Beiträge zur Chemie des Phosphors, 120 [1]

Carbonyl-Triorganylcyclotriphosphan-Komplexe von Chrom und Wolfram

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 120 [1]

Carbonyl-Triorganylcyclotriphosphane Complexes of Chromium and Tungsten

Marianne Baudler*, Franz Salzer und Josef Hahn

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Z. Naturforsch. **37b**, 1529–1533 (1982); eingegangen am 26. Juli 1982

Tri-isopropylcyclotriphosphane, Tri-*tert*-butylcyclotriphosphane, Cyclotriphosphane Complexes, Chromium Complexes, Tungsten Complexes

The reaction of triorganylcyclotriphosphanes, $(RP)_3$ ($R = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$), with metal carbonyl-tetrahydrofuran complexes, $M(CO)_5THF$ ($M = Cr, W$), yields the novel mono-nuclear and binuclear cyclotriphosphane-carbonylmetal complexes $(RP)_3M(CO)_5$ ($R = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}; M = Cr, W$) **1–4** and $(RP)_3[M(CO)_5]_2$ ($R = i\text{-Pr}, M = Cr$) **5**, respectively. They are remarkably stable both thermally and to oxidation. Their structures have been elucidated by ^{31}P NMR spectroscopic investigations. The cyclotriphosphane functions as a 2- or a 4-electron donor, respectively, and behaves as a π -acceptor comparable to Ph_3P .

Bei unseren Untersuchungen über Triorganylcyclotriphosphane $(RP)_3$ [2, 3] konnten in den letzten Jahren bemerkenswert beständige Vertreter dieser Substanzklasse in reiner Form dargestellt werden [4–6, 1]. In diesem Zusammenhang interessierte die Frage, inwieweit diese Verbindungen in der Lage sind, an ein Übergangsmetall zu koordinieren [7]. Der einzige bislang bekannte Cyclotriphosphan-Komplex, das Triphenylcyclotriphosphan-tris(cyclopentadienyldicarbonylmangan), $(C_6H_5P)_3[Mn(CO)_2C_5H_5]_3$, wurde unerwartet beim Versuch der Darstellung eines Phosphiniden-Komplexes erhalten [10]. Im folgenden wird über Synthese und Eigenschaften der ersten *ein-* und *zwei-*kernigen Übergangsmetall-Komplexe mit Triorganylcyclotriphosphan-Liganden berichtet.

Präparative Ergebnisse

Besonders aussichtsreich erschien die Synthese von Cyclotriphosphan-Komplexen, ausgehend von den relativ beständigen Verbindungen $(i\text{-PrP})_3$ [1] und $(t\text{-BuP})_3$ [4] sowie den Hexacarbonylen von Chrom und Wolfram. Wegen der begrenzten thermischen Stabilität der Phosphor-Dreiringverbindungen bot sich die photochemische Reaktionsführung über die bekannten THF-Komplexe $M(CO)_5THF$ ($M = Cr, W$) [11] an. Dabei war das indirekte Verfahren (photochemische Erzeugung des THF-Komplexes mit anschließender Liganden-

austauschreaktion) der direkten Bestrahlung des Edukt-Gemisches vorzuziehen, um eine photoinduzierte Zersetzung des Cyclotriphosphans auszuschließen.

Wir fanden, daß bei der Reaktion gemäß Gl. (1) die Bildung der einkernigen Cyclotriphosphan-carbonylmetallkomplexe **1–4** mit hoher Ausbeute abläuft.

Beim Reaktandenverhältnis 1:2 oder bei äquimolarer Umsetzung von **1** entsteht nach Gl. (2) oder (3) der zweikernige Komplex **5**. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet man daneben geringe Mengen von **1** sowie ein zusätzliches A_2B -System im Dreiringbereich [3], das während der Aufarbeitung verschwindet; ob es sich dabei um ein Strukturisomer von **5** oder den entsprechenden Dreikernkomplex handelt, wird noch näher untersucht.

5: $R = i\text{-Pr}, M = Cr$

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Baudler.

