

Ekkehard Lindner, Reinhard Lehner und Herbert Scheer

Über substituierte Phosphorylhalogenide, II¹⁾

Das komplexchemische Verhalten phosphinsubstituierter Phosphorylhalogenide gegenüber Lewis-Säuren

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 29. Oktober 1966)

Triphenylphosphinoxid-Metallhalogenid-1:1-Donor-Acceptor-Komplexe sind nach einem neuen, allgemein anwendbaren Verfahren durch Einwirkung von $[(C_6H_5)_3PP(Cl_2)O]Cl$ (**1**) auf Metallhalogenide in einem indifferenten Lösungsmittel gemäß Gl. (1) zugänglich. Während im Falle von **2–8** die Metalle über eine Sauerstoffbrücke an den Phosphor geknüpft sind, geht bei **11** und **12** der Sauerstoff vom Phosphor zum Metall über. Molekulargewichtsbestimmungen zufolge sind alle Komplexe monomer zu formulieren. An Hand von magnetischen Messungen und der IR-Spektren werden die Struktur- und Bindungsverhältnisse dieser neuen Verbindungen diskutiert.

Obwohl Triorganylphosphinoxid-Metallhalogenid-Komplexe schon von *Pickard* und *Kenyon*²⁾ vor vielen Jahren beschrieben worden sind, haben zahlreiche Autoren³⁾ dieses Thema erst in neuerer Zeit wieder aufgegriffen, um die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen und vor allem ihre Struktur an Hand von IR-⁴⁾ und UV-⁵⁾Spektren eingehend zu studieren. Während *Tyree*, *Cotton* sowie *Merijanian* und *Zingaro*⁶⁾ diese Untersuchungen auch auf Triorganylarsinoxide ausdehnten, berichten *Tyree* und Mitarbb.^{5,7)}, *Gans* und *Smith*, *Kohl*, *Lewis* und *Whyman* bzw. *Hart* und *Newbery*⁸⁾ außerdem über Metall-oxid-halogenid-Phosphinoxid-Komplexe. Sämtliche Verbindungen lassen sich in der Regel durch direkte Einwirkung von Phosphinoxid auf Metallhalogenide darstellen und enthalten

¹⁾ I. Mitteil.: *E. Lindner* und *H. Schieß*, Chem. Ber. **99**, 3331 (1966).

²⁾ *R. H. Pickard* und *J. Kenyon*, J. chem. Soc. [London] **1906**, 262.

³⁾ *J. C. Sheldon* und *S. Y. Tyree*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4775 (1958); *D. M. L. Goodgame* und *F. A. Cotton*, J. chem. Soc. [London] **1961**, 3735 und die dort zit. Lit.; *K. Issleib* und *H. Reinhold*, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 113 (1962) und die dort zit. Lit.; *M. J. Frazer*, *W. Gerrard* und *R. Twaits*, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 637 (1963).

⁴⁾ *F. A. Cotton*, *R. D. Barnes* und *E. Bannister*, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2199.

⁵⁾ *S. M. Horner* und *S. Y. Tyree jr.*, Inorg. Chemistry **2**, 568 (1963).

⁶⁾ *D. J. Phillips* und *S. Y. Tyree jr.*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1806 (1961); *D. M. L. Goodgame*, *M. Goodgame* und *F. A. Cotton*, Inorg. Chemistry **1**, 239 (1962); vgl. auch *G. A. Rodley*, *D. M. L. Goodgame* und *F. A. Cotton*, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1499; *A. Merijanian* und *R. A. Zingaro*, Inorg. Chemistry **5**, 187 (1966).

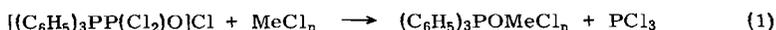
⁷⁾ *S. M. Horner* und *S. Y. Tyree jr.*, Inorg. Chemistry **1**, 122 (1962).

⁸⁾ *P. Gans* und *B. C. Smith*, J. chem. Soc. [London] **1964**, 4172; *F. J. Kohl*, *J. Lewis* und *R. Whyman*, J. chem. Soc. A [London] **1966**, 630; *F. A. Hart* und *J. E. Newbery*, J. inorg. nuclear Chem. **28**, 1334 (1966).

mehr $(C_6H_5)_3PO$ als dem Verhältnis 1:1 entspricht. Hingegen muß die Bildung der bisher nur in verhältnismäßig geringer Anzahl isolierten Phosphinoxid-Metallhalogenid-1:1-Addukte^{3,9)} doch mehr als zufällig angesehen werden.

