

## 2,4,6-TRIPHENYLPHOSPHORIN-METALL(0)-CARBONYL DES CHROMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

J. DEBERITZ und H. NÖTH

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, 8 München 2 (Deutschland)*

(Eingegangen den 7. Juli 1972)

### SUMMARY

Using photochemical excitation or ligand displacement reactions, 2,4,6-triphenylphosphorine-metal pentacarbonyls and *cis*-bis(2,4,6-triphenylphosphorine)-metal tetracarbonyls of chromium, molybdenum and tungsten have been prepared. NMR and mass spectral data as well as characteristic IR bands are discussed. They show that coordination is achieved via the phosphorus lone pair of electrons and that the phosphorine system is to be considered as a weakly basic ligand.

### ZUSAMMENFASSUNG

Mittels photochemischer Anregung oder durch Ligandenverdrängung wurden 2,4,6-Triphenylphosphorin-metall(0)-pentacarbonyle sowie *cis*-Bis(2,4,6-triphenylphosphorin)-metall(0)-tetracarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs dargestellt. Die NMR- und massenspektroskopischen Daten sowie charakteristische IR-Banden werden diskutiert. Sie zeigen, dass die Koordination des Phosphorin-Systems über das freie Elektronenpaar des Phosphors erfolgt und dass es als schwach basischer Ligand anzusehen ist.

---

### EINLEITUNG

Vor kurzem berichteten wir über ein 2,4,6-Triphenylphosphorin-tricarbonylchrom<sup>1</sup>, dessen Chromtricarbonylgruppe zentrisch an den Phosphorin-Ring gebunden ist. Nach der röntgenstrukturanalytisch festgelegten Orientierung der CO-Gruppen zur Ringebene liegt ein echter  $\pi$ -Aromatenkomplex vor<sup>2</sup>. Der Ligand, 2,4,6-Triphenylphosphorin, verfügt aber nicht nur über den Phosphorin-Ring als basisches Zentrum, sondern mit seinen Phenylringen über weitere 6  $\pi$ -Elektronensysteme und schliesslich sollte auch das P-Atom mit seinem freien Elektronenpaar Basenfunktion ausüben können\*. Es war deshalb naheliegend zu prüfen, ob und unter welchen Voraus-

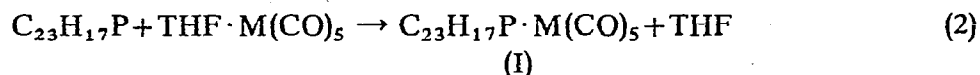
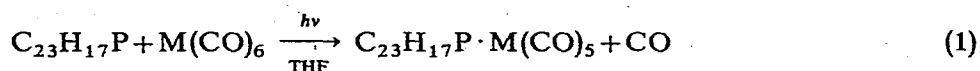
---

\* Auch die 2- und 3-Phenylthiophene verfügen über 3 Koordinationszentren. Mit Cr(CO)<sub>6</sub> zur Reaktion gebracht, entsteht Thienyl- $\pi$ -benzol-tricarbonylchrom<sup>3</sup> im Gegensatz zu 2,4,6-Triphenylphosphorin, bei dem der Heterocyclus als 6 $\pi$ -Elektronendonator fungiert. Bei derartigen ambidenten Systemen unterscheiden wir zwischen *n*-Basizität (Koordination über ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms) und der  $\pi$ -Basizität (Koordination über ein  $\pi$ -Elektronensystem).

setzungen das P-Atom zur Koordination veranlasst werden kann. Bekanntlich lässt sich 2,4,6-Triphenylphosphorin nur sehr schwierig protonieren<sup>4</sup>. Bislang sind keine stabilen Salze dieser Verbindung bekannt, die sich allerdings gut in Perchlorsäure löst. Auch die bei Phospholen leicht zu bewerkstelligende Methylierung am P-Atom versagt bei diesem Phosphorin<sup>5</sup>. Somit ist die Säure-Base-Wechselwirkung mit "harten" Säuren wenig ausgeprägt. Daher lag es nahe, dem Phosphorin-System "weiche" Säuren anzubieten.

#### 2,4,6-Triphenylphosphorin-metallpentacarbonyl und Bis(2,4,6-triphenylphosphorin)-metalltetracarbonyl

Das direkte und indirekte photochemische Verfahren nach Strohmeier *et al.*<sup>6</sup> liefert in Tetrahydrofuran aus Metallhexacarbonyl und 2,4,6-Triphenylphosphorin die 2,4,6-Triphenylphosphorin-metallpentacarbonyl des Chroms (Ia), Molybdäns (Ib) und Wolframs (Ic).

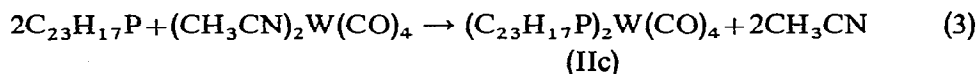


(I)

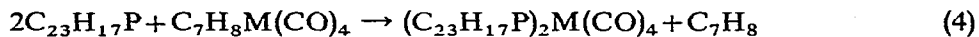
[M = Cr (Ia), Mo (Ib), W (Ic)].

Die Darstellung nach (2) liefert bessere Ausbeuten und reinere Produkte; insbesondere trifft dies für (Ic) zu, da bei Umsetzungen nach (1) bereits Bis(2,4,6-triphenylphosphorin)-tetracarbonylwolfram anfällt.

Diese Verbindung stellt man aber zweckmässiger aus dem Liganden und Bis(acetonitril)-tetracarbonylwolfram nach (3) dar. Als noch günstiger erwies sich die Darstellung über den Norbornadien-Komplex nach (4), und über diese Ligandenverdrängung erhält man auch die analogen Chrom- und Molybdän-Komplexe (IIa) und (IIb).



(IIc)



(II)

[M = Cr (IIa), Mo (IIb), W (IIc)].

An Luft verändern sich die festen, kristallinen Verbindungen (I) und (II) praktisch nicht. In Lösung zersetzen sie sich langsam, insbesondere in Gegenwart von Sauerstoff. Die wichtigsten physikalischen und spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen finden sich in der Tabelle 1.

#### SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

##### IR-Spektren

Die chemische Zusammensetzung der Glieder der Verbindungsreihen (I) und (II) legt bereits nahe, dass das P-Atom des Liganden die Bindung zum Metallcarbonyl-

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE CHARAKTERISIERUNG DER VERBINDUNGEN (I) UND (II) SOWIE DES 2,4,6-TRIPHENYLPHOSPHORINS

