

## ÜBERGANGSMETALL-PHOSPHIN-KOMPLEXE

### VIII\*. PRÄPARATIVE VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG DER *cis*-(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-M(CO)<sub>4</sub>-KOMPLEXE (M = Cr, Mo, W) SOWIE DES *cis*-PH<sub>3</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]Cr(CO)<sub>4</sub> UND *cis*-PH<sub>3</sub>[P(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>]Cr(CO)<sub>4</sub>

E. O. FISCHER, E. LOUIS UND W. BATHELT

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen, den 25. Juli 1969)

#### SUMMARY

Methods of preparation are reported for the diamagnetic, *cis*-configured PX<sub>3</sub>-complexes (X = H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) (PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cr(CO)<sub>4</sub>, (PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>4</sub>, (PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-W(CO)<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]Cr(CO)<sub>4</sub> and PH<sub>3</sub>[P(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>]Cr(CO)<sub>4</sub>.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es werden Darstellungsverfahren für die diamagnetischen, *cis*-konfigurierten PX<sub>3</sub>-Komplexe (X = H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) (PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cr(CO)<sub>4</sub>, (PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>4</sub>, (PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-W(CO)<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]Cr(CO)<sub>4</sub> und PH<sub>3</sub>[P(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>]Cr(CO)<sub>4</sub> angegeben.

#### EINLEITUNG

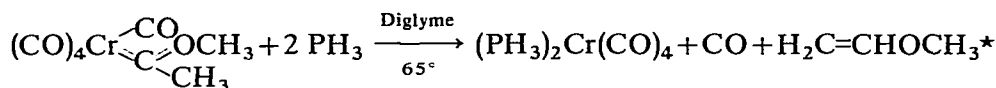
In einer vorläufigen Mitteilung hatten wir kürzlich erstmals Eigenschaften und Strukturen der diamagnetischen Verbindungen *cis*-(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>M(CO)<sub>4</sub> (M = Cr, Mo, W) anhand ihrer IR-, NMR- und Massenspektren diskutiert und unsere Verfahren zu ihrer Darstellung kurz skizziert<sup>2</sup>. Eine eingehendere Analyse der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren hatte sich angeschlossen<sup>3</sup>. Im folgenden werden nunmehr ausführliche Vorschriften für die Synthese der Bisphosphin-Komplexe mitgeteilt und auch solche für die zu Vergleichszwecken benötigt gewesenen Verbindungen *cis*-PH<sub>3</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]Cr(CO)<sub>4</sub> (Ref. 2) und *cis*-PH<sub>3</sub>[P(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>]Cr(CO)<sub>4</sub> (Ref. 4) angegeben.

#### ERGEBNISSE

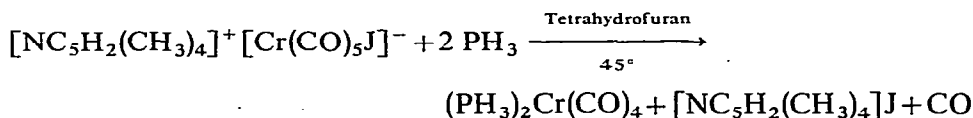
Die Darstellung des *cis*-(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cr(CO)<sub>4</sub> gelang uns auf drei verschiedenen Wegen:

(a) durch *cis*-CO-Substitution und Carbenverdrängung bei Einsatz von (Methoxymethylcarben)pentacarbonylchrom(0) (Ref. 5)

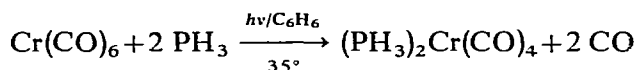
\* Für VII. Mitteilung siehe Ref. 1.



(b). durch *cis*-CO-Substitution und Dehalogenierung am *N*-Methylcollidiniumsalz des Jodpentacarbonylchromats<sup>7</sup>



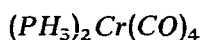
(c). durch photochemische CO-Substitution von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$



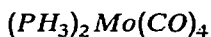
Die besonders einfache letzte Methode fand auch zur Darstellung von  $(\text{PH}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$  und  $(\text{PH}_3)_2\text{W}(\text{CO})_4$  sowie bei Einsatz von  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CO})_5$  als Ausgangscarbonyl für  $\text{PH}_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cr}(\text{CO})_4$  bzw. von  $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cr}(\text{CO})_5$  für  $\text{PH}_3[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]\text{Cr}(\text{CO})_4$  Verwendung. Unabhängig wurden die Bisphosphin-Komplexe von Cr, Mo und W von anderen Arbeitskreisen auch auf andere Weise erhalten<sup>8,9</sup>.

