

Preliminary communication

Organometallphosphin-substituierte Übergangsmetallkomplexe XVI*. Tricarbonyl-tris(organometallphosphin)chrom- und -molybdän Komplexe

HERBERT SCHUMANN und WOLF-WALTHER DU MONT

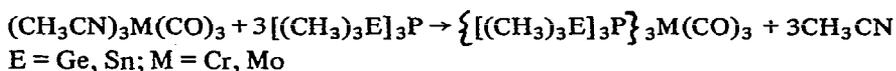
*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin
(Deutschland)*

(Eingegangen den 11. Dezember 1972)

Durch Substitutionsreaktionen zwischen Organometallphosphinen und Metallcarbonylen gelang uns die Synthese einer Anzahl von Monosubstitutionsprodukten des Types $(R_3E)_3P-M(CO)_n$ [$R = CH_3$, $E = Si, Ge, Sn$ und Pb ; und $M = Ni$ ($n = 3$), Fe ($n = 4$) und Cr, Mo, W ($n = 5$)]¹ sowie die erstmalige Darstellung von Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Komplexen, die neben vier CO-Gruppen zwei Organometallphosphine als Liganden tragen².

Die direkte Substitution einer dritten CO-Gruppe durch Organometallphosphine erfordert aufgrund der mit steigender Zahl an relativ schwachen π -Acceptoren verbundenen Verstärkung der Übergangsmetall–Kohlenstoff-Bindung in diesen Komplexen Reaktionsbedingungen, unter denen bereits Umlagerungen oder Zerfall solcher Tricarbonyl-tris(organometallphosphin)–Metallkomplexe auftreten.

Durch Umsetzung der leicht zugänglichen und sehr reaktiven Tris(acetonitril)-tricarbonyl–Chrom- und –Molybdän-Komplexe³ mit drei Äquivalenten Tris(trimethylgermyl)-phosphin bzw. Tris(trimethylstannyl)-phosphin bei vermindertem Druck und ohne Lösungsmittel konnten wir jedoch unter Abspaltung von Acetonitril die ersten *fac*-Tricarbonyl-tris[tris(trimethylmetall(IV))-phosphin]–Chrom und –Molybdän-Komplexe erhalten:



Nach mehrfacher Extraktion des Reaktionsgemisches mit warmem Pentan werden die Komplexe als gelbe Kristalle in Ausbeuten von 70–90% erhalten. Diese monomeren Verbindungen, in denen zehn schwere Metallatome über Phosphor verbrückt in einem Molekül vorliegen, sind luftempfindlich und in sich labil. Selbst bei Aufbewahrung der Verbindungen bei -30° sind diese bereits nach 24 Stunden teilweise disproportioniert.

*Für XV. Mitteilung siehe Ref. 2.

Unter den Zerfallsprodukten können IR-spektroskopisch die bereits bekannten Pentacarbonyl-organometallphosphin- und Tetracarbonyl-bis(organometallphosphin)-Chrom- und -Molybdän-Komplexe neben Hexacarbonylchrom und -molybdän nachgewiesen werden. Die Sublimation im Hochvacuum führt ebenfalls nur zu Gemischen dieser Zerfallsprodukte.

Entsprechend der Symmetrie C_{3v} der $P_3M(CO)_3$ -Gruppierung werden im Bereich der CO-Valenzschwingungen zwei Banden der Rasse A_1 und E im Intensitätsverhältnis 1/2 beobachtet (Tabelle 1). Die bei kleineren Wellenzahlen auftretenden E -Schwingungen

TABELLE 1

Verbindung	Ausbeute (%)	Zers.-P. ($^{\circ}C$)	$\nu(CO)$ (A_1) (cm^{-1})	$\nu(CO)$ (E) (cm^{-1})	$\nu_e(PE_3)$ (E) (cm^{-1})
$\{[(CH_3)_3Ge]_3P\}_3Cr(CO)_3$	70	65	1912	1793, 1773	389
$\{[(CH_3)_3Sn]_3P\}_3Cr(CO)_3$	80	85–90	1910	1793, 1782	349
$\{[(CH_3)_3Ge]_3P\}_3Mo(CO)_3$	60	65	1900	1780, 1760	390
$\{[(CH_3)_3Sn]_3P\}_3Mo(CO)_3$	85	80	1904	1793, 1785	349

sind deutlich aufgespalten. Dies sollte auf eine Erniedrigung der C_{3v} -Symmetrie unter dem Einfluss der Organometallphosphin-Liganden zurückzuführen sein, was mit früheren Beobachtungen an verschiedenen Organometallphosphin-Komplexen im Einklang steht. Da jedoch aufgrund der Schwerlöslichkeit der Komplexe in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und ihrer raschen Zersetzung in Benzol und cyclischen Äthern die IR-Spektren nur in Nujol-Suspension vermessen werden konnten, müssen als Ursache für die Aufspaltung der E -Bande auch Wechselwirkungen im Kristall in Betracht gezogen werden. Die Lage der Metall-Phosphor-Schwingungen $\nu_e(PE_3)$ stimmt mit früher untersuchten Pentacarbonyl-organometallphosphin-Chrom- und -Molybdän-Komplexen gut überein⁴. Das Fehlen eines geeigneten Lösungsmittels vereitelt die Aufnahme von Kernresonanzspektren, die Instabilität der Verbindungen gegenüber Laser-Licht die Aufnahme von Raman-Spektren.

Die, insbesondere im Vergleich zu den bisher bekannten, meist sehr stabilen organometallphosphin-substituierten Übergangsmetall-carbonylkomplexen gefundene Zerfallsneigung dieser neuen Verbindungen ist wohl auf sterische Einflüsse, hervorgerufen durch die sehr voluminösen Organometallphosphin-Liganden zurückzuführen. Als Zerfalls-schemata sind Umlagerungen und Kohlenmonoxid-Übertragungsreaktionen zu diskutieren, wie sie für den Zerfall der bislang nicht isolierten Tricarbonyl-tris[tris(dimethylamino)-phosphin]-Chrom-, und -Molybdän-Komplexe vorgeschlagen wurden⁵.

LITERATUR

- 1 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 970; *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 8 (1969) 937.
- 2 H. Schumann und I. Kuhlmei, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C57.
- 3 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.
- 4 H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmei und U. Niederreuther, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 993.
- 5 R.B. King und T.F. Korenowski, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1188.