I. Das Verhalten von $[(C_6H_5)_3PP(Cl_2)O]Cl$ (1) gegenüber $AlCl_3$ und einigen Halogeniden der Metalle der IV., V. und VIII. Nebengruppe

Dichlorphosphoryl-triphenylphosphonium-chlorid (1), über das erst vor kurzem berichtet wurde¹⁾, eignet sich, wie Umsetzungen mit $AlCl_3$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, VCl_3 , $NbCl_5$, $FeCl_3$ und $CoCl_2$ gezeigt haben, in hervorragender Weise zur Darstellung von Triphenylphosphinoxid-Metallhalogenid-1:1-Komplexen mit einer Metall-Sauerstoff-Phosphor-Brücke, wenn dieses mit einem kleinen Überschuß des betreffenden Metallhalogenids reagiert:



1

- 2: $MeCl_n = AlCl_3$, farblos
 3: $MeCl_n = TiCl_4$, gelb
 4: $MeCl_n = ZrCl_4$, blaßgelb
 5: $MeCl_n = VCl_3$, rosa
 6: $MeCl_n = NbCl_5$, gelbgrün
 7: $MeCl_n = FeCl_3$, hellgelb
 8: $MeCl_n = CoCl_2$, tiefblau

Im Falle der schwerflüchtigen Halogenide $AlCl_3$, $ZrCl_4$, VCl_3 , $NbCl_5$, $FeCl_3$ und $CoCl_2$ sind als Reaktionsmedium indifferente Lösungsmittel, besonders offenkettige oder cyclische Äther, in denen sie sich ausgezeichnet lösen, vorteilhaft. Nach Gl. (1) erhält man also nicht die primär erwarteten Chlorometallat-Komplexe des Typs $[(C_6H_5)_3PP(Cl_2)O]_{1,2}[MeCl_{n+1}$ bzw. $MeCl_{n+2}]$, vielmehr wird während der Reaktion PCl_3 abgespalten, das sich quantitativ erfassen läßt. Die durchwegs feuchtigkeitsempfindlichen, zum Teil tief farbigen 1:1-Komplexe, die ohne Zersetzung aus Acetonitril bzw. Tetrahydrofuran (THF) umkristallisiert werden können, sind Molekulargewichtsbestimmungen zufolge monomer und haben definierte Schmelz- oder Zersetzungspunkte. 2 und 6 sind identisch mit den bereits in der Literatur erwähnten Verbindungen^{3,9)}. Mit Ausnahme von 5 und 7, die in Acetonitril wahrscheinlich in $(C_6H_5)_3PO$ und VCl_3 bzw. $FeCl_3$ dissoziieren, zeigen die genannten Addukte wenig Leitfähigkeit.

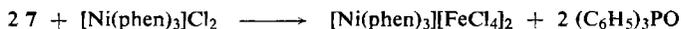
3, 5, 7 und 8 unterscheiden sich, abgesehen von ihren Farben, den analytischen Daten und ihren IR-Spektren, in charakteristischer Weise von den bereits bekannten 2:1-Anlagerungs-Komplexen $((C_6H_5)_3PO)_2MeCl_n$ ($MeCl_n = TiCl_4$ ³⁾, VCl_3 ¹⁰⁾, $FeCl_3$ ³⁾, $CoCl_2$ ¹¹⁾); sie spalten nämlich beim Erhitzen mit verd. Natronlauge nur 1 Mol $(C_6H_5)_3PO$ /1 Mol Metallhalogenid ab, welches durch seinen Schmp. (157°) sowie an

⁹⁾ M. E. Peach und T. C. Waddington, J. chem. Soc. [London] 1962, 3450; F. Schindler, H. Schmidbaur und G. Jonas, Angew. Chem. 77, 170 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 153 (1965); Chem. Ber. 98, 3345 (1965); K. W. Bagnall, D. Brown und J. G. H. du Preez, J. chem. Soc. [London] 1965, 5217; D. Brown, J. F. Easey und J. G. H. du Preez, J. chem. Soc. A [London] 1966, 258.

¹⁰⁾ K. Issleib und G. Bohn, Z. anorg. allg. Chem. 301, 188 (1959).

¹¹⁾ K. Issleib und B. Mitscherling, Z. anorg. allg. Chem. 304, 73 (1960).

Hand des IR-Spektrums identifiziert wurde. Speziell bei der Umsetzung von **7** mit einer methanolischen Lösung von $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ erhält man 1 Mol $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{FeCl}_4]_2$ pro 2 Mol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$:



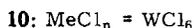
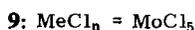
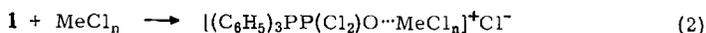
Die Bildung der 1:1-Komplexe hängt nicht von der Art des Lösungsmittels und bis zu einem gewissen Grade auch nicht vom Verhältnis 1: Metallhalogenid, sondern allein von dem in Gl. (1) wiedergegebenen Darstellungsverfahren ab. Aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ und TiCl_4 , VCl_3 , FeCl_3 sowie CoCl_2 erhält man die 2:1-Komplexe ebenfalls in jedem Falle, ganz gleich in welchem Verhältnis man die Reaktionspartner umsetzt oder in welchem Lösungsmittel gearbeitet wird.

