

## PRELIMINARY COMMUNICATION

### ÜBERGANGSMETALL-PHOSPHIN-KOMPLEXE★

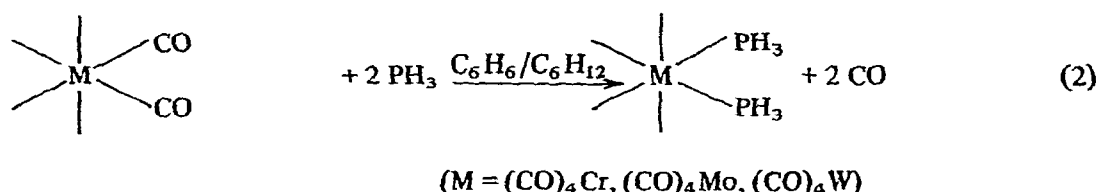
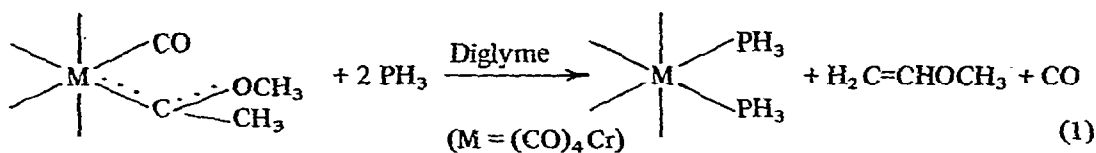
#### II. DARSTELLUNG UND STRUKTUR VON TETRACARBONYL-BIS-PHOSPHIN-KOMPLEXEN DER METALLE DER VI. NEBENGRUPPE

ERNST OTTO FISCHER, E. LOUIS, W. BATHOLT, E. MOSER und J. MÜLLER

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen den 25. Juni 1968)

In einer Zuschrift haben wir erstmals Monophosphin-cyclopentadienyl-metall-carbonyle von V und Mn, sowie Monophosphin-metall-carbonyle von Cr, Mo, W und Fe charakterisiert<sup>1</sup>. Gleichzeitig mit diesen hatten wir die hier beschriebenen Bis-phosphin-metall-tetracarbonyle von Cr, Mo und W durch Substitutionsreaktionen der Typen (1) und (2), teilweise unter UV-Bestrahlung, erhalten<sup>2,3,★★</sup>.



Das erste Ergebnis war die ausschliessliche Bildung von *cis*-Cr(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> nach (1) gewesen. PH<sub>3</sub> reagiert hier weder wie P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, das mit dem Carbenkomplex *cis*-CrP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CO)<sub>4</sub>C(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub> ergibt<sup>5</sup>, noch wie NH<sub>3</sub>, das unter CH<sub>3</sub>OH-Abspaltung Cr(CO)<sub>5</sub>C(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub> bildet<sup>6</sup>, sondern vermutlich in zwei Schritten unter *cis*-CO-Substitu-

★ I. Mitteilung siehe Ref. 1.

★★ Nach einer persönlichen Mitteilung von E.L. Muetterties (27.5.68) wurden unabhängig bei E.I. Du Pont de Nemours, Experimental Station, ebenfalls die Bis-phosphin-metall-tetracarbonyle des Cr, Mo und W in jüngster Zeit dargestellt<sup>4</sup>.

tion und anschliessender Carbenverdrängung. Erwähnt sei, dass auch das  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ -Anion<sup>7</sup> mit  $\text{PH}_3$  nur zu *cis*- $\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{CO})_4$  führt.

Reaktionstyp (2) liefert demgegenüber bei der chromatographischen Aufarbeitung mit Hexan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  "neutral" (Fa. Woelm, 5–6%  $\text{H}_2\text{O}$ ) mehrere Substitutionsprodukte. Man findet neben  $\text{M}(\text{PH}_3)_2(\text{CO})_4$ -Verbindungen hauptsächlich  $\text{M}(\text{PH}_3)_2(\text{CO})_4$ -Komplexe, die ebenfalls ausschliesslich *cis*-konfiguriert sind. Zwei weitere gelbe Derivate, die wir bei Cr beobachteten, stehen in Untersuchung.

