

Ernst Otto Fischer, Eckhart Louis, Werner Bathelt und Jörn Müller

Übergangsmetall-phosphin-Komplexe, IV¹⁾

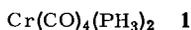
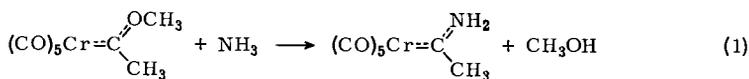
Über Cyclopentadienyl-tricarbonyl-phosphin-vanadin(I), Cyclopentadienyl-dicarbonyl-phosphin-mangan(I), Monophosphin-pentacarbonyl-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram sowie Tetracarbonyl-phosphin-eisen(0)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 31. Januar 1969)

Es wird über Darstellungsmethoden, Eigenschaften, IR- und ¹H-NMR-Spektren der diamagnetischen, sublimierbaren Monophosphin-cyclopentadienyl-carbonyl-Komplexe C₅H₅V(CO)₃PH₃ und C₅H₅Mn(CO)₂PH₃ sowie der Monophosphin-carbonyl-Komplexe Cr(CO)₅PH₃, Mo(CO)₅PH₃, W(CO)₅PH₃ und Fe(CO)₄PH₃ berichtet. Die Massenspektren der Verbindungen werden angegeben und diskutiert.

Vor einiger Zeit isolierten wir die ersten Cyclopentadienyl-carbonyl-phosphin- und Carbonyl-phosphin-Komplexe von Übergangsmetallen²⁾. Nachfolgend sei nunmehr ausführlicher über Darstellung und Eigenschaften von C₅H₅V(CO)₃PH₃, C₅H₅Mn(CO)₂PH₃, Cr(CO)₅PH₃, Mo(CO)₅PH₃, W(CO)₅PH₃ und Fe(CO)₄PH₃, den ersten bekannt gewordenen Vertretern dieser neuen Klasse von Verbindungen, berichtet.

Bei der Umsetzung von Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) mit PH₃ hatten wir die Bildung von Methylphosphinocarben-pentacarbonyl-chrom(0) erhofft, falls sich PH₃ analog NH₃ verhielt, das nach (1)



reagiert³⁾. Statt dessen war gelbes, recht beständiges Bis-phosphin-tetracarbonyl-chrom(0) (**1**) entstanden. Als offensichtlich überraschend gut zur dπ-dπ-Rückbindung geeigneter Ligand hatte PH₃ also einen CO-Liganden und den gesamten Carbenrest substituiert, während NH₃ nur dessen OCH₃-Gruppe zu aminolisieren vermag. Wir haben über das *cis*-konfigurierte **1** sowie dessen Mo- und W-Homologe, die un-

¹⁾ III. Mitteil.: E. Moser und E. O. Fischer, J. organomet. Chem. **15**, 157 (1968).

²⁾ E. O. Fischer, E. Louis und R. J. J. Schneider, Angew. Chem. **80**, 122 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 136 (1968).

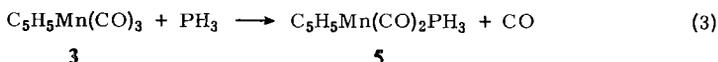
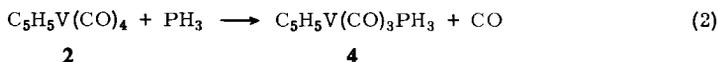
³⁾ U. Klabunde und E. O. Fischer, J. Amer. chem. Soc. **89**, 7141 (1967).

abhängig auch von anderer Seite auf andere Weise erhalten wurden⁴⁾, bereits eingehender berichtet^{5,1)}.

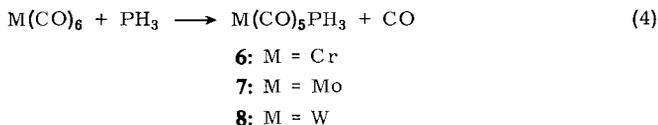
Wir haben uns anschließend der Synthese von Monophosphin-Komplexen zugewandt, da diese übersichtlichere Reaktionswege erhoffen ließen.

Darstellung

Wir fanden zwei geeignete präparative Wege: Bei der Bestrahlung von Lösungen der Cyclopentadienyl-metall-carbonyle $C_5H_5V(CO)_4$ und $C_5H_5Mn(CO)_3$ sowie der Metallhexacarbonyle $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ mit UV-Licht unter leichtem PH_3 -Überdruck entstehen, begünstigt durch mehrmaligen Ersatz der sich an CO anreichernden Gasphase durch reines Phosphin, die jeweiligen Monophosphin-komplexe in brauchbarer Ausbeute. Während bei $C_5H_5V(CO)_4$ (**2**), das erfahrungsgemäß fast ausschließlich Monosubstitutionsprodukte liefert, und $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**3**) nach (**2**) bzw. (**3**) rotbraunes **4** und braunrotes **5** als einzige Phosphinkomplexe

