

Herbert Schumann, Othmar Stelzer, Jürgen Kuhlmei und Udo Niederreuther

Organometallphosphin-substituierte Übergangsmetall-Komplexe, XII¹⁾

Organometallphosphin-pentacarbonyl-chrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe²⁾

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 2. Dezember 1970)

Hexacarbonylchrom reagiert 1. mit Tri(*tert.*-butyl)-phosphin, Tris(trimethylsilyl)-, Tris(trimethylgermyl)- und Tris(trimethylstannyl)-phosphin sowie 2. mit Trimethylsilyl-diphenylphosphin, Bis(trimethylsilyl)-phenyl-phosphin und Bis(trimethylstannyl)-phenyl-phosphin unter Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung entsprechender Organometallphosphin-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe. Analog zu 1. reagieren Hexacarbonylmolybdän und Hexacarbonylwolfram mit Tri(*tert.*-butyl)-phosphin, Tris(trimethylgermyl)- und Tris(trimethylstannyl)-phosphin unter Bildung entsprechender Komplexe. Die Infrarot-, UV-, ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren werden mitgeteilt und diskutiert.

Organometal phosphine Substituted Transition Metal Complexes, XII¹⁾

Organometal phosphine pentacarbonylchromium(0), -molybdenum(0), and -tungsten(0) Complexes²⁾

The reaction of hexacarbonylchromium with 1. tri(*tert.*-butyl)phosphine, tris(trimethylsilyl)-, tris(trimethylgermyl)-, and tris(trimethylstannyl)phosphine as well as 2. with (trimethylsilyl)-diphenylphosphine, bis(trimethylsilyl)phenylphosphine, and bis(trimethylstannyl)phenylphosphine results in the elimination of one CO ligand and the formation of the corresponding organometal phosphine pentacarbonylchromium(0) complexes. In analogy to 1. hexacarbonyl molybdenum and hexacarbonyltungsten react with tri(*tert.*-butyl)phosphine, tris(trimethylgermyl)phosphine, and tris(trimethylstannyl)phosphine to form the corresponding complexes. The i.r., u.v., ¹H n.m.r., and ³¹P n.m.r. spectra are reported and discussed.

Die spektroskopische Untersuchung organometallphosphin-substituierter Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe von Nickel³⁾, Kobalt⁴⁾, Eisen⁵⁾ und Mangan¹⁾ erlaubte Aussagen über die Bindungsverhältnisse in den als Liganden an das Über-

¹⁾ XI. Mitteil.: H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmei und U. Niederreuther, J. organomet. Chem., im Druck.

²⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Schumann und O. Stelzer, Angew. Chem. **80**, 318 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 300 (1968); H. Schumann, O. Stelzer und U. Niederreuther, J. organomet. Chem. **16**, P64 (1969).

³⁾ H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther und L. Rösch, Chem. Ber. **103**, 1383 (1970).

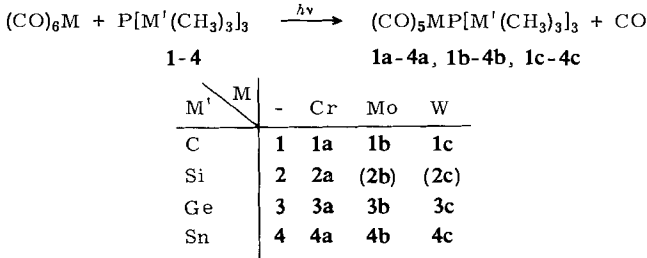
⁴⁾ H. Schumann, O. Stelzer und U. Niederreuther, Chem. Ber. **103**, 1391 (1970).

⁵⁾ H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther und L. Rösch, Chem. Ber. **103**, 2350 (1970).

gangsmetall gebundenen Organometallphosphinen. Um die bei diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse auf eine breitere Grundlage zu stellen, haben wir Organometallphosphine mit den Hexacarbonylen von Elementen der VI. Nebenperiode des Periodensystems umgesetzt und die Daten der spektroskopischen Untersuchung der neuen Komplexe mit den Meßergebnissen analoger Tricarbonylnickel-, Nitrosyldicarbonylkobalt-, Tetracarbonyleisen-, Cyclopentadienyldicarbonylmangan- und Methylcyclopentadienyldicarbonylmangan-Komplexe verglichen.