Die Verbindungen **1–5** können durch geeignete Aufarbeitung (Einzelheiten siehe „Experimentelles“) in reiner Form isoliert werden.

Eigenschaften und Charakterisierung der Cyclotriphosphan-carbonylmetallkomplexe **1–5**

Die Verbindungen **1–5** bilden schwach bis intensiv gelb gefärbte Kristalle, die unter Inertgas stabil und auch gegenüber Luftsauerstoff bemerkenswert beständig sind. Der Zweikernkomplex **5** zeigt in Lösung bei Raumtemperatur eine gewisse Tendenz zum Zerfall in den Einkernkomplex **1**. Alle Verbindungen lösen sich gut in *n*-Pentan, Diethylether und Tetrahydrofuran, während mit wässrigem Alkali Zersetzung eintritt. Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse, Massenspektren, IR- und Kernresonanzspektren; von **2** und **3** liegen außerdem Röntgenstrukturanalysen [12, 13] vor.

Die Feldionisations-Massenspektren zeigen in allen Fällen das M^+ -Ion sowie das Fragmention $M^+-M(CO)_5$ ($M = Cr, W$), das bei dem Zweikernkomplex **5** zum Basispeak wird. Bei Elektronenstoßanregung (10–12 eV) beobachtet man außerdem sukzessive CO-Abspaltung und Fragmentierung von $(RP)_3$.

Spektren und Struktur der Cyclotriphosphan-carbonylmetallkomplexe **1–5**

Die IR-Spektren der Verbindungen **1–5** (in Pentan) weisen jeweils drei CO-Valenzbanden auf (siehe Tab. I). Ihre Wellenzahlen sind deutlich größer als in *t*-Bu₃P-Komplexen [14], stimmen aber mit denen in Ph₃P-Komplexen [15–17] weitgehend überein. Demnach sollten die Liganden $(RP)_3$ ($R = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$) eine ähnliche π -Akzeptorfähigkeit wie der Ph₃P-Ligand besitzen.

Tab. I. ν_{CO} -Banden in den IR-Spektren der Komplexe **1–5** (in *n*-Pentan) [cm^{-1}].

1	2065 m	1987 m	1939 st
2	2072 m	1983 m	1944 st
3	2064 m	1987 m	1940 st
4	2070 m	1983 m	1939 st
5	2064 m	1987 schw	1956 st

Eindeutige Aussagen zur Struktur der Verbindungen **1–5** ergeben sich aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Die einkernigen Komplexe zeigen jeweils ein AMN- (**1, 2**) bzw. ein ABC-Spinsystem (**3, 4**), während der Zweikernkomplex (**5**) durch ein ABM-System charakterisiert ist. Die berechneten ^{31}P -NMR-Parameter von **1–5** sind mit den Daten

Tab. II. ^{31}P -NMR-Parameter^a der Carbonyl-Triorganylcyclotriphosphan-Komplexe **1–5** und der freien Triorganylcyclotriphosphane **6** und **7**.

Verbindung	R	M	Nr.	$\delta(P^1)$	$\delta(P^2)$	$\delta(P^3)$	J_{12}	J_{13}	J_{23}	Solvens	Konz. [%]	t [°C]
<i>i</i> -Pr	Cr	1	—	45,0	—108,5	—119,7	—212,0	—253,9	—145,8	<i>n</i> -Pentan	5	26
<i>i</i> -Pr	W	2	—	89,8	—111,5	—111,1	—212,9	—244,4	—146,5	C ₆ D ₆	10	23
<i>t</i> -Bu	Cr	3	—	7,6	—78,0	—38,4	—249,2	—267,5	—178,2	THF	gesättigt	30
<i>t</i> -Bu	W	4	—	56,7	—83,2	—28,5	—252,9	—253,0	—179,5	THF	10	30
<i>i</i> -Pr	Cr ₂	5	—	39,1	—35,8	—104,4	—171,2	—210,8	—165,0	THF	gesättigt	0
<i>i</i> -Pr	—	6	—	—132,3	—128,6	—132,3	—184,8	—	—184,8	C ₆ H ₆	50	30
<i>t</i> -Bu	—	7	—	—71,0	—109,6	—71,0	—201,1	—272	—201,1	C ₆ D ₆	50	33