Verbindung	Schmp. (°C)	Farbe	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}^a$ ( $\tau$ )	$J_{\text{PH}_3}$ (Hz)	$UV^b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon$
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P}$	169–171	Gelblich		–178.2 <sup>c</sup>	1.72 } 1.82 } 2.27 } 2.60 } D M M	6.0	32200 34400	18500 31850
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$	140–141	Orange	2072 s <sup>c</sup> 1968 (Sch) 1959 st	–197.8 <sup>c</sup>	1.73 } 2.01 } 2.52 } D M	16.5	24600 34350	15750 20950
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P} \cdot \text{Mo}(\text{CO})_5$	137–139	Tiefgelb	2076 s <sup>c</sup> 1967 (Sch) 1960 st	–180.3 <sup>f</sup>	1.70 } 1.97 } 2.50 } D M	15.8	24850 31200 33700	23200 14300 22600
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P} \cdot \text{W}(\text{CO})_5$	152–153	Orange	2079 s <sup>c</sup> 1965 (Sch) 1953 st	–156.3 <sup>c</sup>	1.67 } 1.96 } 2.48 } D M	17.5	24500 25200 30500 34100	19700 19300 11300 19950
$(\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$	188–190	Hellrot	2030 <sup>c</sup> 2030 <sup>d</sup> 1942 1931 1922 1903	–216.6 <sup>c</sup>	1.99–2.80 M		22300 24200 32300 34500	12200 11600 31900 42900
$(\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P})_2\text{Mo}(\text{CO})_4$	196–198	Hellrotbraun	2040 <sup>c</sup> 2039 <sup>d</sup> 1947 1947 1922 1934 1903	–190.5 <sup>f</sup>	1.99–2.75 M		22600 25000 32600 34550	21000 19700 35800 43050
$(\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P})_2\text{W}(\text{CO})_4$	214–216	Dunkelbraun	2040 <sup>c</sup> 2040 <sup>d</sup> 1942 1940 1919 1931 1903	–170.2 <sup>c</sup>	2.05–2.80 M		22000 24950 34000	19800 22400 39400

<sup>a</sup> THF-Lösung, int. Standard  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ; D, Dublett; M, Multiplett. <sup>b</sup> Benzollösungen. <sup>c</sup> Lösung in Cyclohexan (s, schwach; (Sch), Schulter; st, stark). <sup>d</sup> KBr-Pressling. <sup>e</sup> THF-Lösung, ext. Standard 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . <sup>f</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung, ext. Standard 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

rest vermittelt. Anzahl und Lage der CO-Valenzschwingungsbanden (vgl. Tabelle 2) bestätigen das Vorliegen einer Metallpentacarbonylgruppierung in den Verbindungen vom Typ (I). Im Falle einer lokalen  $C_{4v}$ -Symmetrie sind für eine  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe bekanntlich drei IR-aktive Schwingungen der Rasse  $A_1^{(1)}$ ,  $A_1^{(2)}$  und  $E$  zu erwarten<sup>7</sup>. Die mit der  $A_1^{(2)}$ -Schwingung verbundene kleine Dipolmomentsänderung sollte sich in einer IR-Bande geringer Intensität äussern. Die Schwingungen der Rasse  $A_1^{(1)}$  und  $E$  sollten sich hingegen durch grosse Intensitäten auszeichnen.

Obschon die Molekülsymmetrie der meisten Verbindungen vom Typ  $\text{LM}(\text{CO})_5$  geringer als  $C_{4v}$  ist, findet man in ihren IR-Spektren nur 2 oder 3 CO-Banden im Valenzschwingungsbereich, d.h. ihre Anzahl entspricht meist der  $C_{4v}$ -Mikro-

TABELLE 2

ZUORDNUNG DER CO-VALENZSCHWINGUNGEN EINIGER PHOSPHIN-METALL(0)-CARBONYLE VOM TYP  $LM(CO)_5$  UND *cis*- $L_2M(CO)_4$ 

Verbindung	$\nu(CO)$ ( $cm^{-1}$ )			Lösungsmittel	Lit.	
	$A_1^{(2)}$	$A_1^{(1)}$	E			
$H_3PCr(CO)_5$	2075	1953	1924	$C_6H_{14}$	8	
$H_3PMo(CO)_5$	2081	1956	1925		8	
$H_3PW(CO)_5$	2083	1953	1921		8	
$[(CH_3)_3C]_3PCr(CO)_5$	2062	1937	1918	$CH_2Cl_2$	9	
$[(CH_3)_2C]_3PMo(CO)_5$	2073	1944	1907		9	
$[(CH_3)_3C]_3PW(CO)_5$	2081	1907	1871		9	
$(C_6H_5)_3PCr(CO)_5$	2070	1944	1944	$CHCl_3$	10	
$(C_6H_5)_3PMo(CO)_5$	2078	1951	1951		10	
$(C_6H_5)_3PW(CO)_5$	2074	1943	1943		10	
$C_{22}H_{17}PCr(CO)_5^a$	2077	1950	1950		11	
$C_{22}H_{17}PMo(CO)_5$	2070	1943	1943		11	
$C_{22}H_{17}PW(CO)_5$	2063	1934	1934		11	
$(C_6H_5O)_3PCr(CO)_5$	2080	1960	1960	DME <sup>b</sup>	12	
$(C_6H_5O)_3PMo(CO)_5$	2085	1972	1967		$C_6H_4$	13
$C_{23}H_{17}PCr(CO)_5$ (Ia)	2072	1968	1959	$C_6H_{12}$		
	2071	1958	1958	$CHCl_3$		
$C_{23}H_{17}PMo(CO)_5$ (Ib)	2076	1967	1960	$C_6H_{12}$		
	2079	1962	1962	$CHCl_3$		
$C_{23}H_{17}PW(CO)_5$ (Ic)	2079	1965	1953	$C_6H_{12}$		
	$A_1^{(2)}$	$A_1^{(2)}$	$B_1$	$B_2$		
$(H_3P)_2Mo(CO)_4$	2036	1946	1932	1923	$C_6H_{12}$	35
$(Cl_3P)_2Mo(CO)_4$	2072	2004	1994	1986		36
$[(C_6H_5)_3P]_2Cr(CO)_4$	2012	1949		1897	$CCl_4$	12
$[(C_6H_5O)_3P]_2Cr(CO)_4$	2038	1976	1930			12
$[(C_6H_5O)_3P]_2Mo(CO)_4$	2055	1990	1941			12
$(C_{22}H_{17}P)_2Mo(CO)_4^a$	2035	1936	1925	1884	$CHCl_3$	13
$(C_{22}H_{17}P)_2W(CO)_4^a$	2029		1920	1880		13
$(C_{23}H_{17}P)_2Cr(CO)_4$ (IIa)	2030	1942	1931	1903	$C_6H_{12}$	
	2030		1931	1903	KBr	
$(C_{23}H_{17}P)_2Mo(CO)_4$ (IIb)	2040	1947	1922		$C_6H_{12}$	
	2039	1947	1934	1909	Nujol	
$(C_{23}H_{17}P)_3W(CO)_4$ (IIc)	2040	1942	1919		$C_6H_{12}$	
	2040	1940	1931	1903	Nujol	

<sup>a</sup>  $C_{22}H_{17}P$ , 1,2,5-Triphenylphosphol. <sup>b</sup> DME, Dimethoxyäthan.

symmetrie. Die exakte Zuordnung der Banden zu den Schwingungen der Rasse  $A_1^{(1)}$  und E ist nicht immer zweifelsfrei möglich<sup>14,15</sup>. Die *trans* zum Liganden stehende CO-Gruppe sollte auf elektronische Effekte stärker ansprechen, d.h. die  $A_1^{(1)}$ -Schwingung könnte eine stärkere Abhängigkeit vom Liganden aufweisen als die E-Schwingung. Es ist daher üblich, soweit nicht zufällige Entartungen auftreten, die starke Bande bei grösserer Wellenzahl der  $A_1^{(1)}$ -Schwingung zuzuordnen. Ein Vergleich der Daten in Tabelle 2 lehrt:

(1) dass phosphorhaltige Liganden L in Verbindungen des Typs  $L \cdot M(CO)_5$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) unterschiedliche Effekte zeigen, und somit keine für alle drei Zentralatome gültige Reihe von Liganden L steigender Basizität aufgestellt werden kann;

(2) dass 2,4,6-Triphenylphosphorin ein schlechter Elektronenpaardonor ist, etwa vergleichbar mit Triphenylphosphit.