Darstellung und Eigenschaften

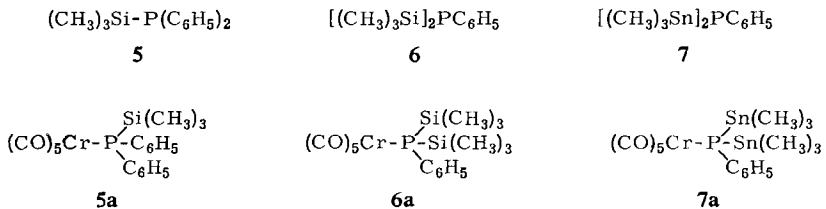
Bestrahlt man Lösungen von Hexacarbonylchrom, Hexacarbonylmolybdän oder Hexacarbonylwolfram und Tri(*tert.*-butyl)-phosphin (**1**), Tris(trimethylsilyl)-phosphin (**2**), Tris(trimethylgermyl)-phosphin (**3**) bzw. Tris(trimethylstannyl)-phosphin (**4**) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit UV-Licht, so bilden sich unter CO-Abspaltung die Komplexe **1a–4a**, **1b–4b** und **1c–4c** in Rohausbeuten zwischen 80 und 99%.



Während es nicht gelingt, **2b** und **2c** in reiner Form unzersetzt zu isolieren, erhält man alle anderen Komplexe nach Abziehen des Lösungsmittels, Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran/Pentan-Gemischen und Sublimation in hochreiner Form. Es sind gelbe, gegen Luftsauerstoff und Wasser stabile Substanzen von bemerkenswerter thermischer Beständigkeit. In den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkoholen und halogenierten Kohlenwasserstoffen, sind sie gut und ohne Zersetzung löslich.

In diesen Lösungen zerfallen die Komplexe jedoch langsam bei längerem Stehen unter CO-Entwicklung und Abscheidung grüner bis brauner Niederschläge.

Analog erhält man aus Hexacarbonylchrom und Trimethylsilyl-diphenyl-phosphin (**5**), Bis(trimethylsilyl)-phenyl-phosphin (**6**) und Bis(trimethylstannyl)-phenyl-phosphin (**7**) die Phosphinkomplexe **5a**, **6a** und **7a**.



Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die Moleküle $(\text{CO})_5\text{M}-\text{P}(\text{M}'\text{R}_3)_3$ entstehen durch Vereinigung einer C_{3v} -Einheit ($\text{P}(\text{M}'\text{R}_3)_3$) und einer C_{4v} -Einheit ($\text{M}(\text{CO})_5$). Für die hieraus im günstigsten Fall resultierende Gesamtsymmetrie C_s sind 5 IR-aktive CO-Valenzschwingungen zu erwarten.

Im Falle der untersuchten Komplexe **1a–4a**, **1b**, **3b**, **4b** und **1c**, **3c**, **4c** beobachtet man jedoch in den in verdünnter Pentanlösung aufgenommenen Spektren nur 4 CO-Banden, was auf eine C_s -Konfiguration mit einer Spiegelebene, in der 2 radiale *trans*-ständige CO-Gruppen und eine axiale CO-Gruppe liegen, schließen läßt (Tab. 1). Da die 2 asymmetrischen Radialschwingungen A' und A'' für die Punktgruppe C_s , die den Schwingungen der Rasse E korreliert werden können, hier zufällig entartet sind, ist die wahre C_s -Symmetrie mit einer C_{4v} -Symmetrie in erster Näherung gleichzusetzen. Tab. 1 zeigt deutlich, daß bei den hier untersuchten Komplexen der Einfluß der Phosphinliganden auf die Lage der höchsten CO-Valenzschwingungsbande (A_1) minimal ist und zum Teil innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen liegt. Die

