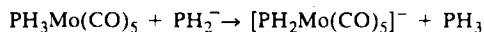


**Anionen aus Phosphan-Komplexen:  
Deprotonierung mit  $\text{PH}_2^-$**

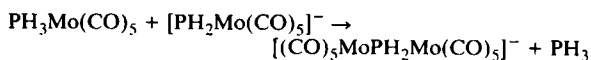
Von Gerd Becker und E. A. V. Ebsworth<sup>1\*)</sup>

Die Komplexverbindungen  $(\text{PH}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$  und  $[\text{P}_2\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_4]$  reagieren mit Kalium in flüssigem Ammoniak, wobei anscheinend auch Anionen des Typs  $[(\text{PH}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_4]^{2-}$  entstehen; zumindest im erstgenannten Fall ist das Reak-

tionsgeschehen jedoch kompliziert und sind die Produkte schwierig zu charakterisieren. Wir haben nun gefunden, daß Phosphan-Komplexe durch Einwirkung von Kaliumphosphid in Dimethyläther deprotoniert werden können: Pentacarbonylphosphanomolybdän(0) z. B. setzt sich mit  $\text{KPH}_2$  (Molverhältnis 1 : 1) bei  $0^\circ\text{C}$  innerhalb 1 Std. quantitativ um: während dabei Phosphan frei wird, läßt sich schließlich aus der Lösung ein gelbes Salz der Zusammensetzung  $\text{K}[\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5]$  isolieren.



Kalium-pentacarbonylphosphidomolybdat(0) wurde durch Elementaranalyse sowie aufgrund seiner IR- und NMR-Spektren [ $J(\text{HP}) = 160.5 \text{ Hz}$ ;  $\tau_{\text{PH}} = 10.36$  in  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ] identifiziert. Ein Überschuß an  $\text{PH}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$  hat eine weitere Reaktion nach



zur Folge, und es bildet sich der zweikernige Anionenkomplex  $\mu$ -Phosphido-bis(pentacarbonylmolybdat(0))<sup>[1]</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieses Reaktionsprodukts [ $J(\text{HP}) = 249.3 \text{ Hz}$ ;  $\tau_{\text{PH}} = 8.69$  in  $[\text{D}_6]$ -Aceton] ordnen wir Signale geringerer Intensität einer verwandten Verbindung wie  $[\text{PH}_3\text{Mo}(\text{CO})_4\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5]^-$  zu, worauf aus der Freisetzung von wenig CO zu schließen ist.

Das Salz  $\text{K}[\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5]$  reagiert langsam mit Methylchlorid, und man erhält in 50% Ausbeute  $\text{CH}_3\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5$  (spektroskopisch durch Vergleich mit den Spektren authentischer Proben bestimmt). Reaktionen mit Trimethylchlorsilan und mit Acetylchlorid führen zu Produktgemischen  $\text{R}_n\text{PH}_{3-n}\text{Mo}(\text{CO})_5$  ( $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - bzw.  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$ -).

Der Monomethylphosphan-Komplex  $\text{CH}_3\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5$ <sup>[2]</sup> läßt sich in analoger Weise mit  $\text{PH}_2^-$  deprotonieren; 83% des nach  $\text{CH}_3\text{PH}_2\text{Mo}(\text{CO})_5 + \text{PH}_2^- \rightarrow [\text{CH}_3\text{PHMo}(\text{CO})_5]^- + \text{PH}_3$

zu erwartenden  $\text{PH}_3$  wurde neben wenig  $\text{CH}_3\text{PH}_2$  (17%) gefunden. Ein Überschuß des zu protonierenden Reaktanden ergibt auch in diesem Fall ein verbrücktes Anion, nämlich  $[(\text{CO})_5\text{MoPH}(\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_5]^-$ .

Ähnliche Resultate haben wir auch mit  $(\text{PH}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$  und  $\text{KPH}_2$  erhalten.

Eingegangen am 24. November 1970 [Z 334]

[\*] Dr. G. Becker

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe 1, Postfach 6380

Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth  
Department of Chemistry, University of Edinburgh  
West Mains Road, Edingburgh EH9 3JJ (Schottland)

[1] U. Klabunde, E. L. Muetterties u. R. Schunn, persönliche Mitteilung.

[2] E. A. V. Ebsworth u. G. C. Holywell, noch unveröffentlicht.