Bezüglich  $L \cdot Cr(CO)_5$  ergibt sich auf Grundlage der CO-Valenzschwingungen folgende Reihe abnehmender *n*-Basizität für L:  $[(CH_3)_3C]_3P > (C_6H_5)_3P > 1,2,5$ -Triphenylphosphorol  $> H_3P > (C_6H_5O)_3P \gg 2,4,6$ -Triphenylphosphorin  $> P(Hal)_3$ .

Die effektive Basizität des Phosphoratoms von Phosphinen in Koordinationsverbindungen beschreibt man durch  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreffekte. Die Frage, ob eine Aufgliederung in diese beiden Beiträge sinnvoll und zulässig ist, wurde oft diskutiert<sup>15</sup>. Wir wollen davon absehen, denn wir fanden, dass  $\nu(CO)$  in den untersuchten Verbindungen auf das Lösungsmittel anspricht und somit Lösungsmittelleffekte bei der Diskussion zusätzlich berücksichtigt werden müssten. Wie erwähnt, legen chemischen Befunde nahe, dass das 2,4,6-Triphenylphosphorin ein schwacher *n*-Elektronenpaar-Donor ist. Dies geht nicht nur aus den Versuchen zur Protonier- und Methylierbarkeit des Triphenylphosphorin-P-Atoms hervor, sondern auch daraus, dass dieses Phosphorin ein nur bei  $-78^\circ$  stabiles  $BH_3$ -Addukt bildet<sup>16</sup>.

Die Bis(2,4,6-triphenylphosphorin)-metalltetracarbonyle (II) zeigen in Cyclohexanlösung drei scharfe Banden im CO-Valenzschwingungsbereich, in Nujol-Suspension hingegen vier. Verbindungen des Typs (II) können als *cis*- oder *trans*-Isomere auftreten ( $C_{2v}$ - bzw.  $D_{4h}$ -Symmetrie des  $M(CO)_4$ -Molekülteils). *cis*-Isomere werden durch vier CO-Valenzschwingungsbanden, *trans*-Isomere hingegen durch eine einzige IR-aktive CO-Bande charakterisiert<sup>7</sup>. Mithin belegen die IR-Spektren, dass bei den Reaktionen (3) und (4) jeweils die *cis*-Isomeren gebildet werden, d.h. es findet Ligandenverdrängung ohne Isomerisierung statt.

Die in der Tabelle 2 getroffene Zuordnung der CO-Banden für die Verbindungen (II) nehmen wir in Anlehnung an Literaturdaten vor<sup>10,17</sup>. Danach rührt die Bande geringster Intensität von der  $A_1^{(2)}$ -Schwingung her. In Lösung erfolgt offensichtlich eine zufällige Entartung der  $A_1^{(1)}$ - und  $B_1$ -Schwingung. Die langwelligste Bande ordnen wir der  $B_2$ -Schwingung zu.

Verglichen mit anderen Verbindungen des Typs *cis*- $L_2M(CO)_4$  (vgl. Tabelle 2) liegen die CO-Valenzschwingungen von (II) bei hohen Wellenzahlen. Dies bekräftigt erneut die geringe Basizität des Phosphorin-Liganden. Erstaunlich ist, dass trotz des beachtlichen Raumbedarfs dieses Liganden ein *cis*-Komplex vorliegt\*. Kalottenmodelle erlauben zwar noch die Konstruktion eines *cis*-Isomeren, in ihm ist jedoch die Drehbarkeit um die M-P-Bindungsachsen fast völlig unterbunden, desgleichen sind auch Rotationem um die C-C-Achsen der *o*-Phenyl-Phosphorin-Bindungen nicht mehr möglich. Die Kalottenmodelle weisen ausserdem auf stärkere sterische Wechselwirkungen zwischen den *o*-ständigen Phenylgruppen des Liganden und den CO-Gruppen in *trans*-Komplexen verglichen mit *cis*-Komplexen hin. Diese sterischen Gegebenheiten könnten mit ein Grund für die Bildung der *cis*-Isomeren sein.

\* Im Gegensatz dazu konnte von 2,4,6-Tri(tert-butyl)-phosphorin kein  $LCr(CO)_5$  hergestellt werden. Die sperrigen tert-Butylgruppen unterdrücken somit die *n*-Komplexbildung (J. Deberitz, Dipl.-Arbeit, 1969, Univ. Marburg).

<sup>31</sup>P-Kernresonanzspektren

Der P-Atomkern erfährt im 2,4,6-Triphenylphosphorin nur eine geringe Abschirmung; sie liegt zwischen den Trihalogenphosphinen und Trialkoxyphosphinen trotz der unterschiedlichen Koordinationszahl. Während aber bei der Koordination der Phosphine an Metallcarbonylreste das <sup>31</sup>P-Kernresonanzsignal beträchtlich zu niedrigerer Feldstärke verschoben wird, d.h. eine negative Koordinationsverschiebung auftritt, finden sich für die Verbindungen des Typs (I) und (II) vergleichsweise kleine Koordinationsverschiebungen. Stark positive Koordinationsverschiebungen zeigen nur die Trihalogenphosphin-metallcarbonyle. Sie sind wie auch bei den anderen Phosphinkomplexen (vgl. Tabelle 3) für die *cis*-Bis(phosphin)-komplexe grösser als für Phosphin-metallpentacarbonyle. Weiter schliessen sich die für (I) und (II) gefundenen Koordinationsverschiebungen  $\Delta^{31}\text{P}$  dem allgemeinen Trend innerhalb der Reihe M = Cr, Mo, W an, wonach  $\Delta^{31}\text{P}$  mit steigender Ordnungszahl des Metalls kleiner und z.T. sogar positiv wird<sup>18-21</sup>. Im Falle der 2,4,6-Triphenylphosphorin-molybdänverbindungen ergeben sich daher nur sehr kleine  $\Delta^{31}\text{P}$ -Werte. Die Ver-