Der für **3** ermittelte Diamagnetismus stimmt mit der in dieser Verbindung für das Titan angenommenen Oxydationszahl von +IV überein, während man für **7** den für 5 ungepaarte Elektronen zu erwartenden Paramagnetismus von $\mu_{\text{eff}} = 6.27 \text{ BM}$ gegenüber dem nach der „Nur-Spin-Formel“ berechneten Wert von 5.91 BM findet.

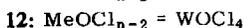
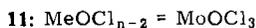
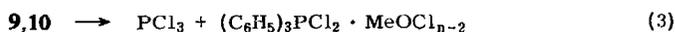
NiCl_2 reagierte mit einer ätherischen Suspension von **1** auch nach tagelangem Erhitzen unter Rückfluß in Äther, THF bzw. Acetonitril wegen der völligen Unlöslichkeit von NiCl_2 nicht. Auch Schmelzreaktionen führten zu keinem Erfolg, da sich **1** bereits oberhalb 200° völlig zersetzt. Die Reaktionen verlaufen nur dann im Sinne von Gl. (1), wenn das entsprechende Metallhalogenid in Lösung gebracht werden kann.

II. Umsetzung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PP}(\text{Cl}_2)\text{O}]\text{Cl}$ (**1**) mit MoCl_5 und WCl_6

Anders verläuft die Reaktion indessen, wenn man **1** mit MoCl_5 und WCl_6 umsetzt, da letztere sauerstoffhaltigen Verbindungen unter Abgabe von Cl^- -Ionen ihren Sauerstoff ganz oder teilweise entziehen. Bei der Einwirkung der beiden Halogenide auf eine ätherische Suspension von **1** erfolgt wohl intermediär eine Anlagerung der Metalle an den Sauerstoff des $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PP}(\text{Cl}_2)\text{O}]^+$ -Kations:



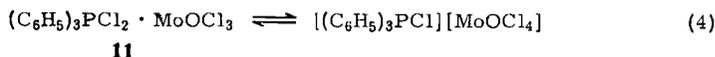
9 und **10** sind sehr instabil und spalten PCl_3 unter Mitnahme des für die P—P-Bindung verantwortlichen Bindungselektronenpaares ab:



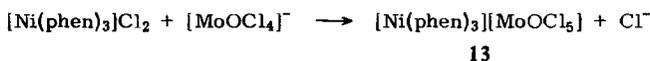
Ähnliche Beobachtungen sind schon von *Horner* und *Tyree*⁷⁾ bei der Reaktion von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ mit MoCl_5 gemacht worden. Sie erhielten nicht den erwarteten Anlagerungskomplex mit einer P—O—Me-Brücke, vielmehr fand ein Übergang des O-Atoms vom $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ zum Molybdän unter Bildung von MoOCl_3 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_2$ statt.

Der für **11** gefundene Paramagnetismus von $\mu_{\text{eff}} = 2.03 \text{ BM}$ deutet auf ein ungepaartes Elektron hin, womit die Oxydationszahl von +V erhalten geblieben ist. Die in Äther unlöslichen, stark hygroskopischen, monomeren Verbindungen **11** (ocker-

farben) und **12** (dunkelgrün) zeigen Leitfähigkeit in Acetonitril. Nachdem die Äquivalentleitfähigkeit von **11** etwa doppelt so groß ist wie die von **12**, ist ein Gleichgewicht zwischen dem neutralen und einem ionogen gebauten Mo-Komplex zu diskutieren:



Jedenfalls reagiert das erst vor kurzem bekannt gewordene $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Anion¹², das sich wahrscheinlich entsprechend dem Gleichgewicht (4) ständig nachbildet, mit großvolumigen Kationen, wie mit $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$, gemäß



unter Bildung des gelbbraunen, in Methanol unlöslichen Tri(1.10-phenanthrolin)-nickel(II)-pentachloro-oxo-molybdats(V) (**13**).

III. IR-Spektren und Bindungsfragen

Sämtliche Verbindungen wurden zwischen 4000 und 400/cm fest in KBr, von 400–200/cm als Nujolsuspension vermessen, da sich praktisch alle Lösungsmittel infolge ihrer zahlreichen, starken Eigenabsorption bzw. ihrer zersetzenden Wirkung, als ungeeignet erwiesen.