^a Chemische Verschiebungen in ppm rel. zu 85-proz. H₃PO₄ (negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung); Kopplungskonstanten in Hz (Vorzeichen unter Voraussetzung negativer $^1J(P_{III}P_{III})$ -Kopplungen [19]; die Vorzeichen der $^1J(P_{IV}P_{III})$ - und $^1J(P_{IV}P_{IV})$ -Kopplungen wurden durch Spin-Tickling-Experimente bestimmt.

der A₂B-Systeme der freien Liganden (RP)₃ (6: R = *i*-Pr [1]; 7: R = *t*-Bu [4, 18]) in Tab. II zusammengestellt.

Die Struktur der Komplexe 1–5 ergibt sich unmittelbar aus den beobachteten Spinsystemen. Sie wurde für die Verbindungen 2 und 3 durch Röntgenstrukturanalysen [12, 13] bestätigt. Die detaillierte Zuordnung der ³¹P-NMR-Parameter zu den unterschiedlichen P-Kernen (Tab. II) folgt aus der bekannten Tieffeldverschiebung bei Koordination an ein Übergangsmetall sowie aus den Größenverhältnissen der Kopplungskonstanten [18]. Offensichtlich bleibt im gebundenen Liganden die für Cyclotriphospane allgemein gültige Relation $|^1J(\text{PP})_{\text{cis}}| > |^1J(\text{PP})_{\text{trans}}|$ erhalten (*cis* und *trans* beziehen sich ausschließlich auf die relative Anordnung der Organylreste). Zusätzlich wird bei 1–4 durch sterische Wechselwirkungen zwischen dem Komplexrest M(CO)₅ und dem auf der gleichen Ringseite angeordneten Substituenten R die entsprechende ¹J(PP)-Kopplung im Vergleich zu dem Wert im freien Liganden deutlich erhöht, während die Kopplung zwischen den nicht-komplexierten P-Atomen kleiner wird.

Die Zuordnung in Tab. II wurde für 1 durch Bestimmung der ³¹P,¹³CO-Kopplungskonstanten, für 2 und 4 durch Ermittlung der ³¹P,¹⁸³W-Kopplungskonstanten gestützt [20]. Das koordinativ gebundene Phosphoratom P¹ ist jeweils durch die große ³¹P,Element-Kopplung charakterisiert (1: $^2J(^{31}\text{P}^1, ^{13}\text{CO}_{\text{äquatorial}}) = \pm 13,5$ Hz, $\delta(^{13}\text{CO}_{\text{äquatorial}}) = 217,07$, $^2J(^{31}\text{P}^1, ^{13}\text{CO}_{\text{axial}}) = \pm 3,8$ Hz, $\delta(^{13}\text{CO}_{\text{axial}}) = 220,81$; 2: $^1J(^{31}\text{P}^1, ^{183}\text{W}) = \pm 232,8$ Hz; 4: $^1J(^{31}\text{P}^1, ^{183}\text{W}) = \pm 226,4$ Hz). Von den beiden nicht-koordinierten Phosphoratomen P² und P³ zeigt – entsprechend der Strukturabhängigkeit der ³¹P,Element-Long Range-Kopplungen [21] – dasjenige die größere ³¹P,¹³CO- bzw. ³¹P,¹⁸³W-Kopplungskonstante, dessen freies Elektronenpaar auf der gleichen Ringseite wie der Komplexrest M(CO)₅ angeordnet ist, also das Atom P³ (1: $^3J(^{31}\text{P}^3, ^{13}\text{CO}_{\text{äquatorial}}) = \pm 3,6$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}^2, ^{13}\text{CO}_{\text{äquatorial}}) < 0,5$ Hz, beide $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{CO}_{\text{axial}})$ -Konstanten $< 0,5$ Hz; 2: $^2J(^{31}\text{P}^3, ^{183}\text{W}) = \pm 17,5$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}^2, ^{183}\text{W}) = \pm 1,8$ Hz; 4: $^2J(^{31}\text{P}^3, ^{183}\text{W}) = \pm 20,2$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}^2, ^{183}\text{W}) = \pm 1,3$ Hz). Diese Erhärtung der Zuordnung mit Hilfe der ³¹P,Element-Kopplungen ist von besonderer Bedeutung für Verbindung 4, bei der das koordinativ gebundene Phosphoratom