TABELLE 3

KOORDINATIONSVERSCHIEBUNGEN  $\delta^{31}\text{P}$  EINIGER PHOSPHIN-METALL(0)-CARBONYLE VOM TYP  $\text{LM}(\text{CO})_5$  UND *cis*- $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) (Lit. 22)	$\Delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\Delta'$	Lit.
$\text{PH}_3$	+239			22
$\text{H}_3\text{PCr}(\text{CO})_5$	+129.6	-109.4	+35.9	19
$\text{H}_3\text{PMo}(\text{CO})_5$	+165.5	-73.5		19
$\text{H}_3\text{PW}(\text{CO})_5$	+187.8	-51.2		19
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	+6.0			
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCr}(\text{CO})_5$	-55.3	-61.3	+17.8	18
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PMo}(\text{CO})_5$	-37.5	-43.5		18
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PW}(\text{CO})_5$	-20.6	-26.6		18
$\text{PBr}_3$	-225.0			22
$\text{Br}_3\text{PCr}(\text{CO})_5$	-95.4	+129.6	+33.8	19
$\text{Br}_3\text{PMo}(\text{CO})_5$	-61.6	+163.4		19
$\text{Br}_3\text{PW}(\text{CO})_5$	+3.3	+228.3		19
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$	-141			22
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PCr}(\text{CO})_5$	-179.6	-38.6	+19.6	20, 21
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PMo}(\text{CO})_5$	-162	-21.0		20, 21
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PW}(\text{CO})_5$	-137.2	+3.8		20, 21
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P}$	+178.2			
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{PCr}(\text{CO})_5$	-197.8	-19.6	+17.5	
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{PMo}(\text{CO})_5$	-180.3	-2.1		
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{PW}(\text{CO})_5$	-156.3	+21.9		+24.0
$(\text{H}_3\text{P})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$	+121.5	-117.5	+37.5	19
$(\text{H}_3\text{P})_2\text{Mo}(\text{CO})_4$	+159	-80.0		19
$(\text{H}_3\text{P})_2\text{W}(\text{CO})_4$	+180	-59.0	+21.0	19
$[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$	-164	-23	+20	18
$[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}]_2\text{W}(\text{CO})_4$	-144	-3		18
$(\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$	-216.6	-38.4	+26.1	
$(\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P})_2\text{Mo}(\text{CO})_4$	-190.5	-12.3		
$(\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P})_2\text{W}(\text{CO})_4$	-170.5	+8.0		+20.3

schiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals zu höherem Feld in der Reihe (Ia), (Ib), (Ic) bzw. (IIa), (IIb), (IIc) dürfte im wesentlichen durch die Wirkung eines Anisotropieeffekts hervorgerufen werden.

### Protonenresonanzspektren

Das 2,4,6-Triphenylphosphorin zeichnet sich im Protonenresonanzspektrum durch 3 Signalgruppen aus<sup>5</sup>: durch das Dublett der  $\beta$ -H-Atome des Phosphorin-Ringes mit  $J_{\text{PH}}$ , 6 Hz sowie durch zwei deutlich voneinander abgesetzte Multipletts der *o*-H-Atome (bei niedrigerem Feld) und der *m*- und *p*-H-Atome (bei höherem Feld) der Phenylringe (vgl. Abb. 1). Wird der Ligand in Verbindungen des Typs (I) überführt, so erfolgt eine relativ kleine Hochfeldverschiebung der  $\beta$ -H-Atome des Phosphorin-systems (vgl. Abb. 2). Im Gegensatz dazu erfolgt bei der Koordination von Trialkylphosphinen eine Tieffeldverschiebung der Protonenresonanz<sup>18</sup>. Verbunden ist damit aber eine beträchtliche Zunahme von  $J_{\text{PH}}$ , nämlich von 6 auf 15,8–17,5 Hz. Dies signalisiert einen höheren *s*-Anteil in der C–P-Bindung, dem eine CPC-Winkel-aufweitung im gebundenen Liganden entsprechen müsste. Die röntgenstruktur-analytische Bestätigung dieser Folgerung steht noch aus. Im  $\pi$ -komplexgebundenen

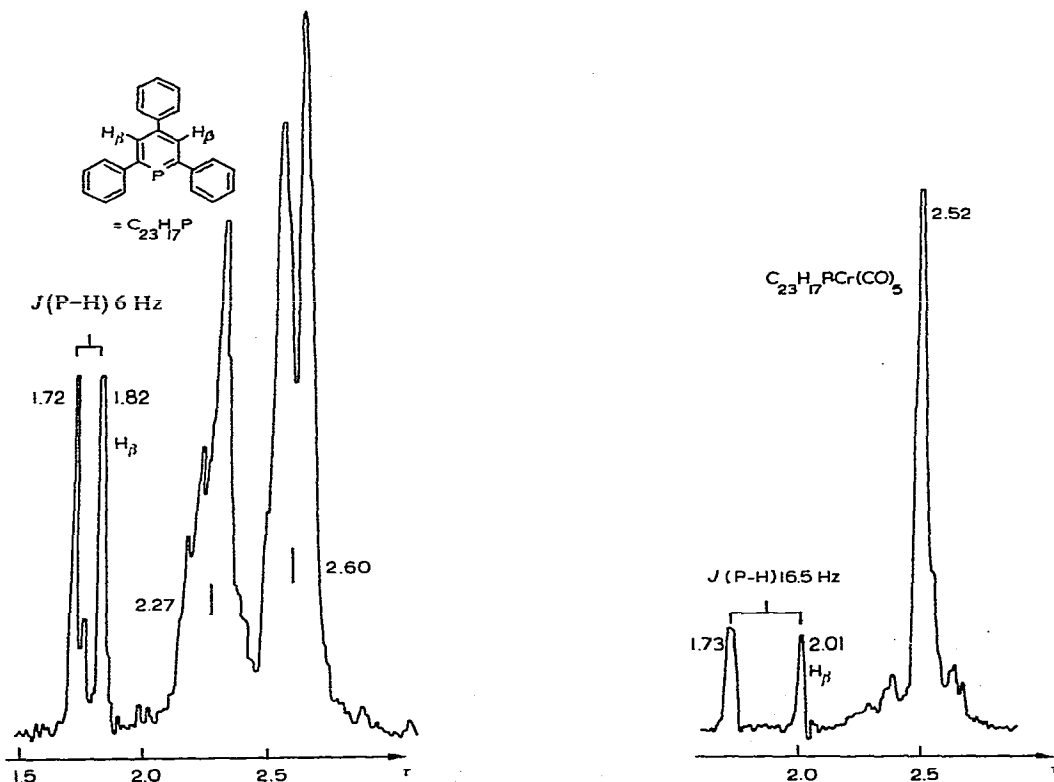


Abb. 1. Protonenresonanzspektrum von 2,4,6-Triphenylphosphorin in THF-Lösung.

Abb. 2. Protonenresonanzspektrum von 2,4,6-Triphenylphosphorin-pentacarbonyl-chrom(0) in Tetrahydrofuran-Lösung.

2,4,6-Triphenylphosphorin fand jedoch die aus einem kleineren  $J_{PH}$  abgeleitete CPC-Winkelverengung ihre strukturelle Absicherung<sup>2</sup>. Die beiden Multipletts der Phenylprotonen des Liganden liefern in den Verbindungen (I) nur mehr eine einzige, relativ schmale Signalgruppe.

In den Verbindungen vom Typ (II) können die  $\beta$ -Protonen des Phosphorin-Ringes nicht mehr unmittelbar zugeordnet werden. Gleiches gilt auch für die Protonen der Phenylringe. In Tabelle 1 sind daher nur die Resonanzbereiche der Signalgruppen aufgeführt, und Abb. 3 dient der Illustration dieses Spektrentyps. Verglichen mit den Verbindungen (I) erfahren die Protonen in (II) eine ungleich bessere Abschirmung; dies ist ein Hinweis dafür, dass das Elektronensystem des 2,4,6-Triphenylphosphorins in (II) stärker als in (I) beeinflusst und verändert wird.