Wir geben unter unseren Verfahren (c) den Vorzug wegen seiner bequem zugänglichen Ausgangsmaterialien, es erfordert jedoch eine sehr sorgfältige säulenchromatographische Aufarbeitung, da jeweils neben den *cis*- $(\text{PH}_3)_2\text{M}(\text{CO})_4$ -Komplexen zumindest auch die Mono- $(\text{PH}_3)\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexe sowie im bereits genauer untersuchten Falle des  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  noch das *cis*- $(\text{PH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  (Ref. 1, 10) und das *cis*- $(\text{PH}_3)_4\text{Cr}(\text{CO})_2$  (Ref. 1) mit gebildet werden. Zusätzliche Schwierigkeiten bei der Abtrennung auf der Säule bereiten die mit Ausnahme des Chroms praktisch farblosen Zonen der Einzelprodukte, die zur steten IR-spektroskopischen Kontrolle des Eluats zwingen. Schliesslich ist auch noch die Lichtempfindlichkeit der Komplexe zu berücksichtigen.

Die nach unseren Methoden erhaltenen *cis*-Bisphosphintetracarbonyle sind durch die nachfolgenden, unter Anwendung verschiedener Aufnahmemethoden erhaltenen, gemäss der  $C_{2v}$ -Symmetrie der Moleküle zu erwartenden und in der Regel auch beobachteten 4  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen gekennzeichnet:

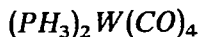


IR: (n-Hexan) 2030, 1942, 1923 (zufällig doppelt entartet)  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr-Pressling) 2020, 1930, 1894, 1862  $\text{cm}^{-1}$ . Raman: (n-Hexan) 2032, 1943, 1923 (zufällig doppelt entartet)  $\text{cm}^{-1}$ ; (fest) 2012, 1934, 1892, 1866  $\text{cm}^{-1}$ .



IR: (n-Hexan) 2040, 1947, 1934, 1925  $\text{cm}^{-1}$ ; (KBr-Pressling) 2028, 1934, 1890, 1855  $\text{cm}^{-1}$ .

\* Die Bildung von Vinylmethyläther wird vorerst analog dem Verhalten von abgespaltenem Äthoxymethylcarben angenommen, das Vinyläthyläther ergibt<sup>6</sup>.



IR (n-Hexan) 2037, 1941, 1923 (zufällig doppelt entartet)  $cm^{-1}$ ; (KBr-Pressling) 2020, 1926, 1872, 1848  $cm^{-1}$ . Raman: (n-Hexan) 2036, 1941, 1923, 1919  $cm^{-1}$ ; (fest) 2023, 1921, 1894, 1853  $cm^{-1}$ .

Die früher<sup>2</sup> angegebenen Absorptionen in n-Hexan bei 1890 (Cr), 1897 (Mo) und 1893 (W) sind den seither aufgenommenen KBr- bzw. Ramanspektren zufolge keine  $\nu(CO)$ -Normalschwingungen [vgl. hierzu auch Ref. 9 (Mo)].

Nachfolgende Vorschriften erlauben bei sorgfältiger Einhaltung aller Bedingungen die Isolierung der analysenreinen *cis*-Bisphosphin-Komplexe  $(PH_3)_2Cr(CO)_4$ ,  $(PH_3)_2Mo(CO)_4$  und  $(PH_3)_2W(CO)_4$  sowie des *cis*- $PH_3[P(C_6H_5)_3]Cr(CO)_4$  und des *cis*- $PH_3[P(n-C_4H_9)_3]Cr(CO)_4$ .

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Operationen sind unter gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchzuführen. Die verwendeten Lösungsmittel müssen luftfrei und gut getrocknet sein. Zur Umsetzungsapparatur selbst wird auf Ref. 11 verwiesen. Für Lichtausschluss ist während der chromatographischen Arbeiten tunlichst Sorge zu tragen.

