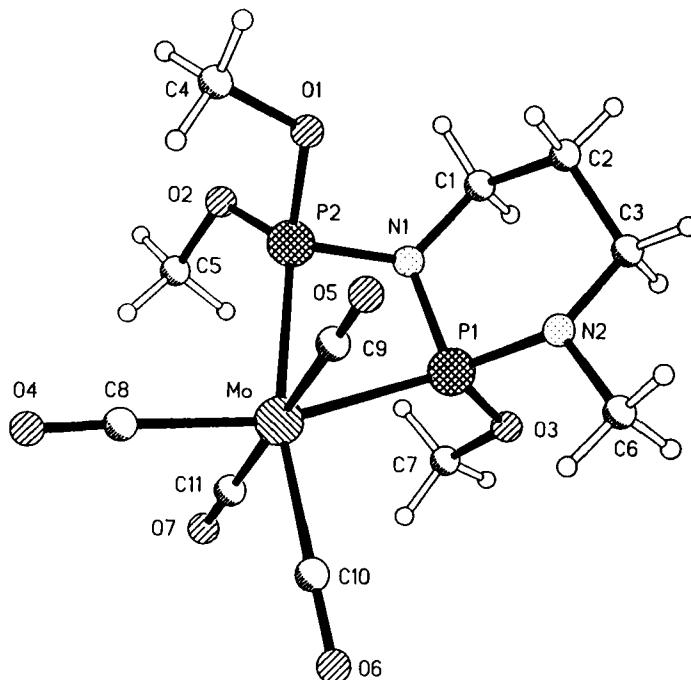


ABBILDUNG 1 Das Molekül von **4** im Kristall. Die Kugelradien sind willkürlich gewählt.

TABELLE II
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und-winkel [°] der Verbindung 4.

Mo-C(8)	200.2(3)	Mo-C(10)	201.3(3)
Mo-C(11)	203.6(3)	Mo-C(9)	204.1(3)
Mo-P(1)	247.44(10)	Mo-P(2)	248.27(13)
P(1)-O(3)	162.0(2)	P(1)-N(2)	166.0(2)
P(1)-N(1)	168.8(2)	P(1)...P(2)	262.99(12)
P(2)-O(1)	160.0(2)	P(2)-O(2)	160.5(2)
P(2)-N(1)	167.4(2)	N(1)-C(1)	148.2(3)
N(2)-C(6)	145.8(3)	N(2)-C(3)	147.7(3)
C(1)-C(2)	151.5(3)	C(2)-C(3)	152.5(4)
C(8)-Mo-C(10)	92.26(10)	C(8)-Mo-C(11)	89.05(10)
C(10)-Mo-C(11)	88.85(10)	C(8)-Mo-C(9)	90.24(10)
C(10)-Mo-C(9)	90.73(11)	C(11)-Mo-C(9)	179.17(10)
C(8)-Mo-P(1)	165.95(8)	C(10)-Mo-P(1)	101.51(7)
C(11)-Mo-P(1)	93.96(7)	C(9)-Mo-P(1)	86.83(8)
C(8)-Mo-P(2)	102.01(8)	C(10)-Mo-P(2)	165.28(7)
C(11)-Mo-P(2)	94.90(8)	C(9)-Mo-P(2)	85.69(8)
P(1)-Mo-P(2)	64.08(3)	O(3)-P(1)-N(2)	101.37(10)
O(3)-P(1)-N(1)	103.60(10)	N(2)-P(1)-N(1)	102.00(10)
O(3)-P(1)-Mo	128.44(7)	N(2)-P(1)-Mo	120.64(8)
N(1)-P(1)-Mo	95.93(7)	O(1)-P(2)-O(2)	97.66(10)
O(1)-P(2)-N(1)	100.76(10)	O(2)-P(2)-N(1)	107.78(10)
O(1)-P(2)-Mo	122.16(8)	O(2)-P(2)-Mo	128.64(7)
N(1)-P(2)-Mo	96.01(7)	C(1)-N(1)-P(2)	129.2(2)
C(1)-N(1)-P(1)	121.5(2)	P(2)-N(1)-P(1)	102.93(11)
O(4)-C(8)-Mo	178.3(2)	O(5)-C(9)-Mo	178.8(2)
O(6)-C(10)-Mo	179.2(2)	O(7)-C(11)-Mo	177.9(2)

