

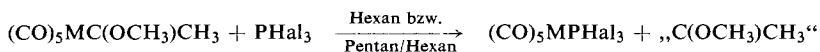
Ernst Otto Fischer und Lothar Knauß

Phosphortribromid- und Phosphortrijodid-pentacarbonyl-Komplexe des Chroms(0), Molybdäns(0) und Wolframs(0)

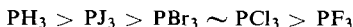
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 23. Juli 1968)



Durch Umsetzung der Methylmethoxycarbon-pentacarbonyl-metall(0)-Komplexe von Cr, Mo und W mit PBr_3 und PJ_3 in Hexan bzw. einem Pentan/Hexan-Gemisch wurden gemäß



in nucleophiler Substitution erstmals $(\text{CO})_5\text{CrPBr}_3$, $(\text{CO})_5\text{MoPBr}_3$, $(\text{CO})_5\text{WPBr}_3$ sowie $(\text{CO})_5\text{CrPJ}_3$, $(\text{CO})_5\text{MoPJ}_3$ und $(\text{CO})_5\text{WPJ}_3$ gewonnen. Aus der Lage der jeweils kürzestwelligen ν_{CO} -Bande der diamagnetischen Verbindungen und ihrem Vergleich mit der der $(\text{CO})_5\text{MPCl}_3$ - und $(\text{CO})_5\text{MPH}_3$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) sowie der von $(\text{CO})_5\text{WPF}_3$ ergibt sich für die PX_3 -Liganden folgende Reihe effektiver, aus σ -Donor- und π -Akzeptoranteil resultierender Ladungsübertragung $\text{P} \rightarrow \text{Metall} \rightarrow \text{CO}$



Übergangsmetall-carbonyl-Komplexe mit substituierten Phosphinen als Liganden sind seit langem bekannt. Ihre IR-spektroskopische Untersuchung führte zur Aufstellung von Reihen, in denen die phosphorhaltigen Liganden entsprechend ihren π -Akzeptoreigenschaften angeordnet und klassifiziert wurden^{1,2}. Monophosphin PH_3 selbst konnte erst vor kurzem als Ligand in stabilen Komplexverbindungen, z. B. des Typs $(\text{CO})_5\text{MPH}_3$ ³, *cis*- $(\text{CO})_4\text{M}(\text{PH}_3)_2$ ^{4,5,6} und *cis*- $(\text{CO})_3\text{M}(\text{PH}_3)_3$ ⁷ erstmals charakterisiert werden. Von Übergangsmetall-carbonyl-Komplexen mit Phosphortrihalogeniden als Liganden waren nur solche mit Phosphortrifluorid und Phosphortrichlorid bekannt. Als einziger uns bekannter Komplex des Phosphortribromids wurde bisher $\text{Ni}(\text{PBr}_3)_4$ beschrieben⁸.

1) W. D. Horrocks und R. Craig Taylor, *Inorg. Chem.* **2**, 723 (1963).

2) W. Strohmeier und F. J. Müller, *Chem. Ber.* **100**, 2812 (1967).

3) E. O. Fischer, E. Louis und R. J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **80**, 122 (1968), *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 136 (1968).

4) E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, E. Moser und J. Müller, *J. Organometal. Chem.* **14**, P9 (1968).

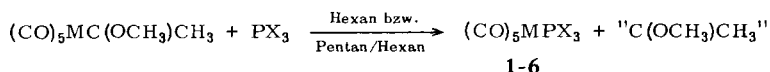
5) E. Moser und E. O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen.

6) Nach einer persönlichen Mitteilung von E. L. Muetterties (27. 5. 68) wurden unabhängig bei E. I. Du Pont de Nemours, Experimental Station, nach einer anderen Methode die *cis*- $(\text{CO})_4\text{M}(\text{PH}_3)_2$ -Komplexe wie auch weitere PH_3 -Komplexe ebenfalls erhalten.

7) E. O. Fischer und E. Louis, unveröffentlichte Untersuchungen.

8) G. Wilkinson, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5501 (1951).