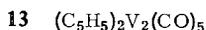
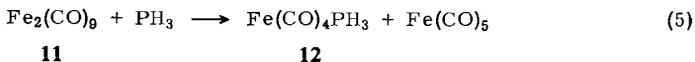


gefunden wurden, traten bei den Hexacarbonylen erhöhte Schwierigkeiten auf. Neben dem nach (**4**) sich bildenden, blaßgelben $Cr(CO)_5PH_3$ (**6**), praktisch farblosem $Mo(CO)_5PH_3$ (**7**) und farblosem $W(CO)_5PH_3$ (**8**) wurden stets gleichzeitig die aus-



nahmslos *cis*-konfigurierten Bis-phosphin-tetracarbonyl-Komplexe **1**, **9** und **10** gebildet. Ganz offensichtlich traten bei Cr daneben auch noch zwei andersartig substituierte Metallcarbonyl-phosphin-Komplexe in geringer Menge auf. Die Monophosphin-pentacarbonyl-Komplexe wurden von den Bis-phosphin-tetracarbonyl-Verbindungen und gegebenenfalls weiteren Reaktionsprodukten chromatographisch abgetrennt.

Als zweite Methode der Darstellung erwies sich die Spaltung zweikerniger Komplexverbindungen wie $Fe_2(CO)_9$ (**11**) und $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5$ (**13**) mit PH_3 als gangbar, die ohne UV-Bestrahlung verläuft. Hier konnte im Sinne von (**5**) hellgelbes **12** bzw. in wesentlich unübersichtlicherer Reaktion **4** aus **13** gefaßt werden.



⁴⁾ F. Klanberg und E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3296 (1968).

⁵⁾ E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, E. Moser und J. Müller, J. organomet. Chem. **14**, P 9 (1968).

Eigenschaften

Die Cyclopentadienyl-carbonyl-phosphin-metall- und Pentacarbonyl-phosphin-metall-Komplexe sind an Luft leidlich beständige Verbindungen, die sich in polaren organischen Medien monomer z. T. gut, in unpolaren wesentlich weniger lösen. Viel labiler ist **12**, welches sich bereits bei Raumtemperatur und Lichteinwirkung auch unter N₂ langsam unter Braunfärbung zersetzt und nur schonendst sublimieren läßt. Tab. 1 unterrichtet über einige Eigenschaften.

Tab. 1. Farben und Schmelzpunkte von Carbonyl-monophosphin-Komplexen

Formel		Farbe	Schmp.
C ₅ H ₅ V(CO) ₃ PH ₃	(4)	rotbraun	110° (Zers.)
C ₅ H ₅ Mn(CO) ₂ PH ₃	(5)	braunrot	72°
Cr(CO) ₅ PH ₃	(6)	blaßgelb	116°
Mo(CO) ₅ PH ₃	(7)	fast farblos	112° (Zers.)
W(CO) ₅ PH ₃	(8)	farblos	120°
Fe(CO) ₄ PH ₃	(12)	hellgelb	36°

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Aus den IR-Spektren der Monophosphinkomplexe (vgl. Tab. 2), denen jeweils zum Vergleich auch die entsprechenden Triphenylphosphin-metall-carbonyle an die Seite gestellt sind, läßt sich die schon früher²⁾ durch Vergleich von **4** mit C₅H₅V(CO)₃P(C₆H₅)₃, C₅H₅V(CO)₃P(C₂H₅)₂C₆H₅ und C₅H₅V(CO)₃P(C₄H₉)₃ erstmals abgeleitete, gegenüber Tris(organyl)-phosphinen wesentlich stärkere π -Akzeptorfähigkeit des PH₃-Liganden eindeutig entnehmen.

¹H-NMR-Spektren

Bei den ¹H-NMR-Spektren der Monophosphinkomplexe (Tab. 3) besaßen neben der Lage des Phosphinprotonensignals vor allem dessen Aufspaltung durch den ³¹P-Kern, die sich gegenüber der im freien PH₃ als annähernd doppelt so groß erwies, sowie die Kopplung der Fünfringprotonen mit dem ³¹P-Kern besonderes Interesse. *J*_{P-H₃} wurde in derselben Größenordnung gefunden wie früher bei **4** (324 Hz²⁾).

Massenspektren

Unabhängig von den IR- und ¹H-NMR-Spektren wurden die neuen Monophosphinkomplexe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung auch massenspektrometrisch gesichert und eingehender untersucht. Ihre hohe Flüchtigkeit kam dabei sehr zustatten, da wegen der thermischen Labilität, die teilweise zu starker Verschmutzung der Ionenquellen führte, bei niederen Einlaßtemperaturen gearbeitet werden mußte. Die Massenspektren sind in den Tabellen 4 und 5 aufgeführt. Das nicht angegebene Spektrum der Mo-Verbindung ähnelt dem des W-Komplexes weitgehend.