P¹ überraschenderweise nicht die größte Tieffeldverschiebung aufweist und die P,P-Kopplungen J_{12} und J_{13} sich nur geringfügig voneinander unterscheiden.

Die Koordinationsverschiebung [16] ist bei 1–5 für alle P-Atome des Liganden positiv (Tieffeldverschiebung; siehe Tab. III). Sie ist – mit Aus-

Tab. III. Koordinationsverschiebung $\Delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}$ der einzelnen P-Atome der Carbonyl-Triorganylcyclotriphosphan-Komplexe 1–5.

Verbindung R	M	Nr.	$\Delta(\text{P}^1)$	$\Delta(\text{P}^2)$	$\Delta(\text{P}^3)$
<i>i</i> -Pr	Cr	1	87,3	20,1	12,6
<i>i</i> -Pr	W	2	42,5	17,1	21,2
<i>t</i> -Bu	Cr	3	63,4	31,6	32,6
<i>t</i> -Bu	W	4	14,3	26,4	42,5
<i>i</i> -Pr	Cr ₂	5	93,2	92,8	27,9

nahme von 4 – für das koordinativ gebundene P¹-Atom am größten und nimmt hier beim Übergang vom Chrom zum Wolfram (1 → 2 bzw. 3 → 4) sowie vom Isopropyl- zum *tert*-Butylecyclotriphosphan (1 → 3 bzw. 2 → 4) in Einklang mit entsprechenden Beobachtungen bei anderen Phosphan-komplexen dieser Metalle [22] ab. Die sehr gute Einordnung des ΔP^1 -Wertes für 4 in diesen allgemeinen Gang stellt eine weitere Bestätigung der in Tab. II angegebenen Zuordnung der ³¹P-NMR-Parameter dieser Verbindung dar. Bei den nicht-koordinierten Phosphoratomen P² und P³ ist – mit Ausnahme von 1 – der Einfluß der benachbarten Koordination auf die ³¹P-Verschiebung bei P³ größer als bei P². Er nimmt im Fall von P³ mit steigendem Radius des Übergangsmetalls und wachsender Raumerfüllung des Organylsubstituenten R zu, so daß bei 4 die Signalgruppe für P³ bei wesentlich tieferem Feld als die für P¹ erscheint. Offensichtlich verursacht die Koordination des W(CO)₅-Restes an P¹ erhebliche sterische Wechselwirkungen zwischen den sperrigen *tert*-Butylgruppen an P¹ und P³, die zu einer signifikanten Aufweitung des exocyclischen Bindungswinkels P¹–P³–C führen.

Die Gesamtheit der spektroskopischen Befunde bestätigt das Vorliegen der ersten ein- und zweikernigen Carbonyl-Triorganylcyclotriphosphan-Komplexe, in denen der (RP)₃-Ligand über ein bzw. zwei P-Atome an einen oder zwei M(CO)₅-Reste (M = Cr, W) in axialer Position gebunden ist. Die Einkernkomplexe 1–4 treten in zwei Enantiomeren

(d- und l-Form) auf, die zwar kernresonanzspektroskopisch nicht unterscheidbar sind, aber im Kristall identifiziert werden konnten [12, 13]. Bemerkenswert ist, daß im Fall von 1–4 jeweils nur eines der möglichen Strukturisomeren isoliert werden konnte. Führt man die Umsetzung der Triorganylcyclotriphosphane mit den $M(\text{CO})_5\text{THF}$ -Komplexen ($M = \text{Cr}, \text{W}$) jedoch bei wesentlich tieferer Temperatur durch, so ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösungen eine Reihe zusätzlicher schwacher Signale beobachtbar, die beim Erwärmen auf Raumtemperatur verschwinden. Dies weist auf die zusätzliche Bildung kleiner Mengen von weiteren, wesentlich unbeständigeren Isomeren hin.

Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt. Massenspektren wurden mit dem Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT, IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 580 und NMR-Spektren mit den Bruker-Kernresonanzspektrometern WP 60 (^{31}P) und WM 300 (^{13}C , ^{31}P) aufgenommen. – Die Bestrahlungen wurden in einem Photoreaktor der Fa. Normag (Quarztauchrohr) mit einer Hg-Hochdrucklampe TQ 150 (Marke Original Hanau) durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 1–4

Eine Lösung von 10,0 mmol $M(\text{CO})_6$ in 450 ml Tetrahydrofuran wird bei -10 bis 0°C bis zur Freisetzung von 10,0 mmol CO bestrahlt. Zu der so erhaltenen Lösung des $M(\text{CO})_5\text{THF}$ -Komplexes tropft man bei -20°C das Triorganylcyclotriphosphan in 10 ml Tetrahydrofuran und rührt längere Zeit bei unterschiedlicher Temperatur nach. Die Reaktionslösung wird i. Vak. eingengt und wie bei den einzelnen Verbindungen beschrieben aufgearbeitet.

$(i\text{-PrP})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (1)

Eingesetzt: 10,0 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ und 2,2 g (9,9 mmol) $(i\text{-PrP})_3$. Reaktionszeit: 4 h bei -20°C und 12 h bei Raumtemperatur.

Die Reaktionslösung wird auf etwa 15 ml eingengt, innerhalb 1 h auf 70°C erwärmt, i. Vak. vollständig vom Lösungsmittel befreit und das verbliebene grünlich-gelbe Öl eine weitere Stunde i. Vak. bei etwa 70°C gehalten. Danach liegen 4,1 g gelbgrünes öliges Rohprodukt (Reinheit 99,5–99,8%; Verunreinigungen: $\text{Cr}_x(\text{CO})_y$ bzw. $\text{Cr}(\text{O})$, gelegentlich auch Spuren $(i\text{-PrP})_3$) vor. Zur Endreinigung

wird mit 100 ml *n*-Pentan versetzt und die Lösung in einer D4-Fritte ($\varnothing$ 2 cm) durch eine etwa 5 cm hohe Schicht von ausgeheiztem Aluminiumoxid (in Pentan aufgeschlämmt) filtriert. Nach Auswaschen mit 100 ml Pentan und Abziehen des Lösungsmittels aus den vereinigten Filtraten bei etwa 55°C werden 4,0 g leuchtend gelbes, zähflüssiges Öl erhalten, das sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur trübt und innerhalb von Tagen kristallisiert (Ausbeute 98%). 1 bildet leuchtend gelbe, glasklare Rauten; Schmp. 35°C .

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{CrP}_3$ (414,2)

Ber.	C 40,59	H 5,11	P 22,43	Cr 12,55,
Gef.	C 40,44	H 5,07	P 22,35	Cr 12,52.

Molmasse 414 (massenspektrometr.).

$(i\text{-PrP})_3\text{W}(\text{CO})_5$ (2)

Eingesetzt: 10,0 mmol $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ und 2,15 g (9,7 mmol) $(i\text{-PrP})_3$. Reaktionszeit: 1 h bei -20°C und 12 h bei Raumtemperatur.