ken Spannung des Mo-P1-N1-P2-Vierringes. N1 liegt 19.5 pm außerhalb der Ebene durch P1, Mo und P2, der Faltwinkel um die P1-P2-Achse beträgt 10.7°. Der P1-P2 Transannularabstand beträgt 262.99(12) pm, der Transannularabstand Mo-N1 313.6(2) pm. Die trans-ständigen Mo-C-Bindungsabstände zu den Phosphoratomen sind mit 200.2(3) [Mo-C8] bzw. 201.3(3) pm [Mo-C10] gegenüber Mo-C9 [204.1(3)] bzw. Mo-C11 mit 203.6(3) pm erwartungsgemäß etwas verkürzt. Die Mo-P1- und Mo-P2-Bindungslängen von 247.44(10) und 248.27(13) pm liegen im erwarteten Bereich.²⁷ Die Bindungsabstände P1-N1[168.8(2)], P1-N2 [166.0(2)] und P2-N1 mit 167.4(2) pm sind kurz.²⁸ Die einseitige starke Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie am Molybdänatom wird auch durch Betrachtung z.B. der Winkel P2-Mo-C10 [165.28(7)°] und P2-Mo-C8 [102.01(8)°] deutlich, die erhebliche Differenzen zu den Idealwerten zeigen. Die Koordinationsgeometrie beider Phosphoratome ist entsprechend stark tetraedrisch verzerrt (s. Tabelle II). N1 ist nur schwach pyramidal, es liegt 23.0 pm außerhalb einer durch die α -Atome seiner Substituenten gelegten Ebene. Die Sauerstoffatome O3 an P1 und O2 an P2 sind synperiplanar, der Torsionswinkel O3-P1...P2-O2 beträgt 1.60(14)°. Gleiches gilt für N2 an P1 und O1 an P2 (Torsionswinkel 1.80(11)°). Der sechsgliedrige Heterocycle zeigt nahezu ideale Sesselkonformation.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Arbeitsbedingungen entsprachen den in Lit.¹ angegebenen. Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet.²⁹ Mit "im Vakuum" (abgekürzt "i. V."), ohne weitere Angaben, wird ein Druck

TABELLE III
Experimentelle Daten zur Darstellung der Verbindungen 2, 4, 5.

Koordinationsverbindung	2	4	5
Ansatz [g (mmol)]	0.43 (1.43) (Nor)Mo(CO) ₄ 0.78 (2.88) 1	0.4 (1.33) (Nor)Mo(CO) ₄ 0.32 (1.33) 3	0.4 (1.1) (COD)PtCl ₂ 0.52 (2.17) 3
Lösungsmittel	30 ml Hexan	30 ml Hexan	30 ml Dichlormethan
Aufarbeitung und Reinigung des Produktes	Einengen der Lösung und Waschen von 2 mit Et ₂ O	Kristallisation von 4 bei -20°C	Ausfällen von 5 durch Zugabe von Diethylether und Waschen mit Et ₂ O
Farbe des Produktes	farblos	farblos	farblos
Ausbeute g (mmol, %)	0.53 (0.74, 52)	0.43 (0.96, 72)	0.65 (0.87, 79)
Schmp. (°C)	120 (Zers.)	152 (Zers.)	160

von 0.05 mmHg bei 25°C bezeichnet. Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: 1-Methyl-2-chlor-3-dichlorphosphinyl-1,3,2λ³-diazaphosphorinan 1¹³⁻¹⁴; 1-Methyl-2-methoxy-3-dimethoxyphosphinyl-1,3,2λ³-diazaphosphorinan 3¹³⁻¹⁴; Norbornadientetracarbonylmolybdän(0)³⁰; η⁴-1,5-Cyclooctadiendichloroplatin(II).³¹

—NMR-Spektren: Bruker AC 200 (¹H: 200.1 MHz, ¹³C: 50.3 MHz, ³¹P: 81 MHz). Die Werte der chemischen Verschiebung sind in δ (ppm) gegen Tetramethylsilan (TMS) (¹H, ¹³C), 85-proz. Phosphorsäure (³¹P) angegeben. Hochfeldverschiebungen sind mit negativem, Tieffeldverschiebungen mit positivem Vorzeichen, relativ zum Standard, angegeben. ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt aufgenommen. Massenspektren wurden auf dem Gerät Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Infrarotspektren [Angaben in cm⁻¹] wurden auf einem Beckman-IR-4260-Spektrometer (als CH₂Cl₂-Lösung in NaCl-Küvetten) aufgenommen. Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät Büchi 510 bestimmt.

—Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

Darstellung der Tetracarbonyl-Mo(O)-Komplexe 2 und 4 und der ionischen Bischelat-Platin(II)chlorid-Koordinationsverbindung 5:

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Der Ausgangskomplex (Nor)Mo(CO)₄ bzw. (COD)PtCl₂ wurde in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelegt, der Ligand 1 bzw. 3 bei Raumtemperatur zugetropft und 1 d gerührt. Das Produkt wurde durch Einengen der Lösung bzw. durch Zugabe von Diethylether oder durch Abkühlung auf -20°C erhalten, abfiltriert, gewaschen und i. V. getrocknet.

Charakterisierung der Komplexe 2, 4 und 5:

cis-Bis(1-methyl-2-chlor-3-dichlorphosphinyl-1,3,2-diazaphosphorinan)tetracarbonylmolybdän(0) (2)

—IR (in CH₂Cl₂): ν = 2040 (st), 1960 (st), 1938 (st) und 1905 (st) cm⁻¹ (CO). —¹H-NMR (C₆D₆, 200.1 MHz): δ = 0.98 (m, 2H, 2 × CH₂(CH_AH_B)CH₂); 1.39 (m, 2H, 2 × CH₂(CH_AH_B)CH₂); 1.93 und 2.04 (d, 8H, ³J(HP) = 6.54 bzw. 7.82 Hz, 2 × H_ACNPCI und 2 × (CH_AH_B)NPCl); 2.51 (m, 2H, 2 × H_ACN(CH_AH_B)CH₂); 3.18 (m, 2H, 2 × H_AH_BCNPCI₂); 3.49 (m, 2H, 2 × H_AH_BCNPCI₂). —³¹P-NMR (C₆D₆, 81 MHz): δ = 121.29 (d, 1P, ²J(PMoP) = 24.77 Hz, CIPMo) und 129.72 (m, 1P, PCl); 157.58 (d, 1P, ²J(PMoP) = 24.61 Hz, Cl₂PMo) und 162.22 (m, 2P, PCl₂). —EI-MS: m/z (%) = 462 (5) [M (für ⁹⁸Mo) - L]⁺; 406 (39) [M - L - 2CO]⁺; 350 (14) [M - L - 4CO]⁺; 252 (13) [L]⁺; 219 (62) [L - Cl + 2H]⁺; 217 (100) [L - Cl]⁺; 181 (7) [Cl₂PNPCl]⁺; 146 (6) [Cl₂PNP bzw. CIPNPCI]⁺; 116 (39) [NPN(CH₃)(CH₂)₃]⁺; 110 (11) [CIPN(CH₃)CH₂ + H]⁺; 94 (4) [CIPNCH₂]⁺; 88 (17) [NPN(CH₃)CH₂]⁺; 72 (5) [N(CH₃)(CH₂)₃ + H]⁺; 60 (11) [PN(CH₃)]⁺.

C₁₂H₁₈Cl₆N₄O₄P₂Mo (714.86) Ber. C 20.16 H 2.54 N 7.84%,
Gef. C 20.41 H 2.62 N 7.69%.

cis-(1-Methyl-2-methoxy-3-dimethoxyphosphinyl-1,3,2-diazaphosphorinan)tetracarbonylmolybdän(0) (4)

—IR (in CH₂Cl₂): ν = 2020 (st), 1945 (st), 1905 (st) und 1890 (st) cm⁻¹ (CO). —¹H-NMR (C₆D₆,

