

ÜBERGANGSMETALL-PHOSPHIN-KOMPLEXE VI.* ¹H-NMR- UND ³¹P-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON PHOSPHIN-, TRICHLOR-, TRIBROM- UND TRIJODPHOSPHIN- CARBONYL-KOMPLEXEN DER ELEMENTE CHROM, MOLYBDÄN UND WOLFRAM

E. MOSER, E. O. FISCHER, W. BATHOLT, W. GRETNER, L. KNAUSS UND E. LOUIS

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 3. Juli 1969)

SUMMARY

The patterns of the ¹H NMR spectra of phosphine carbonyl complexes of chromium, molybdenum, and tungsten synthesized up to the present time are explained. The spectra are assigned to the following types: AX₃, AKX₃, AA'X₃X'₃, AA'A''X₃X'₃X''₃, and AA'BB'X₃X'₃Y₃Y'₃. Chemical shift data of ³¹P nuclei of phosphine, trichloro-, tribromo-, and triiodophosphine carbonyl complexes of chromium, molybdenum, and tungsten are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Erscheinungsbild der ¹H-NMR-Spektren der bisher dargestellten Phosphincarbonyl-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram wird erläutert. Die Spektren werden den folgenden Typen zugeordnet: AX₃, AKX₃, AA'X₃X'₃, AA'A''X₃X'₃X''₃ und AA'BB'X₃X'₃Y₃Y'₃. Die chemischen Verschiebungen von ³¹P-Kernen von Phosphin-, Trichlor-, Tribrom- und Trijodphosphin-carbonyl-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram werden diskutiert.

EINLEITUNG

Die ¹H-NMR-Spektren der *cis*-Bisphosphin-tetracarbonyl-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram haben wir kürzlich ausführlich diskutiert². Hier soll nun auf die gemeinsamen Züge der NMR-Spektren der bisher dargestellten Phosphincarbonyl-Verbindungen von Elementen der 6. Nebengruppe, einschliesslich der erst jüngst erhaltenen Komplexe des Chroms, Cr(CO)₃(PH₃)₃ (Ref. 1, 3) und Cr(CO)₂(PH₃)₄ (Ref. 4), eingegangen und ausserdem über die ³¹P-NMR-Spektren von Phosphin-, Trichlor-, Tribrom- und Trijodphosphin-carbonyl-Komplexen dieser Elemente berichtet werden.

* V. Mitteilung siehe Ref. 1.

¹H-NMR-SPEKTREN

Die NMR-Spektren der bisher dargestellten Phosphin-carbonyl-Verbindungen von Chrom, Molybdän und Wolfram lassen sich in fünf Gruppen einteilen. Das Hauptmerkmal des ¹H-NMR-Spektrums bildet in allen Gruppen ein charakteristisches Linienpaar ("Dublett").

1. Gruppe

Die Spektren vom Typ AX₃ (A = P, X = H) der monosubstituierten Komplexe M(CO)₅PH₃ (M = Cr, Mo, W)^{5,6} sind naturgemäss die einfachsten der fünf Gruppen. Die beiden Linien des hier allein auftretenden Dubletts enthalten je die Hälfte der Gesamtintensität und sind voneinander um den Betrag $J_{AX} = J(P-H)$ entfernt.

2. Gruppe

Ist ausser einem Molekül Phosphin noch ein Molekül eines Organophosphins vorhanden, wie etwa in Cr(CO)₄P(C₆H₅)₃PH₃ (Ref. 7) und Cr(CO)₄P(C₄H₉)₃PH₃ (Ref. 4), so resultieren Spektren des Typs AKX₃ oder ABX₃, wenn man die Substituenten am Organophosphin nicht berücksichtigt. Im Falle des AKX₃-Typs, der in den beiden genannten Verbindungen verwirklicht ist, besteht das ¹H-Spektrum aus vier gleich intensiven Linien. Der Abstand der beiden äusseren Linien beträgt $|J_{AX} + J_{KX}|$, der Abstand der beiden inneren $|J_{AX} - J_{KX}|$ [A = P von PH₃, $J_{AX} = J(P-H)$, $J_{KX} = J(P-M-P-H)$]. Würden sich die beiden Phosphorkerne in ihren chemischen Verschiebungen nur wenig unterscheiden, also ein ABX₃-Typ vorliegen, so könnte das Erscheinungsbild des X-Teiles von dem eines Spektrums 1. Ordnung abweichen (vergl. Ref. 8, 9). Dann wäre eventuell auch die Bestimmung der relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten möglich.