Bezüglich einer Schwingungsanalyse können der Triphenylphosphin-Ligand sowie die MeCl_n -Reste als völlig isolierte Gruppen behandelt werden, denn die (pseudo)- C_{3v} -Symmetrie für AlCl_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 und VCl_3 in **2–5**, von FeCl_3 in **7** sowie die (pseudo)-Symmetrie C_{2v} für CoCl_2 in **8** und C_{4v} für NbCl_5 in **6** bleiben nahezu erhalten, so daß $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ als Punktmasse aufgefaßt werden kann. Somit sind für die MeCl_3 -Komplexe **2**, **5** und **7** jeweils zwei IR-aktive ($\text{A}_1 + \text{E}$), für die MeCl_4 - bzw. MeCl_5 -Komplexe **3** und **4** bzw. **6** drei IR-aktive ($2\text{A}_1 + \text{E}$) νMeCl -Banden sowie für **8** zwei ($\text{A}_1 + \text{B}_2$)-Me–Cl-Absorptionen zu erwarten, die in zahlreichen Fällen auch tatsächlich gefunden werden. Da jedoch Kristalleffekte nicht ganz auszuschließen sind, erfolgen Aufspaltungen, die die genaue Zuordnung häufig erschweren. Als Zuordnungshilfe dient die Tatsache, daß die intensitätsstärkeren Banden den E-Schwingungen entsprechen, während die symmetrischen A_1 -Schwingungen im allgemeinen intensitätsschwächer auftreten. Aus Tab. 1 läßt sich entnehmen, daß die Me–Cl-Valenzschwingungen sämtlicher 1:1-Komplexe im Vergleich zu den reinen Halogenometallat-Anionen bzw. Metallhalogeniden deutlich nach langen Wellen verschoben sind, was für eine merkliche σ -Elektronenwechselwirkung vom Sauerstoff des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ -Restes zum Metall spricht.

Von besonderer Bedeutung für eine eindeutige Strukturbestimmung sind die symmetrischen und asymmetrischen P–O–Me-Valenzschwingungen (Tab. 2). Die asymmetrischen, intensitätsstärkeren Banden (νPO) können in allen Verbindungen aufgefunden werden und fallen in den Bereich zwischen 1160 und 950/cm, sind also im Vergleich zum $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ (1191/cm) zum Teil ganz erheblich nach langen Wellen

¹² E. A. Allen, B. J. Brisdon, D. A. Edwards, G. W. A. Fowles und R. G. Williams, J. chem. Soc. [London] 1963, 4649; D. Brown, ebenda 1964, 4944.

Tab. 1. Vergleichende Übersicht der Me—Cl-Valenzschwingungen von Triphenylphosphinoxid-Metallhalogenid-1:1-Komplexen, einschließlich 11 und 12 und den entspr. reinen Metallhalogeniden bzw. Halogenometallaten (in cm^{-1})

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POAlCl}_3$ (2) 352 s—m (A_1) 495 m (E)	$[\text{AlCl}_4]^-$ 575 (F_2)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POTiCl}_4$ (3) 261 s (A_1) 248 sch (A_1)? 336 m (E)	TiCl_4 490 (F_2)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POZrCl}_4$ (4) — — — (A_1)? — — — (A_1)? 318 s (E)	ZrCl_4 421 (F_2)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POVCl}_3$ (5) — — — (A_1)? 331 m (E)	VCl_4 475 (F_2)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PONbCl}_5$ (6) — — — (A_1)? 327 m (A_1)? 351 m (E)	NbCl_5 355 (A'_1) 412 (A'_1) 497 (E')	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POFeCl}_3$ (7) 320 m (A_1) 378 st (E)	$[\text{FeCl}_4]^-$ 385 (F_2)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POCoCl}_2$ (8) 315 m (A_1) 340 m (B_2)	CoCl_2 493 Σ_u^+	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_2 \cdot \text{MoOCl}_3$ (11) 325 st 340 m	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_2 \cdot \text{WOCl}_4$ (12) 320 m 362 sch 330 sch?

