

ÜBER METALLHALTIGE SPIROHETEROCYCLEN*

SPIROCYCLISCHE KOMPLEXVERBINDUNGEN DER METALLCARBO- NYLE VON CHROM, MOLYBDÄN UND WOLFRAM

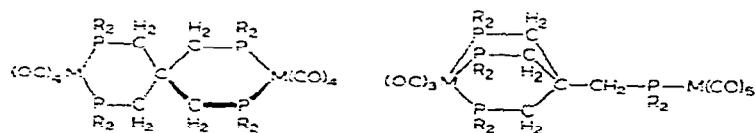
JOCHEN ELLERMANN UND KARLHEINZ DORN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Dezember 1965)

EINLEITUNG

Vor kurzem konnten wir mit der Darstellung von Tetrakis(diphenylphosphino-
 methyl)methan, $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$, einen vierzähligen Komplexliganden zugänglich
 machen, der auf Grund seines tetraedrischen Neopentangerüsts zur Entfaltung seiner
 gesamten Koordinationsfähigkeit mindestens zwei Koordinationszentren benötigt. Dem-
 gemäss kann er entweder als zweimal zweizähliger oder als gleichzeitig drei- und ein-
 zähliger Ligand fungieren. Umsetzungen mit den Nitrosylcarbonylen $Fe(NO)_2(CO)_2$
 und $Co(NO)(CO)_3$, in denen im allgemeinen maximal nur 2 Moleküle CO durch Phos-
 phintyp-Liganden substituierbar sind², haben nun gezeigt¹, dass $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ als
 zweimal zweizähliger Ligand reagieren kann und somit in hervorragender Weise zur
 Synthese spirocyclischer Komplexverbindungen geeignet ist. Um nun zu prüfen, ob
 Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan gegenüber geeigneten Reaktionspart-
 nern ausserdem als gleichzeitig drei- und einzähliger Ligand wirken kann, erschien es
 sinnvoll $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit den Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe, $M(CO)_6$
 ($M = Cr, Mo, W$), umzusetzen, da in ihnen relativ leicht 1, 2 und 3 Moleküle CO durch
 Phosphintyp-Liganden ersetzbar sind³. Mit Hilfe IR-spektroskopischer Untersuchun-
 gen sollte dann eine eindeutige Charakterisierung der zu erwartenden Verbindungs-
 typen (I) und (II) möglich sein.

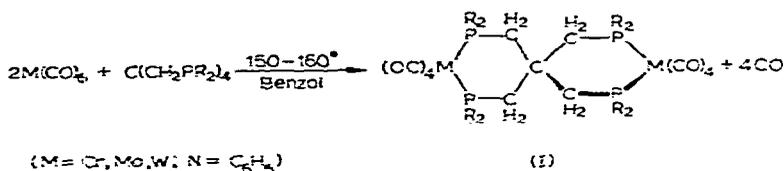


PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

Erhitzt man Chrom- bzw. Molybdän- oder Wolframhexacarbonyl und Tetrakis-
 (diphenylphosphinomethyl)methan im Molverhältnis 2:1, in Benzol gelöst, im Ein-

* III. Mitt. zur Synthese von Spiroheterocyclea; II. Mitt.: siehe Ref. 1.

schlussrohr 4 Tage auf 150–160°, so entsteht unter Freisetzung von annähernd 2 Mol CO/Mol Hexacarbonyl eine Lösung, die beim Chrom gelb, beim Molybdän und Wolfram farblos ist. Durch Fällung mit Petroläther können aus den jeweiligen Lösungen die entsprechenden Reaktionsprodukte in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden. Aus Molekulargewichtsbestimmungen und aus den analytischen Ergebnissen folgt, dass es sich bei ihnen nur um 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,3,3,9,9,9,9-octacarbonyl-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-di(chroma bzw. molybdän oder wolframa)-6-spiro[5.5]undecan, entsprechend dem Verbindungstyp (I), oder um das isomere 2,2,6,6,7,7-Hexaphenyl-4-[pentacarbonylchrom(bzw. molybdän oder wolfram)diphenylphosphinomethyl]-1,1,1-tricarbonyl-1-chroma(bzw. molybdän oder wolframa)-2,6,7-triphospha-bicyclo[2.2.2]octan, gemäss Verbindungstyp (II) handeln kann. Die Bildung von Monosubstitutionsprodukten, wie $C[CH_2P(C_6H_5)_2M(CO)_5]_4$, scheidet auf Grund der bei den Reaktionen entwickelten Gasmengen aus. Da die isolierten Reaktionsprodukte sich unter dem Mikroskop als einheitliche Kristalle (Nadeln – Stäbchen) erweisen, erscheint das Vorliegen von Gemischen aus den Verbindungstypen (I) und (II) unwahrscheinlich. Zum gleichen Ergebnis führen auch die IR-spektroskopischen Untersuchungen, die, wie im nächsten Abschnitt eingehend erläutert, ergeben haben, dass es sich bei diesen *immer* um die *spirocyclischen* Verbindungen vom Typ (I) handelt. Demgemäss lautet die allgemeine Reaktionsgleichung:



IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die IR-Spektren der spirocyclischen Chrom-, Molybdän- und Wolframkomplexe wurden im allgemeinen im Bereich von 4000 bis 600 cm^{-1} fest in KBr und ausschnittsweise gelöst in halogenierten Kohlenwasserstoffen aufgenommen, da sie nur in Benzol gut löslich sind und in halogenierten Kohlenwasserstoffen eine sehr begrenzte Löslichkeit zeigen. Zwischen 700 und 200 cm^{-1} gelangten die Verbindungen in Form von Nujolsuspensionen zur Aufnahme. Bandenaufspaltungen infolge von Kristalleffekten konnten deshalb zwischen 200 und 700 cm^{-1} nicht, zwischen 700 und 4000 cm^{-1} jedoch weitgehend ausgeschlossen werden.

Um in den komplizierten IR-Spektren der genannten Komplexverbindungen einigermaßen sicher die Normalschwingungen zuordnen zu können, wurde das IR-Spektrum von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan eingehend untersucht². Hierzu wurden die in der Literatur beschriebenen IR-Spektren von Triphenylphosphin^{5,6}, Diphenylphosphin⁶, Phenylphosphin⁷ nochmals aufgenommen und durch die IR-Spektren von Diphenylmethylphosphin, Bis(diphenylphosphino)methan 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)äthan ergänzt⁸. Beim Vergleich dieser Spektren findet man eine grosse Anzahl von Banden, die in allen Spektren auftreten und sich durch besondere Lagenkonstanz auszeichnen. Da in den genannten Verbindungen aber nur die C₆H₅-P-Gruppierung immer enthalten ist, kann es sich bei diesen Schwingungen auch nur um die des mit Phosphor mono-

substituierten Benzolringes handeln. Das Spektrum der C_6H_5 -P-Gruppe kann nun näherungsweise aus denen der Molekülteile C_6H_5 - und $>C-P$ zusammengesetzt aufgefasst werden.

(a) *Substituentenunabhängige Absorptionen der C_6H_5 -P-Gruppierung*

Für das C_6H_5 -Spektrum^a kann man sehr ähnliche Frequenzen wie für das Benzol, aber vermindert um eine $\nu(C-H)$, eine $\delta(C-H)$ und eine $\gamma(C-H)$, also insgesamt: 6 $\nu(C-C)$, 5 $\delta(C-H)$, 5 $\gamma(C-H)$ und 3 Ringdeformationsschwingungen (2 γR , 1 δR) erwarten. Da diese Schwingungen mit dem P-Substituenten nahezu keine Koppelungseffekte zeigen, sind sie substituentenunabhängig und lagenkonstant und behalten diese Lagenkonstanz auch bei der Komplexbildung bei. Um für die hier besprochenen spirocyclischen Komplexe eine weitgehend vollständige Bandenzuordnung zu geben und um diese auch für andere "Phenylphosphin"-Komplexverbindungen zu ermöglichen, sind diese Absorptionen in Tabelle I zusammengestellt worden.

TABELLE I

 SUBSTITUENTENUNABHÄNGIGE ABSORPTIONEN DER C_6H_5 -P-GRUPPIERUNG

Zuordnung	$C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ (cm^{-1})	"Cr-Spiran" (cm^{-1})	"Mo-Spiran" (cm^{-1})	"W-Spiran" (cm^{-1})
γR	411 m 415 sch	411 s-m 420 s-m	412 m-st 414 sch	410 s 420 m
δR	613 s	614 s	^a	618 s
γR	697 sst ^b	695 sst ^b	690 st ^b	691 sst ^b
ν_1	738 st	742 m	740 s-m	741 m
	748 st	750 m	750 s-m	752 m
ν_2	848 s	855 s	856 s	856 sch
	(CH) 901 s-m			
ν_3	913 s-m	914 ss	912 ss	911 ss
ν_4	969 s	967 sch	967 sch	967 sch
ν_5	985 s	987 s	989 s	985 s-m
δ_1	1026 st	1028 s	1028 s	1027 s
	δ_2 1068 st	1073 s	1072 s	1073 s
δ_3	1158 m	1160 s	1162 s	1159 s
	δ_4 (CH) 1184 s-m	1188 s	1185 s	1187 s
		1198 s-m		
	1282 m			
δ_5	1304 m	1310 s	1308 s	1310 s
ν_1	(Ring- 999 sst	999 s	1001 s	1000 s-m
	(Pulsat.) 1331 m	1333 s	1334 s	1334 s
ν_2	1433 sst	1434 st	1434 m	1435 st
	(CC) 1433 sst	1436 sch	1437 sch	1437 sch
ν_4	1481 sst	1484 m	1482 s	1483 m
ν_5	1570 m	1574 s	1575 ss	1575 s
ν_6	1585 m	1587 s	1587 ss	1587 s
ν_1	3005 m	2990 sch	2995 sch	2995 sch
	ν_2 3018 m	3000 sch	3010 sch	3007 sch
ν_3	3033 m	3020 s-m	3027 s-m	3027 sch
	ν_4 3060 st	3055 m	3065 m	3065 m
ν_5	3075 st	3073 sch	3085 m	3083 sch