3. Gruppe

Die Verbindungen M(CO)₄(PH₃)₂ (M = Cr, Mo, W)^{7,10} haben komplizierte NMR-Spektren, die sich mit den einfachen Faustregeln zur Analyse von NMR-Spektren 1. Ordnung nicht mehr deuten lassen. Während die beiden Phosphoratome in der 2. Gruppe chemisch und kernmagnetisch nichtäquivalent sind, liegt hier chemische Äquivalenz und nur kernmagnetische Nichtäquivalenz vor, so dass Spektren des Typs AA'X₃X'₃ resultieren². Das charakteristische Linienpaar besitzt nur noch die Hälfte der Gesamtintensität, da weitere Linien symmetrisch zur Mitte hinzutreten (siehe Abb. in Ref. 2); der Abstand der beiden Linien beträgt $N = |J_{AX} + J_{AX'}|$ [$J_{AX} = J(P-H)$, $J_{AX'} = J(P-M-P-H)$]. $J_{AA'}$ [= $J(P-M-P)$] lässt sich auch aus dem ¹H-Spektrum erhalten, während bei der 2. Gruppe $J(P-M-P)$ nur aus dem ³¹P-Spektrum entnommen werden kann. Da keine Linien ausserhalb des N-Paares liegen, haben $J(P-H)$ und $J(P-M-P-H)$ gleiches Vorzeichen². Im Gegensatz dazu sind für $J(P-F)$ und $J(P-M-P-F)$ ^{11,12} sowie für $J(P-C-H)$ und $J(P-M-P-C-H)$ ^{13,14} in einer Reihe von Metallkomplexen verschiedene Vorzeichen festgestellt worden.

4. Gruppe

Die Spektren von Cr(CO)₃(PH₃)₃ (Ref. 1, 3) und Mo(CO)₃(PH₃)₃ (Ref. 15) gehören zum Typ AA'A''X₃X'₃X''₃; die drei Phosphoratome sind chemisch äquivalent, aber kernmagnetisch nichtäquivalent (siehe Fig. 1). Da ein rascher Platzwechsel in

beiden Fällen unwahrscheinlich sein dürfte, lässt sich aus den Spektren schliessen, dass alle Phosphinliganden *cis*-Positionen am Koordinationsoktaeder besetzen, was auch durch IR-spektroskopische^{1,15} und röntgenographische¹⁶ Untersuchungen bestätigt wird. Entsprechende Spektren des Typs AA'A'X₆X'₆X''₆ wurden bei all-*cis*-Komplexen der Formel M(CO)₃L₃ (L = verschiedene Phosphitester) beobachtet¹⁷.

Würde einer der Phosphinliganden eine *trans*-Position einnehmen, was chemische und kernmagnetische Nichtäquivalenz zur Folge hätte, so wäre ein unsymmetrisches Spektrum etwa des Typs AA'BX₃X'₃Y₃ zu erwarten (siehe Fig. 1).

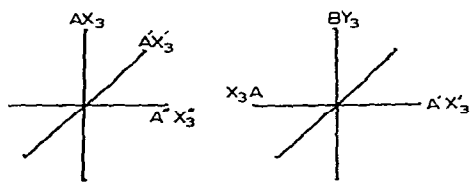


Fig. 1. Bezeichnung der ¹H- und ³¹P-Kerne in den beiden möglichen Isomeren von Cr(CO)₃(PH₃)₃.

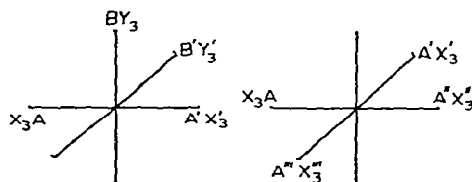


Fig. 2. Bezeichnung der ¹H- und ³¹P-Kerne in den beiden möglichen Isomeren von Cr(CO)₂(PH₃)₄.