Tab. 1. IR-Absorptionen^{a)} (in cm^{-1}) der Phosphine **1–4** sowie der Komplexe **1a–7a**, **1b**, **3b**, **4b** und **1c**, **3c**, **4c** (st = stark, m = mittel, Sch = Schulter)

Verbindung	$\nu_{\text{CO}}^{\text{b)}$	$\nu_{\text{as}}\text{PM}'_3(\text{E})$ $\nu_{\text{e}}\text{PM}'_3(\text{E}_1)$	$\nu_{\text{s}}\text{PM}'_3(\text{A}_1)$	$\Delta\nu$
$\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (1)		662 m	637 m	
$(\text{CO})_5\text{CrP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (1a)	2061 m 1994 st 1940 st 1855 m	658 m	637 m	-4
$(\text{CO})_5\text{MoP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (1b)	2071 m 1946 st 1911 m	656 m	561 m	-6
$(\text{CO})_5\text{WP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (1c)	2071 m 1936 st 1902 m	656 m	560 m	-6
$\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (2)		460 st	380 m	
$(\text{CO})_5\text{CrP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (2a)	2086 m 1959 st 1923 m	463 m 447 m		+3
$\text{P}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (3)		397 st	320 m	
$(\text{CO})_5\text{CrP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (3a)	2069 m 1988 st 1946 st 1920 m	398 st 394 st		+1
$(\text{CO})_5\text{MoP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (3b)	2078 m 1991 st 1953 st 1928 m	410 m 400 m		+13
$(\text{CO})_5\text{WP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (3c)	2074 m 1975 st 1938 st 1903 m	383 st		-14
$\text{P}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (4)		351 st	284 m	
$(\text{CO})_5\text{CrP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (4a)	2052 m 1932 st 1899 m	352 m 347 m		+1
$(\text{CO})_5\text{MoP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (4b)	2068 m 1993 st 1946 st 1932 m	347 m		-4
$(\text{CO})_5\text{WP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (4c)	2065 m 2007 st 1962 st 1928 m	350 m		-1
$(\text{CO})_5\text{CrPSi}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (5a)	2049 m 2004 Sch 1972 st 1942 st 1919 m 1890 m			
$(\text{CO})_5\text{CrP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{C}_6\text{H}_5$ (6a)	2049 m 1996 Sch 1972 st 1965 st 1927 m 1887 m			
$(\text{CO})_5\text{CrP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2\text{C}_6\text{H}_5$ (7a)	2050 m 1991 Sch 1928 st 1930 st 1923 m 1900 m			

^{a)} Perkin Elmer Infrarot-Spektrophotometer Modelle 221 und 337, CsBr-Optik bzw. Gitter, in Nujol.

^{b)} Alle CO-Valenzschwingungen in Pentan.

Erklärung für diese Tatsache ist in besonderen Überlappungsverhältnissen zwischen den besetzten nichtbindenden d-Orbitalen des Metalls M und den leeren π^* -Orbitalen der CO-Gruppen im oktaedrischen Komplex zu suchen. Wenn 5 CO-Gruppen und das Phosphin sich in oktaedrischer Verteilung um das Übergangsmetallatom M anordnen und mit ihm durch σ -Bindungen verknüpft sind, so sind noch die d_{xz} - (E), d_{yz} - (E) und d_{xy} -Orbitale (B_2) zu π -Bindungen mit den Liganden verfügbar. Man ersieht daraus, daß um jedes der beiden entarteten d-Orbitale (d_{xz} und d_{yz}) 2 *trans*-ständige äquatoriale CO-Gruppen konkurrieren. Die Wechselwirkung Metall-Phosphor im Sinne einer Rückbindung ist dadurch erschwert und findet nur in geringem Ausmaß statt. Als Folge davon kann der Ligand keinen nennenswerten Einfluß auf die Rückbindung in der $M(\text{CO})_5$ -Einheit ausüben. Die CO-Frequenzen spiegeln dies deutlich wider.