^a Von der intensitätsstarken $\delta(Cr-C-O)$ überdeckt. ^b Zufällige Entartung mit $\nu_2(P-C_6H_5)$; siehe Tabelle 2.

Abkürzungen: für die Intensitäten: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sch = Schulter, b = breit; für die Schwingungsart: ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung (in-plane), γ = Deformationsschwingung (out-of-plane), R = Ringdeformationsschwingung.

Die in Tabelle 1 beobachteten Bandenaufspaltungen beruhen, wie Lösungsspektren ergeben haben, nicht auf Effekten im kristallinen Zustand, sondern dürften darin begründet sein, dass am Phosphor gleichzeitig 2 Phenylreste gebunden sind und diese gegeneinander verdreht sein können^{5,6,10}, so dass für die mehrfach koordinierten P-Atome insgesamt eine Symmetrierniedrigung resultiert. Untersuchungen an Stereomodellen zeigen, dass in den spirocyclischen Komplexverbindungen an verschiedenen P-Atomen gebundene Phenylringe sich gegenseitig behindern können.

(b) Substituentenabhängige Schwingungen der C₆H₅-P-Gruppierung

Die C₆H₅-P-Gruppe kann man mit monosubstituierten Benzolderivaten^{11,12,13} vergleichen. Demgemäss sind für sie im Bereich von 4000–200 cm⁻¹ fünf substituentenabhängige Schwingungen $\nu_{1-3}(P-C_6H_5)$, $\gamma(P-C_6H_5)$ und $\delta(P-C_6H_5)$ ^{5,7,14} zu erwarten.

In der Anordnung $P-C \begin{matrix} \diagup C \\ \diagdown C \end{matrix}$ koppelt die $\nu(PC)$ in der Regel mit zwei gleichrassigen Schwingungen [$\nu_3(CC_2)$ bei 1000 cm⁻¹ und $\delta(CC_2)$ bei 606 cm⁻¹] des C₆H₅-Teils so, dass alle drei Schwingungen von der Phosphorsubstitution betroffen werden. Dies bedingt, dass alle drei Frequenzen dahingehend verändert werden, dass keine ausreichend die Valenz- oder die beiden Phenylschwingungen repräsentiert. Man bezeichnet sie deshalb zweckmässig als $\nu_1(P-C_6H_5)$, $\nu_2(P-C_6H_5)$ und $\nu_3(P-C_6H_5)$.

Sind nun an einem Phosphoratom zwei Phenylringe gebunden, so treten an Stelle der P-C-Valenz- und Deformationsschwingungen die symmetrischen und asymmetrischen (bzw. phasengleichen und phasenverschobenen) Valenz- und Deformationsschwingungen der P(C_{ar})₂-Gruppe. Dementsprechend spalten besonders $\nu_3(P-C_6H_5)$ und $\delta(P-C_6H_5)$ [in $\nu_3(PC_2)$ und $\nu_{as}(PC_2)$ sowie in $\delta_s(PC_2)$ und $\delta_{as}(PC_2)$] auf. Da die Diphenylphosphingruppen an das Neopentangerüst bzw. in dem spirocyclischen System so gebunden sind, dass, wie oben erläutert, Verdrehungen der Phenylringe möglich sind, spalten die $\nu_{as}(PC_2)$ und auch andere Banden noch weiter auf. An Stelle einzelner Frequenzen werden deshalb Bandengruppen beobachtet. In Tabelle 2 sind diese substituentenabhängigen Absorptionen der P(C₆H₅)₂-Gruppe zusammengestellt.