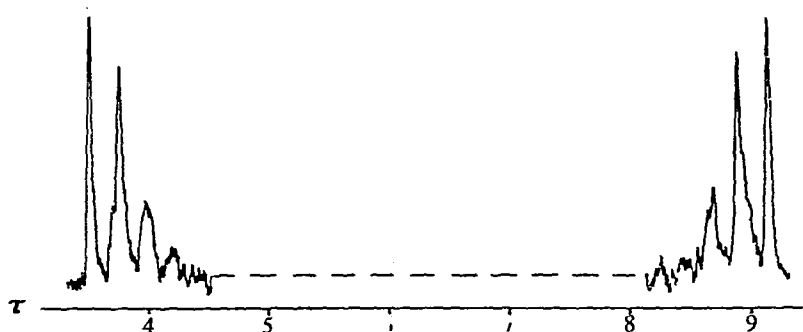


Fig. 3. ¹H-NMR-Spektrum von Cr(CO)₃(PH₃)₃ in Aceton-*d*₆ bei 60 MHz.

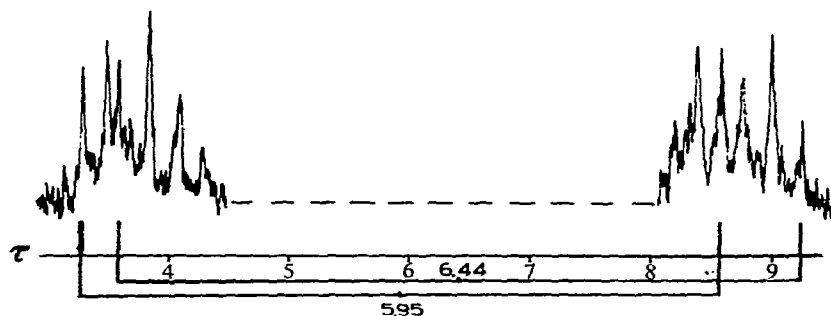


Fig. 4. ¹H-NMR-Spektrum von Cr(CO)₂(PH₃)₄ in Aceton-*d*₆ bei 60 MHz.

Das Protonenspektrum ähnelt sehr dem der 3. Gruppe, doch ist es durch das Hinzutreten weiterer Linien noch komplizierter (siehe Fig. 3). Im charakteristischen *N*-Paar ist nur noch ein Viertel der Gesamtintensität vereinigt; der Abstand der beiden Linien voneinander beträgt $N = |J_{AX} + 2J_{AX'}|$. Ausserhalb des *N*-Paares sind

keine Linien vorhanden, so dass $J(\text{P-H})$ und $J(\text{P-M-P-H})$ wieder gleiches Vorzeichen besitzen.

Die X-Teile der Spektren der 3. Gruppe haben wir vollständig analysiert². Diese Analyse ist bei der Molybdänverbindung inzwischen auch von anderer Seite durchgeführt worden¹⁵ und hat zu vergleichbaren Ergebnissen geführt. Die durch Zuordnung aller Linien erhaltenen Kopplungskonstanten J_{AX} , $J_{\text{AX}'}$ und $J_{\text{AA}'}$ lassen sich den ¹H-Spektren auch entnehmen, wenn es gelingt, ausser dem charakteristischen N-Paar noch zwei ab-Teilspektren zuzuordnen. J_{ab} entspricht unter der plausiblen Annahme (siehe Ref. 2), dass $J_{\text{XX}'}=0$ ist, der Kopplungskonstante $J_{\text{AA}'}$. Die auf diesem Wege gewonnenen Kopplungskonstanten gleichen den früher berechneten bis auf Abweichungen von ca. 0.5 Hz.

Auf entsprechende Weise können aus einem ¹H-Spektrum der 4. Gruppe durch Teilspektrenanalyse J_{AX} , $J_{\text{AX}'}$ und $J_{\text{AA}'}$ erhalten werden, wenn es wieder gelingt, neben dem N-Paar zwei ab₂-Teilspektren aufzufinden und zuzuordnen; ist $J_{\text{XX}'}=0$, dann entspricht J_{ab} der gesuchten Kopplungskonstante $J_{\text{AA}'}$ ^{18,19}. Mit dieser Annahme haben wir durch versuchsweise Zuordnung von ab₂-Teilspektren im ¹H-Spektrum von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3$ vorläufige Werte für J_{AX} , $J_{\text{AX}'}$ und $J_{\text{AA}'}$ erhalten, die zum Vergleich mit anderen Ergebnissen an mehrfach substituierten Phosphinkomplexen in Tab. 1 aufgeführt sind.

