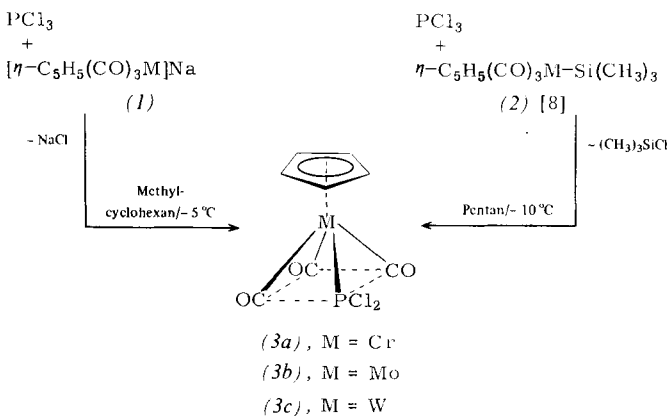


- [6] Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 25.2 MHz aufgenommen. Verschiebungen bezogen auf TMS, Multiplizitäten im „off-resonance“-entkoppelten Verfahren durch d = Dublett und t = Triplett gekennzeichnet.
- [7] Anmerkung bei der Korrektur (21. Oktober 1976): Isoelektronische Komplexe des Eisens konnten ebenfalls auf diesem Wege dargestellt werden.

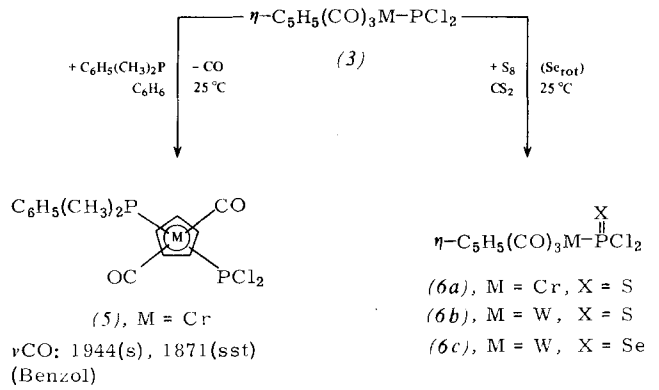
Funktionelle Übergangsmetallphosphane^[1]

Von Wolfgang Malisch und Robert Alsmann^[*]

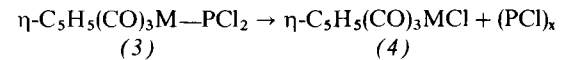
Übergangsmetall-substituierte Phosphane haben eine ausgeprägte Tendenz zur Aggregation unter Liganden-Eliminierung^[2]. Nur in wenigen, sterisch oder elektronisch günstigen Fällen sind sie präparativ zugänglich^[3]. Es gelang uns jetzt, die ersten funktionellen Vertreter (3) dieser Substanzklasse durch Metallierung von Phosphortrichlorid mit Salzen des Typs (1) oder mit davon abgeleiteten Trimethylsilyl-Komplexen (2) als luftempfindliche, tieffarbige Kristalle zu erhalten.



Die Verbindungen (3a) bis (3c) sind in Pentan und Cyclohexan mäßig löslich, besser in Benzol oder THF, erleiden dort aber rasch Abbau unter Bildung der komplexen Metallhalogenide (4). Der Abbau läuft in der Reihe (3a) < (3c) < (3b) zunehmend schneller ab und kann durch Erwärmen



beschleunigt werden^[4]. Neben dem komplexen Metallhalogenid entsteht ein P- und Cl-haltiges Material, das wir aus Gründen der Stöchiometrie als $(\text{PCl})_x$ formulieren.



Brauchbare Ausbeuten (60 bis 70 %) an (3) werden daher nur in unpolaren Medien erzielt, speziell dann, wenn – ausgehend von (2) – durch homogene Reaktionsführung für eine geringe thermische Belastung gesorgt wird.

Der Abbau (3) → (4) weist die Verbindungen (3) als Übergangsmetall-Analoga der bei Umsetzungen von mehrfach chlorierten Phosphor(III)-Verbindungen mit Alkalimetallen postulierten^[5] Alkalimetall-chlorphosphane aus. Sie sind jedoch stabiler und sollten sich ebenso wie verwandte Systeme^[4] zur Erzeugung von Phosphor(I)-Einheiten eignen^[6]. Als einleitenden Schritt des Zerfalls vermuten wir das Lösen der zentralen Bindung und als Triebkraft eine hohe Ladungsdichte am Übergangsmetall und Phosphor. In Übereinstimmung damit führt der Ersatz von Kohlenmonoxid gegen Organylphosphan – er liefert ausschließlich das *trans*-Isomer (5) und verstärkt den elektronisch ungünstigen Zustand – zu Metallphosphanen, die noch bereitwilliger Metallhalogenid abspalten.

Die Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Phosphor durch Schwefel oder Selen [(6)] stabilisiert dagegen die Me-

Tabelle 1. Physikalische Daten der Komplexe (3) und (6) [a].

	Fp [°C] [b] Farbe	$\delta^1\text{H}(\text{d})$ [d] $J(^1\text{H-C}^{31}\text{P})$	NMR [c] $\delta^{31}\text{P}$ [e] $J(^{31}\text{P}^{183}\text{W})$	IR [f] νCO [cm ⁻¹]
(3a)	ab 85 (Zers.) goldgelb	3.56 1.9	421	2020 1973 1952
(3b)	ab 84 (Zers.) ocker gelb	4.60 1.6	394	2022 1971 1952
(3c)	ab 86 (Zers.) orange gelb	4.70 1.2	362	2021 1967 1947
(6a)	ab 202 (Zers.) grün gelb	2.72 0.9	196	2040 1985 [g]
(6b)	143–145 (Zers.) hell gelb	3.04 0.8	89 284	2052 1975 [g]
(6c)	81–83 (Zers.) orangerot	4.32 0.7	62 262	2048 1972 [g]

[a] Analytische Daten in Übereinstimmung mit der angegebenen Formel.

[b] Geschlossene Kapillare, Cu-Block.

[c] Chemische Verschiebung [ppm] ausnahmslos zu niedrigerem Feld relativ zu TMS (int.) oder H_3PO_4 (ext.); Kopplungskonstanten in Hz.

[d] In C_6D_6 , – (6a) in CS_2 , (6b) in THF.

[e] In THF, – (6a) in C_6D_6 , (6b) in CD_3CN .

[f] 0.1 mm NaCl-Flüssigkeitsküvetten (unkomp.); (3) in Cyclohexan, (6) in CS_2 .

[g] Intensive, breite Absorptionen.

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Malisch, cand. stud. ref. R. Alsmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

tall-Phosphor-Bindung. Die Verbindungen (6) bilden sich ohne katalytische Assistenz oder thermische Induktion und lassen sich auch nicht durch stark basische Organylphosphane (die