

(4) aus (6): 3.1 g (0.01 mol) (6) werden bei 0.1 Torr auf 60–70 °C erwärmt. Das dabei entstehende flüchtige (4) wird in einer auf –196 °C gekühlten Mikrofalle aufgefangen; Ausbeute: > 90%.

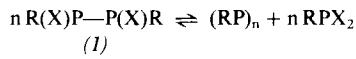
Eingegangen am 22. September,
in veränderter Fassung am 19. Oktober 1981 [Z 945]

- [1] Übersicht: E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* 23, 395 (1975); E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 10, 193 (1980).
- [2] Die *trans*-Form konnte für die Amino(imino)phosphane nachgewiesen werden: S. Pohl, *Angew. Chem.* 88, 723 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 687 (1976); Z. *Naturforsch.* B32, 1342 (1977).
- [3] J. Neemann, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* 114, 527 (1981); O. J. Scherer, H. Conrad, Z. *Naturforsch.* B36, 515 (1981).
- [4] Nur für das entsprechende Phosphonium-Ion $[\text{tBu}-\text{P}-\text{NMe}_2]^+$ konnte eine größere Entschirmung von zweifach koordiniertem Phosphor beobachtet werden ($\delta = 512$): A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* 20, 2916 (1981).
- [5] Übersicht: O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28, 392 (1980).
- [6] a) Energieoptimierte MNDO-Berechnungen an den Modellsystemen $\text{H}_2\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{CH}_3$ für (A) und $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{N}-\text{CH}_3$ für (B); b) allgemeine Diskussion der elektronischen Eigenschaften von Phosphor-Element-(p-p)-Bindungssystemen: W. W. Schoeller, E. Niecke, noch unveröffentlicht.
- [7] M. Fild, O. Stelzer, *Inorg. Synth.* 14, 4 (1973).
- [8] O. J. Scherer, P. Kusmann, *Angew. Chem.* 81, 743 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 752 (1969).
- [9] $\text{tBu}(\text{nBu})\text{P}-\text{NH}:\text{tBu}$: MS (70 eV): m/z 217 (11%, M^+), 104 (100%), tBuPNH_2^+ : ${}^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 35.9$; $K_p = 70-73^\circ\text{C}/0.5$ Torr.

Stabilisierung von Diphosphortetrabromid als Bis(pentacarbonylchrom)-Komplex

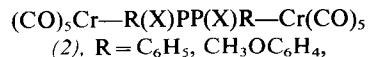
Von Axel Hinke, Wilhelm Kuchen und Jürgen Kutter^[*]

In Lösungen von (1) existiert ein Gleichgewicht



R = Alkyl, Aryl; X = Br, I

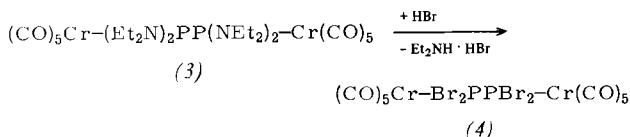
dessen Lage bei gegebener Temperatur von R, X und dem Lösungsmittel abhängt^[1]. Durch Koordination an Metall(0)-Zentren, z. B. in den Komplexen (2), lässt sich die Disproportionierung von (1) unterbinden^[2, 3].



Analog disproportionieren auch die Diphosphortetrahalogenide P_2Cl_4 und P_2I_4 ^[4, 5] und, vermutlich besonders schnell, das bisher noch unbekannte P_2Br_4 .

Es gelang uns nun erstmalig, Diphosphortetrabromid als Ligand im Komplex (4) zu stabilisieren, den wir auf drei Wegen erhielten:

- 1) aus den Produkten der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{Cr}\cdot\text{THF}$ mit PBr_3 , bei der hauptsächlich $(\text{CO})_5\text{CrPBr}_3$ entsteht,
- 2) bei der partiellen Reduktion von $(\text{CO})_5\text{CrPBr}_3$ mit Magnesium,
- 3) aus dem Tetraaminodiphosphan-Komplex (3)^[6] nach



[*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dipl.-Chem. A. Hinke, Dipl.-Chem. J. Kutter
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