TABELLE 1

NMR-PARAMETER MHRFACHSUBSTITUIERTER PHOSPHIN-CARBONYL-KOMPLEXE DES CHROMS
Messungen mit Varian A 60.

Verbindung	$\tau(\text{PH}_3)$	$J(\text{P-H})$ (Hz)	$J(\text{P-M-P-H})$ (Hz)	$J(\text{P-M-P})$ (Hz)
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PH}_3$	6.73 ^a	307	7.8	38.5 ^d
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}_3$	6.95 ^b	317	7.2	33 ^d
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2$	6.26 ^c	316.5	13.9	26.2
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3$	6.33 ^b	~ 310	~ 14	~ 28
$\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_4$	6.44 ^b			
	5.95 ^b			

^a In Benzol-*d*₆. ^b In Aceton-*d*₆. ^c In Chloroform-*d* gegen int. TMS. ^d Aus dem ³¹P-Spektrum.

5. Gruppe

Das erst jüngst dargestellte $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_4$ (Ref. 4) besitzt ein kompliziertes Spektrum des Typs $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_3\text{X}'_3\text{Y}_3\text{Y}'_3$ (siehe Fig. 2). Je zwei PH_3 -Liganden sind chemisch und kernmagnetisch nicht äquivalent, da die beiden Kohlenmonoxidmoleküle *cis*-Positionen am Koordinationsoktaeder besetzen. Diese Tatsache lässt sich auch aus IR-spektroskopischen Untersuchungen erkennen⁴. Würden die CO-Liganden *trans*-Positionen zueinander einnehmen, so wäre ein Spektrum des Typs $\text{AA}'\text{A}''\text{A}'''\text{X}_3\text{X}'_3\text{X}''_3\text{X}'''_3$ mit symmetrischem X-Teil zu erwarten; so aber besteht das Protonenspektrum aus zwei unsymmetrischen, komplizierten Liniengruppen, die durch Überlagerung der symmetrischen X- und Y-Teile gebildet werden (siehe Fig. 4). Durch Zuordnung der Linien zum X- oder Y-Teil erhält man zwei τ -Werte, 5.95 und 6.44. In beiden Teilen lässt sich wieder das charakteristische N-Paar erkennen, das hier nur einen geringen Teil der Gesamtintensität enthält. In dem bei höherem Feld

gelegenen Teilspektrum beträgt der Abstand der beiden Linien des *N*-Paares 340.5 Hz, im anderen 318.5 Hz.

Bezeichnet man mit *A* zwei *trans*-ständige Phosphoratome, so ist ein Abstand $N = |J_{AX} + J_{AX'} + 2J_{AY}|$, der andere entsprechend $N = |J_{BY} + J_{BY'} + 2J_{BX}|$, wobei $J_{AY} = J_{AY'}$ und $J_{BX} = J_{BX'}$, sowie *X* an *A* und *Y* an *B* gebunden ist (siehe Fig. 2). Man darf vielleicht annehmen, dass J_{AX} und J_{BY} etwa gleich gross sind; ebenso sollten J_{AY} , $J_{BY'}$ und $J_{BX'}$, die alle Kopplungskonstanten mit *cis*-ständigen Phosphorkernen sind, recht ähnlich sein. $J_{AX'}$ kommt jedoch durch Kopplung mit einem *trans*-ständigen Phosphorkern zustande, so dass eine andere Grössenordnung oder gar ein Wechsel des Vorzeichens denkbar wären. Schon für $J(\text{P-Cr-P})$ ist diskutiert worden, dass die *cis*-Kopplung grösser als die entsprechende *trans*-Kopplung sein könnte², ausserdem sind z.B. bei Komplexen des Rutheniums *cis*- und *trans*-*P-M-H*-Kopplungskonstanten mit verschiedenen Vorzeichen beobachtet worden^{*20}. Das kleinere *N* von nur 318.5 Hz liesse sich also entweder mit einem sehr kleinen $J_{AX'}$ oder verschiedenen Vorzeichen von J_{AX} und $J_{AX'}$ deuten. In letzterem Falle dürften allerdings nicht alle Linien innerhalb des *N*-Paares liegen. Tatsächlich scheinen in dem bei niedrigerem Feld beobachteten Teilspektrum noch Linien ausserhalb des *N*-Paares aufzutreten, die jedoch wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung nicht mit Sicherheit erkannt werden können. Stammt das bei niedrigerem Feld liegende Teilspektrum wirklich von den *trans*-ständigen Phosphinliganden, so ist der τ -Wert von 6.44 den Protonen der *cis*-ständigen PH_3 -Moleküle zuzuordnen. Dieser Wert stimmt mit der bei all-*cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3$ im gleichen Lösungsmittel gemessenen chemischen Verschiebung von 6.33 τ recht gut überein. Eine endgültige Entscheidung kann erst eine ausführliche Analyse bringen, die auch zur Frage " $J(\text{P-Cr-P})_{cis} > trans?$ " entscheidend beitragen würden.