Es gelang uns nun durch nucleophile Substitution des Carbenrestes in Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-metall(0)-Komplexen der Elemente der sechsten Nebengruppe gemäß



	1	2	3	4	5	6
M	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W
X	Br	Br	Br	J	J	J

erstmalig auch Phosphortribromid und -trijodid in Übergangsmetall-carbonyl-Komplexe einzuführen. Es ist dabei nicht erforderlich, den jeweils als Ausgangssubstanz verwendeten Carben-Komplex zu isolieren. Vielmehr erwies es sich als zweckmäßig, speziell beim Molybdän, dessen Carben-Komplex bei Raumtemp. im festen Zustand wenig beständig ist⁹⁾, die bei seiner Darstellung anfallenden, gut getrockneten Lösungen direkt zu verwenden.

Während für die Darstellung der Phosphortribromid-Komplexe $(\text{CO})_5\text{CrPBr}_3$ (**1**), $(\text{CO})_5\text{MoPBr}_3$ (**2**) und $(\text{CO})_5\text{WPBr}_3$ (**3**) in Hexan eine Temp. von 50° erforderlich ist, reagieren die Carben-Komplexe in einem Pentan/Hexan-Gemisch mit PJ_3 bereits bei 0° .

Die Isolierung der neuen Verbindungen erfolgte zunächst mittels Säulenchromatographie. Im Gegensatz zu **1**, **2**, **3** wie auch $(\text{CO})_5\text{CrPJ}_3$ (**4**), die sich hier ohne besondere Schwierigkeiten isolieren ließen, gelang dies bei den PJ_3 -Komplexen des Molybdäns und Wolframs, $(\text{CO})_5\text{MoPJ}_3$ (**5**) und $(\text{CO})_5\text{WPJ}_3$ (**6**), erst bei Temperaturen unterhalb 0° ohne wesentliche Zersetzung. Die weitere Reinigung der $(\text{CO})_5\text{MPBr}_3$ -Komplexe erfolgte durch Sublimation. Die $(\text{CO})_5\text{MPJ}_3$ -Komplexe konnten wegen ihrer gesteigerten Zersetzlichkeit nur mehr durch mehrmaliges Umkristallisieren analysenrein erhalten werden.

Eigenschaften

Sämtliche neuen Verbindungen (**1–6**) zeichnen sich durch ihre intensive Farbe und ihr gutes Kristallisationsvermögen aus. Sie sind im festen Zustand bei Raumtemp. unter Stickstoff beliebig lange haltbar. Auch an der Luft zersetzen sie sich erst nach einigen Stdn. **1–4** sind in Pentan- und Hexanlösung bei Raumtemp. unter Stickstoff ohne Anzeichen einer Zersetzung längere Zeit gut aufzubewahren. Anders verhalten sich jedoch unter solchen Bedingungen **5** und **6**. Ihre Lösungen sind bei Raumtemp. nur kurze Zeit stabil und verändern sich bald unter Abscheidung eines vorerst noch nicht weiter untersuchten violetten Öls, das in unpolaren Medien unlöslich, in polaren jedoch löslich ist. Erst unterhalb etwa -10° sind auch ihre Lösungen beständig. **1–3** sind bei $60–70^\circ$ i. Hochvak. sublimierbar, während unter diesen Bedingungen **4–6** bereits zerfallen.

Einen Überblick über einige Eigenschaften der neuen Verbindungen gibt Tab. 1.

⁹⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

Tab. 1. Eigenschaften von $(\text{CO})_5\text{MPBr}_3$ - und $(\text{CO})_5\text{MPJ}_3$ -Komplexen ($M = \text{Cr, Mo, W}$)