Die geringfügige Abnahme von $\nu_{\text{CO}}(A_1)$ läßt andeutungsweise für die Liganden sowohl bei den Chrom- als auch bei den Molybdän- und Wolfram-Komplexen folgende Reihe abnehmenden π -Acceptorvermögens erkennen: $2 > 3 > 1 > 4$, was in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen steht.

Die erhöhte Zahl IR-aktiver CO-Valenzschwingungen bei den Komplexen **5a**, **6a** und **7a**, die unsymmetrische Phosphinliganden besitzen, läßt sich sicher nicht allein durch die Annahme lösungsmittelstabilisierter Konformationsisomere deuten. Hier muß zusätzlich mit einer Aufspaltung der entarteten Schwingung unter dem Einfluß des unsymmetrischen Liganden gerechnet werden.

Entsprechend der Symmetrierniedrigung des $M(\text{CO})_5$ -Gerüsts von C_{4v} nach C_5 bei Kopplung mit der Einheit $P(M'R_3)_3$ ist für das Gerüst MPM'_3 der Symmetrie C_{3v} ebenfalls ein Verlust von Symmetrieelementen zu erwarten. Unter Vernachlässigung von Kopplungen zwischen den inneren Schwingungen der $(\text{CH}_3)_3M'$ -Gruppen und der $M(\text{CO})_5$ -Gruppen mit jenen des MPM'_3 -Gerüsts ist es jedoch möglich, unter Verwendung des Begriffes der „Lokalsymmetrie“ für die nähere Umgebung des Phosphoratoms, die Komplexe in dieser Sicht als Fünf-Masse-Moleküle der Symmetrie C_{3v} zu behandeln. Tab. 1 zeigt, daß die Frequenzdifferenzen $\Delta\nu = \nu_e PM'_3 - \nu_{as} PM'_3$, die als ein Maß für die mit der Komplexierung verbundene Änderung der Stärke der P—M'-Bindung dienen können, sehr klein sind. Der Ladungsabzug vom Phosphor und aus der P—M'-Bindung ist demnach sehr gering; eine Schwächung der P—M'-Bindung ist kaum feststellbar und das Aufstellen einer Reihe graduerter Bindungsschwächung somit nicht sinnvoll.

Im Falle von **2a**, **3a**, **3b** und **4a** konnte eine geringfügige Frequenzaufspaltung von $\nu_e PM'_3$ beobachtet werden. Hier kommt der Einfluß der C_{4v} -Symmetrie der Ligandenanordnung im $M(\text{CO})_5$ -Rest dieser Komplexe zum Ausdruck. Diese Beobachtung steht mit dem Auftreten der 4. ν_{CO} in Einklang.

¹H-NMR-Spektren

Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren der Komplexe erfolgte an 10proz. Lösungen in Benzol. Die für eine Diskussion der Bindungsverhältnisse wichtigen Kopplungskonstanten sind aus Tab. 2 zu entnehmen. Setzt man die Größe der Kopplungskonstanten $J(^1\text{HCM}^{31}\text{P})$ als Maß für die Positivierung des Phosphors, so nimmt diese sowohl beim Übergang von **1** nach **4**, als auch von **1a** nach **4a**, **1b** nach **4b** und **1c**

Tab. 2. Kopplungskonstanten $J(^1\text{HCM}^{31}\text{P})$ im Komplex (J_K) und in den freien Liganden (J_L) (alle Werte in Hz; Varian A 60, 60 MHz) und chemische Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale der Komplexe (δ_K) und der freien Liganden (δ_L) (δ -Werte in ppm*), 85proz. Phosphorsäure als externer Standard; Varian HA-100 (40.5 MHz)