##### (1). Bisphosphintetracarbonylchrom(0) aus (Methoxymethylcarben)pentacarbonylchrom(0) und Phosphin

Eine anfänglich orangerote Lösung von 1.6 g (6.4 mMol)  $Cr(CO)_5C(OCH_3)CH_3$  in 30 ml "Diglyme" wird in einem 500 ml Kolben bei 65° unter reiner, mehrmals erneuerter  $PH_3$ -Atmosphäre bis zur Farbänderung nach hellgelb (ca. 8–9 Stdn.) kräftig gerührt. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel i. Hochvak. ab, löst den Rückstand in Benzol, filtriert über Filterwatte auf einer G3-Fritte und dampft das Filtrat im Wasserstrahlvakuum zur Trockne ein. Zur weiteren Reinigung wird der zunächst mittels Methanol/Trockeneis zweimal aus gesättigter Pentanlösung umkristallisierte braungelbe Rückstand an einer wassergekühlten Säule ( $\varnothing$  2.5 cm, Länge 35 cm,  $Al_2O_3$  "neutral" 5%  $H_2O$ , Fa. Woelm) in Hexan chromatographiert. Die blaugelb gefärbte,  $(PH_3)_2Cr(CO)_4$  enthaltende Fraktion wird für sich aufgefangen, im Wasserstrahlvakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand noch fünfmal aus Pentan umkristallisiert. Nach Trocknen i. Hochvak. blaugelbe, blättchenförmige Kristalle von Schmp. u. Zers.P. 123–124°. Ausbeute ca. 87 mg, entspr. 6% bez. auf  $Cr(CO)_5[C(OCH_3)CH_3]$ . (Gef.: C, 21.13; H, 2.71; Cr, 21.40; O, 27.50; P, 26.00. Mol.-Gew. massensp., 232.  $C_4H_6CrO_4P_2$  ber.: C, 20.71; H, 2.61; Cr, 22.41; O, 27.59; P, 26.70%; Mol.-Gew., 232.04.)

##### (2). Bisphosphintetracarbonylchrom(0) aus N-Methylcollidiniumjodpentacarbonylchromat(0) und Phosphin

300 mg (0.66 mMol)  $[NC_5H_2(CH_3)_4][Cr(CO)_5J]$  werden in 20 ml Tetrahydrofuran in einem 500 ml-Kolben 3 Stdn. bei 45° unter mehrmals erneuerter  $PH_3$ -Atmosphäre gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels reinigt man den Rückstand wie bei (1). IR-spektrum [ $\nu(CO)$  (n-Hexan) bei 2030, 1942, 1923  $cm^{-1}$ ] und <sup>1</sup>H-NMR-spektrum beweisen das Vorliegen von reinem  $(PH_3)_2Cr(CO)_4$ .

(3). *Bisphosphintetracarbonylchrom(0) aus Chrom-hexacarbonyl und Phosphin*

2.50 g (11.4 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und 150 ml Benzol in einem 500 ml-Reaktionskolben vorgelegt, werden in reiner  $\text{PH}_3$ -Atmosphäre unter kräftigem magnetischem Rühren 8 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt (Hochdruckbrenner Q 81, Quarzlampen GmbH, Hanau, ausserhalb des Kolbens in 3 cm Abstand von diesem seitlich unten angebracht). Mittels Kühlung durch einen kalt blasenden Fön wird die Reaktionstemperatur auf ca.  $35^\circ$  gehalten; alles  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  geht dabei in Lösung. Erstmals nach 2 dann nochmals nach 5 Stdn. Gesamtreaktionsdauer wird die Belichtung unterbrochen und das Gas über der Reaktionsmischung jeweils durch reines  $\text{PH}_3$  ersetzt. Die ohne vorherige Filtration im Wasserstrahlvak. zur Trockene eingedampfte Lösung wird dann in drei Teilen durch Säulenchromatographie an einer wassergekühlten Säule ( $\varnothing$  2.5 cm, Länge 35 cm) gefüllt mit  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{S}$  "neutral aktiv", (Fa. Riedel de Haen, 5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit Hexan aufgetrennt, wobei jedesmal 25 bis 30 ml gesättigter Hexanlösung auf die Säule gegeben werden. Ein beträchtlicher danach noch ungelöst zurückbleibender Rückstand enthält im wesentlichen unumgesetztes Hexacarbonyl. Wie bei der Isolierung der  $\text{PH}_3\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexe ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>11</sup>, ist die Säule vor Lichteinwirkung gut zu schützen, da beobachtet wurde, dass sich die äusserste Schicht des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Verlauf der Chromatographie entlang der Säule gelb färbt, wenn die Chrom-phosphinkomplexe dort längere Zeit der Einwirkung von Licht ausgesetzt sind. Die visuelle Beobachtung der schwach gelb gefärbten Zonen wird dabei unmöglich.