³¹P-NMR-SPEKTREN

War in den ¹H-NMR-Spektren ein "Dublett" das immer wiederkehrende Kennzeichen, so ist es hier ein "Quartett". Die Spektren der 1. Gruppe enthalten nur dieses Quartett. In der 2. Gruppe ist jede Linie des PH_3 -Teiles verdoppelt, aber noch gelten die einfachen Regeln für die Multiplizität der Linien von Spektren 1. Ordnung; $J(\text{P-H})$ und $J(\text{P-M-P})$ lassen sich direkt den Spektren entnehmen. In der 3. und 4. Gruppe treten zahlreiche weitere Linien hinzu und der Intensitätsanteil des Quartetts nimmt wie in den Protonenspektren ab, so dass die Quartettstruktur verwischt wird. Die Abstände der Quartettkomponenten voneinander entsprechen den Abständen der Linien des *N*-Paares im jeweiligen ¹H-Spektrum. Die Kopplungskonstanten können nur mehr durch eingehende Analyse, die allerdings einfacher am ¹H-Spektrum durchzuführen ist, erhalten werden. In der 5. Gruppe sind zwei sich überlappende Quartettstrukturen zu beobachten. Wegen der breiten, unaufgelösten Banden und der geringen Löslichkeit von $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_4$ liess sich ein Unterschied in den *N*-Werten der beiden Quartetts nicht messen, sondern nur ein mittlerer Abstand der Quartettkomponenten von 335 Hz.

* Anmerkung bei der Korrektur. Auch in *cis*- und *trans*- $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ sind Kopplungskonstanten $J(\text{P-M-P})$ mit verschiedenen Vorzeichen gefunden worden (R. D. Bertrand, F. Ogilvie und J. G. Verkade, *Chem. Commun.*, (1969) 756).

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER ^{31}P -KERNE VON PHOSPHINKOMPLEXEN UND VERGLEICHsverBINDUNGEN
Vermessung der Komplexe mit Varian HA 100 bei 40.5 MHz.

Verbindung	$\delta(\text{PH}_3)$ (ppm)	$\delta(\text{PR}_3)$ (ppm)	Ref.
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$	+129.6		^a
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$	+165.5		^a
$\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3^b$	+187.8		^a
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2$	+121.5		^d
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2$	+159		^a
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2^c$	+180		^a
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3$	+113.5		^a
$\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_4$	+118, +128		^e
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}_3$	+117	-11.6	^a
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PH}_3$	+125	-30.7	^a
PH_2^+	+255.5, +279.5		21, 22
PH_3	+238 bis +240		21, 23
PH_4^+	+104.5		23
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$		+5.6 bis +8.0	21
$\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$		-23 bis -27	21
$\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$		-39.9 bis -43.5	21
$\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$		+32.3 bis +33.4	21
$\text{OP}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$		-43.2 bis -45.8	21
$\text{SP}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$		-48	21

^a Diese Arbeit; ges. Lösung in Benzol- d_6 ; gemessen gegen ext. H_3PO_4 . ^b $J(\text{P}-\text{W})$ wegen zu geringer Intensität nicht messbar (natürliches Vorkommen von Wolfram-183 beträgt nur 14.3%). ^c $J(\text{P}-\text{W}) = 125$ Hz.