200.1 MHz): δ = 0.91 und 1.58 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_A\text{H}_B\text{CH}_2$); 2.18 und 2.79 (m, 4H, $\text{H}_2\text{CN}(\text{CH}_3)$ und $\text{H}_2\text{CNP}(\text{OCH}_3)_2$); 2.40 (d, 3H, $^3\text{J}(\text{HP})$ = 16.30 Hz, $\text{H}_3\text{CNPOCH}_3$); 3.26 und 3.29 (d, 9H, $^3\text{J}(\text{HP})$ = 13.86 bzw. 14.06 Hz, POCH_3 und $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$). — ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50.3 MHz): δ = 26.45 (s, 1C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 37.97 (d, 1C, $^2\text{J}(\text{CP})$ = 15.18 Hz, $\text{CH}_2\text{NP}(\text{OCH}_3)_2$); 38.53 (d, 1C, $^2\text{J}(\text{CP})$ = 5.29 Hz, $\text{CH}_3\text{NPOCH}_3$); 46.99 (d, 1C, $^2\text{J}(\text{CP})$ = 7.75 Hz, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{POCH}_3$); 52.86 und 52.93 (d, 3C, $^2\text{J}(\text{CP})$ = 5.83 bzw. 8.85 Hz, POCH_3 und $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$; 208.77 (d, $^2\text{J}(\text{CP})$ = 11.27 Hz, (CO); 210.92–219.38 (m, (CO). — ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 81 MHz): δ = 129.71 (d, 1P, POCH_3) und 147.01 (d, 1P, $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$, $^2\text{J}(\text{PNP})$ = 44.39 Hz in beiden Fällen). —EI-MS: m/z (%) = 450 (29) [M (bezogen auf ^{109}Mo) $^+$; 422 (22) [M - CO] $^+$; 394 (6) [M - 2CO] $^+$; 366 (66) [M - 3CO] $^+$; 338 (100) [M - 4CO] $^+$; 242 (21) [L + 2H] $^+$; 240 (18) [L] $^+$; 211 (11) [M - L + H] $^+$; 155 (4) [M - L - 2CO + H] $^+$; 93 (19) [P(OCH₃)₂] $^+$; 71 (10) [H₃CN(CH₃)₃] $^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Mo}$ (448.19) Ber. C 29.48 H 4.06 N 6.25%
Gef. C 29.51 H 4.03 N 6.00%.

cis-Bis(1-methyl-2-methoxy-3-dimethoxyphosphinyl-1,3,2-diazaphosphorinan)platin(II)chlorid (5):

— ^1H -NMR (CDCl_3 , 200.1 MHz): δ = 1.75, 2.16, 2.61, 2.72, 2.90, 3.15 und 3.71 (m, 36H, 2 \times $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 2 \times $\text{H}_2\text{CN}(\text{CH}_3)$, 2 \times $\text{H}_2\text{CNP}(\text{OCH}_3)_2$, 2 \times $\text{H}_3\text{CNPOCH}_3$, 2 \times POCH_3 und 2 \times $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$). — ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 81 MHz): δ = 48.30 (m, 2P, ^1J ($^{31}\text{P}_{\text{endo}}\text{ }^{195}\text{Pt}$) = 2681 Hz, 2 \times POCH_3) und 77.41 (m, 2P, ^1J ($^{31}\text{P}_{\text{exo}}\text{ }^{195}\text{Pt}$) = 3566 Hz, 2 \times $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$. —FAB-MS-Untersuchungen (s. Tabelle I).

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_4\text{Pt}$ (746.40) Ber. C 22.53 H 4.87 N 7.51%
Gef. C 22.34 H 4.59 N 8.40%.

Kristallstrukturanalyse von (4): Kristalldaten: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Mo}$, M = 448.19, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/n$, a = 774.3(4), b = 1858.1(7), c = 1224.5(5) pm, β = 95.08(4) $^\circ$, U = 1.7548 nm³, Z = 4, D_x = 1.696 Mg m⁻³, $\lambda(\text{MoK}_\alpha)$ = 71.073 pm, μ = 0.96 mm⁻¹, $F(000)$ = 904, T = 143 K.

TABELLE IV

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter (pm² $\times 10^{-1}$)
der Verbindung 4.

	x	y	z	U (eq)
Mo	5606.1 (2)	6675.5 (1)	2281.0 (2)	16.3 (1)
P (1)	7027.1 (8)	5521.1 (3)	1898.1 (5)	16.6 (1)
P (2)	7869.2 (8)	6256.5 (3)	3701.9 (5)	17.4 (1)
O (1)	7398 (2)	5861.7 (10)	4797.9 (13)	25.4 (4)
O (2)	9565 (2)	6675.0 (9)	4215.0 (14)	24.7 (4)
O (3)	8148 (2)	5320.9 (9)	883.9 (14)	23.6 (4)
O (4)	4273 (3)	8099.3 (11)	3314 (2)	38.9 (5)
O (5)	3004 (3)	5755.2 (13)	3591 (2)	47.4 (6)
O (6)	2830 (3)	6795.3 (12)	245 (2)	39.2 (5)
O (7)	8144 (3)	7622.3 (10)	975 (2)	32.7 (4)
N (1)	8527 (2)	5556.6 (10)	2985 (2)	17.9 (4)
N (2)	6048 (3)	4743.7 (10)	2100 (2)	20.1 (4)
C (1)	9514 (3)	4909.1 (13)	3378 (2)	22.4 (5)
C (2)	8279 (4)	4290.8 (14)	3521 (2)	27.8 (5)
C (3)	7129 (3)	4121.6 (13)	2477 (2)	26.1 (5)
C (4)	6690 (4)	6276 (2)	5643 (2)	39.5 (7)
C (5)	10316 (3)	7221 (2)	3577 (2)	31.4 (6)
C (6)	4557 (3)	4557.2 (14)	1341 (2)	27.5 (5)
C (7)	9321 (5)	5847 (2)	517 (3)	44.2 (8)
C (8)	4779 (3)	7581.3 (14)	2951 (2)	24.2 (5)
C (9)	3922 (3)	6087.3 (14)	3113 (2)	27.6 (5)
C (10)	3831 (3)	6757.0 (13)	983 (2)	24.2 (5)
C (11)	7261 (3)	7274.4 (12)	1450 (2)	21.7 (5)