Als schnellst laufende Verbindung wird  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  [ $\nu(\text{CO})$  1987  $\text{cm}^{-1}$ ], dann  $\text{PH}_3\text{Cr}(\text{CO})_5$  [ $\nu(\text{CO})$  2075, 1982, 1953, 1924  $\text{cm}^{-1}$ ]<sup>11</sup> eluiert. Es folgt ein noch wenig untersuchter carbonylreicher Komplex vom Zers. Punkt  $113^\circ$ , dessen Massenspektrum lediglich die Molekulationen  $(\text{PH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3^+$  und  $(\text{PH}_3)_2\text{Cr}(\text{CO})_4^+$  mit dem für diese Verbindungen charakteristischen Fragmentierungsschema, jedoch keine höheren Massenpeaks aufweist. Ihm schliesst sich dichtauf der gewünschte Bisphosphinkomplex [ $\nu(\text{CO})$  2030, 1942, 1923  $\text{cm}^{-1}$ ] an und als langsamste, aber einheitliche Fraktion schliesslich gut abtrennbar das Gemisch  $(\text{PH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3/(\text{PH}_3)_4\text{Cr}(\text{CO})_2$  (Ref. 1).

Die vereinigten  $(\text{PH}_3)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$  enthaltenen Rohfraktionen werden zur weiteren Reinigung nochmals an einer gleichen Säule mit Hexan chromatographiert, wobei innerhalb dieser Fraktion nach 2/4 Vorlauf das folgende Viertel aufgefangen wird. Vorlauf und das restliche Viertel Nachlauf werden abgetrennt und verworfen. Die aufgefangene, reines  $(\text{PH}_3)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$  enthaltene Zone wird bis zur beginnenden Kristallisation i. Wasserstrahlvak. eingeengt, durch vorsichtiges Abkühlen mit Trockeneis/Aceton die Verbindung ausgefällt und durch anschliessendes Dekantieren von der Mutterlauge befreit. Nach 4-stündigem Trocknen i. Hochvak. erhält man 110 mg analysenreines  $(\text{PH}_3)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ , entspr. 4% d.Th. bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Identitätsbeweis durch  $\nu(\text{CO})$  (n-Hexan) bei 2030, 1942, 1923  $\text{cm}^{-1}$  und NMR-Spektrum.

(4). *Phosphin(triphenylphosphin)tetracarbonylchrom(0)*

Eine Lösung von 2.2 g (4.85 mMol)  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  in 80 ml Benzol wird in einem wassergekühlten 250 ml-Kolben 7 Stdn. in reiner  $\text{PH}_3$ -Atmosphäre unter kräftigem Rühren mit UV-Licht [wie bei (3)] bestrahlt. Nach jeweils 2 Stdn. wird das Gas über der Lösung durch reines  $\text{PH}_3$  ersetzt. Man dampft die erhaltene orangegelbe Lösung im Wasserstrahlvakuum zur Trockene ein und chromatographiert den Rück-

stand in drei Ansätzen auf einer wassergekühlten Säule ( $\varnothing$  2.5 cm, Länge 35 cm  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{S}$  "neutral aktiv" Fa. Riedel de Haen, 5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) in Hexan/Benzolmischung 3/1. Aufnicht umgesetzte Ausgangsverbindung folgt deutlich langsamer  $\text{PH}_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{-Cr}(\text{CO})_4$ . Zwei weitere Fraktionen geringer Menge, von denen eine bemerkenswerter Weise ebenfalls das Gemisch  $(\text{PH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3/(\text{PH}_3)_4\text{Cr}(\text{CO})_2$  enthält, werden noch langsamer eluiert<sup>1</sup>. Die  $\text{PH}_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cr}(\text{CO})_4$  enthaltende Zone wird im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingedampft und der öligfeste Rückstand durch Schütteln mit wenig Methanol zum Kristallisieren gebracht. Nach Abkühlen der Suspension im Trockeneisbad dekantiert man die Mutterlauge ab und trocknet die erhaltenen, hellgelben Kristalle i. Hochvak., Zers.P. 131–133°.