Die Bruchstückbildung der Verbindungen ist gekennzeichnet durch die Konkurrenz der Abspaltung von CO- und PH₃-Molekülen. Ferner werden Wasserstoff-Eliminierungen beobachtet, die besonders stark beim Mo- und W-Komplex in Erscheinung treten.

Tab. 2. IR-Absorptionen in cm^{-1} von $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{PX}_3^-$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PX}_3^-$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PX}_3^-$, $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PX}_3^-$, $\text{W}(\text{CO})_5\text{PX}_3^-$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PX}_3^-$ -Komplexen ($\text{X} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$)

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, wsh = schwache Schulter

Verbindung	ν_{CO}	ν_{PH_3}	δ_{PH_3}
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{PH}_3$ (4) ^{a)}	1975 (s) 1876 (vs)	1901 (s)	2326 1018
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{a)6)}	1962 1865	1884	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PH}_3$ (5) ^{a)}	1958 (s)	1899 (s)	2304 1027
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PH}_3$ (5) ^{b)}	1953 (s)	1888 (s)	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{b)7)}	1934 (s)	1862 (s)	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{c)8)}	1940	1864	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ (6) ^{a)}	2075 (m) 1953 (vs)	1982 (sh) 1924 (m)	2358 1014
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{a)}	2066 (m) 1943 (vs)	1982 (vw) 1916 (wsh)	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{b)9)}	2070 (w) 1944 (vs)	1989 (w) 1944	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ (7) ^{a)}	2081 (w) 1956 (vs)	1986 (w) 1925 (w)	2347 1002
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{b)9)}	2078 1951	1990 1951	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ (8) ^{a)}	2083 (s) 1953 (vs)	1984 (w) 1921 (w)	2336 1009
$\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{b)9)}	2074 1943	1981 1943	
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PH}_3$ (12) ^{a)}	2066 (m) 1962 (vs)	1994 (m)	2353 1029
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PH}_3$ (12) ^{d)}	2067 (s) 1957 (vs)	1992 (s)	
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{e)10)}	2050 1930	1970	
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{d)11)}	2059 1946	1984	

^{a)} Perkin Elmer-Infrarot-Spektrophotometer Modell 21, ν_{CO} -Bereich in n-Hexan, LiF-Optik, ν_{PH_3} -, δ_{PH_3} -Bereich in KBr, NaCl-Optik.^{b)} In CHCl_3 .^{c)} In C_6H_6 .^{d)} In CCl_4 .^{e)} In Nujol.Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Daten einiger Phosphin-Komplexe in C_6D_6 (τ -Werte, TMS interner Standard, rel. Intensitäten in Klammern)

Verbindung	$\tau_{\text{C}_5\text{H}_5}$	τ_{PH_3}	$J_{\text{P-M-C}_5\text{H}_5}$ [Hz]	$J_{\text{P-H}_3}$ [Hz]
PH_3	—	9.13	—	186.5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{PH}_3$ (4)	5.72 (5)	6.81 (3)	1.5	324
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PH}_3$ (5)	6.30 (5)	6.76 (3)	2.8	327
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ (6)	—	7.55	—	337.5
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ (7)	—	7.69	—	327
$\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ (8)	—	7.49	—	341
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PH}_3$ (12)	—	7.85	—	365

⁶⁾ R. Tsumura und N. Hagihara, Bull. chem. Soc. Japan **38**, 1901 (1965).⁷⁾ R. S. Nyholm, S. S. Sandhu und M. H. B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] **1963**, 5916.⁸⁾ W. Strohmeier, F. J. Guttenberger und H. Hellmann, Z. Naturforsch. **19b**, 353 (1964).⁹⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962).¹⁰⁾ A. F. Clifford und A. K. Mukherjee, Inorg. Chem. **2**, 151 (1963).¹¹⁾ F. A. Cotton und R. V. Parish, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1440.

Tab. 4. Massenspektren von $C_5H_5Mn(CO)_2PH_3$ (5) und $C_5H_5V(CO)_3PH_3$ (4) (50 eV, Atlas CH 4)

