

Festkörper-IR-Spektren selbst des reinen Diimins^[6b] lassen daher nur Frequenzen erwarten, die gegenüber denen des freien Diimins verschoben sind. Dem Diimin in (2) ist die Assoziation nach (1d)–(1f) jedoch verwehrt, und man kann es in erster Näherung als freies (1) auffassen, das in eine Matrix von Cr(CO)₅-Molekülen eingebettet ist.

Eingegangen am 17. September 1973 [Z 929c]

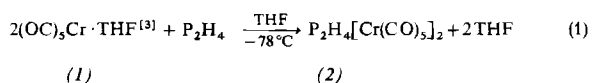
- [1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 11. Mitteilung: *D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell*, *Angew. Chem.* **85**, 1121 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* **12**, Nr. 12 (1973).
- [2] *E. J. Blau u. B. F. Hochheimer*, *J. Chem. Phys.* **41**, 1174 (1964).
- [3] *A. Trombetti*, *Can. J. Phys.* **46**, 1005 (1968); *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1086.
- [4] *K. Rosengren u. G. C. Pimentel*, *J. Chem. Phys.* **43**, 506 (1965).
- [5] *D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell*, *J. Organometal. Chem.* **49**, C22 (1973).
- [6] Vgl.: a) *S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier*, *Angew. Chem.* **77**, 368 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 271 (1965); b) *N. Wiberg, H. Bachhuber u. G. Fischer*, *ibid.* **84**, 889 (1972); **11**, 829 (1972).
- [7] Eine Abbildung der Spektren findet sich in einer Übersicht: *D. Sellmann*, *Angew. Chem.: Angew. Chem. internat. Edit.*, im Druck.

Diphosphan-Übergangsmetall-Komplexe:
 $\text{P}_2\text{H}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ und $\text{P}_2\text{H}_4[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ ^[11]

Von Dieter Sellmann^[*]

Selbstentzündlichkeit an Luft, Thermolabilität, extreme Lichtempfindlichkeit und Giftigkeit machen Diphosphan, P_2H_4 , zu einer Substanz, die nur unter besonderen Vorichtsmaßnahmen handhabbar ist. Zur Untersuchung der Reaktivität komplexgebundener Moleküle sind jedoch solche Eigenschaften – sieht man von der Giftigkeit ab – häufig geradezu erwünscht. Sie begünstigen Reaktionen unter Bedingungen, die mild genug sind, um einen Bruch der Metall-Ligand-Bindung zu vermeiden.

Es ist nun erstmals gelungen, P_2H_4 an Übergangsmetalle zu binden. Verglichen mit der Instabilität des freien Moleküls sind die Diphosphan-Komplexe erstaunlich beständig. Setzt man P_2H_4 [12] nach Gl. (1) um,

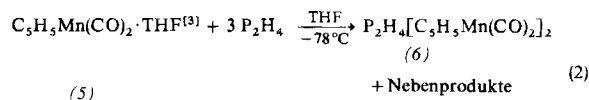


entfernt das Lösungsmittel bei $-30^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr und kristallisiert den Rückstand dreimal aus Tetrahydrofuran (THF) bei -78°C um, so erhält man ein THF-Addukt des P_2H_4 -verbrückten Komplexes (2) als farblose Kristallnadeln. Beim Trocknen ($20^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr) zerfallen sie zu einem gelben Pulver, dem analysenreinen Diphosphanbis(pentacarbonylchrom) (2).

(2) ist löslich in THF und Aceton, jedoch unlöslich in unpolaren Solventien; in festem Zustand wird die Verbindung durch Licht bzw. Luft erst nach mehrstündiger Einwirkung in braune bzw. grüne Zersetzungsprodukte überführt. In den braunen Produkten läßt sich unter anderem $(OC)_3CrPH_3$ (3)^[4] nachweisen. (2) schmilzt bei 165 bis 168°C unter Zersetzung zu einer schwarzen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung und $Cr(CO)_6$ -Bildung erstarrt.

