

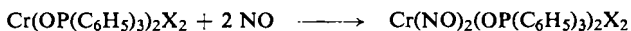
WOLFGANG BECK und KARLHEINZ LOTTES

Über Metall-Stickoxid-Komplexe, XVII¹⁾Über neue Nitrosylchromverbindungen des Typs
 $\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br, J)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 31. Oktober 1962)

Die Umsetzung von Phosphinoxid-chrom(II)-halogeniden $\text{Cr}(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br, J) mit NO führt unter Anlagerung von Stickoxid zu diamagnetischen Dihalogeno-dinitrosyl-bis(triphenylphosphinoxid)-chrom(II)-Verbindungen $\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{X}_2$. Auch die Bildung der entsprechenden Phosphiniminverbindungen kann IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über phosphinhaltige Nitrosylverbindungen der Übergangsmetalle¹⁾ wurde versucht, auch entsprechende Verbindungen des Chroms darzustellen. Dazu wurden Phosphinoxid-chrom(II)-halogenide des Typs $\text{Cr}(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{X}_2$ ²⁾ mit Stickoxid umgesetzt. Komplexe mit Phosphinoxidliganden sind hierzu besonders geeignet, da im Gegensatz zu Phosphin-Komplexen der Ligand nicht mehr durch NO angegriffen wird³⁾. Beim Einleiten von NO-Gas in eine Suspension von $\text{Cr}(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br, J) in Brombenzol bilden sich bereits bei Temperaturen um 0° tiefrote Lösungen, aus denen Dihalogeno-dinitrosyl-bis(triphenylphosphinoxid)-chrom(II)-Verbindungen isoliert werden:



Die Bildungstendenz nimmt vom Chlorid zum Jodid zu. Die Dinitrosylverbindungen entstehen auch beim Überleiten von NO (bei 40--50°) über die festen Phosphinoxid-chrom(II)-halogenide, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Die Nitrosyl-Komplexe zeigen eine Farbvertiefung vom Chlorid (orange) zum Bromid (rostrot) und Jodid (schwarzrot). Sie sind gegenüber Luft und Feuchtigkeit wesentlich stabiler als die sehr empfindlichen Ausgangssubstanzen $\text{Cr}(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{X}_2$. Die IR-Spektren zeigen jeweils zwei für koordinativ gebundenes NO[⊖] charakteristische N—O-Valenzfrequenzen (z. B. 1856 und 1723/cm beim $\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2$ in CCl_4 -Lösung). Die Absorptionen der Chloridverbindung bei 335 und 315/cm können den Cr—Cl-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Gegenüber dem freien Phosphinoxid sind die $\nu_{\text{P-O}}$ -Banden um ca. 40/cm nach längeren Wellen verschoben, wie auch bei anderen Phosphinoxid-Komplexen festgestellt wurde⁴⁾. IR-spektroskopisch kann

1) Aus der Publikationsreihe von W. HIEBER und Mitarbb.; XVI. Mitteil.: W. HIEBER und I. BAUER, Z. anorg. allg. Chem., im Erscheinen [1963].

2) K. ISSLEIB, A. TZSCHACH und H. O. FRÖHLICH, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 164 [1959].

3) W. HIEBER und R. KRAMOLOWSKY, Z. Naturforsch. **16b**, 555 [1961]; ferner Z. anorg. allg. Chem., im Erscheinen [1963].

4) F. A. COTTON, R. D. BARNES und E. BANNISTER, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2199.

eine Struktur jeweils mit Transstellung aller gleichartigen Liganden (Pseudo D_{2h} -Symmetrie) ausgeschlossen werden, da hier nur je eine ν_{N-O} - und ν_{Cr-Cl} -Bande zu erwarten wäre. Aus der Anzahl der N—O- und Cr—Cl-Absorptionen kann zwischen den weiteren geometrischen Isomeren nicht unterschieden werden, jedoch spricht die große Aufspaltung der N—O-Valenzfrequenzen für Transstellung der NO-Gruppen. Erwartungsgemäß sind die edelgaskonfigurierten, hexakoordinierten Dinitrosylverbindungen diamagnetisch und nach Leitfähigkeitsmessungen in Aceton weitgehend unpolar gebaut.

Auch die entsprechenden Phosphinimin-Komplexe $Cr(NO)_2(HNP(C_6H_5)_3)_2X_2$ konnten speziell durch ihre IR-Spektren nachgewiesen werden. Die Ausgangssubstanzen $Cr(HNP(C_6H_5)_3)_2X_2$ ($X = Br, J$) sind jedoch noch oxydationsempfindlicher als die analogen Phosphinoxidverbindungen und reagieren mit NO wesentlich langsamer sowie nur bei höherer Temperatur (60° in Benzol). Demzufolge werden bei der Umsetzung mit NO überwiegend Oxydationsprodukte gebildet, die sich nur schwer abtrennen lassen. Die NO-Absorptionen der Dinitrosylphosphinimin-Komplexe liegen bei 1836, 1692/cm (Bromid) sowie 1818, 1685/cm (Jodid; fest in KBr).

Mit den dargestellten Nitrosylkomplexen des Chroms ergibt sich folgende Reihe von phosphin- bzw. phosphinoxidhaltigen Nitrosylhalogeniden der 3d-Metalle: $Cr(NO)_2L_2X_2$, $Mn(NO)_2L_2X^5$, $Fe(NO)_2LX^3$, $Co(NO)_2LX^6$, $Ni(NO)L_2X^{1,7}$ und $[Ni(NO)LX]_2$.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. HIEBER sind wir für das stets fördernde Interesse zu besonderem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Verwendung sorgfältig getrockneter, sauerstofffreier Lösungsmittel durchgeführt.