Verbindung		J_K	J_L	$\frac{\Delta J}{J_L}$	δ_K	δ_L	Δ
$(\text{CO})_5\text{CrP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$	(1a)	11.6	9.7	0.196	-105.4	-62.7	-42.7
$(\text{CO})_5\text{MoP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$	(1b)	11.7	9.7	0.206	-103.8	-62.7	-41.1
$(\text{CO})_5\text{WP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$	(1c)	11.9	9.7	0.227	-98.7	-62.7	-36.0
$(\text{CO})_5\text{CrP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$	(2a)	4.9	4.6	0.065	+232	+251	-19
$(\text{CO})_5\text{CrP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$	(3a)	6.5	4.0	0.625	+202	+228	-26
$(\text{CO})_5\text{MoP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$	(3b)	6.6	4.0	0.650	+182	+228	-46
$(\text{CO})_5\text{WP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$	(3c)	6.0	4.0	0.500	+202	+228	-26
$(\text{CO})_5\text{CrP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$	(4a)	3.2	1.95	0.641	+303	+330	-27
$(\text{CO})_5\text{MoP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$	(4b)	3.3	1.95	0.692	+323	+330	-7
$(\text{CO})_5\text{WP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$	(4c)	3.5	1.95	0.795	+346	+330	+16
$(\text{CO})_5\text{CrP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2\text{C}_6\text{H}_5$	(7a)	3.3	2.0	0.650			

nach **4c** regelmäßig ab. Wird die Größe $\frac{\Delta J}{J_L}$ ³⁾ als Kriterium für die relative Änderung des s-Charakters der P-M'-Bindung herangezogen, so ergibt sich die Reihenfolge **2** < **1** < **3** < **4**. Die Größen $\frac{\Delta J}{J_L}$ sind, wie Tab. 2 zeigt, nicht in dem Maße von Rückbindungseffekten abhängig, wie dies für die $\nu\text{CO}(A_1)$ -Frequenzen gilt. Die verschieden große σ -Donorfähigkeit der Phosphine **1**–**4**, die gegenläufig zur Änderung des s-Charakters der P-M'-Bindung bei der Komplexbildung ist, scheint hier die dominierende Rolle zu spielen.

^{31}P -NMR-Spektren

Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden an gesättigten Lösungen in Tetrahydrofuran aufgenommen. Die Resonanzsignale zeigen nur eine geringe Konzentrationsabhängigkeit. In Tab. 2 sind die ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe aufgeführt und denen der freien Phosphinliganden gegenübergestellt. Auf Zugabe der entsprechenden freien Phosphinliganden erhielt man stets zwei Signale, auch nach zweistündigem Erwärmen der Proben auf 50–60°. Eines der Signale konnte an Hand des δ -Wertes dem freien Phosphin zugeordnet werden, das andere entsprach dem δ -Wert des Komplexes.

Die Koordinationsverschiebung Δ ist nach Grim et al.⁶⁾ ein Maß für die Aufweitung des Bindungswinkels M'-P-M' beim Übergang vom freien Phosphin zum entsprechenden Komplex. Die bei den untersuchten Chromkomplexen erhaltene Reihe der Valenzwinkelaufweitung **1a** > **4a** \approx **3a** > **2a** entspricht genau der bereits bei den analogen Tricarbonylnickel(0)-Komplexen gefundenen³⁾. Etwas abweichende Ergebnisse sind bei den Molybdän-(**3b** > **1b** > **4b**) und bei den Wolfram-Komplexen (**1c** > **3c** > **4c**) festzustellen. Überraschend ist hierbei zum einen die erstaunlich hohe Koordinationsverschiebung zwischen **3** und **3b** und zum anderen die ungewöhnlich große positive chemische Verschiebung des ^{31}P -Resonanzsignals von **4c**, die eine noch größere Abschirmung des Phosphors in **4c** als im freien **4** anzeigt.

* In der VII. und X. Mitteil. (Chem. Ber. **103**, 1383 und 2350 (1970)) sind jeweils in Tab. 3 als Dimension der δ -Werte versehentlich Hz statt ppm angegeben.

⁶⁾ S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. Mc.Farlane, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5573 (1967).