[*] Dr. D. Sellmann
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

Der Versuch, unter Verwendung eines Überschusses an P_2H_4 nach Gl. (2) den Einkern-Mangan-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}_2\text{H}_4$ (4) darzustellen, schlug fehl. Entgegen der Erwartung bildet sich dabei ebenfalls ein Zweikern-Komplex.



Nach Eintropfen von (5) (30 mmol in 400 ml THF) in eine Lösung von 90 mmol P_2H_4 in 30 ml THF wurden alle flüchtigen Bestandteile bei $-30^\circ C$ abgezogen und der Rückstand 24 h bei $20^\circ C/10^{-3}$ Torr getrocknet. Aus dem schwarzbraunen Rückstand ließen sich durch fünfmaliges Umkristallisieren aus Toluol bei $-78^\circ C$ analysenreine, hellbraune, nadelförmige Kristalle von Diphosphan-bis(cyclopentadienyldicarbonylmangan) (6) isolieren. Die Mutterlauge enthalten den IR- und 1H -NMR-Spektren zufolge außer (5) mindestens eine weitere Verbindung mit $C_5H_5Mn(CO)_2$ - und P_xH_y -Gruppen, die aber noch nicht identifiziert werden konnte.

(6) ist löslich in Benzol, Toluol, THF und Aceton, unlöslich in Petroläther. Wie (2) ist die Verbindung im festen Zustand überraschend licht- und luftbeständig, nicht jedoch in Lösung, wo sie rasch in schwarzbraune Produkte übergeht. (6) schmilzt unter Zersetzung bei 152–155°C.

Der Brückenkomplex-Charakter von (2) wie auch von (6) wurde durch die Massenspektren sichergestellt, in denen die Molekül-Ionen bei $m/e=452$ bzw. 418 auftreten. Das ^1H -NMR-Spektrum von (2) (in $[\text{D}_6]$ -Aceton, 35°C) weist für die P_2H_4 -Protonen ein Dublettsignal bei $\delta=5.07$ ppm, $J_{\text{PH}}=351$ Hz, auf. Im IR-Spektrum (KBr) treten neben den νCO -Frequenzen der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen (2070 , 1950 und 1910 cm^{-1}) für den P_2H_4 -Liganden charakteristische Absorptionen bei 2380 s, 2345 m (νPH), 1075 m sowie 750 st cm^{-1} (δPH_2) auf.

Im ^1H -NMR-Spektrum von (6) (in C_6D_6 , 25°C) erscheinen zwei Signale bei $\delta=4.16$ und 4.42 (Intensitätsverhältnis 5:2), die von den C_5H_5 - bzw. P_2H_4 -Protonen herrühren. Das P_2H_4 -Signal ist durch P-H-Kopplung in ein Dublett ($J_{\text{PH}}=334\text{ Hz}$), das C_5H_5 -Signal in ein Pseudo-Triplett ($J_{\text{P-C}_5\text{H}_5}=1.5\text{ Hz}$) aufgespalten. Im IR-Spektrum treten außer den $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Banden Absorptionen bei 2355 ss , 2335 m , 1075 m und 755 st cm^{-1} auf, die dem P_2H_4 -Liganden zuzuordnen sind.

Elementaranalysen, Massen-, IR- und ^1H -NMR-Spektren bestätigen somit die Brückenfunktion von Diphosphan in den Komplexen (2) und (6). Die überraschende Stabilität beider Komplexe im festen Zustand dürfte zum einen auf die matrix-ähnliche Einbettung des reaktiven Diphosphans in die voluminösen Carbonylmethyl-Reste, zum anderen auf Rückbindungseffekte zurückzuführen sein.

Eingegangen am 17. September 1973 [Z 929d]

- [1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — 12. Mitteilung: *D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell*, *Angew. Chem.* 85, 1122 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 12 (1973).
- [2] Darstellung: *M. Baudier u. L. Schmidt*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 289, 219 (1957).
- [3] *W. Strohmeier*, *Angew. Chem.* 76, 873 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 730 (1964).
- [4] *E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt u. J. Müller*, *Chem. Ber.* 102, 2547 (1969).