Datensammlung und -reduktion: Ein farbloses Prisma $0.4 \times 0.4 \times 0.35$ mm wurde auf einen Glasfaden mit Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel de Haën) montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Stoe STADI-4 mit Siemens LT-2-Tieftemperaturzusatz) gebracht. Im 2 θ -Bereich 6–55° wurden 4334 Intensitäten gemessen, von denen 4023 unabhängig waren ($R_{\text{int}} = 0.019$). Die Gitterkonstanten wurden aus $\pm \omega$ -Werten von 48 Reflexen im 2 θ -Bereich 20–23° verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde mit Hilfe von ψ -scans durchgeführt (min./max. Transmission 0.56/0.64).

Strukturlösung and -verfeinerung: Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F² (Programm "SHELXL-92," G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit starren Methylgruppen bzw. mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Der endgültige wR(F²)-Wert für alle Reflexe war 0.079 (konventioneller R(F)-Wert 0.028). 212 Parameter; S = 1.1; max Δ/σ = 0.002; max Δρ = 880 e nm⁻³. Atomkoordinaten sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse (H-Atom-Koordinaten, vollständige Bindungslängen und -winkel, anisotrope Auslenkungsparameter, Struktur faktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbh, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, deponiert. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD-400861 angefordert werden.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe sowie der BASF AG, der BAYER AG, der DEGUSSA AG und der HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien.

LITERATUR

1. I. Neda, H.-J. Plinta und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 333 (1993).
2. I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **78**, 271 (1993).
3. I. Neda, T. Kaukorat und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **80**, 241 (1992).
4. H.-J. Plinta, I. Neda und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 100 (1994).
5. D. T. Dixon, J. C. Kola und J. A. S. Howell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1307.
6. F. B. Ogilvie, J. M. Jenkins und J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1916 (1970).
7. R. B. King, *Inorg. Chem.*, **2**, 936 (1963).
8. R. B. King und T. F. Korenowski, *Inorg. Chem.*, **10**, 1188 (1971).
9. T. G. Meyer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **47b**, 517 (1992).
10. T. Kaukorat, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **47b**, 755 (1992).
11. T. Kaukorat, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **125**, 301 (1992).
12. C. Mundt und L. Riesel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **77**, 145 (1993).
13. C. Mundt, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin (1993).
14. C. Mundt und L. Riesel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, im Druck.
15. Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie*, 2. Aufl.; B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1988**, S. 226 ff. und 278 f.
16. F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, 1. Aufl.; Verlage Salle und Sauerländer, Frankfurt am Main, **1979**, S. 46 f. und 235 ff.
17. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **45**, 581 (1968).
18. I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Übers. von H. Hopf, 1. korrig. Nachdruck; VCH, Weinheim, Basel, Cambridge und New York, **1988**, S. 41 ff.
19. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," 4. Aufl.; Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1986**, S. 291 ff.
20. H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart und New York, **1983**, S. 175 ff.
21. L. Heuer, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (1989).
22. J. F. Nixon und A. Pidcock, *Ann. Rev. NMR Spectrosc.*, **2**, 345 (1969).
23. E. G. Finer und R. K. Harris, *Progr. NMR Spectrosc.*, **6**, 61 (1971).
24. M. J. Baker und P. G. Pringle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 314.
25. H.-J. Plinta, R. Gereke, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 737 (1992).

26. M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 4. Aufl.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart und New York (1991) S. 281f.
27. R. Vogt, P. G. Jones, A. Kolbe und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **124**, 2705 (1991).
28. G. Bettermann, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Phosphorus and Sulfur*, **28**, 327 (1986).
29. D. D. Perrin und W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals"; Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto (1988).
30. M. A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2037.
31. H. C. Clark und L. E. Manzer, *J. Organometal. Chem.*, **59**, 411 (1973).