^d Diese Arbeit; ges. Lösung in Diäthyläther; gemessen gegen ext. H_3PO_4 . ^e Diese Arbeit; ges. Lösung in Aceton- d_6 ; gemessen gegen ext. H_3PO_4 .

In Tabelle 2 haben wir die gemessenen chemischen Verschiebungen der ^{31}P -Kerne zusammen mit einigen Vergleichswerten aufgeführt.

Die Betrachtung der chemischen Verschiebungen der Protonen von komplexgebundenem Phosphin und der Kopplungskonstanten $J(\text{P}-\text{H})$ hatte gezeigt, dass sich die Verbindungen des Molybdäns bezüglich dieser Parameter nicht zwischen die von Chrom und Wolfram einordnen lassen². Bei den nicht durch Protonen bestimmten Parametern, $\delta(\text{PH}_3)$ und $J(\text{P}-\text{M}-\text{P})$, verhält es sich jedoch anders. Während bei den Bisphosphinkomplexen von Chrom zum Wolfram hin ein schrittweises Abnehmen von $J(\text{P}-\text{M}-\text{P})$ festgestellt werden konnte², zeigt Tabelle 2, dass sowohl mono- als auch disubstituierte Komplexe in gleicher Richtung ansteigende δ -Werte aufweisen, ohne dass Molybdän aus der Reihe fällt. Überraschend ist, dass bei einigen *trans*-Bis(organophosphin)-tetracarbonyl-Komplexen die umgekehrte Reihenfolge von Kopplungskonstanten $J(\text{P}-\text{M}-\text{P})$ mit kleinsten Werten beim Chrom beobachtet worden ist^{2,4,25}, aber trotzdem die chemischen Verschiebungen vom Chrom zum Wolfram hin wachsen²⁵. Als Grund für diese Umkehrung in der Reihenfolge der $J(\text{P}-\text{M}-\text{P})$ -Kopplungskonstanten mag wieder die Möglichkeit diskutiert werden, dass beim Chrom, anders als bei den anderen Metallen, $J(\text{P}-\text{Cr}-\text{P})$ *cis* > *trans* ist (weitere Literaturhinweise hierzu siehe Ref. 2).

Die chemische Verschiebung von komplexgebundenem Phosphin liegt durchwegs tiefer als die des freien Phosphins. Hiermit schliesst sich PH_3 an das Verhalten von

Organophosphinen an, die sowohl bei der Komplexbildung im allgemeinen^{21,25-28}, wie auch bei der Bildung von Oxiden und Sulfiden²¹ eine Verschiebung nach tieferen Feldern erfahren. Die chemische Verschiebung des komplexgebundenen PH₃-Liganden liegt erwartungsgemäss in der Grössenordnung des δ -Wertes des PH₄⁺-Ions, doch wäre es wohl voreilig, aus den Abweichungen von diesem Wert weitergehende Schlüsse über die Elektronenverteilung ziehen zu wollen.

Die Interpretation chemischer Verschiebungen des Phosphors macht nämlich grosse Schwierigkeiten, da sich ein einfacher Zusammenhang mit der Elektronegativität benachbarter Atome oder Gruppen nicht hat finden lassen²⁹⁻³¹, so dass "the popular but simple-minded concept of relating deshielding to withdrawal of electrons"³² zur Deutung nicht ausreicht. Vielmehr scheint erst die Berücksichtigung von Bindungswinkeln, Elektronegativität und Doppelbindungscharakter zu brauchbaren Voraussagen führen zu können^{32,33}. Während die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von Komplexen verschiedener Metalle auf Nachbaranisotropie-Effekte zurückgeführt worden sind²⁶, konnte auch bei nur einem Metall allein in Reihen von Organophosphin-²⁶ oder Fluorphosphin¹¹-Komplexen kein Zusammenhang zwischen der Koordinationsverschiebung ($=\delta_{\text{frei}} - \delta_{\text{Komplex}}$) und dem Donator-bzw. Acceptorvermögen der jeweiligen Liganden festgestellt werden.

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER ³¹P-KERNE VON HALOGENPHOSPHIN-PENTACARBONYL-KOMPLEXEN VON CHROM, MOLYBDÄN UND WOLFRAM, SOWIE VON VERGLEICHVERBINDUNGEN
Vermessung der Komplexe mit Varian HA 100 bei 40.5 MHz.