verschoben. Dadurch, daß die Metalle jeweils nur an einen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ -Rest gebunden sind, die O—Me- σ -Bindung also besonders gefestigt wird, sinkt der p_π - d_π -Rückgabebindungsanteil der O—P-Bindung stark ab. Dies fällt auf, wenn man z. B. die in der Literatur beschriebene 2:1-Verbindung $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO})_2\text{TiCl}_4$ ¹³⁾, deren νPO -Bande bei 1130/ cm absorbiert, mit 3 (Tab. 2) vergleicht. Alle diese Befunde erhärten schließlich die schon in Gl. (1) für Triphenylphosphinoxid-Metallhalogenid-1:1-Komplexe postulierte P—O—Me-Brücke. Nicht so leicht sind dagegen die $\nu_s\text{P—O—Me}$ -Valenzschwingungen aufzufinden, die im Gegensatz zu den asymmetrischen intensitätsschwach und im fernen IR erscheinen. Mit einiger Sicherheit lassen sich lediglich die $\nu_s\text{P—O—Al}$ - bzw. $\nu_s\text{P—O—Co}$ -Banden zuordnen, da vor allem die erste Frequenz in derselben Größenordnung liegt wie die von *Wartenberg* und *Goubeau*¹³⁾ für die $\text{Cl}_3\text{POAlCl}_3$ -1:1-Anlagerungsverbindung gefundene Absorption $\nu_s\text{P—O—Al}$ (440/ cm). Die vereinfachte Berechnung der Kraftkonstante für die P—O- bzw. Al—O-Bindung nach dem 3-Massenmodell ergibt für $f_{\text{PO}} = 7.5_1$ $\text{mdyn}/\text{Å}$ bzw. $f_{\text{AlO}} = 1.6_8$ $\text{mdyn}/\text{Å}$, die beiden P—O- und Al—O-Oszillatoren sind also stark miteinander gekoppelt. Durch Anwendung der *Sieberts*chen Näherungsformel¹⁴⁾ läßt sich ein Bindungsgrad von 1.7 für die P—O-Bindung und 0.3 für die Al—O-Bindung abschätzen. Die Kraftkonstanten stimmen mit den von *Cotton*, *Barnes* und *Bannister*⁴⁾ für verschiedene Triphenylphosphinoxid-Metallhalogenid-Komplexe berechneten Werten gut überein. Die relativ kleine Kraftkonstante der schwachen Al—O-Bindung

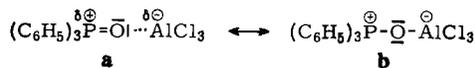
¹³⁾ E. W. *Wartenberg* und J. *Goubeau*, Z. anorg. allg. Chem. **329**, 269 (1964).

¹⁴⁾ H. *Siebert*, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 170 (1953).

Tab. 2. P—O—Me- und Me—O-Valenzschwingungen sowie substituentenabhängige IR-Absorptionen des $(C_6H_5)_3P$ -Liganden in Phosphinoxid-Metallhalogenid-1:1-Komplexen (cm^{-1})

2	3	4	5	6	Zuordnung
388 s	—	—	—	—	$\nu_s P-O-Me$
1156 st	1060 sst	1054 sst	1146 st	939 } sst, b 953 }	$\nu_{as} P-O-Me$
450 ss	438 s	429 s	427 s	435 s	$\nu_3 P-C_6H_5$
465 ss	458 ss	468 ss	473 ss	460 ss	
542 st	542 st	542 st	542 st	536 st	$\gamma P-C_6H_5$
520 m-st	562 sch	522 s	—	566 ss	
690 st	691 st	692 st	688 sch	687 m-st	$\nu_2 P-C_6H_5$
702 m			694 m 700 sch		
1114 sch	1124 sst	1124 st	1123 sst	1112 sch	$\nu_1 P-C_6H_5$
1125 st				1124 st	
7	8	11	12	$(C_6H_5)_3PO$	
—	417 s				$\nu_s P-O-Me$
1146 st	1152 sst				$\nu_{as} P-O-Me$
		976 m	977 m	1191 sst	νPO νMeO
		987 m			
423 s	443 ss	448 s	448 s	451 s	$\nu_3 P-C_6H_5$
				457 s	
475 ss	465 ss	469 ss	467 ss	462 ss	
543 sst	538 sst } b 546 sst }	539 st	538 st	543 sst	$\gamma P-C_6H_5$
560 sch	520 sch	518 m	519 st	502 s	
692 st	692 st	687 st	685 st	698 st	$\nu_2 P-C_6H_5$
		697 m	700 m		
1124 sst	1120 st	1113 st	1114 st	1122 sst	$\nu_1 P-C_6H_5$
		1125 sch	1124 sch		

ist charakteristisch für Anlagerungs-Komplexe und kann durch experimentelle Befunde bestätigt werden; schon durch geringe Mengen Feuchtigkeit erfolgt Zersetzung der Verbindung unter Lösung der Al—O-Bindung, so daß für **2** die folgenden mesomeren Grenzformeln am Grundzustand beteiligt sind,



wobei Formel **a** sicher größere Bedeutung zukommt. Während für **5**, **7** und **8** grundsätzlich das gleiche gilt, sind die Me—O-Bindungen auf Grund der ungewöhnlich niedrigen P—O-Frequenzen von **3**, **4** und insbesondere **6** wesentlich stärker, so daß **a** und **b** etwa gleiches Gewicht besitzen.