Da es sich jeweils um mit Phosphor substituierte Phenylringe handelt, treten auch die substituentenabhängigen Schwingungen in allen Spektren mit nahezu unveränderten Frequenzen auf. Im Bereich der PC-Valenzschwingungen (ca. 500–400 cm⁻¹) wird die $\nu_{as}(PC_2)$ mit *Goubeau* jeweils der intensivitätsstärksten Bande bei 515–520 cm⁻¹ zugeordnet. Für $\nu_3(PC_2)$ kommt am ehesten die sehr intensivitätsschwache und langwelligste Bandengruppe dieses Bereiches in Frage. Da Ramanmessungen ausstehen, ordnen wir sie vorbehaltlich den Absorptionen zwischen 390 und 400 cm⁻¹ zu. Bei Koordinierung des Phosphors an das Metall werden die PC₂-Valenzschwingungen nur um wenige Wellenzahlen nach kürzeren Wellen verschoben. Daraus kann gefolgert werden, dass der Phosphor etwaige π -Rückgabebindungen vom Metall zum Phosphor kaum an das aromatische System weitergibt. Die $\gamma(P-C_6H_5)$ wird, wie in anderen Methyl-⁷ oder Methylenphenylphosphinen⁸, den Banden bei 475 cm⁻¹ zugeordnet. $\nu_2(P-C_6H_5)$ ist mit $\gamma(R)$ (Rasse B₂) zufällig entartet. Die Zuordnung der Frequenzen um 720 cm⁻¹ ist unsicher, sie als Aufspaltung von $\nu_2(P-C_6H_5)$, $\nu(P-C_{aliph.})$ oder eventuell auch als νCC_2 anzusprechen erscheint am naheliegendsten.

TABELLE 2

 SUBSTITUENTENABHÄNGIGE ABSORPTIONEN DER $P(C_6H_5)_2$ -GRUPPE

Abkürzungen siehe Tabelle 1.

Zuordnung	$C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ (cm^{-1})	"Cr-Spiran" (cm^{-1})	"Mo-Spiran" (cm^{-1})	"W-Spiran" (cm^{-1})
$\delta_s(PC_2)$	247 s-m 253 s-m 267 ss	247 s 253 s 270 ss	247 s 254 s 265 sssch	249 s 256 s 268 s
$\delta_{es}(PC_2)$	281 s-m 288 s 302 m		288 sch 296 s-m 306 s-m	283 s 292 s 306 s
$\nu_s(PC_2)$	392 m 399 sch	394 s 401 s	396 sch 402 sch	390 m 398 sch
und	411 m	411 s	412 m-st	410 s
γR	415 sch	420 s-m	417 sch	420 m
$\gamma(P-C_6H_5)$	474 m	475 m	465 m	475 s-m
und	480 sch 505 stsch	480 sch 505 st	474 sch 508 msch	484 s-m 509 sch
$\nu_{as}(PC_2)$	512 sst 522 sch	517 st	518 st	519 st
γR und	693 sch			
$\nu_2(P-C_6H_5)$	697 sst 721 msch	695 st 726 s	690 st 722 s	691 sst 726 s-m
$\nu_1(P-C_6H_5)$	1093 st 1112 sch	1091 s	1094 s-m	1093 m

(c) Absorptionen der Neopentylgruppierung

Die Schwingungen der Neopentylgruppe können relativ leicht durch Vergleich mit den Spektren von Pentaerythrittribromid und ähnlichen Verbindungen^{15, 16} zugeordnet werden (Tabelle 3). Die $\nu(PC_{allph.})$ wird bei ca. 670 cm^{-1} meist als Schulter der intensitätsstarken $\nu_2(P-C_6H_5)$ und $\gamma R(B_2)$ gefunden. Infolge Koppelung ist für die Schwingung bei 840 cm^{-1} eine abgrenzende Bezeichnung als Gerüst- oder Rockingschwingung nicht möglich. Die symmetrische und asymmetrische C-H-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppe spaltet auf, da letztere an zwei in der Masse unterschiedliche Elemente (Phosphor und Kohlenstoff) gebunden ist.

(d) Absorptionen des oktaedrisch koordinierten Metalls

Betrachtungen an Stereomodellen haben ergeben, dass in den Bicyclooctanderivaten vom Typ (II) und in den spirocyclischen Komplexen vom Typ (I) infolge der gewinkelten Ringsysteme die sechsfach koordinierten Metalle IR-spektroskopisch weitgehend als isolierte, nicht mehr miteinander koppelnde, Oktaeder zu behandeln sind.