Komplex	Farbe	Schmp.	Dipolmoment *)	Stabilität unter N_2 , 20° , in Hexan
1 $(\text{CO})_5\text{CrPBr}_3$	hellrot	65°	$0.87 \pm 0.1 \text{ D}$	stabil
2 $(\text{CO})_5\text{MoPBr}_3$	gelb	69° (Zers.)	$0.79 \pm 0.1 \text{ D}$	stabil
3 $(\text{CO})_5\text{WPBr}_3$	tiefgelb	84°	$1.00 \pm 0.1 \text{ D}$	stabil
4 $(\text{CO})_5\text{CrPJ}_3$	fast schwarz	Zers. ($\sim 70^\circ$)	$1.09 \pm 0.1 \text{ D}$	stabil
5 $(\text{CO})_5\text{MoPJ}_3$	braun- violett	Zers. ($\sim 80^\circ$)		instabil
6 $(\text{CO})_5\text{WPJ}_3$	dunkel- violett	Zers. ($\sim 80^\circ$)		instabil

*) Messungen in Cyclohexan bei 20° .

IR-Spektren

1. Phosphortribromid-Komplexe

Man beobachtet bei den Phosphortribromid-Komplexen ganz allgemein im ν_{CO} -Bereich drei Banden, deren kürzestwellige stets höher und deren längstwellige stets tiefer als $2000/\text{cm}$ liegt (Tab. 2). Daneben tritt auf der langwelligen Seite der drei Banden noch eine sehr schwache Absorption auf, die einem ^{13}C -Satelliten der Rasse E zugeordnet werden kann. Nimmt man nämlich für die $M(\text{CO})_5$ -Gruppierung einen Erhalt der lokalen C_{4v} -Symmetrie an, so dürften nach gruppentheoretischen Betrachtungen nur die $A_1^{(1)}$, $A_1^{(2)}$ und E-Schwingung IR-aktiv sein^{10,11}. In diesem Falle läßt sich die schwache langwellige Absorption plausibel als ein Satellit der E-Bande, verursacht durch das natürliche ^{13}C -Isotop, deuten¹².

Tab. 2. ν_{CO} -Absorptionen der $(\text{CO})_5\text{MPBr}_3$ -Komplexe (in cm^{-1}) nebst Zuordnung ($M = \text{Cr, Mo, W}$)
m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, w = schwach

Banden	$(\text{CO})_5\text{CrPBr}_3$ (1)	$(\text{CO})_5\text{MoPBr}_3$ (2)	$(\text{CO})_5\text{WPBr}_3$ (3)
$A_1^{(1)}$	2087 m	2094 m	2093 m
$A_1^{(2)}$	2001 s	2000 s	1991 s
E	1986 vs	1990 vs	1982 vs
$E^{13}\text{C}-\text{O}$	1953 w	1958 w	1951 w

$(\text{CO})_5\text{CrPBr}_3$ (1) wurde als polykristalline Probe auch ramanspektroskopisch mit einem Cary 81 (He/Ne-Laser-Anregung) untersucht*). Es fanden sich die hier zu fordernden 4 ν_{CO} -Linien bei 2086 m ($A_1^{(1)}$), 2005 s ($A_1^{(2)}$), 1995 s (E) sowie 1973/cm w (B_1), während eine sehr schwache Linie bei 1960/cm Kristallfeldefeffekten zuzuschreiben oder auch wieder als Satellit der E-Linie entsprechend einer $^{13}\text{C}-\text{O}$ -Schwingung aufzufassen sein dürfte.

*) Wir danken Herrn G. Stefaniak für das Raman-Spektrum, das er entgegenkommenderweise am Imperial College, London, aufnehmen konnte.

¹⁰) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

¹¹) L. E. Orgel, Inorg. Chem. **1**, 25 (1962).

¹²) D. K. Huggins und H. D. Kaesz, „Use of Infrared and Raman Spectroscopy in the Study of Organometallic Compounds“, in „Progress in Solid State Chemistry“ **1**, 417 (1964), Pergamon Press Inc., Oxford 1964.