UV-Spektren

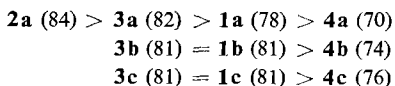
Für die Messung der UV-Spektren gelangten 10^{-4} m Lösungen in Cyclohexan zur Anwendung. Wegen der rasch eintretenden Zersetzung gestaltete sich die Messung sehr schwierig und zeitraubend. Es wurde jeweils nur etwa ein Bereich von 100 m μ an einer Probe aufgenommen, dann mußte eine frisch bereitete Lösung eingesetzt werden. In Tab. 3 sind die Wellenlängen und die Extinktionswerte der gefundenen Absorptionsmaxima aufgeführt. Dabei fällt auf, daß es bei allen Verbindungen zwei Bereiche in bezug auf die Extinktion gibt. Die Banden im Bereich 300–400 m μ haben Extinktionswerte von 10^2 – 10^3 und entsprechen $d \rightarrow d$ -Übergängen am Metallatom. Im Bereich 200–300 m μ liegen die Werte der Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima bei 10^4 – 10^5 . Diese Banden entsprechen charge transfer-Übergängen im Molekülverband⁷⁾.

Tab. 3. UV-Spektroskopische Daten (λ_{\max} in m μ ; ϵ) der Komplexe (Beckman DB, 10-mm-Quarzküvetten, 10^{-4} m in O₂-freiem Cyclohexan)

Verbindung	λ_{\max} (ϵ)				
(CO) ₅ CrP[C(CH ₃) ₃] ₃ (1a) ^{a)}	212 (34610)	232 (31000)	255 (21700)		367 (1300)
(CO) ₅ MoP[C(CH ₃) ₃] ₃ (1b) ^{a)}	215 (37300)	232 (31800)	253 (44000)	297 (3000)	352 (2100)
(CO) ₅ WP[C(CH ₃) ₃] ₃ (1c) ^{a)}	214 (48700)	231 (46700)	249 (54900)	292 (3300)	352 (2200)
(CO) ₅ CrP[Si(CH ₃) ₃] ₃ (2a)		230 (55800)	250 (43600)		340 (2800)
(CO) ₅ CrP[Ge(CH ₃) ₃] ₃ (3a)	205 (70900)	233 (52300)	253 (45000)		350 (26200)
(CO) ₅ MoP[Ge(CH ₃) ₃] ₃ (3b)	207 (95200)	235 (100000)	256 (71500)	300 (9400)	351 (3300)
(CO) ₅ WP[Ge(CH ₃) ₃] ₃ (3c) ^{a)}	209 (53000)	231 (76100)	254 (45100)	295 (5400)	354 (2700)
(CO) ₅ CrP[Sn(CH ₃) ₃] ₃ (4a) ^{a)}	206 (29600)	231 (52100)		311 (2000)	407 (200)
(CO) ₅ MoP[Sn(CH ₃) ₃] ₃ (4b)	201 (45800)	228 (73500)	252 (40300)	318 (3200)	384 (900)
(CO) ₅ WP[Sn(CH ₃) ₃] ₃ (4c) ^{a)}	200 (36200)	226 (75000)	252 (31900)	327 (1900)	375 (500)

^{a)} Wegen schlechter Löslichkeit und Zersetzung konnten die Extinktionen teilweise nur angenähert bestimmt werden.

Die Anordnung der Liganden nach ihrer Fähigkeit, die E_g- und T_{2g}-Niveaus aufzuspalten, nennt man die spektrochemische Serie. Bei der Beurteilung der in Tab. 3 aufgeführten Werte ist zu berücksichtigen, daß die UV-Spektren aller Verbindungen breite Banden aufweisen und die Zuordnung der Bandenmaxima daher nur innerhalb einer Genauigkeit von 2–4 m μ möglich war. Aus den in Tab. 3 aufgeführten Werten der langwelligsten UV-Absorption lassen sich die Anregungsenergien der Ligandenfeldaufspaltung für die einzelnen Komplexe berechnen. Aus diesen Energiedifferenzen, die durchwegs in der Größenordnung von 80 kcal/Mol liegen, ergeben sich folgende spektrochemische Reihen:



⁷⁾ H. L. Schäfer und G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1967.

