

Preliminary communication

Organometallphosphin-substituierte Übergangsmetallkomplexe  
 XV\*. Di(organometallphosphin)-tetracarbonyl-Chrom-, -Molybdän- und  
 -Wolfram-Komplexe

HERBERT SCHUMANN und JÜRGEN KUHLMEY

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Juli 1972)

Tris(trimethylelement IVb)-phosphine sind als  $\sigma$ -Donatoren bei gleichzeitigem  $\pi$ -Acceptorvermögen zur Substitution von CO-Gruppen in Metallcarbonylen geeignet. Jedoch erhielten wir bisher ausschliesslich Monosubstitutionsprodukte wie Tris(trimethylelement-IVb)-phosphin-tricarbonylnickel<sup>2</sup>, -nitrosyl-dicarbonylkobalt<sup>3</sup>, -tetracarbonyleisen<sup>4</sup>, - $\pi$ -cyclopentadienylmangan<sup>5</sup> und -pentacarbonylchrom-, -molybdän und -wolfram<sup>6</sup>, während Disubstitutionsprodukte bisher nur von mehrzähligen Organometallphosphinen bekannt sind<sup>7,8</sup>. Es gelang uns nunmehr, die Reaktionsbedingungen zu finden unter welchen Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Komplexe, die neben vier CO-Gruppen zwei Tris(trimethylelement-IVb)-phosphine als Liganden tragen, dargestellt werden können.

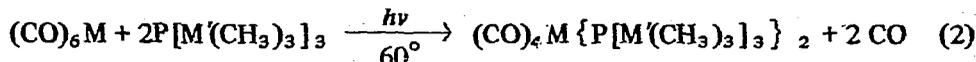
Hexacarbonylchrom-, -molybdän oder -wolfram reagieren in N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit Tri-tert-butylphosphin (I), Tris(trimethylgermyl)-phosphin (II) oder Tris(trimethylstannyl)-phosphin (III) im Molverhältnis 1/2 in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur und UV-Strahlung selbst nach 24 stündiger Reaktionsdauer unter Abspaltung von nur einer CO-Gruppe zu den Komplexen Ia–IIIa, Ib–IIIb oder Ic–IIIc<sup>6</sup>:



		I–III	Ia–IIIa	Ib–IIIb,	Ic–IIIc
M		M			
		Cr	Mo		W
C	I	Ia	Ib		Ic
Ge	II	IIa	IIb		IIc
Sn	III	IIIa	IIIb		IIIc

★ XIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

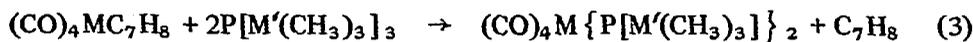
Erhitzt man diese Reaktionsmischungen im Anschluss an die mehrstündige UV-Bestrahlung jedoch längere Zeit unter Rückfluss, so gelingt die Substitution einer zweiten CO-Gruppe unter Bildung der entsprechenden Bis[tris(trimethylelement-IVb)-phosphin]-tetracarbonylchrom (IVa–VIa) -molybdän (IVb–VIb) bzw. -wolfram (IVc–VIc)-Komplexe:



I–III		IVa–VIa, IVb–VIb, IVc–VIc		
M	M			
	Cr	Mo	W	
C	IVa	IVb	IVc	
Ge	Va	Vb	Vc	
Sn	VIa	VIb	VIc	

Diese Verbindungen, die in Rohausbeuten zwischen 60–97 % entstehen, sind nach Abziehen des Lösungsmittels durch Umkristallisieren aus Pentan/Tetrahydrofuran-Gemischen und Sublimation im Hochvacuum in reiner Form zu erhalten (s. Tabelle 1). Es sind gelbe, gegen Luftsauerstoff und Wasser inerte Substanzen von beachtenswerter thermischer Stabilität. In aromatischen Kohlenwasserstoffen und cyclischen Äthern sind sie gut und ohne Zersetzung löslich. Beim längeren Aufbewahren zerfallen die Komplexe jedoch unter Grün- bzw. Schwarzfärbung.

Die Komplexen IVa–VIa, IVb–VIb und IVc–VIc analytisch völlig gleichwertige Verbindungen bilden sich bei längerem Rühren von I, II bzw. III mit Norbornadien-tetracarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram in Pentan bei Raumtemperatur, wobei die teilweise sehr langsame Austauschreaktion durch Infrarot-Messungen an verdünnten Lösungen im CO-Valenzschwingungsbereich verfolgt werden kann:



I–III

IVa–VIa, IVb–VIb, IVc–VIc

TABELLE 1

Verbindung		Ausbeute (%) Reakt. 2/3	Zers. Pkt. (°C)
$(\text{CO})_4\text{Cr}\{\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3\}_2$	IVa	78/89	95–100
$(\text{CO})_4\text{Mo}\{\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3\}_2$	IVb	68/93	75–80
$(\text{CO})_4\text{W}\{\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3\}_2$	IVc	82/91	105–110
$(\text{CO})_4\text{Cr}\{\text{P}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3\}_2$	Va	80/96	62–66
$(\text{CO})_4\text{Mo}\{\text{P}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3\}_2$	Vb	90/94	57–60
$(\text{CO})_4\text{W}\{\text{P}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3\}_2$	Vc	90/92	145
$(\text{CO})_4\text{Cr}\{\text{P}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3\}_2$	VIa	89/89	170–175
$(\text{CO})_4\text{Mo}\{\text{P}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3\}_2$	VIb	97/92	155–165
$(\text{CO})_4\text{W}\{\text{P}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3\}_2$	VIc	60/85	164–175

Die entsprechenden Tris(trimethylsilyl)-phosphin-Komplexe konnten bisher noch nicht in reiner Form isoliert werden.

Die analytische Identität der nach Reaktion 3 erhaltenen Produkte mit jenen aus Reaktion 2 legt nahe, dass diese *cis*-Konfiguration besitzen. Diese Annahme soll durch IR-, Raman-,  $^1\text{H}$ -  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen, über deren Ergebnisse in Kürze berichtet wird, bestätigt werden.

#### DANK

Unser Dank gilt der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG., Ludwigshafen, für kostenlose Überlassung von Molybdänhexacarbonyl, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATUR

- 1 H. Schumann und E. v. Deuster, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) C27.
- 2 H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther und L. Rösch, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1383.
- 3 H. Schumann, O. Stelzer und U. Niederreuther, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1391.
- 4 H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther und L. Rösch, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2350.
- 5 H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmei und U. Niederreuther, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 105.
- 6 H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmei und U. Niederreuther, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 993.
- 7 J. Ellermann und K.H. Dorn, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 420; E.W. Abel, J.P. Crow und S.M. Illingworth, *Chem. Commun.*, (1968) 817.
- 8 E.W. Abel, J.P. Crow und S.M. Illingworth, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 163;

*J. Organometal. Chem.*, 42 (1972)