2. Phosphortrijodid-Komplexe

Während bei den Phosphortribromid-Komplexen stets die $A_1^{(1)}$ -, $A_1^{(2)}$ - und E-Banden deutlich getrennt voneinander beobachtet werden konnten, ist dies bei den Phosphortrijodid-Komplexen nur mehr bei der Verbindung des Chroms der Fall. Die Spektren des Molybdän- und Wolfram-Komplexes zeigen nur zwei Banden, von denen jedoch die längerwellige des Wolfram-Komplexes an ihrer kurzwelligen Seite deutlich erkennbar eine Schulter aufweist. Die beobachteten Banden lassen sich in Analogie zu denen der Phosphortribromid-Komplexe folgendermaßen zuordnen (Tab. 3):

Tab. 3. ν_{CO} -Absorptionen der $(CO)_5MPJ_3$ -Komplexe (in cm^{-1}) nebst Zuordnung (M = Cr, Mo, W)
m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, w = schwach, sh = Schulter

Banden	$(CO)_5CrPJ_3$ (4)	$(CO)_5MoPJ_3$ (5)	$(CO)_5WPJ_3$ (6)
$A_1^{(1)}$	2081 m	2089 m	2087 m
$A_1^{(2)}$	1992 s	~1986	~1981 sh
E	1981 vs	1986 vs	1979 vs
$E^{13}C-O$	1947 w	1953 w	1945 w

Nachdem damit nun die Spektren im ν_{CO} -Bereich von fast allen Monosubstitutionsprodukten der Hexacarbonyle der Metalle der 6. Nebengruppe mit Phosphortrihalogeniden wie auch Phosphin selbst vorliegen, kann auch die effektive Ladungsübertragung dieser Liganden, die sich aus einem σ -Donor- und einem π -Akzeptoranteil zusammensetzt, über das jeweilige Metall, z. B. an den *trans*-ständigen CO-Liganden, anhand der $\nu_{CO}(A_1^{(1)})$ -Absorption verglichen werden. Wie Tab. 4 zeigt, findet man erwartungsgemäß mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten am PX_3 -Liganden, d. h. sich dadurch steigender Akzeptorfunktion des Phosphors, eine Abschwächung der Ladungsübertragung vom Phosphor über das Metall an CO.

Tab. 4. $\nu_{CO}(A_1^{(1)})$ -Absorptionen von $(CO)_5MPX_3$ -Komplexen (in cm^{-1})

Ligand PX_3	$(CO)_5CrPX_3$	$(CO)_5MoPX_3$	$(CO)_5WPX_3$
PH_3	2074a ⁴⁾	2081a ⁴⁾	2083a ⁴⁾
PJ_3	2081a)	2089a)	2087a)
PBr_3	2087a)	2094a)	2093a)
PCl_3	2089a)	2095b ¹³⁾	2095b ¹³⁾
PF_3			2101c ²⁾

a¹⁾ In n-Hexan. b¹⁾ In n-Hexadecan (Cetan). c¹⁾ In CS_2 .

Es zeigen sich bei Chrom, Molybdän wie Wolfram analoge Verhältnisse. Die Verringerung der Ladungsübertragung beim Übergang von $X = H$ zu $X = J$, von $X = J$ zu $X = Br$ und von $X = Cl$ zu $X = F$ ist konform und gut zu erkennen. Der Einfluß beim Übergang von $X = Br$ zu $X = Cl$ bleibt demgegenüber verhältnismäßig gering. Die Verhältnisse beim Wechsel von PCl_3 zu PF_3 sind an den beiden Wolframverbindungen klar zu erkennen. [Das in der Literatur hier angegebene $\nu_{CO}(A_1^{(1)})$ für $(CO)_5CrPF_3$ ²⁾ von 2083/cm (in CS_2) bedarf unseres Erachtens der Nachprüfung.]

¹³⁾ R. Poilblanc und M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France **29**, 1301 (1962).

Insgesamt ergibt sich aus der Auswertung der IR-Spektren für die $\text{P}(\text{HAl}_3)$ - und den PH_3 -Liganden damit erstmals folgende Reihe abnehmender effektiver Ladungsübertragung $\text{P} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{CO}$, die jedoch nicht unbedingt in der von PH_3 zu PF_3 zweifellos zunehmenden π -Akzeptorstärke allein begründet sein muß, da der Anteil der σ -Donorstärke bzw. deren Änderung vorerst unbekannt ist.