Unser Dank gilt der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für kostenlose Überlassung von Molybdänhexacarbonyl, Herrn Priv.-Doz. Dr. A. *Schmidtpeter*, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren, sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Komplexe 1a–7a, 1b–4b und 1c–4c: Tab. 4 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen an *Organometallphosphin* und *Hexacarbonylchrom*, *-molybdän bzw. -wolfram*, über die Reaktionszeiten, sowie über die Ausbeuten und Zersetzungspunkte der erhaltenen Komplexe. Aus Tab. 5 sind die Analysenwerte der Verbindungen zu entnehmen.

Tab. 4. Darstellung der Komplexe **1a–7a, 1b, 3b, 4b, 1c, 3c, 4c**

g (mMol) Phosphin	g (mMol) M(CO) ₆	Reakt.-Zeit (Stdn.)	Reaktionsprodukt	Ausb. g (%)	Zers.-P.
2.02 (10) 1	2.20 (10)	5	(CO) ₅ CrP[C(CH ₃) ₃] ₃ (1a)	3.16 (80)	180°
2.02 (10) 1	2.64 (10)	5	(CO) ₅ MoP[C(CH ₃) ₃] ₃ (1b)	3.51 (80)	190°
2.02 (10) 1	3.52 (10)	5	(CO) ₅ WP[C(CH ₃) ₃] ₃ (1c)	4.21 (80)	150°
2.50 (10) 2	2.20 (10)	4	(CO) ₅ CrP[Si(CH ₃) ₃] ₃ (2a)	4.12 (93)	100°
3.84 (10) 3	2.20 (10)	4	(CO) ₅ CrP[Ge(CH ₃) ₃] ₃ (3a)	5.47 (95)	150°
3.84 (10) 3	2.64 (10)	8	(CO) ₅ MoP[Ge(CH ₃) ₃] ₃ (3b)	5.80 (93)	80°
3.84 (10) 3	3.52 (10)	4	(CO) ₅ WP[Ge(CH ₃) ₃] ₃ (3c)	5.80 (82)	165°
5.22 (10) 4	2.20 (10)	4	(CO) ₅ CrP[Sn(CH ₃) ₃] ₃ (4a)	7.07 (99)	190°
5.22 (10) 4	2.64 (10)	6	(CO) ₅ MoP[Sn(CH ₃) ₃] ₃ (4b)	7.43 (98)	185°
5.22 (10) 4	3.52 (10)	4	(CO) ₅ WP[Sn(CH ₃) ₃] ₃ (4c)	6.77 (80)	180°
2.58 (10) 5	2.20 (10)	5	(CO) ₅ CrPSi(CH ₃) ₃ (C ₆ H ₅) ₂ (5a)	4.05 (90)	80°
2.54 (10) 6	2.20 (10)	5	(CO) ₅ CrP[Si(CH ₃) ₃] ₂ C ₆ H ₅ (6a)	3.97 (89)	70°
4.36 (10) 7	2.20 (10)	4	(CO) ₅ CrP[Sn(CH ₃) ₃] ₂ C ₆ H ₅ (7a)	5.96 (95)	120°