### Elektronenspektren

Über Elektronenspektren von Metallcarbonylen liegen sorgfältige Untersuchungen für die Hexacarbonyle der Metalle der VI. Nebengruppe vor<sup>23,24,27</sup>, für

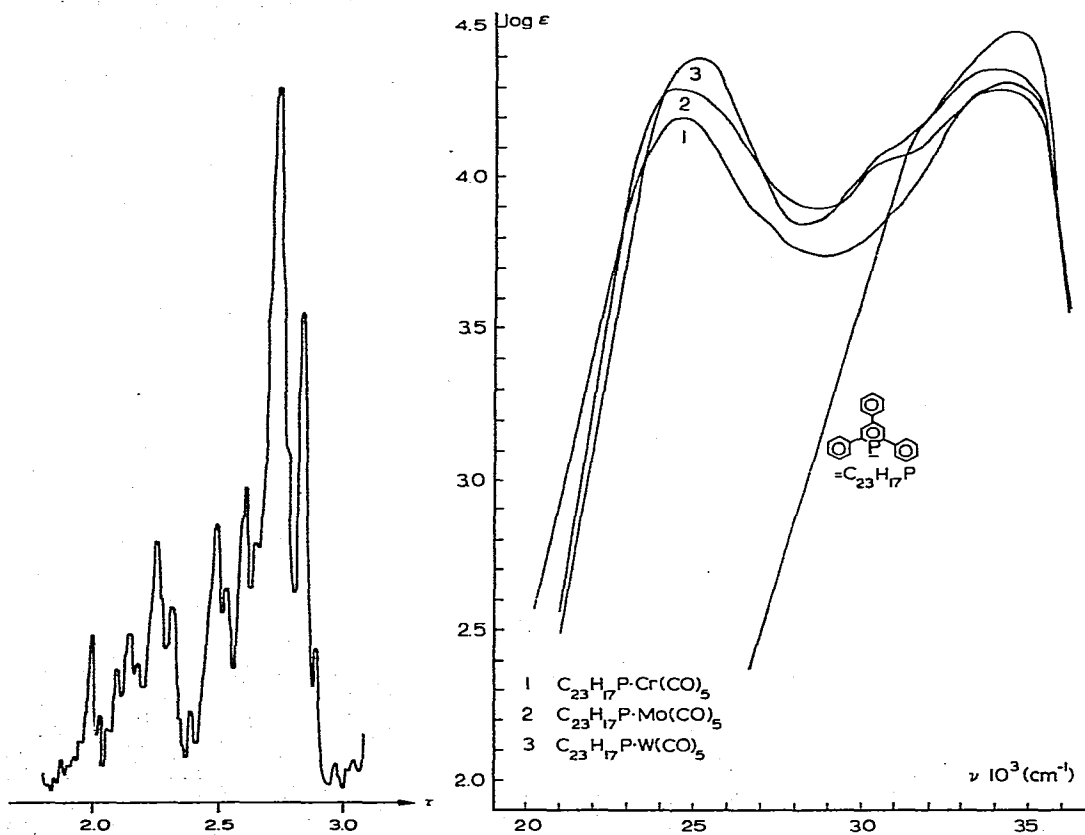


Abb. 3. Protonenresonanzspektrum von *cis*-Bis(2,4,6-triphenylphosphorin)-tetracarbonyl-molybdän(0) in THF-Lösung.

Abb. 4. Elektronenspektren von 2,4,6-Triphenylphosphorin sowie der 2,4,6-Triphenylphosphorin-metallpentacarbonyle in Benzollösung.



Komplexe des Typs  $LM(CO)_5$  sowie  $L_2M(CO)_4$  finden sich hingegen nur wenig Angaben und diese sind z.T. widersprüchlich<sup>26</sup>.

2,4,6-Triphenylphosphorin zeigt zwei intensive Banden bei 32200 und 34400  $cm^{-1}$  (Abb. 4, vgl. auch Lit. 32). Im Vergleich dazu steht das 1,3,5-Triphenylbenzol mit Absorptionsbanden bei 32600 und 34650  $cm^{-1}$ , deren molare Extinktionen mit 650 bzw. 3100 weit niedriger als im Phosphorin-System (18 500, 31 850) liegen. Bei den Absorptionsbanden des 2,4,6-Triphenylphosphorins handelt es sich daher wohl um erlaubte  $\pi-\pi^*$ -Übergänge. Für die Metallhexacarbonyle fand man folgende Banden: für  $Cr(CO)_6$  bei 35700  $cm^{-1}$  ( $\epsilon=13100$ ) und 31500  $cm^{-1}$  (26700), für  $Mo(CO)_6$  bei 34600  $cm^{-1}$  (16800) und 31950  $cm^{-1}$  (28200) sowie für  $W(CO)_6$  bei 34650  $cm^{-1}$  (17600) und 31850  $cm^{-1}$  (32500)<sup>21</sup>. Die kurzwelligere Bande wird einem CT-Übergang, die langwelligere einem erlaubten  $d-d$ -Übergang zugeordnet.

In den Elektronenspektren der Verbindungen (I) wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Maxima beobachtet. Die Spektren konnten allerdings nur in Benzollösung aufgenommen werden. In Cyclohexan lösten sich die Verbindungen nicht gut, in Dioxan oder Tetrahydrofuran erfolgte langsame Zersetzung.

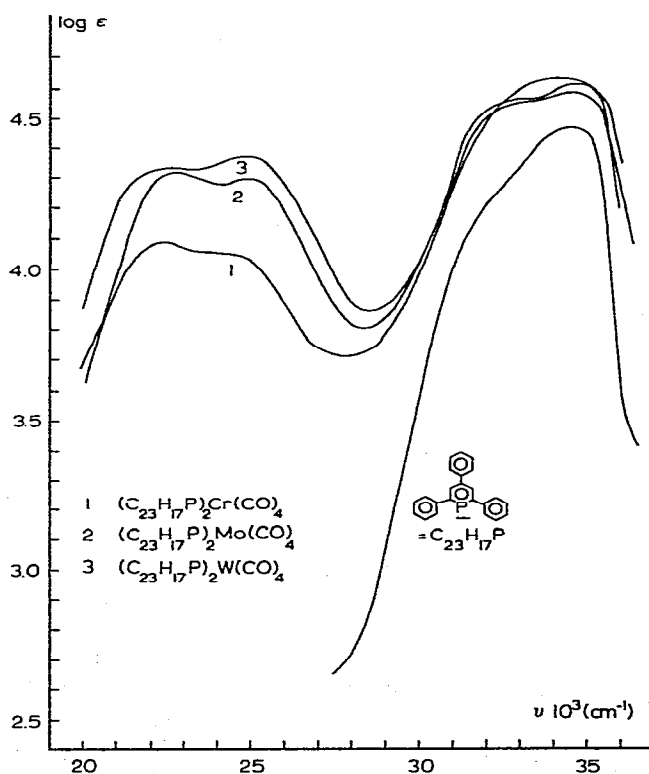


Abb. 5. Elektronenspektren der *cis*-Bis(2,4,6-triphenylphosphorin)-metall(0)-tetracarbonyle (IIa), (IIb) und (IIc) in Benzollösung.