Wir danken Herrn Dozent Dr. R. D. Fischer für wertvolle Diskussionen über die IR-Spektren. Der *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, und die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, unterstützten uns mit wertvollen Sachbeihilfen, die *Climax Molybdenum Company*, New York, durch freundliche Überlassung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$.

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren: Zur Aufnahme im ν_{CO} -Bereich wurde ein Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21, verwendet. Sämtliche Spektren wurden in n-Hexan bei etwa 20° mit LiF-Optik aufgenommen. Die Zeit zwischen der Herstellung der Lösungen und der Aufnahme der Spektren betrug in keinem Falle mehr als 5 Min.

Darstellung der Komplexe: Alle nachfolgenden Arbeiten wurden unter Luftausschluß durchgeführt. Als Schutzgas diente sorgfältig von Sauerstoff befreiter und getrockneter Stickstoff. Sämtliche organischen Lösungsmittel waren mit Stickstoff gesättigt und über Calciumhydrid, der Äther zusätzlich über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet. Das zum Chromatographieren verwendete Silicagel¹⁴⁾ war 4 Stdn. bei 165° i. Hochvak. entwässert worden und wurde anschließend unter Stickstoff aufbewahrt.

Die im Falle der Chrom- und Wolframverbindungen als Ausgangssubstanzen verwendeten Carben-Komplexe wurden nach bekannten Methoden dargestellt¹⁵⁾. Die Lösungen des Molybdän-Carben-Komplexes mußten jeweils unmittelbar vor ihrer Verwendung frisch hergestellt werden, da sie nur kurze Zeit unzersetzt haltbar sind. Phosphortribromid wurde unter Stickstoff destilliert.

1. *Pentacarbonyl-phosphortribromid-chrom(0)* (**1**): 1.5 g (6 mMol) *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)* werden in einem 500-ccm-Zweihalskolben mit Hahnansatz für Inertgas und Rückflußkühler in etwa 200 ccm Hexan gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 3.25 g (12 mMol) *Phosphortribromid* in 100 ccm Hexan langsam in dünnem Strahl unter intensivem Rühren zugegeben, dann $3\frac{1}{2}$ –4 Stdn. auf dem Wasserbad auf 50 – 60° erwärmt, anschließend das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. bis auf 30 ccm abgezogen und die erhaltene konzentrierte Lösung an einer Silicagel-Säule (35 cm \times 2 cm) chromatographiert. Man fängt die am schnellsten laufende, tief orangefarbene Zone auf und zieht das Lösungsmittel ab, wobei rohes **1** in leuchtend orangefarbenen Blättchen zurückbleibt. Zur Entfernung von restlichem, leicht flüchtigem Chromhexacarbonyl und unumgesetztem Carben-Komplex wird 3 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemp. sublimiert. Abschließend wird **1** bei 60 bis 70° i. Hochvak. absublimiert. Es fällt analysenrein in hellroten Kristallen vom Schmp. 65° an. Ausb. 1.4 g (51%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$).

$\text{CrC}_5\text{Br}_3\text{O}_5\text{P}$ (462.8) Ber. Cr 11.24 C 12.97 Br 51.80 O 17.29 P 6.69
Gef. Cr 11.06 C 13.06 Br 51.55 O 17.25 P 6.55
Mol.-Gew. 462 (massenspektrometr.)

¹⁴⁾ Kieselgel der Fa. Merck, Darmstadt, Korngröße 0.05–0.2 mm.

¹⁵⁾ R. Aumann und E. O. Fischer, Chem. Ber. **101**, 954 (1968).