Ausbeute ca. 380 mg entspr. 17% bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . (Gef.: C, 57.37; H, 4.17; Cr, 11.25; O, 15.10; P, 13.20.  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{CrO}_4\text{P}_2$  ber.: C, 57.40; H, 3.94; Cr, 11.22; O, 13.90; P, 13.45%; Mol.-Gew. 460.3.)

(5). *Phosphin(tri-n-butylphosphin)tetracarbonylchrom(0)*

Eine Lösung von 2.3 g (5.84 mMol)  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  in 30 ml Benzol wird in einem wassergekühlten 250 ml Kolben 8 Stdn. in reiner  $\text{PH}_3$ -Atmosphäre unter kräftigem Rühren mit UV-Licht wie bei (3) bestrahlt. Nach jeweils 2 Stdn. wird das Gas über der Lösung durch reines  $\text{PH}_3$  ersetzt. Die weitere Aufarbeitung der erhaltenen gelben Lösung erfolgt analog (4), jedoch wird wegen der guten Löslichkeit in Hexan in einem Ansatz in reinem Hexan chromatographiert. Als einzige gefärbte Fraktion fängt man die auf unumgesetztes praktisch farbloses  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$  folgende, schwach gelbe,  $\text{PH}_3[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]\text{Cr}(\text{CO})_4$  enthaltende Zone unter Verwerfen ihres Vor- und Nachlaufs auf. Zur Reinigung wird auf 20 ml eingedampft,  $\text{PH}_3[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]\text{Cr}(\text{CO})_4$  im Trockeneisbad ausgefroren und die Mutterlauge abdekantiert. Nach abermaligem Lösen in 20 ml Hexan, Ausfrieren und Dekantieren wird i. Hochvak. getrocknet. Obwohl auf diese Weise  $\text{PH}_3[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]\text{Cr}(\text{CO})_4$  analysenrein anfällt, kann es bei Raumtemperatur nicht kristallin erhalten werden (braunes Öl).

Ausbeute: 510 mg entspr. 22% bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ . (Gef.: C, 47.96; H, 7.73; Cr, 13.40; O, 15.80; P, 14.70.  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{CrO}_4\text{P}_2$  ber.: C, 48.00; H, 7.55; Cr, 12.99; O, 15.98; P, 15.47%; Mol.-Gew. 400.4.)

(6). *Bisphosphintetracarbonylmolybdän(0)*

2.50 g (9.48 mMol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  werden in ca. 150 ml Benzol/Hexan-Gemisch (2/3) gelöst. Die weitere Umsetzung mit  $\text{PH}_3$  erfolgt ähnlich wie bei (3). Die Reaktionslösung färbt sich beim Belichten gelb. Vermutlich liegt darin koordinativ ungesättigtes " $\text{Mo}(\text{CO})_5$ " als Zwischenprodukt vor, da die isolierten Reaktionsprodukte farblos sind. Die Belichtungsdauer beträgt 10 Stdn. Nach 2, 4, 6 und 8 Stdn. Gesamtreaktionsdauer wird das Gas über der Reaktionsmischung jeweils durch reines Phosphin ersetzt. Nach beendeter Umsetzung zieht man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab, nimmt den festen hellbraunen Rückstand in 100 ml Hexan wieder auf und filtriert über eine G4-Fritte, belegt mit 3 cm Filterwatte. Es folgt die chromatographische Auftrennung des Reaktionsgemisches mit Hexan als Elutionsmittel wie bei (3). Wegen der farblosen Reaktionsprodukte kann der Ablauf der Trennung nur durch ständige Aufnahme von IR-Spektren verfolgt werden. Als schnellst laufende Fraktion passiert unumgesetztes  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (n-Hexan)  $[\nu(\text{CO}) 1988 \text{ cm}^{-1}]$ , darauf folgt Mo-