Ion	relative Intensität für	
	M = Mn ^{a)}	M = V ^{b)}
M ⁺	67	8.2
MH ⁺	3.9	—
MC ₂ H ⁺	3.0	2.0
MP ⁺	2.0	0.6
MPH ⁺	4.8	0.7
MPH ₂ ⁺	4.3	0.1
MC ₃ H ₂ ⁺	3.2	5.7
MC ₃ H ₃ ⁺	0.6	18
C ₅ H ₄ M ⁺	1.5	1.7
C ₅ H ₅ M ⁺	100	100
C ₅ H ₅ MCO ⁺	1.8	4.9
C ₅ H ₅ MPH ₂ ⁺	7.0	2.7
C ₅ H ₅ MPH ₃ ⁺	26	11
C ₅ H ₅ M(CO) ₂ ⁺	0.1	8.3
C ₅ H ₅ M(CO)PH ₂ ⁺	0.4	1.3
C ₅ H ₅ M(CO)PH ₃ ⁺	0.1	5.7
C ₅ H ₅ M(CO) ₂ PH ₂ ⁺	—	0.3
C ₅ H ₅ M(CO) ₂ PH ₃ ⁺	30	1.6
C ₅ H ₅ M(CO) ₃ PH ₃ ⁺	—	16

a) Ionenquelle AN4, Direkteinlaß.

b) Ionenquelle TO4, Ofenverdampfung.

Tab. 5. Massenspektren von $(CO)_5CrPH_3$ (6), $(CO)_5WPH_3$ (8) und $(CO)_4FePH_3$ (12) (50 eV, Atlas CH 4)

Ion	relative Intensität für		
	M = Cr ^{a)}	M = W ^{b)}	M = Fe ^{a)}
M ⁺	94	4.7	74
(CO)M ⁺	51	4.7	40
MP ⁺	21	} 48	29
MPH ⁺	38		29
MPH ₂ ⁺	29	—	29
MPH ₃ ⁺	100	—	100
(CO) ₂ M ⁺	22	5.4	15
(CO)MP ⁺	7.6	} 86	2.6
(CO)MPH ⁺	12		3.1
(CO)MPH ₂ ⁺	11	—	10
(CO)MPH ₃ ⁺	72	—	44
(CO) ₃ M ⁺	5.5	8.7	1.5
(CO) ₂ MP ⁺	—	} 100	—
(CO) ₂ MPH ⁺	—		1.0
(CO) ₂ MPH ₂ ⁺	9.0	—	7.4
(CO) ₂ MPH ₃ ⁺	9.5	—	9.9
(CO) ₄ M ⁺	—	6.7	—
(CO) ₃ MPH ⁺	—	} 99	0.4
(CO) ₃ MPH ₂ ⁺	5.2		3.8
(CO) ₃ MPH ₃ ⁺	5.0	—	32
(CO) ₅ M ⁺	—	2.0	—
(CO) ₄ MPH ⁺	—	} 22	—
(CO) ₄ MPH ₂ ⁺	4.3		—
(CO) ₄ MPH ₃ ⁺	5.5	—	36
(CO) ₅ MPH ₃ ⁺	64	59	—

a) Ionenquelle TO4, Direkteinlaß.

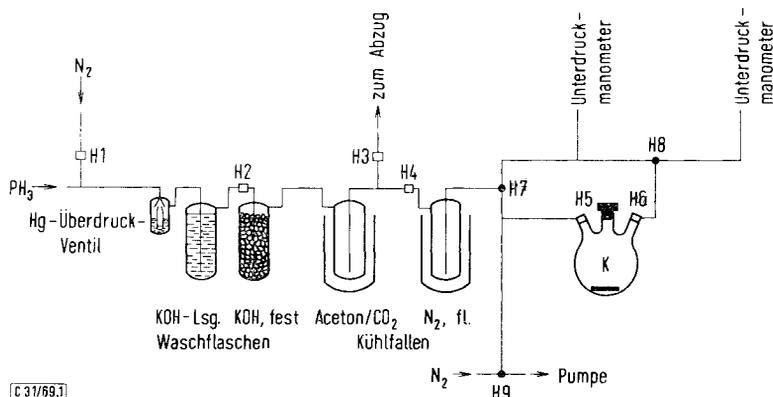
b) Ionenquelle TO4, Ofenverdampfung.

Nach den Ionenintensitäten ist die CO-Abspaltung gegenüber der PH_3 -Eliminierung eindeutig bevorzugt. Aus diesem Verhalten kann bereits auf die gegenüber CO stärkere Donator- und schwächere Akzeptorwirkung des PH_3 -Liganden geschlossen werden: Starke Akzeptoren werden bei der Fragmentierung in der Ionenquelle besonders leicht abgespalten, was auf die weitgehende Aufhebung der in solchen Fällen für die Stabilität der Metall-Ligand-Bindung ausschlaggebenden Rückbindung durch die positive Ladung am Zentralatom zurückzuführen ist.

Der schwächere Akzeptorcharakter des Phosphins erfährt aber noch eine weitere Bestätigung durch das massenspektroskopisch bestimmte Ionisierungspotential (IP) des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PH}_3$ (**5**) von 7.33 eV¹²⁾. Demgegenüber beträgt der IP-Wert von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ 8.12 eV und von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ 6.55 eV¹³⁾. Da das Ionisierungspotential eines Übergangsmetallkomplexes u. a. ein relatives Maß für die durch die Gesamtheit der Liganden am Zentralatom erzeugte Ladungsdichte darstellt, ist für den PH_3 -Liganden unabhängig von den IR-spektroskopischen Befunden auch auf Grund dieser Werte bezüglich seiner Donator-Akzeptor-Stärke eine Mittelstellung zwischen CO und Alkylphosphinen zu folgern.