(4) bildet orangegelbe Kristalle, die an der Luft relativ beständig sind. Sie lösen sich leicht in Chlorkohlenwasserstoffen, Benzol und Toluol, jedoch nur spärlich in Pentan. Die Struktur von (4) wurde aus der Elementaranalyse und den Spektren abgeleitet. So finden sich im IR-Spektrum die für $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Gruppen typischen Bandenmuster im Bereich der $\nu(\text{CO})$ (2081 m, 2001 s, 1995 vs, 1964 vw cm^{-1} (*n*-Pentan)), $\delta(\text{CrCO})$ - und $\nu(\text{CrC})$ -Schwingungen. Das ${}^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = 178.0$ (0.03 M in Toluol, Standard: 85% H_3PO_4). Das EI-Massenspektrum weist neben dem intensiven Molekülion m/z 762 (47%) auch Fragmente auf, die einer sukzessiven Abspaltung sämtlicher CO-Liganden entsprechen; im FD-Massenspektrum findet sich nur M^+ . Die Molmasse wurde kryoskopisch in Benzol zu $754 \pm 3\%$ ermittelt.

Hinweise für die Bildung freien Diphosphortetrabromids erhielten wir bei der Reduktion von PBr_3 mit Magnesium in Tetrahydrofuran (THF) oder mit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$ in CS_2 sowie bei der Umsetzung von weißem Phosphor mit PBr_3 und bei der Reaktion von $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{P}_2$ mit HBr. In allen Fällen zeigt das gekoppelte ${}^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösungen kurzzeitig ein Singulett bei $\delta \approx 145$ (zum Vergleich: P_2Cl_4 : $\delta = 155$ ^[7]; P_2I_4 : $\delta = 106$ ^[8]). Ein im System $\text{C}_2\text{H}_4/\text{PBr}_3/\text{AlBr}_3$ vorübergehend beobachtetes Signal bei $\delta = 150$ (in PBr_3) wurde schon früher dem P_2Br_4 zugeordnet^[8]. Das Auftreten des Signals bei den oben genannten Umsetzungen legt die Zuordnung zum freien P_2Br_4 nahe. Außerdem hat die Tieffeld-Verschiebung bei der Koordination das erwartete Ausmaß^[3, 9].

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

(4): 5.50 g (25 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 370 mL THF werden in einem Quarz-Photoreaktor (Fa. Normag, Lampe TQ 150 Original Hanau) 5.5 h bestrahlt. Nach Zutropfen von 6.77 g (25 mmol) PBr_3 in 10 mL Benzol innerhalb von 30 min und 2 h Röhren werden das Lösungsmittel und überschüssiges $\text{Cr}(\text{CO})_6$ im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt. Man setzt dem Rückstand 20 mL Toluol zu, kühlt auf –30 °C, filtriert nach einigen Stunden bei –35 °C, wäscht die Kristalle mit wenig Toluol und trocknet sie im Vakuum bei Raumtemperatur; Ausbeute 1.3 g; Zers. ab ca. 130 °C, Schwarzfärbung bei ca. 150 °C.

(4): Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert man ca. 250 mL Bromwasserstoffgas auf 804 mg (3) in 300 mL Toluol. Das Reaktionsgemisch wird allmählich unter Röhren auf Raumtemperatur erwärmt, filtriert, auf ca. 40 mL eingeengt und erneut filtriert. Nach Zusatz von Pentan bis zur Trübung kühlt man auf –35 °C und filtriert (4) nach ca. 24 h ab. Ausbeute (nach Einengen und erneuter Abkühlung des Filtrats) insgesamt 762 mg (90%).

Eingegangen am 21. April 1981 [Z 944]

- [1] A. Hinke, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1978.
- [2] W. Kuchen, A. Hinke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] A. Bohne, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1981.
- [4] A. Besson, L. Fournier, C. R. Acad. Sci. 150, 102 (1910).
- [5] M. Baudler, P. Junkes, G. Sadri, Z. Naturforsch. B26, 759 (1971).
- [6] W. Kuchen, J. Kutter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] A. A. Sandoval, H. C. Moser, Inorg. Chem. 2, 27 (1963).
- [8] R. I. Pyrkin, Ya. A. Levin, E. I. Gol'dfarb, Zh. Obshch. Khim. 43, 1705 (1973).
- [9] E. Vincent, L. Verdonck, G. P. van der Kelen, J. Mol. Struct. 65, 239 (1980).