Die Darstellung der Ausgangssubstanzen erfolgte nach der für $Cr(OP(C_6H_5)_3)_2Cl_2$ beschriebenen Methode²⁾ durch Umsetzung der wasserfreien Chrom(II)-halogenide mit Triphenylphosphinoxid bzw. Triphenylphosphinimin⁸⁾ in Brombenzol bei 150° .

Dibromo-dinitrosyl-bis(triphenylphosphinoxid)-chrom(II): In eine Suspension von 0,4 g $Cr(OP(C_6H_5)_3)_2Br_2$ in 13 ccm Brombenzol wird bei -5° langsam gereinigtes und getrocknetes NO-Gas eingeleitet. Dabei wird die Ausgangssubstanz allmählich gelöst, und die Brombenzollösung färbt sich tiefrot. Gegen Ende der Reaktion (nach ca. 20 Min.) wird das Kühlbad entfernt und bis zum Erwärmen auf Raumtemperatur weiter NO eingeleitet. Es wird von einem geringen Rückstand abfiltriert und die Lösung mit etwa 3 ccm n-Pentan versetzt. Der gebildete flockige Niederschlag, der teilweise Oxydationsprodukte enthält, wird verworfen und aus der Lösung durch Versetzen mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge an n-Pentan die Dinitrosylverbindung ausgefällt. Nach längerem Aufbewahren bei -15° wird der jetzt feinkristalline Niederschlag auf einer G3-Fritte gesammelt, mit wenig n-Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält eine rostrote Substanz, die in trockenem Zustand recht luftbeständig

⁵⁾ W. HIEBER, W. BECK und H. TENGLER, Z. Naturforsch. 16b, 68 [1961]; ferner Z. anorg. allg. Chem. 318, 136 [1962].

⁶⁾ W. HIEBER und K. HEINICKE, Z. Naturforsch. 16b, 553 [1961]; ferner Z. anorg. allg. Chem. 316, 305 [1962].

⁷⁾ W. HIEBER und I. BAUER, Z. Naturforsch. 16b, 556 [1961].

⁸⁾ Die Darstellung von Triphenylphosphinimin erfolgte nach: R. APPEL und A. HAUSS, Chem. Ber. 93, 405 [1960], R. APPEL und E. GUTH, Z. Naturforsch. 15b, 57 [1960].

ist und bei 115° unter Zersetzung (Gasentwicklung) schmilzt. Die frische Lösung in absol. Aceton zeigt keine Leitfähigkeit. Die Substanz löst sich gut in Brombenzol und Aceton, schlecht in Benzol und CCl₄, und ist praktisch unlöslich in n-Pentan und Petroläther. In Alkohol und Aceton tritt alsbald Zersetzung ein, wie aus dem Auftreten von Leitfähigkeit zu erkennen ist.

IR-Absorptionsfrequenzen (fest, in KBr): ν_{N-O} 1847, 1714/cm; ν_{P-O} 1149/cm.

Cr(NO)₂(OP(C₆H₅)₃)₂Br₂ (828.4) Ber. Cr 6.29 Br 19.19 C 52.20 H 3.65 N 3.38
Gef. Cr 6.26 Br 19.03 C 52.22 H 3.70 N 3.11

In gleicher Weise lassen sich auch Cr(NO)₂(OP(C₆H₅)₃)₂Cl₂ und Cr(NO)₂(OP(C₆H₅)₃)₂J₂ darstellen.

Dichloro-dinitrosyl-bis(triphenylphosphinoxid)-chrom(II): Im Gegensatz zum Bromid reichern sich beim Chlorid bei der fraktionierten Fällung mit n-Pentan die Zersetzungsprodukte in der Endfraktion an. Die Substanz ist orange-braun gefärbt und zeigt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie das Bromid. Leitfähigkeitsmessung bei 25° in absol. Aceton: $\mu_v = 7.95$ [$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$], $\nu = 770$ [$l \text{ Mol}^{-1}$]. Schmp. 121° (Zers.).

IR-Absorptionsfrequenzen (fest, in KBr): ν_{N-O} 1848, 1706/cm; ν_{P-O} 1161/cm.

Cr(NO)₂(OP(C₆H₅)₃)₂Cl₂ (739.5) Ber. Cr 7.03 Cl 9.59 C 58.47 H 4.09 N 3.79
Gef. Cr 7.05 Cl 9.51 C 57.34 H 4.10 N 3.51

Dijodo-dinitrosyl-bis(triphenylphosphinoxid)-chrom(II): Die schwarz-rote Substanz ist in Brombenzol leichter löslich als die Brom- und Chlorverbindung.

IR-Absorptionsfrequenzen (fest, in KBr): ν_{N-O} 1841, 1711/cm; ν_{P-O} 1162/cm.

Magnetische Messung: $\chi_g = -0.245 \cdot 10^{-6}$ [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]; $\chi_{\text{Mol}} = -226 \cdot 10^{-6}$ [$\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1}$] (bei 291° K).

Cr(NO)₂(OP(C₆H₅)₃)₂J₂ (922.4) Ber. C 46.88 H 3.22 N 3.04 Gef. C 46.94 H 3.35 N 3.05