Wir danken Herrn Dr. C. G. Kreiter und Dr. E. Moser für wertvolle Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der massenspektrometrischen Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche



Apparatur zur Umsetzung von Metallcarbonylen mit Phosphin

H1 – H6 Durchgangshähne, H7 – H9 Dreiweghähne, K Reaktionskolben 500 ccm, Jenaer Glas mit Vorrichtungen zur magnetischen Rührung, zur Kühlung und zur UV-Bestrahlung von außen.

- Sämtliche Umsetzungen wurden in der abgebildeten Apparatur durchgeführt. Sie erlaubt
1. das Evakuieren der gesamten Anlage oder von Teilen der Apparatur über H 9 und deren Füllung mit N_2 ,
 2. das Füllen der mit fl. N_2 gekühlten Vorratskühlfalle mit PH_3 nach vorheriger Reinigung und Trocknung des Gases,

¹²⁾ J. Müller und K. Fenderl, in Vorbereitung.

¹³⁾ J. Müller und M. Herberhold, J. organomet. Chem. **13**, 399 (1968).

3. das Füllen des Reaktionskolbens K mit PH_3 -Gas aus der Vorratsfalle über H 7 und H 5 bei ständiger Unterdruck- bzw. Überdruckkontrolle, über H 6 und H 8,
4. das Wiedereinfrieren des PH_3 -Gases in der Vorratsfalle nach erfolgter Füllung von K mit PH_3 , wobei H 7 geschlossen wird und H 1, H 2 und H 4 zum Druckausgleich geöffnet werden, und
5. die Druckkontrolle während der Reaktion über H 6 und H 8 sowie das gefahrlose Abdampfen überschüssigen Phosphins aus der Vorratsfalle über H 3 durch beliebiges Verdünnen mit N_2 über H 1 und H 2.

Die einzelnen Bauelemente der Apparatur waren durch heiß aufgezoogene PVC-Schläuche verbunden, da eine reine Glasapparatur wegen der sehr oft notwendigen Reinigung unzuweckmäßig ist.

Bei jeder Füllung des Reaktionskolbens K mit PH_3 wurde die Reaktionslösung in diesem mit Trockeneis gekühlt, anschließend K samt Vorratsfalle gut evakuiert und nach Schließen von H 9 das Phosphin durch Entfernen der Kühlung (flüss. Stickstoff) zum Verdampfen gebracht; ein konstanter Druck stellt sich dabei erst nach vollständiger Sättigung des Solvens mit PH_3 ein. Werden sämtliche in Frage kommenden Hähne und der Stopfen auf K durch Federn gesichert, so kann der Überdruck im Reaktionsraum ohne Gefahr etwa 300 Torr betragen.

Bei allen Operationen ist Sauerstoff peinlichst fernzuhalten. Bereits geringe Mengen O_2 geben mit PH_3 explosive, bei Unterdruck selbstentzündliche Mischungen; besonders beim Absaugen von PH_3 überzeuge man sich, daß zuvor alle zu evakuierenden Teile der Apparatur mit Schutzgas gefüllt sind. Wir verwendeten hochgereinigten, gut getrockneten Stickstoff.

Alle nachstehenden Phosphinkomplexe, namentlich der des Eisens, besitzen einen merklichen Dampfdruck (phosphinähnlicher Geruch). Gelangen durch die Schutzgasspülung Dämpfe in den Arbeitsraum, so können Müdigkeit und Kopfschmerzen die Folge sein.