Nach Entfernung des Lösungsmittels bei 0 – 20°C liegen 5,4 g gelbbraunes, meist kristallines, gelegentlich auch breiartiges Rohprodukt (Reinheit 95–98%; Verunreinigungen: $\text{W}_x(\text{CO})_y$ bzw. $\text{W}(\text{O})$, $(i\text{-PrP})_{3,4}$, eventuell auch Spuren des entsprechenden Zweikernkomplexes) vor. Zur Reinigung wird in 250 ml Pentan aufgenommen, unter Wasserkühlung wie bei 1 durch Aluminiumoxid filtriert und das Lösungsmittel unterhalb Raumtemperatur i. Vak. abgezogen; Ausbeute 5,0 g (95%) hellgelbes, festes 2 (Reinheit 99,5%, Rest $(i\text{-PrP})_3$). Umkristallisation aus Pentan/THF (9:1) ergibt vollständig reines 2 in schwach gelben, durchsichtigen Rauten und „Sargdeckeln“; Schmp. 80°C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{P}_3\text{W}$ (546,1)

Ber.	C 30,79	H 3,88	P 17,02	W 33,67,
Gef.	C 30,75	H 3,81	P 17,13	W 33,81.

Molmasse 546 (massenspektrometr.).

$(t\text{-BuP})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (3)

Eingesetzt: 10,0 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ und 2,6 g (9,8 mmol) $(t\text{-BuP})_3$. Reaktionszeit: 45 min bei -10°C und 24 h bei Raumtemperatur.

Nach Einengen der Reaktionslösung auf 25 ml wird durch Zugabe von 5 ml *n*-Pentan und Kühlen auf -20°C überschüssiges $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ abgetrennt (ca. 0,1 g). Vollständiges Abziehen der Lösungsmittel aus dem Filtrat ergibt 4,4 g (98%) leuchtend gelbes, festes 3 (Reinheit 99,0–99,5%, Rest $(t\text{-BuP})_{3,4}$). Durch anschließende Kristallisation aus Tetrahydrofuran wird 3 in gelben Rauten, Prismen bzw. „Sargdeckeln“ erhalten (Reinheit 99,8%); Schmp. 75°C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{CrP}_3$ (456,3)

Ber.	C 44,74	H 5,96	P 20,36	Cr 11,40,
Gef.	C 44,81	H 5,96	P 20,22	Cr 11,38.

Molmasse 456 (massenspektrometr.).

*(t-BuP)*₃W(CO)₅ (4)

Eingesetzt: 10,4 mmol W(CO)₅THF in 450 ml Tetrahydrofuran und 2,7 g (10,2 mmol) *(t-BuP)*₃ in 20 ml Tetrahydrofuran. Reaktionszeit: innerhalb 3 h von -20 auf $+20$ °C erwärmt und 12 h bei Raumtemperatur nachgerührt.

Nach Einengen der Reaktionslösung bei $+10$ °C auf 15 ml werden durch Zugabe von 15 ml *n*-Pentan und Kühlen auf -20 °C etwa 0,2 g Festsubstanz abgeschieden. Vollständiges Abziehen der Lösungsmittel aus dem Filtrat ergibt 5,9 g (98%) gelbbraunes, festes 4 (Reinheit 95–97%, Rest *(t-BuP)*_{3,4}), aus dem durch Kristallisation aus Pentan/THF (9:1) bei -20 °C weitgehend reines 4 in hellgelben, durchsichtigen Kristallen vom Schmp. 90–95 °C (Zers.) erhalten wird.

C₁₇H₂₇O₅WP₃ (588,2)

Ber. C 34,72 H 4,63 P 15,80 W 31,26,

Gef. C 34,64 H 4,48 P 15,75 W 31,32.

Molmasse 588 (massenspektrometr.).

*(i-PrP)*₃[Cr(CO)₅]₂ (5)

Methode A. Eingesetzt: 10,0 mmol Cr(CO)₅THF und 1,1 g (4,95 mmol) *(i-PrP)*₃. Reaktionszeit: innerhalb 4 h von -20 auf $+20$ °C erwärmt und 12 h bei Raumtemperatur nachgerührt.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum Aufarbeitung wie bei Methode B.