Bei **2** und **5** erscheint im Bereich von 595—605/cm eine Bande mittlerer Intensität, die einer P—Cl-Valenzschwingung angehört. Wahrscheinlich ist dies auf eine geringfügige Zersetzung der beiden Verbindungen bei der Vorbereitung der Probe zurückzuführen.

Ein Austausch des O-Atoms vom Phosphor zum Metall hat sich bei **11** und **12** vollzogen. Die P—O-Absorptionen sind verschwunden, dafür treten neue Banden auf, deren Lage und Intensität für Me—O-Doppelbindungen sprechen. Auf Grund des

Spektrums kann jedoch nicht entschieden werden, ob **11** ionogen oder unpolar vorliegt, da die ν MoO-Bande¹⁵⁾ der beiden Species fast an derselben Stelle liegt. Jedenfalls zeigen **11** und **12** je eine intensive P—Cl-Absorption bei 589/cm, die entweder von $(C_6H_5)_3PCl_2$, dessen Cl-Atome sich in *trans*-Stellung befinden, oder von dem $[(C_6H_5)_3PCl]^+$ -Kation herrühren.

Die Frequenzen der substituentenabhängigen Schwingungen des Triphenylphosphin-Liganden in sämtlichen 1:1-Komplexen haben sich gegenüber dem reinen $(C_6H_5)_3PO$ nicht wesentlich geändert, da das Phosphoratom in beiden Verbindungen eine positive Ladung trägt, sie sind also im Vergleich zum $(C_6H_5)_3P$ praktisch alle nach kurzen Wellen verschoben (Tab. 2). Indessen fällt auf, daß in den Spektren von **11** und **12** ν_1PC gegenüber den anderen 1:1-Verbindungen, die eine P—O—Me-Brücke enthalten, bei etwas niedrigeren Frequenzen liegen (1113 bzw. 1114/cm gegenüber 1123—1125/cm). Diese Tatsache weist darauf hin, daß **11** und **12** anders gebaut sein müssen. Alle anderen Schwingungen des $(C_6H_5)_3P$ -Gerüsts bleiben erwartungsgemäß praktisch lagekonstant.

Herrn Prof. Dr. Ing. H. Behrens danken wir herzlich für die großzügige Förderung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung des IR-Gerätes sowie der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, für die kostenlose Überlassung von Ausgangsmaterialien.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Reaktionen müssen unter *peinlichem Ausschluß* von Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden. Die jeweils angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf **1**.

Die Molekulargewichte wurden nach *Rast* bestimmt. Zur Messung der IR-Spektren diente ein IR-7-Spektralphotometer der Fa. Beckman; für den langwelligen Bereich wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet.

1. $(C_6H_5)_3POAlCl_3$ (**2**) wird aus einer Lösung von 1.37 g (10.3 mMol) $AlCl_3$ in 10 ccm Äther und einer Suspension von 3.22 g (7.7 mMol) Dichlorphosphoryl-triphenylphosphoniumchlorid (**1**) in ebensoviel Äther erhalten. Nachdem man 1 Stde. kräftig geschüttelt hat, wird filtriert (G4), das Rohprodukt in 15 ccm THF gelöst und nochmals filtriert (G4). Das farblose, sehr feuchtigkeitsempfindliche, in polaren Mitteln lösliche **2** (Schmp. 157°) läßt sich durch Digerieren mit Petroläther wieder ausfällen. Ausb. 83%.

$C_{18}H_{15}POAlCl_3$ (411.6) Ber. Al 6.55 H 3.67 Cl 25.83 P 7.52

Gef. Al 6.08 H 3.38 Cl 25.72 P 7.21 Mol.-Gew. 371

Äquivalentleitfähigkeit in THF: $\nu = 393 l \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\mu = 0.75 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$.

2. $(C_6H_5)_3POTiCl_4$ (**3**): Zu 3.54 g (8.54 mMol) **1** gibt man 2.4 g (12.81 mMol) $TiCl_4$. Unter Wärmeentwicklung bildet sich ein farbloses Öl, das nach einiger Zeit erstarrt. Nach Abziehen von überschüss. $TiCl_4$ i. Hochvak. wird der Rückstand in Acetonitril gelöst und nach Filtrieren (G4) die Lösung i. Hochvak. eingeengt. Durch Digerieren mit Äther und Kühlen mit flüss. Luft wird die Kristallisation beschleunigt. Man kristallisiert die zitronengelbe, schwach hygroskopische Ti-Verbindung **3** schließlich 4 mal aus Acetonitril um, wäscht mit

¹⁵⁾ C. G. Barraclough, J. Lewis und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] 1959, 3552; F. A. Cotton und R. M. Wing, Inorg. Chemistry 4, 867 (1965).