Tab. 5. Analysenwerte der Komplexe **1a–7a, 1b, 3b, 4b, 1c, 3c, 4c**

Komplex	Summenformel	Mol.-Gew. *)	Analyse			
			C	H	M	M'
<i>-pentacarbonyl-chrom(0)</i>						
1a [Tri(tert.-butyl)-phosphin]-	C ₁₇ H ₂₇ CrO ₅ P	Ber. 394.4 Gef. 400	51.77 51.90	6.90 6.28	13.19 13.8	
2a [Tris(trimethylsilyl)-phosphin]-	C ₁₄ H ₂₇ CrO ₅ PSi ₃	Ber. 442.6 Gef. 450	37.99 38.10	6.15 6.20	11.75 11.9	19.04 19.1
3a [Tris(trimethylgermyl)-phosphin]-	C ₁₄ H ₂₇ CrGe ₃ O ₅ P	Ber. 576.2 Gef. 590	29.19 30.02	4.72 4.82	9.03 9.1	37.80 38.2
4a [Tris(trimethylstannyll)-phosphin]-	C ₁₄ H ₂₇ CrO ₅ PSn ₃	Ber. 714.5 Gef. 720	23.53 24.06	3.81 3.81	7.28 7.3	49.84 50.2
5a [Trimethylsilyl-diphenyl-phosphin]-	C ₂₀ H ₁₉ CrO ₅ PSi	Ber. 450.5 Gef. 470	53.33 53.97	4.25 4.35	11.55 11.5	6.24 6.4
6a [Bis(trimethylsilyl)-phenyl-phosphin]-	C ₁₇ H ₂₃ CrO ₅ PSi ₂	Ber. 446.5 Gef. 472	45.73 45.72	5.19 5.39	11.65 11.9	12.58 12.7
7a [Bis(trimethylstannyll)-phenyl-phosphin]-	C ₁₇ H ₂₃ CrO ₅ PSn ₂	Ber. 627.8 Gef. 638	32.53 32.63	3.69 3.89	8.29 8.4	37.82 38.1
<i>-pentacarbonyl-molybdän(0)</i>						
1b [Tri(tert.-butyl)-phosphin]-	C ₁₇ H ₂₇ MoO ₅ P	Ber. 438.3 Gef. 450	46.58 46.34	6.21 6.31	21.89 22.5	
3b [Tris(trimethylgermyl)-phosphin]-	C ₁₄ H ₂₇ Ge ₃ MoO ₅ P	Ber. 620.1 Gef. 584	27.12 26.82	4.39 4.15	15.47 15.7	35.12 35.5
4b [Tris(trimethylstannyll)-phosphin]-	C ₁₄ H ₂₇ MoO ₅ PSn ₃	Ber. 758.4 Gef. 770	22.17 22.28	3.59 3.82	12.65 12.9	46.95 47.7
<i>-pentacarbonyl-wolfram(0)</i>						
1c [Tri(tert.-butyl)-phosphin]-	C ₁₇ H ₂₇ O ₅ PW	Ber. 526.3 Gef. 538	38.80 38.73	5.17 5.14	34.95 34.82	
3c [Tris(trimethylgermyl)-phosphin]-	C ₁₄ H ₂₇ Ge ₃ O ₅ PW	Ber. 708.1 Gef. 696	23.75 23.34	3.84 3.91	25.98 25.4	30.76 30.5
4c [Tris(trimethylstannyll)-phosphin]-	C ₁₄ H ₂₇ O ₅ PSn ₃ W	Ber. 846.3 Gef. 860	19.87 19.71	3.22 3.42	21.73 22.0	42.07 42.9

*) Bestimmung kryoskopisch in Benzol.

Alle Derivate von Hexacarbonylchrom, -molybdän und -wolfram werden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Stickstoff dargestellt. Eine Lösung der Übergangsmetallcarbonyle in 75 ccm Tetrahydrofuran wurde mit der angegebenen Menge des jeweiligen Organometallphosphins versetzt und in einer Bestrahlungsapparatur unter magnetischem Rühren mit UV-Licht (Quarzlampe Q 81 Hanau) bei Raumtemp. bestrahlt. Die Umsetzungen wurden an Hand der abgespaltenen Mengen Kohlenmonoxid verfolgt. Hierzu wurde ein mit Wasser gefüllter Gasometer mit vorgeschaltetem Trockenrohr (P_4O_{10}) verwendet. Man entfernte nach Abspaltung der berechneten Menge Kohlenmonoxid das Lösungsmittel i. Vak. ($0-20^\circ/10^{-3}$ Torr), kristallisierte mehrmals aus Pentan um (Auflösen bei Raumtemp., Ausfällen bei -78°) und sublimierte bei $80-100^\circ/10^{-4}-10^{-5}$ Torr.

[427/70]