Da $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ auf Grund seines räumlichen Baues *mehrzählig* nur *cis-konfigurierend* wirken kann, sollten Verbindungen vom Typ (II) ein IR-Spektrum geben, das sowohl einem $M(CO)_3PR_2R'$ ($R = \text{Aryl}, R' = \text{Alkyl}; M = \text{Cr, Mo, W}$) als auch einem *cis*- $M(CO)_3(PR_2R')_3$ entspricht. Für $M(CO)_3PR_2R'$ (Punktgruppe C_{4v}) sind im Bereich der CO-Valenzschwingungen vier Absorptionen der Rassen $A_1(2)$,

TABELLE 3

ABSORPTIONEN DER NEOPENTYLGRUPPIERUNG

Abkürzungen: siehe Tabelle 1; ρ = rocking, τ = twisting, ω = wagging, δ = scissoring.

Zuordnung	$C_1(CH_2)P(C_6H_5)_2$ (cm^{-1})	"Cr-Spiran" (cm^{-1})	"Mo-Spiran" (cm^{-1})	"W-Spiran" (cm^{-1})
$\delta(PC_{111pb})$	349 m-st 352 m-st 356 m-st	325 s	319 s-m	323 sch 329 s 336 s
$\delta(CC_4)$	372 s-m	376 ss	^a	372 s
$\tau(PC_{111pb})$	667 stsch	^b	672 sch	676 m
$\tau(CC_4)\rho(CH_2)$	827 st ^c	833 m ^c 844 m ^c	844 s ^c	844 s-m ^c
$\tau(CH_2)$	1050 m	1048 s	1047 s	1042 s
$\omega(CH_2)$	1173 s			1233 s
$\delta(CH_2)$	1272 s	1277 s	1275 s	1276 s
	1385 s	1385 sch		
	1403 st	1405 sch	1412 s	1409 sch
	1412 sch	1420 msch	1419 s	1421 sch
$\tau_s(CH)$	2850 s	2860 s	2850 s	2860 ss
	2898 m	2875 sch	2865 ss	2880 ss
$\tau_{as}(CH)$	2927 m	2930 m	2915 s	2910 s
	2950 s	2970 sch	2955 s	2933 s

^a Von $\nu(Mo-C)$ überdeckt, siehe Tabelle 4. ^b Von $\delta(Cr-C-O)$ überdeckt, siehe Tabelle 4. ^c In fest KBr zeigen diese Banden grössere Aufspaltungen.

B_1 und E , für $cis-M(CO)_3(PR_2R')_3$ (Punktgruppe C_{3v}) zwei der Rassen A_1 und E zu erwarten. Ihre Lagen können aus zahlreichen Literaturdaten^{4, 17} ungefähr abgeschätzt werden: $M(CO)_3PR_2R'$ (cm^{-1}): 2080–2070 (A_1), 1990–1980 (B_1), ~ 1950 (u.Ü. 2 Banden; A_1 , E); $cis-M(CO)_3(PR_2R')_2$ (cm^{-1}): 1930–1905 (A_1), 1835–1830 (E). Die beobachteten Spektren entsprechen nun diesen Erwartungen nicht, vielmehr zeigen sie grosse Ähnlichkeit mit denen der Verbindungen $cis-M(CO)_4C_2H_4[P(C_6H_5)_2]^{17}$ [$\nu(CO)$ (cm^{-1}): ~ 2020–2010 (A_1), ~ 1920–1910 (A_1), ~ 1910–1900 (B_1), ~ 1875 (B_2)]. Die Bildung von Verbindungen des Typs (II) kann somit ausgeschlossen werden.

Für die in das spirocyclische Undecansystem eingebauten, nicht miteinander koppelnden, oktaedrischen $cis-M(CO)_4P_2$ -Gruppen (Punktgruppe C_{2v}) sind im IR-Spektrum vier CO- und vier MC-Valenzschwingungen [$\nu(CO)$ und $\nu(MC)$] der Rassen A_1 (2), B_1 und B_2 ; sechs MCO-Deformationsschwingungen [$\delta(MCO)$] der Rassen A_1 (2), B_1 (2) und B_2 (2), sowie zwei MP-Valenzschwingungen der Rassen A_1 und B_2 zu erwarten. Die gefundenen Frequenzen, die mit den Erwartungen für Verbindungen vom Typ (I) sehr gut übereinstimmen, sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Bei den in Nujol und KBr aufgenommenen Spektren lassen sich, wie eingangs schon erwähnt, Kristalleffekte nicht ausschliessen. Demgemäss wird verschiedentlich auch eine über die Erwartung hinausgehende Bandenzahl beobachtet. Umgekehrt besteht aber auch die Möglichkeit, dass Banden nicht beobachtet werden und die richtige Anzahl durch Effekte im kristallinen Zustand vorgetäuscht wird. Weiterhin wird in Lösung für die spirocyclische Wolframverbindung eine Aufspaltung der $\nu(CO)$ bei 1930 cm^{-1} beobachtet. Eine erhöhte Lösungsmittel-Empfindlichkeit der CO-Valenzschwingung wurde auch schon an einigen diarsinsubstituierten Metallcarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram festgestellt¹⁸. Sie nimmt allgemein mit erhöhter π -Elektronenrückbindung vom Metall zur CO-Gruppe zu¹⁹. Berücksichtigt man die bekannte Tatsache, dass