Methode B. Eingesetzt: 10,0 mmol Cr(CO)₅THF und 4,2 g (10,14 mmol, geringer Überschuß) *(i-PrP)*₃Cr(CO)₅ (1). Reaktionszeit: innerhalb 3 h von -20 auf $+20$ °C erwärmt und 12 h bei Raumtemperatur nachgerührt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der feste, gelbe Einengrückstand in 50 ml Pentan/THF (9:1) aufgenommen und die Lösung zur Abscheidung geringer Mengen Festsubstanz bei -20 °C mehrere Stunden stehen gelassen. Filtration in der Kälte und vollständiges Abziehen des Lösungsmittels unterhalb Raumtemperatur ergibt 5,7 g Rohprodukt, das aus ca. 95% 5 und 5% 1 besteht. Die weitere Reinigung erfolgt durch mehrmalige Kristallisation aus bei Raumtemperatur gesättigter THF-Lösung durch langsames Abkühlen auf -20 °C; Ausbeute 1,7 g leuchtend gelbes, feinkristallines 5 (28%), das sich ab 70 °C zersetzt. Durch Aufarbeitung der Mutterlaugen kann weiteres 5 gewonnen werden.

C₁₉H₂₁O₁₀Cr₂P₃ (606,3)

Ber. C 37,64 H 3,49 P 15,33 Cr 17,15,

Gef. C 37,66 H 3,72 P 15,18 Cr 17,19.

Molmasse 606 (massenspektrometr.).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] 119. Mitt.: M. Baudler, G. Fürstenberg, H. Suchomel und J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] M. Baudler, vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Halle/S. 1979; siehe auch Lit. [3].
- [3] M. Baudler, *J. Pure Appl. Chem.* **52**, 755 (1980).
- [4] M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch und G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1305 (1976); M. Baudler und Ch. Gruner, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1311 (1976).
- [5] M. Baudler, Ch. Pinner, Ch. Gruner, J. Hellmann, M. Schwamborn und B. Kloth, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1244 (1977).
- [6] M. Baudler, W. Driehsen und S. Klautke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **459**, 48 (1979).
- [7] Eine frühere Untersuchung [8] über die Reaktionsprodukte von (PhP)₃ mit [Ni(CO)₄] bzw. [Fe(CO)₅] wurde noch ohne laufende ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle der präparativen Arbeiten durchgeführt; die Ergebnisse können nach neueren Erfahrungen über die Instabilität von (PhP)₃ [9] nicht als gesichert betrachtet werden.
- [8] M. Baudler und M. Bock, *Angew. Chem.* **86**, 124 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 147 (1974).
- [9] M. Baudler, B. Carlsohn, B. Kloth und D. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432**, 67 (1977).
- [10] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.* **87**, 597 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 572 (1975).
- [11] W. Strohmeier und K. Gerlach, *Chem. Ber.* **94**, 398 (1961).
- [12] K.-F. Tebbe und M. Fehér, Veröffentlichung, in Vorbereitung.
- [13] K.-F. Tebbe und M. Fehér, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [14] H. Schumann, L. Rösch, H.-J. Kroth, J. Pickardt, H. Neumann und B. Neudert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 51 (1977).
- [15] E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt und J. Müller, *Chem. Ber.* **102**, 2547 (1969).
- [16] S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5573 (1967).
- [17] F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962).
- [18] J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch.* **37b**, 797 (1982).
- [19] E. G. Finer und R. K. Harris, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **6**, 61 (1971).
- [20] Die Zuordnung der ³¹P, ¹³C-Kopplungskonstanten erfolgte durch selektive ³¹P-Entkopplung bei Aufnahme des ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums. Zur Bestimmung der ³¹P, ¹⁸³W-Kopplungskonstanten wurde eine Berechnung der ¹⁸³W-Satelliten-Signale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum durchgeführt. Unter Voraussetzung negativer ¹J(PP)-Kopplungskonstanten erhält man für die angegebenen relativen Vorzeichen der ³¹P, ¹⁸³W-Kopplungskonstanten die beste Übereinstimmung zwischen experimentellem und berechnetem Spektrum.
- [21] M. Baudler und F. Saykowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **486**, 39 (1982).
- [22] Siehe z.B. [16, 14, 23, 24].
- [23] A. H. Cowley und J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2915 (1969).
- [24] M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **105**, 3716 (1972).