2. *Pentacarbonyl-phosphortribromid-molybdän(0)* (2): Die Darstellung des Lithiumsalzes⁹⁾ des Molybdän-Carben-Komplexes erfolgt analog zu der entsprechenden Chromverbindung⁹⁾, indem man 2.64 g (10 mMol) $Mo(CO)_6$ in 400 ccm Äther mit der stöchiometrischen Menge $LiCH_3$ umsetzt. Nach Eindampfen wird in 50 ccm Wasser aufgenommen und mit der äquiv. Menge $[(CH_3)_3O]BF_4$ methyliert¹⁵⁾. Der Carben-Komplex wird aus der wäbr. Suspension mit 300 ccm Hexan extrahiert und die Hexanphase über ~ 5 cm frisch geglühtem Na_2SO_4 durch eine G3-Fritte filtriert. Zum Filtrat gibt man in einem 500-ccm-Zweihalskolben mit Stickstoffansatz und Rückflußkühler 4.05 g (15 mMol) *Phosphortribromid* in 100 ccm Hexan. Die weitere Verarbeitung erfolgt, wie unter 1. angegeben. Man erwärmt jedoch nur $1\frac{1}{2}$ Stdn. 2 zeigt an Kieselgel eine intensiv gelbe Farbe. Man fängt diese am schnellsten wandernde Zone auf, zieht das Solvens ab und sublimiert wie unter 1. 2 bildet leuchtend gelbe Kristalle vom Schmp. 69° (Zers.), Ausb. 1.3 g (26%, bez. auf $Mo(CO)_6$).

$MoC_5Br_3O_5P$ (506.7) Ber. Mo 18.93 C 11.85 Br 47.33 O 15.79 P 6.11

Gef. Mo 19.40 C 11.92 Br 47.30 O 15.85 P 6.00

Mol.-Gew. 500—514 (entsprechend der Isotopenverteilung der enthaltenen Elemente, massenspektrometr.)

3. *Pentacarbonyl-phosphortribromid-wolfram(0)* (3): Die Darstellung erfolgt analog 1. Zu 1.59 g (4 mMol) *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-wolfram(0)*⁹⁾ in 300 ccm Hexan gibt man 8 mMol *Phosphortribromid* in 100 ccm Hexan unter starkem Rühren. Bei der Chromatographie läuft 3 mit intensiv gelber Farbe am schnellsten. Nach der Sublimation fällt es in tief dunkelgelben Kristallen vom Schmp. 84° an. Ausb. 1.5 g (64%, bez. auf $(CO)_5WC(OCH_3)CH_3$).

$WC_5Br_3O_5P$ (594.6) Ber. W 30.92 C 10.10 Br 40.32 O 13.45 P 5.21

Gef. W 30.70 C 10.18 Br 40.60 O 13.60 P 5.20

Mol.-Gew. 590—600 (entsprechend der Isotopenverteilung der enthaltenen Elemente, massenspektrometr.)

4. *Pentacarbonyl-phosphortrijodid-chrom(0)* (4): Man löst 1.0 g (4 mMol) *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)* in einem 1-l-Zweihalskolben mit Hahnansatz für Inertgas und Quecksilberüberdruckventil in 100 ccm Pentan. Der Kolben wird daraufhin in ein 1.5-l-Dewargefäß mit Methanol von -20° (Trockeneis) gebracht. Danach gießt man die äquiv. Menge (1.65 g) *Phosphortrijodid* in etwa 450 ccm Hexan von 0° in dünnem Strahl in die mittels Magnetrührer intensiv gerührte Lösung des Carben-Komplexes. Es stellt sich eine Temperatur von etwa -11° ein. Man läßt ohne Zusatz von weiterem Kühlmittel 10 Stdn. weiterrühren, wobei sich die Temp. langsam auf etwa $+4^\circ$ erhöht. Anschließend wird bei einer Temp., die nicht über $+25^\circ$ steigen soll, das Solvens bis auf 30 ccm abgezogen.

Man chromatographiert anschließend an einer 30×2 cm Silicagelsäule. Die erste, tief dunkelviolette Zone wird aufgefangen und das Hexan aus ihr abgezogen. Man kristallisiert den Rückstand noch zweimal aus Pentan um und erhält schwarze Blättchen, die sich bei $\sim 70^\circ$ bereits vor Erreichen ihres Schmp. zersetzen. Ausb. 0.27 g (auf $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$ bez. 11%).