TABELLE 4

VALENZ- UND DEFORMATIONSSCHWINGUNGEN DER OKTAEDRISCHEN $cis\text{-}M(\text{CO})_4\text{P}_2$ -GRUPPEN
(M = Cr, Mo, W)
Abkürzungen wie in Tabelle 1.

Verbindung	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$			$\nu(\text{MC}) (\text{cm}^{-1})$	$\delta(\text{MCO})(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{MP}) (\text{cm}^{-1})$
	Fest in KBr	Gelöst in CCl_4	Gelöst in $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$	suspendiert in Nujol	suspendiert in Nujol	suspendiert in Nujol
"Cr-Spiran"	2007 sst	2007 st	2008 sst	433 s	630 ssch	444 ss ²
	1926 stsch	1928 m 1897 sst 1888 stsch } ^b	1927 st	551 ssch	638 stsch	463 ss ²
	1911 stsch		1895 sst	572 ssch	644 st	
	1883 sst		1885 stsch } ^b	591 s-m	663 sch	
					668 sch	
			672 st ^a			
"Mo-Spiran"	2020 st	2019 st	2018 sst	379 m-st	552 ssch	352 ss
				412 m-st	558 ssch	
	1933 st	1937 m	1933 m-st	433 s	572 st	361 ss
	1905 sst	1907 sst	1904 sst	452 s-m	584 st	
					590 sch	
	1876 sst	1871 ssch	1862 s	490 s	611 st ^b	
					618 m	
"W-Spiran"	2015 sst	2016 st	2017 st	375 s	553 s	354 s
	1932 } 1910 } 1895 sst } 1875 } ^b 1863 } 1847 } 1831 }	1943 s-m	1939 m	450 s-m	564 m	359 ss
		1928 m	1927 m	463 ss	570 sch	
		1899 sst	1898 sst	500 s	579 st	
		1860 s-m	1860 m	527 s	588 s	
				530 s		
				601 st		

^a Zufällige Entartung mit $\nu(\text{PC}_{311\text{Pn}})$. ^b Zufällige Entartung mit δR .

Molybdän und Wolfram in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich sind und sich hierin deutlich von ihrem Homologen Chrom abheben, so ist der in Tabelle 4 beobachtete Sprung im Gang der Frequenzen verständlich. Allgemein kann jedoch festgestellt werden, dass die CO-Valenzfrequenzen, speziell vom Molybdän zum Wolfram hin nach längeren Wellen verschoben werden, was *partiell* auf eine erhöhte π -Elektronenrückbindung vom Metall zur CO-Gruppe zurückgeführt werden kann und was die erhöhte Lösungsmittel-Empfindlichkeit der an Wolfram gebundenen CO-Gruppen erklärt. Demgemäss sollten nach $\text{M}^\ominus\text{-C}\equiv\text{O}^\ominus \leftrightarrow \text{M}=\text{C}=\text{O}$ die M-C-Bindung verstärkt, und die $\nu(\text{MC})$ nach höheren Frequenzen verschoben gefunden werden. Tatsächlich kann dieser Frequenzverlauf auch beim Übergang von Molybdän zu Wolfram festgestellt werden, obwohl die gegenüber Molybdän erhöhte Masse des Wolframs auch eine Verschiebung nach niedrigen Frequenzen und damit eine teilweise Kompensation des Effektes erwarten lässt. Dieser Masseneffekt wird besonders beim Übergang von Chrom zu Molybdän deutlich.