1) *Cyclopentadienyl-tricarbonyl-phosphin-vanadin(I)* (**4**): 1.00 g (4.4 mMol) *Cyclopentadienyl-tetracarbonyl-vanadin(I)* (**2**) wurde im Reaktionskolben K in 50 ccm Tetrahydrofuran gelöst. Nach Füllung des Gasraumes über der Lösung mit reinem PH_3 wurde unter kräftigem magnetischem Rühren 8 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt. Der hierfür wie auch später bei 2)–5) verwendete Hochdruckbrenner Q 81 (Quarzlampen GmbH, Hanau) war außerhalb des Reaktionskolbens in 3 cm Abstand seitlich unten angebracht. Lampe und Reaktionskolben wurden in einem großen Überlaufgefäß ständig mit Kaltwasser auf $\sim 10^\circ$ gekühlt. Erstmals nach 2, dann nochmals nach 5 Stdn. Gesamtreaktionsdauer wurde die Belichtung unterbrochen und das Gas über der Reaktionsmischung jeweils durch frisches, reines PH_3 aus der Vorratsfalle ersetzt. Bei Beendigung der Umsetzung war die ursprünglich orangerote Lösung braunrot geworden. Sie wurde anschließend über Filterwatte (1 cm) auf einer G3-Fritte filtriert und i. Wasserstrahlvak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde an einer wassergekühlten Säule ($\varnothing 2.5$ cm, Länge 35 cm) über Al_2O_3 „S“ (neutral, aktiv, Fa. Riedel, Wassergehalt 5%) mit Hexan chromatographiert. Neben nicht laufenden Zersetzungsprodukten waren zwei Zonen zu beobachten. Unumgesetztem **2** (gelb) folgte **4** als rote Zone. Da letztere sich beim Eluieren auf der Säule deutlich unter Abscheidung rotbrauner, sich festsetzender Produkte zersetzte, wurde die rote Zone mittels einer Saugpipette als Suspension oben aus der Säule entnommen, auf eine G3-Fritte übergeführt und **4** mit Benzol aus dem Aluminiumoxid herausgelöst. Nach Eindampfen der benzol. Lösung fielen 460 mg rohes **4** an ($\sim 45\%$, bez. auf **2**). Es wurde in Pentan gelöst, erneut über wenig Filterwatte filtriert und aus der gesättigten Lösung **4** durch Aceton/Trockeneiskühlung wieder ausgefällt. Nach nochmaligem ebensolchem Umkristallisieren erhielt man **4** in Blättchen oder Nadeln, die in Benzol mit

roter Farbe gut, in Pentan und Hexan mit orangeroter Farbe mäßig gut löslich sind. Der nach 5 stdg. Trocknen i. Hochvak. analysenreine Komplex schmilzt bei 110° (Zers.). Seine Lösungen sind sehr luftempfindlich.

$\text{VC}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{P}$ (234.0) Ber. C 41.05 H 3.44 O 20.51 P 13.24

Gef. C 41.45 H 3.50 O 20.50 P 12.90

Mol.-Gew. 234 (massenspektrometr.)

2) *Cyclopentadienyl-dicarbonyl-phosphin-mangan(I)* (**5**): 1.14 g (5.6 mMol) *Cyclopentadienyl-tricarbonyl-mangan(I)* (**3**) wurden in 50 ccm Benzol mit PH_3 wie unter 1) umgesetzt. Es wurde jedoch nur 2 Stdn. ohne Unterbrechung belichtet. Die ursprünglich blaßgelbe Lösung war dann weinrot geworden. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter 1), Chromatographie über Al_2O_3 mit 6% H_2O -Gehalt. Die **5** enthaltende gelbe Zone, die auf unumgesetztes **3** folgte, wurde wie bei 1) frühzeitig aus der Säule herausgenommen und **5** mit Benzol aus dem Säulenmaterial gewaschen. Bei der Trocknung i. Hochvak. wurde der aus Pentan umkristallisierte Komplex wegen seiner Flüchtigkeit mit Eiswasser kühl gehalten. Er schmilzt bei 72° und ist an Luft auch kristallin sehr zersetzlich. Ausb. 360 mg (~30%, bez. auf **3**).

$\text{MnC}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{P}$ (210.0) Ber. C 40.00 H 3.81 Mn 26.15 O 15.24 P 14.75

Gef. C 39.85 H 4.09 Mn 27.00 O 16.00 P 14.75

Mol.-Gew. 210 (massenspektrometr.)