Vergleicht man die Absorptionen des freien Liganden mit jenen der Verbindungen (I) und (II) so fällt auf (vgl. Abb. 4 und 5), dass alle Verbindungen bei 34000  $cm^{-1}$  absorbieren. In den Verbindungen vom Typ (I) unterschreitet die molare

Extinktion für diese Bande eindeutig den Wert des freien Liganden um  $\sim 10000$ , während sie für die Verbindungen (II) um 10000 höher liegt\*, d.h. die molare Extinktion dieser Bande übertrifft die des Typs (I) um das doppelte und ist damit sicherlich einem Übergang im Liganden zuzuordnen. Wir nehmen an, dass auch die um  $32000\text{ cm}^{-1}$  liegenden Banden vom Liganden herrühren. Hingegen ordnen wir die Banden um  $25000\text{ cm}^{-1}$  charge-transfer-Banden vom Typ  $M \rightarrow CO$  zu. Für  $d-d$ -Übergänge, wie sie etwa in den Metallhexacarbonylen diskutiert wurden<sup>27</sup>, sind die bestimmten  $\epsilon$ -Werte zu gross.

Während die langwelligste Bande von  $L \cdot M(CO)_5$  in der Reihe  $M = Cr, Mo, W$  eine zwar nicht besonders gute, aber dennoch insbesondere bei  $M = W$  gut erkennbare Auflösung zeigt, erfolgt eine deutliche Trennung dieser Banden beim Verbindungstyp (II). Die Elektronenspektren von (I) und (II) unterscheiden sich charakteristisch von  $\pi$ -komplexgebundenem 2,4,6-Triphenylphosphorin wie die Abb. 6 demonstriert.

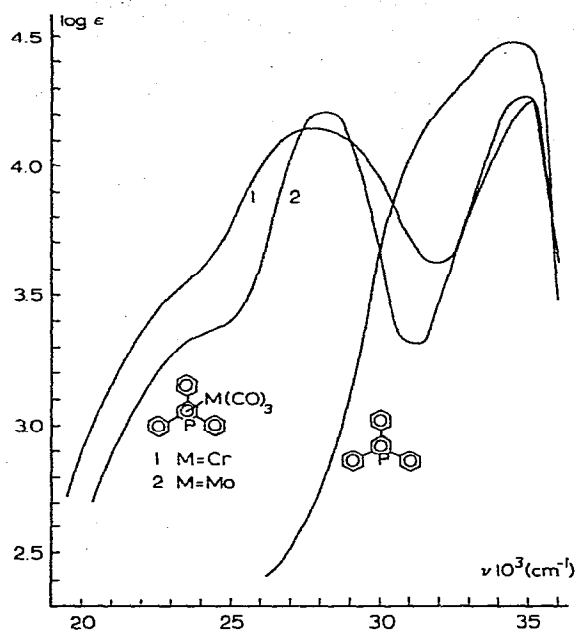


Abb. 6. Elektronenspektren der 2,4,6-Triphenyl- $\pi$ -phosphorin-metalltricarbonyle in Benzollösung.

### Massenspektren

Die Verbindungen (I) und (II) sind monomer. Für die Verbindungen (II) liess sich dies durch osmometrische Molekularmassebestimmungen nachweisen. Für die Verbindungen (I) ergaben sich die Molmassen aus den Massenspektren.

Die Fragmentierungen von Verbindungen  $L \cdot M(CO)_5$  durch Elektronenstoss verlaufen unter Abspaltung von  $CO^{28-30}$ . Auch im Falle von (Ia) beobachtet man

\* Die Angaben der molaren Extinktionen für die Verbindungen können mit einem relativ grossen Fehler verbunden sein, da sich die Verbindungen bei grosser Verdünnung selbst in Benzollösung langsam zersetzen. Ausgewertet wurden daher nur Spektren, die unmittelbar nach Lösen der Verbindungen aufgenommen worden waren.

alle Fragmente  $L \cdot Cr(CO)_{5-n}^+$  ( $n=0-5$ ), wobei  $C_{23}H_{17}P \cdot Cr(CO)_3^+$  mit grösster relativer Häufigkeit auftritt. Letzteres gilt auch für (Ib) und (Ic). Unter den carbonylgruppenhaltigen Bruchstücken sind jene mit  $n=1$  sehr wenig stabil, da sie nur mit sehr geringer Intensität auftauchen und unter "normalen Bedingungen" nur für  $M=Cr$  beobachtet wurden. Das Ion  $C_{23}H_{17}PM^+$  gewinnt hingegen in der Reihe  $M=Cr < Mo < W$  an Stabilität. Demgemäss nehmen in gleicher Reihenfolge jene Fragmente in den Massenspektren von (I) an relativer Intensität zu, die aus dem Metallatom und Bruchstücken des 2,4,6-Triphenylphosphorins bestehen. Diese verstärkte Affinität der schweren Metallatome Mo und W zum Phosphor wird, obschon weniger stark ausgeprägt, auch bei den Massenspektren der Verbindungen  $[(CH_3)_2N]_3P \cdot M(CO)_5$  ( $M=Cr, Mo$ ) beobachtet<sup>28</sup>. Die Abb. 7 und 8 geben im Strichdiagramm die 70 eV-Massenspektren wieder.

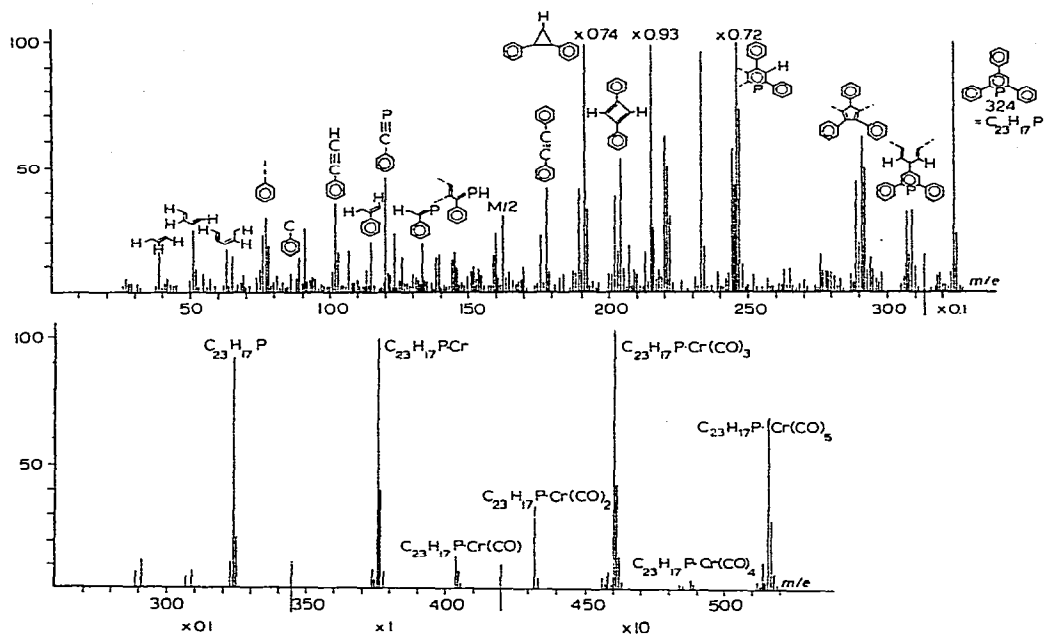
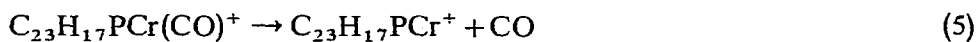


Abb. 7. Massenspektrum von 2,4,6-Triphenylphosphorin (70 eV, 100°, direkte Einführung in Ionenquelle).

