

Herbert Schumann, Othmar Stelzer, Udo Niederreuther und Lutz Rösch

Organometallphosphin-substituierte Übergangsmetallkomplexe, VII<sup>1)</sup>

## Organometallphosphin-tricarbonyl-nickel(0)-Komplexe<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 13. November 1969)

Tetracarbonylnickel reagiert mit Tri(*tert.*-butyl)-phosphin, Tris(trimethylsilyl)-, Tris(trimethylgermyl)-, Tris(trimethylstannyl)- und Tris(trimethylplumbyl)-phosphin sowie mit Trimethylstannyl-diphenyl-phosphin, Bis(trimethylstannyl)-phenyl-phosphin und Bis(diphenylphosphino)-phenyl-arsin unter Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung entsprechender Organometallphosphin-tricarbonyl-nickel(0)-Komplexe. Die Infrarot-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren werden mitgeteilt und diskutiert.

**Organometal phosphine-substituted Transition Metal Complexes, VII<sup>1)</sup>**

**Organometal phosphine tricarbonyl nickel(0) Complexes<sup>2)</sup>**

The reaction of tetracarbonyl nickel with tri(*tert.*-butyl)phosphine, tris(trimethylsilyl)-, tris(trimethylgermyl)-, tris(trimethylstannyl)-, and tris(trimethylplumbyl)phosphine as well as with trimethylstannyl diphenyl phosphine, bis(trimethylstannyl)phenyl phosphine, and bis(diphenylphosphino)phenylarsine results in the elimination of one CO-ligand and the formation of corresponding organometal phosphine tricarbonyl nickel(0) complexes. The i.r., <sup>1</sup>H n.m.r., and <sup>31</sup>P n.m.r. spectra are reported and discussed.

Während Triorganophosphine verhältnismäßig starke Lewis-Basen darstellen, wurde für Organometallphosphine bisher noch kein Hinweis für ein basisches Verhalten gefunden. Aufgrund der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von Organogermyl-, -stannyl- und -plumbylphosphinen wurde eine Beteiligung des „freien“ Elektronenpaares am Phosphor im Sinne einer (p→d)π-Wechselwirkung zwischen Phosphor und den Elementen der IV. Hauptgruppe (IVa) angenommen<sup>3)</sup>. Organometallphosphine, speziell Tris(triorganometall)-phosphine, sollten somit keine oder nur eine sehr geringe Tendenz zeigen, in Übergangsmetallkomplexen als σ-Donatoren aufzutreten. Es gelang uns jedoch, entgegen dieser Annahme, erstmals organometallphosphin-substituierte Übergangsmetallcarbonylkomplexe<sup>2,4,5)</sup> darzustellen, deren Zahl sich in der Zwischenzeit durch Arbeiten anderer Autoren<sup>6,7)</sup> weiter er-

<sup>1)</sup> VI. Mittel.: H. Schumann und H. Benda, *Angew. Chem.* **82**, 46 (1970).

<sup>2)</sup> Vorläufige Mittel.: H. Schumann und O. Stelzer, *Angew. Chem.* **79**, 692 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 701 (1967); H. Schumann, O. Stelzer und U. Niederreuther, *J. organomet. Chem.* **16**, P64 (1969).

<sup>3)</sup> H. Schumann, *Angew. Chem.* **81**, 970 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 937 (1969).

<sup>4)</sup> H. Schumann und O. Stelzer, *Angew. Chem.* **80**, 318 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 300 (1968).

<sup>5)</sup> H. Schumann und O. Stelzer, *J. organomet. Chem.* **13**, P25 (1968).

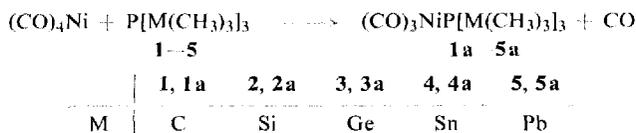
<sup>6)</sup> E. W. Abel, J. P. Crow und S. M. Illingworth, *J. chem. Soc. [London] A* **1969**, 1631.

<sup>7)</sup> J. Ellermann und K. H. Dorn, *Z. Naturforsch.* **23b**, 420 (1968).

höht hat. An dieser Stelle soll über Tricarbonylnickel(0)-Komplexe mit Tri(tert.-butyl)- bzw. Organoelement-IVa-phosphin als viertem Komplexliganden berichtet werden.