3) *Pentacarbonyl-phosphin-chrom(0)* (**6**): 2.50 g (11.4 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 150 ccm Benzol wurden wie bei 1) umgesetzt. Lediglich wurde hier mittels Luftkühlung durch einen Fön die Reaktionstemperatur auf 35° gehalten, so daß alles $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Lösung ging. Die nach Beendigung der Umsetzung vorliegende gelbe Lösung enthielt nur sehr wenig feste Zersetzungsprodukte. Die ohne Filtration i. Wasserstrahlvak. eingedampfte Lösung wurde wie bei 1) gereinigt, jedoch wurden diesmal alle Zonen normal eluiert. Wegen der geringen Löslichkeit aller im Reaktionsgemisch vorliegenden Verbindungen in Hexan wurde die Chromatographie in drei Ansätzen durchgeführt, wobei jedesmal 25 bis 30 ccm an gesättigter Hexanlösung auf die Säule gegeben wurden; auch danach blieb noch ein beträchtlicher Rückstand ungelöst, der jedoch nur noch sehr wenig **6** enthielt und daher verworfen wurde. Die Chromatographie lieferte 5 Fraktionen; auf die am schnellsten wandernde, farblose Fraktion (unumgesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_6$) folgte **6** als ganz schwach gelbe Zone. Mit deutlichem Abstand kamen auf diese zwei weitere, sehr eng zusammenliegende, blaßgelbe Fraktionen, von denen die obere **1** enthielt (IR-Spektrum). Die untere dieser beiden sowie eine letzte, am langsamsten laufende, etwas deutlicher gelbe Zone enthielten weitere, in ihrer Konstitution noch nicht aufgeklärte Chromcarbonyl-phosphin-Komplexverbindungen. Die Säule war vor Lichteinwirkung geschützt, da sich im Licht die äußerste Schicht des Al_2O_3 im Verlauf der Chromatographie entlang der Säule gelb färbte. Die dabei entstehenden neuen Verbindungen oder Bruchstücke aus den Carbonyl-phosphin-chrom-Komplexen, die sehr fest am Al_2O_3 haften, machen sonst ein Erkennen der schwach gelben Zonen unmöglich. Die **6** enthaltende Fraktion wurde aufgefangen, über wenig Filterwatte filtriert, i. Wasserstrahlvak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand unter Anwendung von Aceton/Trockeneiskühlung zweimal aus 15 ccm Pentan umkristallisiert. Anschließend wurde **6** i. Ölpumpenvak. bei Raumtemp. sublimiert: blaßgelbe, säulenförmige Kristalle, Schmp. 116°, Ausb. 250 mg (~10%, bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$). Besonders in Lösung ist **6** vor Licht- und Sauerstoffeinwirkung sorgfältig zu schützen.

$\text{CrC}_5\text{H}_3\text{O}_5\text{P}$ (226.0) Ber. C 26.55 H 1.33 Cr 23.02 P 13.70

Gef. C 26.82 H 1.45 Cr 22.10 P 13.60

Mol.-Gew. 226 (massenspektrometr.)

4) *Pentacarbonyl-phosphin-molybdän(0)* (**7**): 2.50 g (9.48 mMol) $Mo(CO)_6$ wurden in ca. 150 ccm Benzol/Hexan (2 : 3) mit PH_3 wie bei 1) umgesetzt. Die Reaktionslösung färbte sich beim Belichten gelb; es ist anzunehmen, daß dabei das koordinativ ungesättigte Fragment $Mo(CO)_5$ als Zwischenprodukt gebildet wird, da die isolierten Reaktionsprodukte farblos waren. Die Belichtungsdauer betrug 10 Stdn. Nach 2, 4, 6 und 8 Stdn. Gesamtreaktionsdauer wurde das Gas über der Reaktionsmischung durch reines Phosphin ersetzt. Nach beendeter Umsetzung wurde das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. erschöpfend abgezogen, der feste hellbraune Rückstand in 150 ccm Hexan wieder aufgenommen, über eine G4-Fritte mit 3 cm Filterwatte filtriert, das Filtrat i. Vak. bis auf 25 ccm eingengt und das Produktgemisch anschließend durch Säulenchromatographie wie bei 1) mit Hexan als Eluatiionsmittel aufgetrennt. Wegen der farblosen Reaktionsprodukte konnte der Ablauf der Trennung nur durch ständige Aufnahmen von IR-Spektren verfolgt werden. Am schnellsten lief unumgesetztes $Mo(CO)_6$ (scharfe ν_{CO} -Bande bei 1988/cm), darauf folgte **7** (aufgefangen ab dem deutlichen Auftreten der für **7** charakteristischen vier ν_{CO} -Banden, s. Tab. 2, bis zu deren Intensitätsabnahme). Nach dem IR-Spektrum enthielt die letzte Fraktion $Mo(CO)_4(PH_3)_2$ (**9**). Die **7** enthaltende Fraktion wurde nach Einengen i. Vak. nochmals chromatographiert (Säule \varnothing 1.5 cm, Länge 45 cm; Al_2O_3 „neutral“, 6% H_2O , Fa. Merck; Eluatiionsmittel n-Hexan). Die aus der Mittelfraktion erhaltene Substanz wurde noch zweimal aus 15 ccm n-Pentan umkristallisiert und anschließend bei 30° i. Hochvak. sublimiert. Ausb. etwa 60 mg (2%, bez. auf $Mo(CO)_6$) farbloses **7** vom Schmp. 112° (Zers.).

$MoC_5H_3O_5P$ (270.0) Ber. C 22.24 H 1.12 O 29.63 P 11.47

Gef. C 22.19 H 1.21 O 29.40 P 11.40

Mol.-Gew. 266–274 (massenspektrometr.)