Abb. 8. Massenspektrum von 2,4,6-Triphenylphosphorinpentacarbonyl-chrom(0) (70 eV, 58°, direkte Einführung in Ionenquelle).

Auf Grund des metastabilen Peaks  $m^*/e = 350$  (ber. 349.9) im Massenspektrum wird der Zerfall



eindeutig belegt.

Im Zusammenhang mit der massenspektrometrischen Charakterisierung von (Ia), (Ib) und (Ic) untersuchten wir auch den Zerfall des freien Liganden. Abb. 9 zeigt das peakreiche Spektrum. Neben dem Molekül-Ion tritt auch der doppelt geladene Molekülpeak auf. Von der Chemie des 2,4,6-Triphenylphosphorins her ist die hohe Stabilität des Radikalkations bekannt<sup>31</sup>. Offensichtlich gilt dies auch für Radikalkationen im angeregten Zustand sowie für das doppelt positiv geladene Kation. Auf

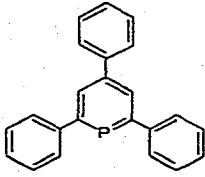
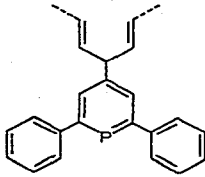
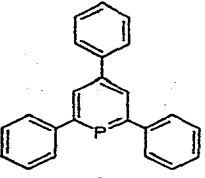
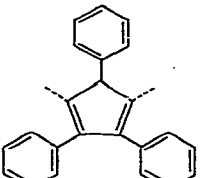
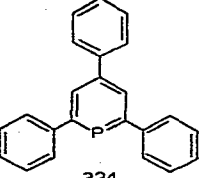
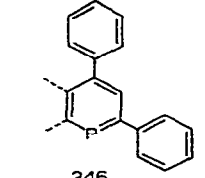
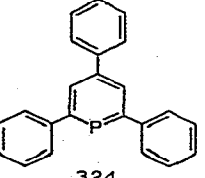
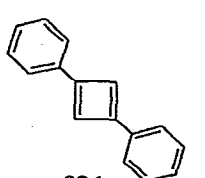
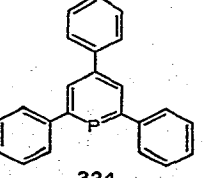
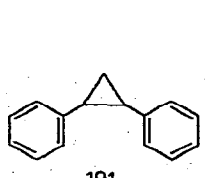
Grund der beobachteten metastabilen Peaks schlägt das 2,4,6-Triphenylphosphorin fünf verschiedene Fragmentierungswege ein: (1) unter Abspaltung von  $\text{CH}_3$ , (2) unter Ablösen von  $\text{PH}_2$ , (3) unter Eliminierung von Benzol, (4) unter Herausbrechen des Fragments  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CP}$  und schliesslich (5) unter Bildung des Bruchstücks  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CPCH}$ . Nachstehend sind diese Fragmentierungen zusammengestellt unter Angabe der gefundenen und berechneten metastabilen Peaks\*.

## SCHEMA

Fragmentierung des 2,4,6-Triphenylphosphorins

Metastabile Peaks

 $m^*/e$ 

Gef.	Ber.			
294.5	294.6		$\longrightarrow$	 + $\text{CH}_3$ 15
262	261.4		$\longrightarrow$	 + $\text{PH}_2$ 33
187	186.7		$\longrightarrow$	 + $\text{C}_6\text{H}_6$ 78
128.5	128.4		$\longrightarrow$	 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{-PC}$ 120
112.8	112.5		$\longrightarrow$	 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{-PC}_2\text{H}$ 133

\* Vgl. auch F. Lieb, Dissertation, Univ. Würzburg 1969.

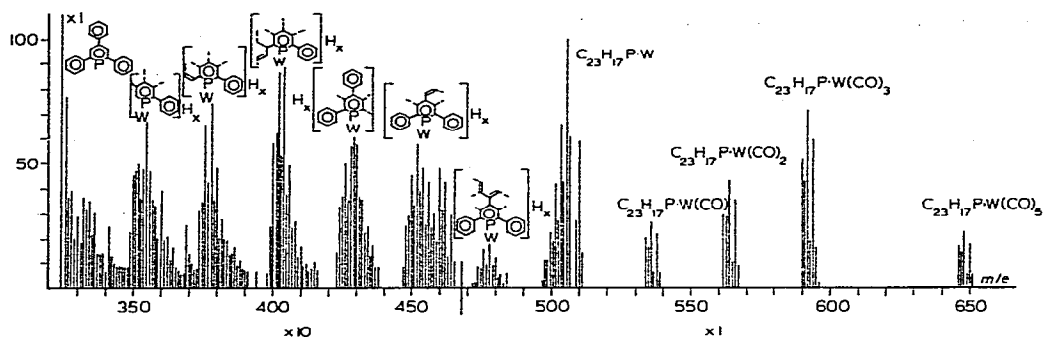
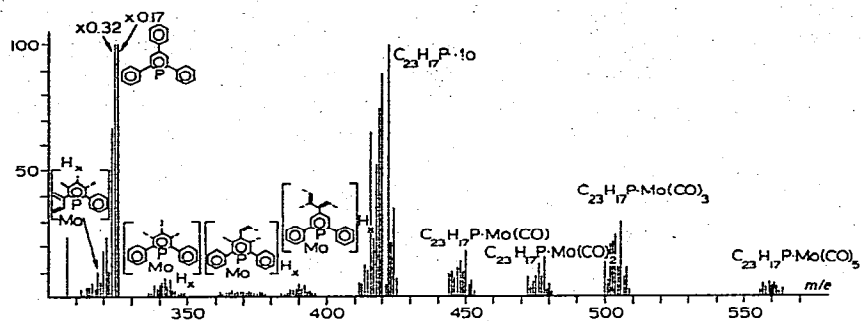


Abb. 9. Massenspektrum von 2,4,6-Triphenylphosphorinpentacarbonyl-molybdän(0) (70 eV, 120°, direkte Einführung in Ionenquelle).

Abb. 10. Massenspektrum von 2,4,6-Triphenylphosphorinpentacarbonyl-wolfram(0) (70 eV, 88° direkte Einführung in Ionenquelle).