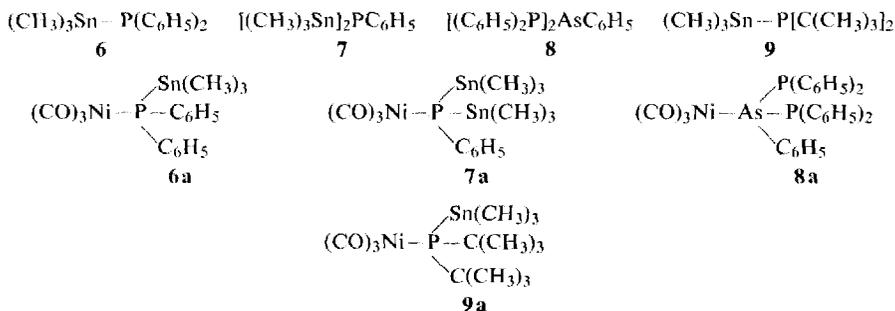
### Darstellung und Eigenschaften

Durch Umsetzung von Tetracarbonylnickel mit Tri(tert.-butyl)-, Tris(trimethylsilyl)-, -(trimethylgermyl)-, -(trimethylstannyl)- oder -(trimethylplumbyl)-phosphin in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen  $-40$  und  $+25^\circ$  wird eine Carbonylgruppe der Ausgangsverbindung durch das jeweils organometallsubstituierte Phosphin ersetzt, wobei die Reaktion mit Tri(tert.-butyl)-phosphin am langsamsten abläuft.



Die Verbindungen **1a–5a**, die in quantitativen Rohausbeuten in Form farbloser (**1a–3a**) bzw. zartgrüner (**4a, 5a**) Kristalle entstehen, können aus Pentan gut umkristallisiert werden. Ihre thermische Stabilität ist unterschiedlich. So zerfällt **2a** bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage unter Schwarzfärbung, während **1a, 3a** und **4a** relativ hohe Zersetzungspunkte aufweisen. Auffällig ist die große Beständigkeit von **5a** im Vergleich zur thermischen Labilität des freien **5**. Alle Verbindungen sind im Gegensatz zu den Ausgangsphosphinen erstaunlich unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Diese Resistenz stützt die Hypothese, daß bei der Oxydation von Organometallphosphinen der Angriff des Sauerstoffs am „freien“ Elektronenpaar des Phosphors stattfindet<sup>8)</sup>, das in den Komplexen durch die Koordination zum Nickel nicht mehr für elektrophile Angriffe zur Verfügung steht.

Analog erhält man aus Tetracarbonylnickel und Trimethylstannyl-diphenylphosphin (**6**), Bis(trimethylstannyl)-phenylphosphin (**7**) oder Trimethylstannyl-di(tert.-butyl)-phosphin (**9**)<sup>9)</sup> die Phosphinkomplexe **6a, 7a** und **9a** bzw. aus Tetracarbonylnickel und Bis(diphenylphosphino)-phenylarsin (**8**)<sup>10)</sup> den Arsinkomplex **8a**:



<sup>8)</sup> H. Schumann, P. Jutzi, A. Roth, P. Schwabe und E. Schauer, J. organomet. Chem. **10**, 71 (1967).

<sup>9)</sup> H. Schumann, L. Rösch und O. Stelzer, J. organomet. Chem. **21**, 351 (1970).

<sup>10)</sup> H. Schumann, A. Roth und O. Stelzer, Angew. Chem. **80**, 240 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 218 (1968).

## Spektroskopische Untersuchungen

### IR-Spektren

In den Spektren der untersuchten Tricarbonylnickel-Komplexe **1a**–**7a** und **9a**, aufgenommen in Nujolsuspension, beobachtet man in Übereinstimmung mit der Symmetrie  $C_{3v}$  für das  $(CO)_3NiP$ -Gerüst zwei starke bis mittelstarke CO-Banden. Dabei besitzt die kürzerwellige Bande ( $A_1$ ) stets geringere Intensität als die längerwellige Bande (E) (Tab. 1). In den in Cyclohexanlösungen aufgenommenen Spektren

Tab. 1. IR-Absorptionen (in  $cm^{-1}$ ) der Phosphine **1**–**7** und **9** sowie der Komplexe **1a**–**7a** und **9a** (st = stark, m = mittel)