Für den Bau des gelben  $\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{CO})_4$  (Schm.p. und Zers.p.  $123\text{--}124^\circ$ ), des cremefarbenen  $\text{Mo}(\text{PH}_3)_2(\text{CO})_4$  (Schm.p. und Zers.p.  $93^\circ$ ) und des blasscremefarbenen  $\text{W}(\text{PH}_3)_2(\text{CO})_4$  (Schm.p. und Zers.p.  $134^\circ$ ), die in polaren organischen Solvenzien gut löslich, im Hochvakuum sublimierbar und bei Lichtausschluss beständig sind, waren zur Sicherung ihrer *cis*-Konfiguration neben dem mit dieser in guter Übereinstimmung stehenden Dipolmoment von  $4.69 \pm 0.1$  D in Cyclohexan für  $\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{CO})_4$  vor allem die IR-Spektren entscheidend. Alle drei Komplexe zeigen die für oktaedrische  $\text{ML}_2(\text{CO})_4$ -Verbindungen der Molekülsymmetrie  $\text{C}_{2v}$  zu erwartenden vier  $\nu(\text{CO})$ -Grundschnwingungen der Rassen  $A$  (2-fach),  $B_1$  und  $B_2$ , von denen eine  $A_1$ -Schwingung jeweils die kurzwelligste und die  $B_2$ -Schwingung die langwelligste ist<sup>8</sup>.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN VON *cis*- $\text{M}(\text{PH}_3)_2(\text{CO})_4$ -KOMPLEXEN (in  $\text{cm}^{-1}$ )

(M = Cr, Mo, W)

(Perkin-Elmer Infrarot Spektrometer Modell 21.  $\nu(\text{CO})$ -Bereich in n-Hexan, LiF-Optik;  $\nu(\text{PH})$  und  $\delta(\text{PH})$  in KBr, NaCl-Optik)

Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{PH})$	$\delta(\text{PH})$	$\delta(\text{PH})$
$\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{CO})_4$	2030(s)	1942(s)	1923(vs)	1890(w)	2326(m)	1020(s)	1005(s)
$\text{Cr}(\text{PH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CO})_4$	2020(s)	1928(s)	1911(vs)	1873(m)	2315(m)		
$\text{Mo}(\text{PH}_3)_2(\text{CO})_4$	2040(s)	1947(s)	1925(vs)	1897(w)	2325(m)	1010(s)	1003(s)
$\text{W}(\text{PH}_3)_2(\text{CO})_4$	2034(s)	1941(s)	1923(vs)	1893(w)	2325(m)	1007(s)	995(s)

Das IR-Spektrum des für Vergleichszwecke aus  $\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CO})_5$  und  $\text{PH}_3$  unter UV-Bestrahlung dargestellten hellgelben  $\text{CrPH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CO})_4$  (Schm.p. und Zers.p.  $131\text{--}132^\circ$ ) zeigt ausser dem Vorliegen der *cis*-Konfiguration, dass, erkenntlich an der Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen gegenüber  $\text{Cr}(\text{PH}_3)_2(\text{CO})_4$ ,  $\text{PH}_3$  in seiner aus  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoranteil resultierenden effektiven Ladungsübertragung  $\text{P} \rightarrow \text{Metall}$  schwächer als der  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Ligand ist.

Die NMR-Spektren der drei *cis*-Bis-phosphin-Komplexe sind vom  $\text{X}_3\text{AA X}_3$ -Typ ( $\text{X} = \text{H}, \text{A} = \text{P}$ ). Die Phosphoratome und Protonen sind nämlich nur chemisch, nicht aber kernmagnetisch äquivalent. Eine Analyse der  $^1\text{H}$ -Spektren, also des  $\text{X}_3\text{X}_3'$ -Teiles der Spektren, lieferte unter der Annahme von  $J(\text{XX}') = 0$  die in Tabelle 2 angegebenen Parameter. In *cis*- $\text{CrPH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CO})_4$  hingegen sind die beiden Phosphoratome chemisch und kernmagnetisch nichtäquivalent, so dass  $J(\text{PP})$  dem  $^{31}\text{P}$ -Spektrum entnommen werden kann.