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  wurden von der Firma Pressure Chemicals Corp. bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. 2,4,6-Triphenylphosphorin<sup>32</sup> (Schmp. 169–171°) synthetisierten wir aus 2,4,6-Triphenylpyrylliumtetrachloroferrat(III) und Trimethylolphosphin nach Märkl in Pyridin. Bis(acetonitril)-wolfram-tetracarbonyl erhielten wir aus  $\text{W}(\text{CO})_6$  und Acetonitril nach einer Vorschrift von Deberitz<sup>33</sup>. Die Norbornadien-metalltetracarbonyle entstanden beim Kochen am Rückfluss von  $\text{M}(\text{CO})_6$  und Norbornadien in Methylcyclohexan<sup>34</sup>. Sie wurden durch Sublimation gereinigt.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts bzw. von der Fa. Pascher, Bonn, ausgeführt.

Alle Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigt und unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre getrocknet und aufbewahrt.

Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten die IR-Spektrometer 21 bzw. 325 von Perkin-Elmer, zur Aufnahme der Kernresonanzspektren standen NMR-Spektrometer A 60 und HA 100 der Varian-Associates zur Verfügung. Massenspektren wurden mit einem Atlas-CH7-Gerät und Elektronenspektren mit einem Leitz-Unicam SP 800 registriert.

### 2,4,6-Triphenylphosphorin-metall(0)-pentacarbonyle

1.6 mMol  $M(\text{CO})_6$  ( $M = \text{Cr, Mo, W}$ ) wurden in 120 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und nach Strohmeier bis zur Beendigung der CO-Abspaltung mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt (1–3 Std.). Zur Reaktionslösung fügte man danach die auf Grund der gemessenen CO-Menge berechnete Menge 2,4,6-Triphenylphosphorin. Nach 5stdg. Rühren entfernte man Lösungsmittel und überschüssiges Metallhexacarbonyl bei 40° und 15 mmHg.

Danach wurde der Rückstand mit der gerade zum Lösen erforderlichen Menge Pentan versetzt und die Lösung durch Filtration geklärt. Im Kühlschrank schieden sich aus der Lösung im Verlauf von 2–3 Tagen gelbe bis orange Kristalle der Verbindungen, meist bereits analysenrein ab. War dies nicht der Fall, genügte ein einmaliges Umlösen. Tabelle 4 zeigt die experimentelle Daten.

TABELLE 4

Verbindung	No.	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	Analysen (%)			Mol.-Gew. (massenspektrom.)	
				C	H	M		
$\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{CrO}_5\text{P}$	(Ia)	40	140–141	Ber.	65.12	3.39	10.07	516.4
				Gef.	65.13	3.58	10.13	516
$\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{MoO}_5\text{P}$	(Ib)	55	137–139	Ber.	60.01	3.06		560.4
				Gef.	59.99	3.14		560
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{WO}_5\text{P}$	(Ic)	55	152–153	Ber.	51.88	2.64		648.3
				Gef.	51.98	2.65		648

### cis-Bis(2,4,6-triphenylphosphorin)-metall(0)-tetracarbonyle

1–3 mMol Norbornadien-metall(0)-tetracarbonyl oder Bis(acetonitril)-wolframtetracarbonyl wurden mit 2,4,6-Triphenylphosphorin im Molverhältnis 1/2.1 in Tetrahydrofuran (50–100 ml), besser in der gleichen Menge Dioxan, 12 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungen färbten sich dabei meist tiefbraun. Nach Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum löste man den dunkelbraunen Rückstand

TABELLE 5

Verbindung	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	Analysen (%)			Mol.-Gew. (osmometrisch, $\text{CHCl}_3$ )	
			C	H	M		
$\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{CrO}_4\text{P}_2$	60	188–190	Ber.	73.89	4.22	6.40	812.8
			Gef.	73.61	4.41	6.54	771
$\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{MoO}_4\text{P}_2$	65	196–198	Ber.	70.10	4.00		856.7
			Gef.	70.16	4.29		793
$\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{WO}_4\text{P}_2$	50	214–216	Ber.	63.58	3.63		944.6
			Gef.	63.21	3.72		952

in möglichst wenig Toluol, klärte durch Filtration und versetzte bis zur einsetzenden Trübung mit Pentan. Nach erneutem Filtrieren stellte man die Lösungen in den Kühlschrank und isolierte die Kristalle nach 2–3 Tagen. Falls erforderlich, kristallisierte man um. Tabelle 5 zeigt die experimentelle Daten.

DANK

Für die Unterstützung dieser Arbeit durch Bereitstellung von Sachmitteln danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG. Unser Dank gilt auch Herrn Dr. H. Bestian, Farbwerke Hoechst, der uns Trimethylolphosphin zur Verfügung stellte sowie Herrn Dr. H. Bachhuber, Herrn U. Türk und Frl. G. Bienlein für die Aufnahme zahlreicher Spektren.

#### LITERATUR

- 1 J. Deberitz und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2541.
- 2 H. Vahrenkamp und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1148.
- 3 R. Guillard, J. Tirouflet und P. Fournai, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 195.
- 4 G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 59; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 87.
- 5 G. Märkl, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1109; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 1023.
- 6 W. Strohmeier und F. J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
- 7 L. E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 25.
- 8 E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt und J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2547.
- 9 H. Schumann, O. Stelzer und N. Niederreuther, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P64.
- 10 F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 11 R. C. Cookson, G. W. A. Fowles und D. K. Jenkins, *J. Chem. Soc.*, (1965) 6406.
- 12 T. A. Magee, C. N. Matthews, T. S. Wang und J. H. Wotiz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3200.
- 13 D. J. Darensbourg und T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 959.
- 14 T. A. Magee, C. N. Matthews, T. S. Wang und J. H. Wotiz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3200.
- 15 R. J. Angelici und M. D. Malone, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1731; W. Strohmeier und F. J. Müller, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2812; W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 315; R. P. Stewart und P. M. Treichel, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1942.
- 16 Versuche von M. Ehemann und H. Nöth, 1968, unveröffentlicht.
- 17 F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 18 S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5573.
- 19 E. Moser, E. O. Fischer, W. Bathelt, W. Gretner, L. Knauss und E. Louis, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 382.
- 20 M. Lenzi und R. Poilblanc, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 263 (1966) 674.
- 21 R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 266 (1968) 806.
- 22 V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, in M. Grayson und E. J. Griffith (Herausgeber), *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5, 1967, p. 277.
- 23 H. B. Gray und N. A. Beach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2922.
- 24 D. S. Alderdice, *J. Mol. Spectrosc.*, 15 (1965) 509.
- 25 W. Strohmeier und K. Gerlach, *Z. Phys. Chem.*, 27 (1961) 493.
- 26 S. Yamada, H. Yamazaki, H. Niskikawa und R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 33 (1960) 481.
- 27 N. A. Beach und H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5713.
- 28 R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1412.
- 29 J. Lewis, A. R. Manning, J. R. Miller und J. M. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc. (A)*, (1966) 1663.
- 30 B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. M. Wilson und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1445.
- 31 K. Dimroth, N. Greif, H. Perst und F. W. Steuber, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 58; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 85; K. Dimroth, N. Greif, W. Staede und F. W. Steuber, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 85.
- 32 G. Märkl, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 907; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 846.

- 33 J. Deberitz, *Diplomarbeit*, Univ. Marburg, 1969; D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Augl, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.
- 34 M. A. Bennett, C. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2037; R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1266.
- 35 C. G. Barlow und G. C. Holywell, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 439.
- 36 R. Poilblanc und M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1301.