Verbindung	$\delta(\text{PH}_3)$ (ppm)	$J(\text{P-W})$ (Hz)	Ref.
Cr(CO) ₅ PJ ₃	+112		^a
PJ ₃	-178		21
Cr(CO) ₅ PBr ₃	-95.4		^a
Mo(CO) ₅ PBr ₃	-61.6		^a
W(CO) ₅ PBr ₃	+3.3	193.5	^a
PBr ₃	-222 bis -229		21
OPBr ₃	-102 bis -104.3		21
SPBr ₃	-111.8 bis -118.8		21
Cr(CO) ₅ PCl ₃ ³⁴	-187		^a
W(CO) ₅ PCl ₃ ³⁴	-98	213	^a
PCl ₃	-215 bis -220		21
OPCl ₃	-1.9 bis -4		21
SPCl ₃	-28.8 bis -34		21

^a Diese Arbeit; ges. Lösung in Benzol; gemessen gegen ext. H₃PO₄.

Tabelle 3 zeigt, dass die Reihenfolge der chemischen Verschiebungen der Phosphorkerne in Halogenphosphinkomplexen der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram die gleiche zu sein scheint, wie in den entsprechenden PH₃-Komplexen. Die genauere Betrachtung von Tabelle 3 führt aber beim Vergleich mit Tabelle 2 zu einer Überraschung. Hatte die Komplexbildung bei PH₃ wie bei Organophosphinen eine negative Koordinationsverschiebung (also nach niedrigeren Feldern) zur Folge, so beobachtet man bei den Komplexen der Halogenphosphine gerade das Gegenteil.

Bei Trichlorphosphinkomplexen des Nickels war eine positive Koordinationsverschiebung schon früher festgestellt worden²¹. Die Halogenphosphine mit Ausnahme von Trifluorphosphin verhalten sich damit bei der Komplexbildung genauso wie bei der Bildung von Oxiden und Sulfiden (siehe Tabelle 3). Trifluorphosphin nimmt dagegen eine Sonderstellung zwischen Phosphin bzw. Organophosphinen auf der einen Seite und den übrigen Halogenphosphinen auf der anderen Seite ein, da bei seiner Komplexbildung eine negative Koordinationsverschiebung beobachtet wird^{11, 12, 21, 35-38}, während bei Trifluorphosphinoxid jedoch bei höherem Feld Resonanz eintritt als bei Trifluorphosphin selbst²¹. Die Interpretation der δ -Werte macht bei Phosphor-Halogen-Verbindungen besondere Schwierigkeiten, weil in den Phosphor-Halogen-Bindungen ein Doppelbindungscharakter weitgehend unbekannter Grösse anzunehmen ist^{29, 31-33, 39}, der ausserdem beim Übergang vom dreifach- in den vierfachkoordinierten Zustand veränderlich sein kann^{32, 33}.