Verbindung	$A_1$	$\nu_{CO}$	E	$\nu_{as}PM_3(E)$ $\nu_ePM_3(E_7)$	$\nu_sPM_3(A_1)$	$\Delta\nu$
$P[C(CH_3)_3]_3$ ( <b>1</b> ) <sup>a)</sup>				662 m	637 m	– 70
$(CO)_3NiP[C(CH_3)_3]_3$ ( <b>1a</b> ) <sup>b)</sup>	2062 m		1961 st	592 m	568 m	
$P[Si(CH_3)_3]_3$ ( <b>2</b> ) <sup>a)</sup>				460 st	380 m	91
$(CO)_3NiP[Si(CH_3)_3]_3$ ( <b>2a</b> ) <sup>b)</sup>	2074 m		1995 st	369 st	300 m	
$P[Ge(CH_3)_3]_3$ ( <b>3</b> ) <sup>a)</sup>				397 st	320 m	– 35
$(CO)_3NiP[Ge(CH_3)_3]_3$ ( <b>3a</b> ) <sup>b)</sup>	2070 m		1996 st	362 st		
$P[Sn(CH_3)_3]_3$ ( <b>4</b> ) <sup>a)</sup>				351 st	284 m	– 6
$(CO)_3NiP[Sn(CH_3)_3]_3$ ( <b>4a</b> ) <sup>b)</sup>	2057 m		1968 st	345 st		
$P[Pb(CH_3)_3]_3$ ( <b>5</b> ) <sup>a)</sup>				313 st	286 m	– 8
$(CO)_3NiP[Pb(CH_3)_3]_3$ ( <b>5a</b> ) <sup>b)</sup>	2050 m		1960 st	321 st		
$PPh_2Sn(CH_3)_3$ ( <b>6</b> ) <sup>a)</sup>				359 st		– 9
$(CO)_3NiPPh_2Sn(CH_3)_3$ ( <b>6a</b> ) <sup>a)</sup>	2049 m		1976 st	350 st		
$(CO)_3NiPPh_2Sn(CH_3)_3$ ( <b>6a</b> ) <sup>b)</sup>	2079 m	2057 m	2008 st	1968 st	350 st	
$PPh[Sn(CH_3)_3]_2$ ( <b>7</b> ) <sup>a)</sup>				350 st	327 m	– 7
$(CO)_3NiPPh[Sn(CH_3)_3]_2$ ( <b>7a</b> ) <sup>a)</sup>	2037 m		1965 st	357 st		
$(CO)_3NiPPh[Sn(CH_3)_3]_2$ ( <b>7a</b> ) <sup>b)</sup>	2041 m	2028 m	1967 st	1934 st	357 st	
$PSn(CH_3)_3[C(CH_3)_3]_2$ ( <b>9</b> ) <sup>a)</sup>				705 m	715 m	– 43
$(CO)_3NiPSn(CH_3)_3[C(CH_3)_3]_2$ ( <b>9a</b> ) <sup>b)</sup>	2050 m	2045 m	1970 st	1940 st	662 m	742 m

<sup>a)</sup> Perkin Elmer Infrarot-Spektrophotometer Modelle 221 und 337, CsBr-Optik bzw. Gitter, in Nujol.

<sup>b)</sup> In Cyclohexan.

treten jedoch im Falle der Komplexe **6a**, **7a** und **9a** insgesamt vier CO-Valenzschwingungen auf. Als Ursache dafür kann sowohl der symmetrieeerniedrigende Einfluß des unsymmetrisch substituierten Phosphinliganden als auch das mögliche Vorliegen von zwei lösungsmittelstabilisierten Konformationsisomeren, die aufgrund eines genügend großen Unterschiedes in ihrem Energieinhalt IR-spektroskopisch identifizierbar sind, in Betracht gezogen werden. Geht man von der letzteren Annahme aus, so ist das Auftreten von nur 2 CO-Banden im Nujolspektrum dieser Komplexe mit dem bevorzugten Einbau eines dieser beiden Konformationsisomeren in das Molekülgerüst zu erklären. Darüber hinaus wäre der Schluß gerechtfertigt, daß sich die beiden, auch im Falle der Komplexe mit symmetrisch substituiertem Phosphin als Ligand möglichen Konformationsisomeren in ihrem Energieinhalt zu wenig unterscheiden, als daß sie Anlaß zu unterschiedlichen CO-Valenzfrequenzen geben könnten.

