

PRELIMINARY COMMUNICATION

ÜBERGANGSMETALL-PHOSPHIN-KOMPLEXE

VII*. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON *cis*-DICARBONYL-TETRAPHOSPHIN-CHROM(0)

ERNST OTTO FISCHER und ECKHART LOUIS

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 7. Juli 1969)

Bisher sind Mono-, Bis- und Triphosphincarbonylkomplexe der Metalle der VI. Nebengruppe beschrieben worden²⁻⁹.

Inzwischen gelang uns nun erstmalig auch die Isolierung von Dicarboxyl-tetraphosphin-chrom(0) $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_4$. Wir erhielten es durch veränderte chromatographische Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der photochemischen Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit PH_3 . Während durch Chromatographie an Al_2O_3 in reinem Hexan u.a. die Verbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ und *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PH}_3)_2$ isoliert werden konnten^{4,8}, war die Identifizierung weiterer Fraktionen⁸ zunächst nicht gelungen. Das $\nu(\text{CO})$ Spektrum der in einer dieser Fraktionen enthaltenen Substanz in n-Hexan zeigte stets vier auffällig starke, scharfe Absorptionen bei 1972, 1905, 1892 und 1854 cm^{-1} , deren Intensitäten jedoch je nach Behandlung der Substanz nicht streng reproduzierbar waren. Diese Beobachtung wie der Befund, dass das Massenspektrum dieses Produkts (Atlas CH4, 50 eV) nur die den Molekülonen $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3^+$ und $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_4^+$ entsprechenden, aber keine höheren Massenpeaks aufwies, deutete auf das Vorliegen eines Gemisches von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_3$ und $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_4$ hin. Analysenergebnisse wie die Tatsache, dass zwei der vier $\nu(\text{CO})$ -Banden mit denen des inzwischen beschriebenen *cis*-Triphosphinkomplexes übereinstimmten⁹, verstärkten unsere Vermutung.

Die Abtrennung von $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_4$ gelang uns schliesslich durch Chromatographie des in reinem Hexan einheitlich laufenden Gemisches an Al_2O_3 "neutral" (Fa. Merck) (5% H_2O) unter Anwendung eines Hexan/Aceton-Gemisches 2/1 als Eluatiionsmittel.

Die *cis*-Konfiguration des gelben, im Festzustand unter N_2 und Lichtabschluss beständigen, diamagnetischen, im Hochvakuum bei 50° sublimierbaren, in Hexan wenig, in Benzol mässig gut, in Tetrahydrofuran und Aceton gut löslichen $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_4$ (Zers. Pkt. 113–115°C) ergibt sich aus dem $\nu(\text{CO})$ -Spektrum. Das Auftreten von zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen gleicher Intensität bei 1905 und 1854 cm^{-1} beweist für eine oktaedrische $\text{ML}_4(\text{CO})_2$ -Verbindung die Molekül-symmetrie C_{2v} , d.h. die *cis*-Konfiguration der beiden CO-Gruppen. Die Bandenlage zeigt die erwartete kurzweilige Verschiebung gegenüber den Verbindungen mit tertiären Phosphinen.

*VI. Mitteilung siehe Ref.1.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN VON *cis*-(CO)₂CrL₄-KOMPLEXEN IN cm⁻¹
($\nu(\text{PH}_3)$ und $\delta(\text{PH}_3)$ im KBr-Pressling vermessen)

Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO})$	Lösungsmittel	$\nu(\text{PH}_3)$	$\delta(\text{PH}_3)$
(CO) ₂ Cr(PH ₃) ₄	1905 s	1854 s	n-Hexan	2294 (br)	1053 s
(CO) ₂ Cr[C ₂ H ₄ (P(C ₆ H ₅) ₂) ₂] ₂ ¹⁰	1848 s	1708 s	1,2-Dichloräthan		1010 (br)
(CO) ₂ Cr[C ₆ H ₄ (P(C ₂ H ₅) ₂) ₂] ₂ ¹⁰	1826 s	1760 s	1,2-Dichloräthan		

Unabhängig von den IR-spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich die *cis*-Konfiguration des Cr(CO)₂(PH₃)₄ auch aus seinem ¹H-NMR-Spektrum¹. In ihm lassen sich zwei Paare von Signalgruppen jeweils symmetrisch den Punkten τ 5.95 bzw. τ 6.44 (CD₃COCD₃, i.TMS, 60 MHz) zuordnen. Es müssen daher zwei chemisch nichtäquivalente Arten von PH₃-Liganden vorliegen, d.h. es muss ein Koordinationsoktaeder vorliegen, bei dem die beiden CO-Liganden *cis*-ständig, zwei PH₃-Gruppen ebenfalls *cis*- und die beiden anderen *trans*-ständig angeordnet sind. Durch Vergleich mit den $\tau(\text{PH}_3)$ und $J(\text{P-H})$ -Werten von *cis*-Cr(PH₃)₂(CO)₄ (Ref.4) und *cis*-Cr(PH₃)₃(CO)₃ (Ref.9) halten wir es für wahrscheinlich, dass in unserem *cis*-Cr(PH₃)₄(CO)₂ τ 6.44 den Protonen der *cis*-ständigen, τ 5.95 denen der *trans*-ständigen PH₃-Gruppen zuzuordnen ist.

Bei der chromatographischen Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der photochemischen Umsetzung von reinem (CO)₅CrP(C₆H₅)₃ mit PH₃, die zur Isolierung der Verbindung (CO)₄Cr(PH₃)P(C₆H₅)₃ geführt hatte⁴, fällt im übrigen das Gemisch von (CO)₃Cr(PH₃)₃/(CO)₂Cr(PH₃)₄ ebenfalls in einer eigenen Fraktion an. Demnach scheint unter geeigneten Reaktionsbedingungen PH₃ neben CO auch den Liganden P(C₆H₅)₃ teilweise verdrängen zu können. (Gef.: C, 10.40; H, 4.90; Cr, 22.00; O, 13.60; Mol.-Gew. massenspekt. 244. (CO)₂Cr(PH₃)₄ ber.: C, 9.85; H, 4.96; Cr, 21.31; O, 13.11%; Mol.-Gew. 244.01).

DANK

Wir danken der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG/Ludwigshafen für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchung, Herr Dr. J. Müller für die Aufnahme des Massenspektrums.

LITERATUR

- 1 E. Moser, E.O. Fischer, W. Bathelt, W. Gretner, L. Knauss und E. Louis, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen
- 2 E.O. Fischer, E. Louis und R.J.J. Schneider, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 122; Intern. Ed., 7 (1968) 136
- 3 F. Klanberg und E.L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3296
- 4 E.O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, E. Moser und J. Müller, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) P9
- 5 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 157
- 6 C.G. Barlow und G.C. Holywell, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 439
- 7 E.L. Muetterties, priv. Mitteilung
- 8 E.O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt und J. Müller, *Chem. Ber.*, im Druck
- 9 E.O. Fischer, E. Louis und C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 397; Intern. Ed., 8 (1969) 377
- 10 J. Chatt und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4980