$CrC_5J_3O_5P$ (603.8) Ber. Cr 8.61 C 9.95 J 63.06 O 13.25 P 5.13

Gef. Cr 9.01 C 10.14 J 62.20 O 13.50 P 5.00

Mol.-Gew. 604 (massenspektrometr.)

5. *Pentacarbonyl-phosphortrijodid-molybdän(0)* (5): Die Darstellung des Lithiumsalzes des Molybdän-Carben-Komplexes⁹⁾ erfolgt analog zu 2. Nach der Methylierung verwendet man

Jedoch Pentan an Stelle von Hexan zur Extraktion. Die Lösung des Carben-Komplexes wird auf etwa 100 ccm eingengt und in einem 1-*l*-Zweihalskolben mit Hahnansatz für Inertgas und angeschlossenem Quecksilberüberdruckventil in einem Methanolbad auf -20° gekühlt. Man löst 2.9 g (7 mMol) *Phosphortrijodid* bei Raumtemp. in ~ 500 ccm Hexan, kühlt auf 0° und gießt langsam in dünnem Strahl zur intensiv gerührten Lösung des Carben-Komplexes, wobei sich eine Temp. von $\sim -11^{\circ}$ einstellt. Man läßt dann während 10 Stdn. unter starkem Rühren auf $+4$ bis $+5^{\circ}$ kommen, zieht bei dieser Temp. das Lösungsmittel bis auf 30 ccm ab und chromatographiert anschließend an Silicagel, Säulenhöhe 25 cm, mit Pentan. Die Säulentemp. wird mittels eines Kryostaten auf -20° gehalten. **5** läuft als schnellste, intensiv rote Zone. Man fängt diese in einem Schlenk-Rohr, das sich in einem mit Methanol von -20° gefüllten Dewar-Gefäß befindet, auf und zieht das Lösungsmittel bei dieser Temp. i. Ölpumpenvak. ab. **5** kristallisiert dabei in glänzenden, braunvioletten Blättchen aus. Man sublimiert bei Raumtemp. noch vorhandenes $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und nicht umgesetzten Carben-Komplex ab, kristallisiert den Rückstand noch viermal aus je ~ 25 ccm Pentan um und erhält **5** analysenrein. Es zersetzt sich, ohne zuvor zu schmelzen, ab $\sim 80^{\circ}$. Ausb. 0.15 g (2.5%, bez. auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$).

$\text{MoC}_5\text{J}_3\text{O}_5\text{P}$ (647.7) Ber. Mo 14.81 C 9.27 J 58.78 O 12.35 P 4.78
Gef. Mo 14.60 C 9.64 J 58.50 O 12.50 P 4.90

6. *Pentacarbonyl-phosphortrijodid-wolfram(0)* (**6**): Aus 1.14 g (3 mMol) *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-wolfram(0)* in 150 ccm Pentan in einem mit Hahnansatz für Inertgas und Quecksilberüberdruckventil versehenen 1-*l*-Zweihalskolben und der äquiv. Menge (1.23 g) *Phosphortrijodid* in 450 ccm Hexan wie vorstehend. Beim Chromatographieren erscheint **6** als erste, tiefrote Zone am unteren Säulenende. Nach Abziehen des Solvens i. Ölpumpenvak. bleiben dunkelviolette, fast schwarze Kristalle zurück. Im Hochvak. wird zunächst bei Raumtemp. noch vorhandenes Hexacarbonyl und unumgesetzter Carben-Komplex absublimiert und anschließend **6** noch dreimal aus Pentan umkristallisiert, wobei es analysenrein anfällt. **6** zersetzt sich ab $\sim 80^{\circ}$, ohne zuvor zu schmelzen. Ausb. 0.04 g (auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ bez. 1.5%)

$\text{WC}_5\text{J}_3\text{O}_5\text{P}$ (735.6) Ber. W 24.99 C 8.16 J 51.76 O 10.88 P 4.21
Gef. W 24.80 C 8.49 J 51.20 O 11.10 P 4.30

[314/68]