Da die MC-Valenz- und die $\delta(\text{MCO})$ -Deformationsschwingungen in einem sehr engen Frequenzbereich zwischen 375 und 675 cm^{-1} auftreten, sind Koppelungen zwischen beiden Schwingungsarten gleicher Symmetrierassen möglich, so dass eine $\nu(\text{MC})$ weder als "reine" Valenzschwingung, noch eine $\delta(\text{MCO})$ als "reine" De-

formationsschwingung angesprochen werden kann. Für die Zuordnung der Banden darf jedoch davon ausgegangen werden, dass die Deformationsschwingungen die intensitätsstärksten Banden zwischen 550 und 675 cm^{-1} darstellen. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ergibt sich für die spirocyclischen Komplexe, dass die $\nu(\text{MC})$ unter den $\delta(\text{MCO})$ zu liegen kommen. Die Zuordnung der MP-Valenzschwingungen ist in den linienreichen Spektren der genannten Verbindungen sehr schwierig und deshalb unsicher. Für die $\nu(\text{MP})$ kann auf Grund der Massenverhältnisse erwartet werden, dass sie gegenüber den $\nu(\text{MC})$ nach längeren Wellen verschoben auftreten. Da Phosphor eine mit Chlor vergleichbare Masse hat, kann für die MP-Valenzschwingung in grober Näherung eine ähnliche Lage angenommen werden, wie sie für MCl-Valenzschwingungen²⁰ in Metallcarbonylhalogenverbindungen beobachtet wurden. Dies würde bedeuten, dass sie *ca.* zwischen 250 und 300 cm^{-1} auftreten sollten. Die in der letzten Spalte von Tabelle 4 aufgeführten Frequenzen, die nur in den Komplexen beobachtet werden, entsprechen weitgehend den Erwartungen. Ihre nach kurzen Wellen verschobene Lage und ihr fast unmittelbares Angrenzen an den langwelligsten Bereich der MC-Valenzschwingungen, lässt für die MP-Bindung einen, wenn auch gegenüber der MC-Bindung abgeschwächten, π -Bindungsanteil erwarten. Das bedeutet, dass die Metalle in den spirocyclischen Ringen vollkommen homöopolar, durch π -Bindungsanteile verstärkt, gebunden sind. In Übereinstimmung mit diesen Bindungsvorstellungen sind diese Spirocyclen trotz ihres hohen Molekulargewichts noch in weitgehend unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol gut löslich.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Inertgasatmosphäre bzw. im Vakuum durchgeführt. Die Lösungsmittel waren absolutiert und N_2 -gesättigt.

2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,3,9,9,9-octacarbonyl-2,4,8,10-tetraphosphä-3,9-dichromä-6-spiro[5,5]undecan

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 440 mg (2 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 810 mg (1 mMol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ in 30 ml Benzol, im Einschlussrohr 4 Tage auf $150\text{--}160^\circ$ erhitzt. Unter Freisetzung von 88.8 ml (reduziert auf Normalbedingungen) CO [$1.98\text{ mMol CO/mMol Cr}(\text{CO})_6$] entsteht eine gelbe Lösung, die filtriert (G 3) und mit *ca.* 30 ml Petroläther versetzt wird. Die ausfallende gelb-grüne Substanz wird aus wenig Aceton umkristallisiert. Sie ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr gut, in Aceton und Trichloräthylen gut, in CCl_4 und CS_2 mässig, in Petroläther, Äther und Alkoholen nahezu unlöslich. Schmp. ab 180° Farbänderung und beginnende Zersetzung, die bei 235° vollständig ist. Die Ausbeute betrug *ca.* 95% . (Gef.: C, 63.86 ; H, 3.81 ; Cr, 9.20 ; P, 10.78 ; Mol.-Gew. in Benzol, 1110 . $\text{C}_{81}\text{H}_{48}\text{Cr}_2\text{O}_8\text{P}_4$ ber.: C, 64.25 ; H, 4.32 ; Cr, 9.22 ; P, 10.78% ; Mol.-Gew., 1137 .)

2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,3,9,9,9-octacarbonyl-2,4,8,10-tetraphosphä-3,9-dimolybdäna-6-spiro[5,5]undecan

Diese Verbindung wird unter vollkommen analogen Bedingungen wie oben durch Umsetzung von 530 mg (2 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 810 mg (1 mMol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ dargestellt. Die Lösung blieb während der Reaktion farblos. Das in Freiheit gesetzte

CO-Volumen betrug, reduziert auf Normalbedingungen, 90,5 ml [2,0 mMol CO/mMol Mo(CO)₆]. Die mit Petroläther gefällte und aus wenig Aceton umkristallisierte Substanz bildet schöne farblose Kristalle (Stäbchenform), die sich oberhalb 180° langsam zersetzen. Sie ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Aceton und Trichloräthylen gut, in CCl₄ und CS₂ kaum, in Petroläther, Äther und Alkoholen nahezu unlöslich. Die Ausbeute ist fast quantitativ. (Gef.: C, 59,82; H, 4,07; Mo, 15,43; P, 10,26; Mol.-Gew. in Benzol, 1249. C₆₁H₄₈Mo₂O₈P₄ ber.: C, 59,75; H, 3,99; Mo, 15,65; P, 10,08%; Mol.-Gew., 1225.)