Äther und trocknet i. Hochvak. Ausb. ca. 35%. **3** ist bis 200° stabil, löst sich mäßig in Aceton sowie Acetonitril und ist unlöslich in unpolaren Solventien.

$C_{18}H_{15}POTiCl_4$ (468.0) Ber. Ti 10.23 H 3.23 Cl 30.30 P 6.61

Gef. Ti 10.98 H 2.94 Cl 30.19 P 7.32 Mol.-Gew. 431

Äquivalentleitfähigkeit in CH_3CN : $\nu = 4695 l \cdot Mol^{-1}$, $\mu = 17.83 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$.

3. (C_6H_5)₃POZrCl₄ (**4**): Eine filtrierte Lösung von 2.97 g (12.7 mMol) ZrCl₄ in 200 ccM Äther läßt man langsam unter Umschütteln zu einer Suspension von 3.38 g (8.1 mMol) **1** in 20 ccM Äther tropfen. Nach 1/2 Stde. ist die Reaktion beendet. Nun wird vom überschüss. ZrCl₄ und PCl₃ abfiltriert (G4), das Rohprodukt nach Trocknen i. Vak. in 10 ccM CH₃CN aufgenommen und das Filtrat (G4) i. Hochvak. auf ca. 2 ccM eingengt. Durch Digerieren mit Äther erhält man das blaßgelbe, sehr hygroscopische **4**, das in allen polaren Mitteln löslich ist. Ausb. 79%.

$C_{18}H_{15}POZrCl_4$ (511.3) Ber. Zr 17.84 C 42.28 H 2.95 Cl 27.73 P 6.05

Gef. Zr 17.63 C 42.25 H 2.44 Cl 28.02 P 6.12 Mol.-Gew. 483

Äquivalentleitfähigkeit in CH_3CN : $\nu = 688 l \cdot Mol^{-1}$, $\mu = 6.04 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$.

4. (C_6H_5)₃POVCl₃ (**5**): In 50 ccM Diglyme löst man 3.41 g (8.2 mMol) **1** und 1.58 g (10.1 mMol) VCl₃. Nachdem man die Reaktionsmischung 20 Min. unter Rückfluß erhitzt hat, ist die Farbe von Rot nach Blau umgeschlagen; beim Abkühlen wird sie wieder rot. Durch Zugabe von Äther wird **5** ausgefällt, in der Kälte filtriert (−60°) und sofort i. Hochvak. getrocknet. Aus Dioxan erhält man das rosarote, hygroscopische, in polaren Mitteln lösliche **5** analysenrein. Ausb. 78%.

$C_{18}H_{15}POVCl_3$ (435.6) Ber. V 11.69 C 49.63 H 3.47 Cl 24.41 P 7.11

Gef. V 11.78 C 49.57 H 3.98 Cl 24.52 P 7.01 Mol.-Gew. 418

Äquivalentleitfähigkeit in CH_3CN : $\nu = 276 l \cdot Mol^{-1}$, $\mu = 74.58 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$.

5. (C_6H_5)₃PONbCl₅ (**6**) erhält man wie **2** aus einer Lösung von 2.63 g (9.74 mMol) NbCl₅ in 25 ccM Äther und 3.15 g (7.58 mMol) **1**. Nach Umkristallisieren aus CH₃CN ist das hygroscopische, in CH₃CN und Aceton lösliche, gelbgrüne **6** (Zers.-P. 165°) analysenrein. Ausb. 45%.

$C_{18}H_{15}PONbCl_5$ (548.5) Ber. H 2.75 Cl 32.37 P 5.64 Gef. H 2.70 Cl 32.16 P 5.72

Äquivalentleitfähigkeit in CH_3CN : $\nu = 1551 l \cdot Mol^{-1}$, $\mu = 14.4 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$.

6. (C_6H_5)₃POFeCl₃ (**7**): Zu einer Suspension von 3.44 g (8.3 mMol) **1** in 20 ccM Äther tropft man eine Lösung von 1.54 g (9.5 mMol) FeCl₃ in 15 ccM Äther. Nach 1 Stde. Schütteln ist die Reaktion beendet und **7** wird abfiltriert (G3); im Filtrat befinden sich überschüss. FeCl₃ und PCl₃, welches sich quantitativ (Ber. 1.13 g Gef. 1.01 g) nachweisen läßt. Das i. Hochvak. getrocknete **7** löst man in 10 ccM CH₃CN, filtriert (G4), engt i. Vak. auf wenige ccM ein und digeriert mit Äther solange, bis das hellgelbe, mäßig feuchtigkeitsempfindliche, in CH₃CN und THF leicht lösliche **7** (Schmp. 168°) ausfällt. **7** erhält man auch, wenn man **1** und FeCl₃ im Molverhältnis 1:10 umsetzt. Ausb. 85%.