5) *Pentacarbonyl-phosphin-wolfram(0)* (**8**): Umsetzung von $W(CO)_6$ (2.50 g, 7.5 mMol) mit PH_3 in 150 ccm Hexan/Benzol (2 : 3) analog 4). Während der 10stdg. Belichtung färbte sich die Lösung auch hier gelb. Nach Auftrennung des Gemisches in eine am schnellsten laufende ($W(CO)_6$), eine mittlere (**8**) und eine langsam laufende ($W(CO)_4(PH_3)_2$ (**10**) enthaltende) Fraktion sowie nach Feinreinigung von **8** wie bei 4) wurden 70 mg (2%, bez. auf $W(CO)_6$) farbloses **8** vom Schmp. 120° erhalten.

$WC_5H_3O_5P$ (357.9) Ber. C 16.78 H 0.84 O 22.35 P 8.67 W 51.39

Gef. C 16.79 H 0.89 O 22.65 P 8.30 W 50.80

Mol.-Gew. 356–360 (massenspektrometr.)

6) *Tetracarbonyl-phosphin-eisen(0)* (**12**): 1.80 g (5.0 mMol) *Dieisen-nonacarbonyl* (**11**) wurden im Reaktionskolben K in 30 ccm $Fe(CO)_5$ teilweise gelöst und 14 Stdn. unter PH_3 -Atmosphäre bei Raumtemp. gerührt; nach Beendigung der Umsetzung wurde die braunrote, trübe Lösung unmittelbar auf einer gekühlten Säule an wasserfreiem Silicagel (an Al_2O_3 Zersetzung) mit Hexan chromatographiert. Nach $Fe(CO)_5$ folgte **12** als rote Zone; ganz oben blieben Zersetzungsprodukte und unumgesetztes **11** zurück. Nach vollständiger Trennung der Fraktionen wurde **12**, wie bei 1) beschrieben, sogleich aus der Säule entnommen, da es auch an Silicagel langsam zersetzt wird. Nach Auswaschen aus dem Säulenmaterial mit Benzol wurde die erhaltene rote Lösung i. Wasserstrahlvak. eingedampft, der Rückstand in Pentan gelöst und **12** aus der eingengten, gesättigten Lösung durch Aceton/Trockeneiskühlung ausgefällt. Nach Dekantieren der Mutterlauge und kurzem Trocknen des gelbbraunen, kristallinen Rückstandes i. Wasserstrahlvak. wurde dieser im gleichen Schlenk-Rohr sofort i. Ölpumpenvak. sublimiert. An dem mit gekörntem Trockeneis umgebenen oberen Teil des Schlenk-Rohres schied sich **12** dabei in langen, in der Rohrmittle sich verfilzenden, hellgelben Nadeln ab. Auf diese Weise fiel das sublimierte Produkt bei Erschütterung des Gefäßes

nicht immer wieder herunter, was wir bei Sublimation an einen Kühlfinger nicht vermeiden konnten. **12** ist im festen und gelösten Zustand sehr sauerstoff- und lichtempfindlich; Schmp. 36°; Ausb. 695 mg (~70%, bez. auf **11**).*)

$\text{FeC}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{P}$ (201.9) Ber. C 23.80 H 1.50 Fe 27.66 P 15.33
Gef. C 23.54 H 1.46 Fe 27.38 P 15.40
Mol.-Gew. 202 (massenspektrometr.)

7) *Cyclopentadienyl-tricarbonyl-phosphin-vanadin(I)* (**4**) aus **13**: 400 mg (1.08 mMol) (C_5H_5)₂V₂(CO)₅ (**13**) wurden im Reaktionskolben K in 30 ccm Benzol unter PH₃-Atmosphäre 6 Stdn. bei Raumtemp. gerührt oder geschüttelt, bis alles **13**, erkennbar an der Farbänderung von Tiefgrün nach Braunrot, verbraucht war. Durch Filtration über 2 cm Filterwatte auf einer G3-Fritte wurden erhebliche Mengen an Zersetzungsprodukten abgetrennt, danach das Filtrat i. Wasserstrahlvak. zur Trockne eingeeengt und der Rückstand wie unter 1) chromatographiert. Nach vorauslaufendem **2**, das sich bei der Reaktion gebildet hatte, und Spuren von unumgesetztem **13** folgte **4** als rote Zone. Als langsamste war eine gelbe Fraktion zu beobachten, die möglicherweise C₅H₅V(CO)₂(PH₃)₂ enthielt. Die rote Zone wurde wie bei 1) sofort aus der Säule herausgenommen und wie dort weitergereinigt. Ausb. 61 mg (12%, bez. auf V) vom Schmp. 110° (Zers.). Identifizierung IR- und NMR-spektroskopisch sowie durch den Schmp.

*) *Anm. b. d. Korr.* (25. 4. 69): Bei der Umsetzung von 3.18 g (8.8 mMol) **11** mit PH₃ in 50 ccm Benzol wurden nach 22stdg. Rühren, Abziehen des Solvens und des gebildeten Eisencarbonyls (0°, Ölvak.) durch abschließende Sublimation 1.5 g **12** (≈ 84%, bez. auf **11**) erhalten.