Tab. 1 zeigt, daß die CO-Frequenzen von **1a** nach **2a** ansteigen, dann aber beim Übergang **2a** → **3a** → **4a** → **5a** bis zu Werten absinken, die unter jenen von **1a** liegen. Die Verbindungen **6a**–**9a** bleiben aus der Betrachtung ausgeschlossen, da bei ihnen schwer abschätzbare, sterische Effekte die CO-Valenzschwingungsfrequenzen beeinflussen. Verwendet man die  $A_1$ -Schwingung als Diagnostikum für das  $\pi$ -Acceptorvermögen des Liganden, so ergibt sich folgende Reihe: **2** > **3** > **1** > **4** > **5**. Schwieriger liegen die Verhältnisse bezüglich der Schwingungen des Ni– $PM_3$ -Gerüsts. Vernachlässigt man die Kopplung zwischen den inneren Schwingungen der  $(CH_3)_3M$ -Gruppen und der  $Ni(CO)_3$ -Gruppe mit jenen des  $PM_3$ -Gerüsts, so sind für diese Moleküle der Symmetrie  $C_{3v}$  je 3 Schwingungen der Rassen  $A_1$  und  $E$  zu erwarten. Wie Tab. 1 zeigt, ist in den Spektren von **1a**–**5a**  $\nu_e(E_1)$ , in den Spektren von **1a** und **2a** darüber hinaus  $\nu_s(A_1)$  mit Sicherheit zuzuordnen, während letztere Schwingung bei **3a**, **4a** und **5a** im vermessenen Bereich bis 280/cm nicht auftritt. Die Annahme, daß  $\nu_s PM_3$  des  $NiPM_3$ -Gerüsts für  $M = Ge$  (**3a**),  $Sn$  (**4a**) und  $Pb$  (**5a**) erst unterhalb 250/cm erscheint, wird durch die Art der Frequenzveränderung von  $\nu_s(A_1)$  in den zur selben Punktgruppe gehörenden Verbindungsreihen der Phosphoryl-, Thiophosphoryl- und Vanadylhalogenide<sup>11)</sup> gerechtfertigt. Die Frequenzdifferenzen  $\Delta\nu$  zwischen  $\nu_e PM_3(E_1)$  des jeweiligen Komplexes und  $\nu_{as} PM_3(E)$  des entsprechenden freien Liganden (Tab. 1) sollten als Maß für die mit der Komplexbildung verbundene Änderung der Stärke der PM-Bindung dienen können, da bei beiden Schwingungsvorgängen die Änderung der inneren Koordinaten im gleichen Sinn erfolgt. (Das Nickelatom bleibt bei  $\nu_e PM_3$  in Ruhe.) Aufgrund der errechneten  $\Delta\nu$ -Werte nimmt somit die Bindungsschwächung bei der Komplexbildung in der Reihenfolge **2** > **1** > **3** > **4** > **5** ab.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **1a**–**7a** und **9a** (Tab. 2) erfolgte an 10proz. benzolischen Lösungen. Unser besonderes Interesse galt dabei der Kopplungskonstante  $J(^1H CM^{31}P)$ , die in allen Fällen beim Übergang vom freien

Tab. 2. Kopplungskonstanten  $J(^1H CM^{31}P)$  im Komplex ( $J_K$ ) und in den freien Liganden ( $J_L$ ) (alle Werte in Hz; Varian A 60, 60 MHz)

Verbindung	$J_K$	$J_L$	$\frac{\Delta J}{J_L}$
$(CO)_3NiP[C(CH_3)_3]_3$ ( <b>1a</b> )	11.8	9.7	0.216
$(CO)_3NiP[Si(CH_3)_3]_3$ ( <b>2a</b> )	5.2	4.6	0.13
$(CO)_3NiP[Ge(CH_3)_3]_3$ ( <b>3a</b> )	4.65	4.0	0.16
$(CO)_3NiP[Sn(CH_3)_3]_3$ ( <b>4a</b> )	3.35	1.95	0.72
$(CO)_3NiP[Pb(CH_3)_3]_3$ ( <b>5a</b> )	2.9	—	—
$(CO)_3NiPPh_2Sn(CH_3)_3$ ( <b>6a</b> )	3.5	2.15	0.63
$(CO)_3NiPPh[Sn(CH_3)_3]_2$ ( <b>7a</b> )	3.4	2.05	0.66
$(CO)_3NiPSn(CH_3)_3[C(CH_3)_3]_2$ ( <b>9a</b> ) <sup>a)</sup>	13.5	11.4	0.18
$(CO)_3NiPSn(CH_3)_3[C(CH_3)_3]_2$ ( <b>9a</b> ) <sup>b)</sup>	2.2	1.5	0.47

<sup>a)</sup>  $J(^1H C C^{31}P)$ .

<sup>b)</sup>  $J(^1H C S n^{31}P)$ .

<sup>11)</sup> H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 70, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.