$(\text{CO})_5\text{PH}_3[\nu(\text{CO}) 2081, 1986, 1956, 1925 \text{ cm}^{-1}]^{11}$ . Bei der weiteren Eluation treten die 4  $\nu(\text{CO})$ -Banden des *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2$  bei 2040, 1947, 1934 und  $1925 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die Zwischenfraktion mit Mono- und Bisphosphin wird verworfen. Liegen die Banden des Bisphosphins allein vor, wird die Lösung für sich aufgefangen und abgetrennt. Beim Eindampfen derselben erhält man einen cremefarbenen Rückstand. Dieser wird zweimal aus n-Hexan umkristallisiert und bei  $50^\circ$  i. Hochvak. sublimiert. Man erhält fast farbloses, in dichten Schichten hellgelbes  $(\text{PH}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$  von Schmp. u. Zers.P.  $93^\circ$ . Ausbeute an gereinigtem Produkt ca. 80 mg entspr. 3% bez. auf  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . (Gef.: C, 17.90; H, 2.29; Mo, 34.10; O, 23.70; P, 21.80; Mol.-Gew. massenspektr., 272–280 entspr. Isotopenverteilung.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{MoO}_4\text{P}_2$  ber.: C, 17.41; H, 2.19; Mo, 34.78; O, 23.18; P, 22.44%; Mol.-Gew., 276.0.)

(7). *Bisphosphintetracarbonylwolfram(0)*

Die Umsetzung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  (2.50 g, 7.5 mMol) mit  $\text{PH}_3$  in 150 ml Hexan/Benzol-Gemisch (2/3) wird analog (6) durchgeführt. Während der 10 stdn. Belichtung färbt sich die Lösung auch hier gelb. Die Auftrennung des Gemisches mit n-Hexan in eine am schnellsten laufende,  $\text{W}(\text{CO})_6$  [ $\nu(\text{CO}) 1982 \text{ cm}^{-1}$ ], eine mittlere  $\text{W}(\text{CO})_5\text{-PH}_3$  [ $\nu(\text{CO}) 2083, 1984, 1953, 1921 \text{ cm}^{-1}$ ]<sup>11</sup> und eine langsam laufende  $\text{W}(\text{CO})_4\text{-(PH}_3)_2$  enthaltende Fraktion erfolgt analog (6). Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2037, 1941 und  $1923 \text{ cm}^{-1}$  charakterisieren das Bisphosphin. Beim Eindampfen der reinen Lösung derselben fällt ein cremefarbener Rückstand an, der durch zweimaliges Umkristallisieren aus gesättigter Hexanlösung und anschließende Sublimation i. Hochvak. bei  $50^\circ$  gereinigt wird.

Ausbeute: 50 mg entspr. 1.5% bez. auf  $\text{W}(\text{CO})_6$  blässgelbliches  $(\text{PH}_3)_2\text{-W}(\text{CO})_4$  vom Schmp. u. Zers.P.  $134^\circ$  (Gef.: C, 13.40; H, 1.66; O, 17.80; P, 16.90; W, 50.20; Mol.-Gew. massenspektr., 362–366 entspr. Isotopenverteilg.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{W}$  ber.: C, 13.40; H, 1.66; O, 17.60; P, 17.03; W, 50.53%; Mol.-Gew., 363.90.)

DANK

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie "Fonds der Chemischen Industrie" sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dipl. Chem. G. Stefaniak für die Aufnahme der Ramanspektren.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND E. LOUIS, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) P26.
- 2 E. O. FISCHER, E. LOUIS, W. BATHELT, E. MOSER UND J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) P9.
- 3 E. MOSER UND E. O. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 157.
- 4 E. MOSER, E. O. FISCHER, W. BATHELT, W. GREYNER, L. KNAUSS UND E. LOUIS, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 377.
- 5 R. AUMANN UND E. O. FISCHER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 960.
- 6 E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) P15.
- 7 E. O. FISCHER UND K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1156.
- 8 F. KLANBERG UND E. L. MUETTERTIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3296.
- 9 C. G. BARLOW UND G. C. HOLYWELL, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 439.
- 10 E. O. FISCHER, E. LOUIS UND C. G. KREITER, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 397.
- 11 E. O. FISCHER, E. LOUIS, W. BATHELT UND J. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2547.