2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,3,3,9,9,9,9-octacarbonyl-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-diwolframa-6-spiro[5,5]undecan

Zur Darstellung werden 705 mg (2 mMol) W(CO)₆ und 810 mg (1 mMol) C[CH₂P(C₆H₅)₂]₄ in 30 ml Benzol gelöst und im Einschlussrohr 4 Tage auf 150–160° erhitzt. Das bei der Reaktion entbundene CO-Volumen betrug, reduziert auf Normalbedingungen, 87,1 ml [1,94 mMol CO/mMol W(CO)₆]. Aus der filtrierten, farblosen Lösung wird die Substanz durch langsames Zufließen von Petroläther gefällt und aus wenig Aceton umkristallisiert. Das gewünschte Produkt fällt in kleinen Nadeln an, die sich ab 235° zersetzen, in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Aceton und Trichloräthylen gut, in CCl₄ und CS₂ wenig, in Petroläther, Äther und Alkoholen kaum löslich sind. Die Ausbeute betrug ca. 95%. (Gef.: C, 52,64; H, 3,02; P, 8,85; W, 26,35; Mol.-Gew. in Benzol, 1328. C₆₁H₄₈O₈P₄W₂ ber.: C, 52,22; H, 3,48; P, 8,85; W, 26,20; Mol.-Gew., 1401.)

IR-SPEKTREN

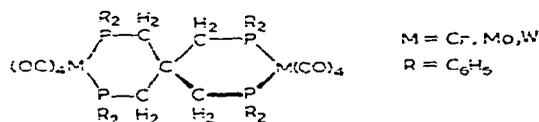
Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7-Doppelstrahlspektralphotometer mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligeren IR-Bereich (unter 700 cm⁻¹) wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet.

DANK

Herrn Professor Dr.-Ing. H. BEHRENS danken wir herzlich für die grosszügige Förderung unserer Arbeiten. Weiterhin gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung des IR-Gerätes. Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein danken wir für die kostenlose Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien.

ZUSAMMENFASSUNG

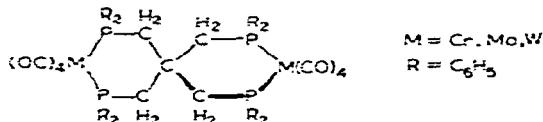
Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan reagiert gegenüber den Hexacarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram als zweimal zweizähliger Ligand unter Bildung spirocyclischer Verbindungen vom Typ



Die neuen Verbindungen wurden analytisch und IR-spektroskopisch charakterisiert.

SUMMARY

Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methane reacts as a double bidentate ligand with the hexacarbonyls of chromium, molybdenum and tungsten to yield spirocyclic compounds of the type



The new compounds have been characterized by analyses and their IR spectra.

LITERATUR

- 1 J. ELLERMANN UND K. DORN, *Z. Naturforsch.*, 20b (1965) 920.
- 2 J. ELLERMANN UND K. DORN, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 653.
- 3 W. HIEBER UND J. ELLERMANN, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1643.
- 4 F. A. COTTON, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702, und die dort cit. Lit.
- 5 J. GOUBEAU UND G. WENZEL, *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, 45 (1965) 31, und die dort cit. Lit.
- 6 E. STEGER UND K. STOPPERKA, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 3023.
- 7 J. GOUBEAU UND D. LANGHARDT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 338 (1965) 163.
- 8 J. ELLERMANN, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 H. J. BECHER *et al.*, Aus Vorträgen und Übungen des Ferienkurses über die Zuordnung und Ausdeutung von Schwingungsspektren, 24.9–30.10.1963 Freudenstadt (Deutschland).
- 10 J. J. DALY, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3799.
- 11 D. H. WIFFEN, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1350.
- 12 E. W. SCHMID, J. BRANDMÜLLER UND G. NONNENMACHER, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 726.
- 13 H. T. BAECHLE UND H. J. BECHER, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 579.
- 14 J. GOUBEAU, R. BAUMGÄRTNER, W. KOCH UND U. MÜLLER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 337 (1965) 174.
- 15 E. R. SHULL, T. S. OAKWOOD UND D. H. RANK, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 2024.
- 16 R. G. SNYDER UND J. H. SCHACHTSCHNEIDER, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 169.
- 17 J. CHATT UND H. R. WATSON, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4980.
- 18 C. C. BARRACLOUGH, J. LEWIS UND R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2582.
- 19 W. BECK UND K. LOTTES, *Z. Naturforsch.*, 19b (1964) 987.
- 20 M. A. BENNETT UND R. J. H. CLARK, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5560.

J. Organometal. Chem., 6 (1966) 157–166