$C_{18}H_{15}POFeCl_3$ (440.5) Ber. Fe 12.67 C 49.08 H 3.43 Cl 24.14 P 7.03

Gef. Fe 12.61 C 49.07 H 3.43 Cl 24.08 P 7.21 Mol.-Gew. 421

Äquivalentleitfähigkeit in CH_3CN : $\nu = 493 l \cdot Mol^{-1}$, $\mu = 79.14 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$.

Umsetzung von **7** mit verd. wäbr. Natriumhydroxid: 50 mg (0.11 mMol) **7** werden mit verd. Natriumhydroxid-Lösung kurz erhitzt. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure lassen sich 30.7 mg (C_6H_5)₃PO (Schmp. 157°), entspr. 1 Mol (C_6H_5)₃PO/1 Mol FeCl₃, abfiltrieren.

7 und $[Ni(phen)_3]Cl_2$: Zu einer Lösung von 100 mg (0.23 mMol) **7** in 5 ccm Methanol gibt man einen größeren Überschuß einer methanolischen Lösung von $[Ni(phen)_3]Cl_2$. Nach kurzer Zeit fällt ein goldgelber Niederschlag aus, Ausb. 94%.

$[Ni(C_{12}H_8N_2)_3][FeCl_4]_2$ (994.7) Ber. Fe 11.23 Gef. Fe 11.09

7. $(C_6H_5)_3POCoCl_2$ (**8**): Zu 4.83 g (11.6 mMol) **1** und 1.71 g (13.17 mMol) $CoCl_2$ in 20 ccm THF gibt man soviel Äther, bis sich an der Wand blaue Kristalle abscheiden. Man filtriert (**G4**), wäscht mehrmals mit Äther und trocknet **8** (Schmp. 240°) i. Hochvak., Ausb. 85%. Das hygroskopische **8** löst sich in polaren Mitteln leicht.

$C_{18}H_{15}POCoCl_2$ (408.1) Ber. Co 14.43 C 52.97 H 3.74 Cl 17.37

Gef. Co 14.85 C 53.28 H 3.87 Cl 18.09 Mol.-Gew. 385

Äquivalentleitfähigkeit in CH_3CN : $\nu = 589 l \cdot Mol^{-1}$, $\mu = 11.57 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$.

8. $(C_6H_5)_3PCl_2 \cdot MoOCl_3$ (**11**): Die Darstellung erfolgt wie bei **7** aus 3.57 g (8.6 mMol) **1** und 3.0 g (10.9 mMol) $MoCl_5$. Nach Umkristallisieren aus CH_3CN erhält man das hygroskopische, in polaren Mitteln lösliche **11** (Schmp. 121°). Ausb. 85%.

$C_{18}H_{15}Cl_5MoOP$ (571.2) Ber. Mo 17.40 C 39.18 H 2.72 Cl 32.06 P 5.61

Gef. Mo 17.36 C 38.68 H 2.60 Cl 31.98 P 5.70 Mol.-Gew. 580

Äquivalentleitfähigkeit in CH_3CN : $\nu = 674 l \cdot Mol^{-1}$, $\mu = 80.75 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$.

Umsetzung von **11** mit $[Ni(phen)_3]Cl_2$: 150 mg (0.27 mMol) **11** in 20 ccm Methanol werden mit einer methanol. Lösung von $[Ni(phen)_3]Cl_2$ versetzt. Nach kurzer Zeit bildet sich das gelbbraune *Tri(1.10-phenanthrolin)-nickel(II)-pentachloro-oxo-molybdat(V)* (**13**), das IR-spektroskopisch identifiziert wurde ($\nu_{MoO} = 977/cm$).

9. $(C_6H_5)_3PCl_2 \cdot WOCl_4$ (**12**) wird wie bei **7** aus 3.2 g (7.7 mMol) **1** und 3.1 g (7.7 mMol) WCl_6 erhalten. Da sich WCl_6 in Äther schlecht löst, sind größere Mengen Lösungsmittel nötig. Schließlich wäscht man so lange mit Äther, bis die braune Farbe des Filtrats verschwindet. Das dunkelgrüne **12** besitzt dieselben Eigenschaften wie **11**, Ausb. 96%.

$C_{18}H_{15}Cl_6OPW$ (674.8) Ber. W 27.24 C 32.03 H 2.24 Cl 31.52

Gef. W 26.97 C 31.49 H 2.37 Cl 31.61 Mol.-Gew. 623

Äquivalentleitfähigkeit in CH_3CN : $\nu = 674 l \cdot Mol^{-1}$, $\mu = 30.06 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$.

[457/66]