Die IR-spektroskopische Untersuchung von Komplexen des Typs $M(CO)_5L$ ($M = Cr, Mo, W$ und $L = PH_3, PJ_3, PBr_3, PCl_3$)⁴⁰ hat ergeben, dass in der angegebenen Reihenfolge der Liganden von PH_3 zu PCl_3 die effektive Ladungsübertragung $L \rightarrow M \rightarrow CO$ abnimmt. Die Koordinationsverschiebungen schliessen sich dieser Folge nicht an; wo eine Übereinstimmung vorhanden ist, mag sie rein zufälliger Art sein. Eine Beziehung zwischen $\nu(CO)$ -Frequenzen und ^{183}W - ^{31}P -Kopplungskonstanten ist jedoch bei einer Anzahl von Organophosphinpentacarbonylwolfram-Komplexen beobachtet worden^{26, 41}. Überraschenderweise wurden dabei grosse Kopplungskonstanten bei Verbindungen mit hohen $\nu(CO)$ -Frequenzen gemessen; Extremwerte für $J(P-W)$ sind 411 Hz bei Triphenylphosphin und 200 Hz bei Tributylphosphin⁴¹. Die gleiche Korrelation ist auch bei den hier gemessenen Kopplungskonstanten gegeben, doch ist das Verhältnis von $\nu(CO)$ zu $J(P-W)$ ein ganz anderes. Allerdings war auch festgestellt worden, dass eine quantitative Beziehung nur für Gruppen gleichartiger Liganden gefunden werden kann⁴¹.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER, E. LOUIS UND C. G. KREITER, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 397.
- 2 E. MOSER UND E. O. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 157.
- 3 E. L. MUETTERTIES, persönliche Mitteilung.
- 4 E. O. FISCHER UND E. LOUIS, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) P26.
- 5 E. O. FISCHER, E. LOUIS UND R. J. J. SCHNEIDER, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 122.
- 6 E. O. FISCHER, E. LOUIS, W. BATHOLT UND J. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2547.
- 7 E. O. FISCHER, E. LOUIS, W. BATHOLT, E. MOSER UND J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) P9.
- 8 V. J. KOWALEWSKI UND D. G. DE KOWALEWSKI, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 1794.
- 9 E. W. RANDALL UND J. D. BALDESCHWIELER, *J. Mol. Spectrosc.*, 8 (1962) 365.
- 10 F. KLANBERG UND E. L. MUETTERTIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3296.
- 11 C. G. BARLOW, J. F. NIXON UND J. R. SWAIN, *J. Chem. Soc. A.* (1969) 1082.
- 12 J. F. NIXON UND M. D. SEXTON, *J. Chem. Soc., A.* (1969) 1089.
- 13 R. G. GOODFELLOW, *Chem. Commun.*, (1968) 114.
- 14 A. PIDCOCK, *Chem. Commun.*, (1968) 92.
- 15 C. G. BARLOW UND G. C. HOLYWELL, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 439.
- 16 G. HUTTNER UND S. SCHELLE, unveröffentlichte Arbeiten.
- 17 W. E. STANCLIFT UND D. G. HENDRICKER, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1242.
- 18 R. G. JONES, R. C. HIRST UND H. J. BERNSTEIN, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 683.
- 19 P. DIEHL, *Helv. Chim. Acta*, 48 (1965) 567.
- 20 K. C. DEWHIRST, W. KEIM UND C. A. REILLY, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 546.

- 21 V. MARK, C. H. DUNGAN, M. M. CRUTCHFIELD UND J. R. VAN WAZER, in M. GRAYSON UND E. J. GRIFFITH, (Eds.), *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5, Interscience, New York, 1967, S. 227.
- 22 G. M. SHELDRIK, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1065.
- 23 G. M. SHELDRIK, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1077.
- 24 D. G. HENDRICKER, R. E. MCCARLEY, R. W. KING UND J. G. VERKADE, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 639.
- 25 S. O. GRIM, D. A. WHEATLAND UND P. R. MCALLISTER, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 161.
- 26 S. O. GRIM, D. A. WHEATLAND UND W. MCFARLANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5573.
- 27 A. PIDCOCK, R. E. RICHARDS UND L. M. VENANZI, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 1707.
- 28 S. O. GRIM UND R. A. FERENCE, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 205.
- 29 J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER UND H. J. BERNSTEIN, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*. McGraw Hill, New York, 1959, S. 349.
- 30 H. SUHR, *Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin, (1965), S. 295.
- 31 J. W. EMSLEY, J. FEENEY UND L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*. Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1966, S. 1054.
- 32 J. R. VAN WAZER UND J. H. LETCHER, *loc. cit.* 21, S. 169.
- 33 J. H. LETCHER UND J. R. VAN WAZER, *loc. cit.* 21, S. 75.
- 34 R. POILBLANC UND M. BIGORGNE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 29 (1962) 1301.
- 35 C. G. BARLOW UND J. F. NIXON, *Inorg. Nuclear Chem. Lett.*, 2 (1966) 323.
- 36 J. F. NIXON, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 1136.
- 37 G. S. REDDY UND R. SCHMUTZLER, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 823.
- 38 TH. KRUCK UND A. PRASCH, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 356 (1968) 118.
- 39 L. PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 3. Auflage, 1968, S. 296, 300.
- 40 E. O. FISCHER UND L. KNAUSS, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 223.
- 41 S. O. GRIM, P. R. MCALLISTER UND R. M. SINGER, *Chem. Commun.*, (1969) 38.

J. Organometal. Chem., 19 (1969) 377-385