TABELLE 2

NMR-PARAMETER DER *cis*-M(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>-Komplexe (M = Cr, Mo, W) SOWIE VON *cis*-Cr\*PH<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(CO)<sub>4</sub>.  
 (<sup>1</sup>H-Spektren, Varian A60; <sup>31</sup>P-Spektren, Varian HA100 bei 40.5 MHz.  
 Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)

	W	Mo	Cr	Cr*
δ(PH <sub>3</sub> )	—	—	+121.5a,b	+117.0 a,c
π(PH <sub>3</sub> )	7.85 <sup>d</sup>	8.14 <sup>d</sup>	6.26 <sup>e</sup>	6.95 <sup>c</sup>
J(PH)	328.1	314.4	316.5	317.0
J(P'H)	10.9	10.6	13.9	7.2
J(P'P')	13.4	18.3	26.2	33.0 <sup>f</sup>

<sup>a</sup>Gegen ext. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. <sup>b</sup>In Diäthyläther. <sup>c</sup>In Aceton gegen intern. TMS. <sup>d</sup>In Benzol gegen ext. TMS.  
<sup>e</sup>In Chloroform gegen intern. TMS. <sup>f</sup>Aus dem <sup>31</sup>P-Spektrum.

Die analytische Sicherung der drei Bis-phosphin-tetracarbonyl-Komplexe des Cr, Mo und W erfolgte unabhängig von Totalanalysen auch durch Massenspektren. In diesen (Atlas-CH4-Massenspektrometer 50 eV) treten neben den Molekülonen M(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub><sup>+</sup>, die jeweils die berechnete Isotopenhäufigkeitsverteilung zeigen, zahlreiche Fragmente auf, die durch Verlust sowohl von CO- als auch von PH<sub>3</sub>-Liganden bzw. von H-Atomen entstehen. Wenn auch die CO-Abspaltung offenbar etwas leichter erfolgt als die PH<sub>3</sub>-Eliminierung, sehen wir in der Konkurrenz beider Fragmentierungswege einen weiteren Hinweis auf den beträchtlichen Rückbindungsanteil der Metall-PH<sub>3</sub>-Bindung, da generell die Abspaltung von rückbindenden Liganden aus den positiven Ionen begünstigt ist. So spalten auch Verbindungen der Form (CO)<sub>5</sub>ML mit einem ausgeprägten Donorliganden L im Massenspektrometer zuerst fast ausschliesslich den Acceptor CO ab, bevor die Eliminierung von L einsetzt.

In Tabelle 3 ist das (korrigierte) Massenspektrum des Cr(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> angegeben. Die Spektren der Mo- und W-Verbindung zeigen hierzu, abgesehen von abweichenden Intensitätsverhältnissen, prinzipiell keine Unterschiede.

TABELLE 3

MASSENSPEKTRUM VON Cr(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>

Ion	relative Intensität	Ion	relative Intensität	Ion	relative Intensität
Cr <sup>+</sup>	72	CrP <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6.7	(CO) <sub>3</sub> CrPH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.6
(CO)Cr <sup>+</sup>	17	CrP <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	16	(CO) <sub>2</sub> CrP <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.0
CrP <sup>+</sup>	10.3	Cr(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	54	(CO) <sub>2</sub> CrP <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.4
CrPH <sup>+</sup>	23	(CO) <sub>2</sub> CrPH <sup>+</sup>	0.4	(CO) <sub>2</sub> CrP <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	6.5
CrPH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	29	(CO) <sub>2</sub> CrPH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.0	(CO) <sub>2</sub> Cr(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.0
CrPH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	100.0	(CO) <sub>2</sub> CrPH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	6.7	(CO) <sub>4</sub> CrPH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.6
(CO) <sub>2</sub> Cr <sup>+</sup>	4.4	(CO)CrP <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4.0	(CO) <sub>3</sub> CrP <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.0
COCrP <sup>+</sup>	3.6	(CO)CrP <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.0	(CO) <sub>3</sub> CrP <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2.2
COCrPH <sup>+</sup>	4.0	(CO)CrP <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.0	(CO) <sub>3</sub> Cr(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	5.2
COCrPH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4.6	(CO)CrP <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	10.3	(CO) <sub>4</sub> Cr(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	54
COCrPH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	39	(CO)Cr(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	5.2		
CrP <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.2	(CO) <sub>3</sub> CrPH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.2		

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen.

## LITERATUR

- 1 E.O. Fischer, E. Louis und R.J.J. Schneider, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 122; *Angew. Chem. Intern. Ed.* 7 (1968) 136.
- 2 E. Louis, *Diplomarbeit T.H. München* 1967.
- 3 W. Bathelt, *Diplomarbeit T.H. München* 1968.
- 4 E.L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck.
- 5 U. Klabunde und E.O. Fischer, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 6 U. Klabunde und E.O. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7141.
- 7 E.O. Fischer und K. Öfele, *Z. Naturforsch.*, 14b (1959) 736, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1156.
- 8 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.

*J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) P9–P12