Zur Kenntnis des Verhaltens von Tetraphenyldiphosphin gegenüber Carbonylverbindungen von Vanadin, Mangan und Kobalt

W. HIEBER und R. KUMMER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der T.H. München
(Z. Naturforsch. **20 b**, 271 [1965]; eingegangen am 17. Dezember 1964)

Umsetzungen von Diphosphinen, R_2PPR_2 ($R = CH_3$, C_2H_5 und C_6H_5) und analogen Diarsinen mit Metallcarbonylen führen, wie HAYTER et al.¹ und CHATT et al.² zeigten, je nach Versuchsbedingungen zu zweikernigen Carbonylen mit μ -Diphosphino- bzw. μ -Diarsinobridgen und μ -Phosphido- bzw. μ -Arsenidobridgen. Die Komplexe mit μ -Diphosphinobridgen entstehen im allgemeinen primär unter milderen Bedingungen, wie neuerdings auch ISSLEIB und KEIL³ zeigten. Unabhängig hiervon wurde von uns u. a. das Verhalten von Tetraphenyldiphosphin gegenüber Vanadincarbonyl, Vanadinnitrosylcarbonyl, Kobaltnitrosylcarbonyl und den Mangancarbonylhalogeniden geprüft.

Bei der Reaktion von Vanadincarbonyl mit Tetraphenyldiphosphin in Benzol entsteht unter CO-Entwicklung eine tief stahlblaue Verbindung, die sich mit dem bei der Reaktion von Vanadincarbonyl mit Diphenyldiphosphin schon früher⁴ festgestellten Produkt als identisch erwies, d. h. es handelt sich um Di- μ -diphenylphosphido-bis(tetracarbonylvandini), entsprechend der

Reaktion ($R = C_6H_5$)

Die entsprechende Di- μ -diphenylarsenido-Verbindung wurde inzwischen auf demselben Wege erhalten.

Auch Vanadinnitrosylcarbonyl reagiert in Cyclohexanlösung sehr leicht mit Tetraphenyldiphosphin, doch wurde nur der orangerote Zweikernkomplex mit dem Diphosphin,

erhalten, der infolge seiner Zersetzlichkeit keiner weiteren Umwandlung zugänglich ist.

Bei der Reaktion der Mangantetracarbonylhalogenide mit Tetraphenyldiphosphin unter milden Bedingungen (in Benzollösung bei 35° bis 50°) erhält man nach Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung bemerkenswerterweise nur die einkernigen, gelben ($X = Cl$) bis roten ($X = J$) Verbindungen, entsprechend ($X = Cl, Br, J$)

Läßt man die Komponenten im Molverhältnis 2 : 1 einige Std. in siedendem Benzol reagieren, so bilden sich die in gelben ($X = Cl$) bis braunen ($X = J$) Kristallen anfallenden zweikernigen Verbindungen mit μ -Phosphidostruktur:

Kobaltnitrosylcarbonyl reagiert mit Tetraphenyldiphosphin zunächst unter Bildung eines roten Zweikernkomplexes mit Diphosphinbrücke, der sich erst bei mehrtägigem Erhitzen in p -Xylollösung in die braunschwarze, schwerlösliche Verbindung mit Phosphidobridgen umwandelt:

Nach dem IR-Spektrum — 1 CO-Valenzschwingung bei 2000 cm^{-1} und 1 NO-Valenzschwingung bei 1754 cm^{-1} — ist eindeutig auf *trans*-Konfiguration der CO- bzw. NO-Gruppen für letztere Verbindung (Punktgruppe C_{2h}) zu schließen.

Die Versuche werden in verschiedener Hinsicht fortgeführt.

¹ R. G. HAYTER, J. Amer. chem. Soc. **86**, 823 [1964]; Inorg. Chem. **3**, 711 [1964]; R. G. HAYTER u. L. F. WILLIAMS, Inorg. Chem. **3**, 717 [1964].

² J. CHATT u. D. A. THORNTON, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1005; J. CHATT u. D. T. THOMPSON, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2713.

³ K. ISSLEIB u. M. KEIL, Z. anorg. allg. Chem. **333**, 10 [1964].

⁴ W. HIEBER u. E. WINTER, Chem. Ber. **97**, 1037 [1964].