Phosphin zum entsprechenden Komplex größer wird. Wählt man in Übereinstimmung mit anderen Autoren<sup>12, 13)</sup> direkt die Größe dieser Kopplungskonstante als Maß für den  $\delta^+$ -Charakter des Phosphors, so nimmt in der Reihe der symmetrisch substituierten Phosphinverbindungen die Positivierung des Phosphors sowohl von **1**→**4** (die Kopplungskonstante von **5** konnte aus an anderer Stelle aufgeführten Gründen<sup>14)</sup> nicht gemessen werden) als auch von **1a**→**5a** regelmäßig ab. Bildet man jedoch den

Quotienten  $\frac{\Delta J}{J_L} = \frac{J_{\text{Komplex}} - J_{\text{Ligand}}}{J_{\text{Ligand}}}$ , d.h. eliminiert man den unterschiedlichen

Einfluß der verschiedenen  $M(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen, so erhält man eine wesentlich spezifischere, diagnostische Größe für die mit der Komplexbildung verbundene Änderung der Bindungsverhältnisse im  $\text{PM}_3$ -Gerüst. Ganz allgemein nimmt der s-Charakter der P–M-Bindung bei der Komplexbildung aufgrund der Erhöhung der formalen positiven Partialladung am Phosphor zu, wobei aber nun über das relative Ausmaß

dieser Zunahme der Vergleich der  $\frac{\Delta J}{J_L}$ -Werte Auskunft geben kann. Demgemäß ist in der Reihenfolge **2**→**3**→**1**→**4** eine steigende Zuwachsrate des s-Charakters der PM-Bindung bei der Komplexbildung zu verzeichnen.

### <sup>31</sup>P-NMR-Spektren

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Komplexe **1a**–**4a** und **9a** wurden an unterschiedlich konzentrierten Lösungen der Verbindungen in Benzol oder Tetrahydrofuran aufgenommen. Die erwartungsgemäß jeweils auftretenden Singulett-Signale zeigen nur eine minimale Konzentrationsabhängigkeit. In Tab. 3 sind die für die Komplexe

Tab. 3. Chemische Verschiebungen der <sup>31</sup>P-NMR-Signale der Komplexe ( $\delta_K$ ) **1a**–**4a** und **9a** und der freien Liganden ( $\delta_L$ ) **1**–**4** und **9** ( $\delta$ -Werte in Hz; 85proz. Phosphorsäure als externer Standard)

Verbindung	$\delta_K$	$\delta_L$	$\Delta$
(CO) <sub>3</sub> NiP[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>1a</b> ) <sup>a)</sup>	–91	–62.7	–28.3
(CO) <sub>3</sub> NiP[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>2a</b> ) <sup>b)</sup>	+234	+251	–17.0
(CO) <sub>3</sub> NiP[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>3a</b> ) <sup>b)</sup>	+204.7	+228	–23.3
(CO) <sub>3</sub> NiP[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>4a</b> ) <sup>b)</sup>	+307.3	+330	–22.7
(CO) <sub>3</sub> NiPSn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>9a</b> ) <sup>a)</sup>	–34.4	–20.3	–14.1

a) Varian HA-100 (40.5 MHz), in Benzol.

b) in Tetrahydrofuran.

erhaltenen chemischen Verschiebungen ( $\delta_K$ ) den entsprechenden Werten der jeweiligen freien Liganden ( $\delta_L$ ) gegenübergestellt. Beide Datenreihen zeigen eine außerordentlich hohe Abschirmung des Phosphors an, die bis heute noch nicht befriedigend erklärbar ist. Unter den vielerlei mit- oder gegeneinander wirkenden Parametern, die den Verlauf der  $\delta$ -Werte in solchen Verbindungsreihen bestimmen, mag die Größe der Bindungswinkel am Phosphor eine gewisse Rolle spielen. Nach *Grim et al.*<sup>15)</sup>

<sup>12)</sup> J. F. Nixon und R. Schmutzler, *Spectrochim. Acta* **22**, 565 (1966).

<sup>13)</sup> J. B. Hendrickson, M. L. Maddox, J. J. Sims und H. D. Kaesz, *Tetrahedron* [London] **20**, 449 (1964).

<sup>14)</sup> H. Schumann, P. Schwabe und O. Stelzer, *Chem. Ber.* **102**, 2900 (1969).

<sup>15)</sup> S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5573 (1967).

stellt die Differenz  $\Delta = \delta_K - \delta_L$ , die als Koordinationsverschiebung bezeichnet wird, ein Maß für die Änderung des Bindungswinkels  $M-P-M$  beim Übergang vom freien Phosphin zum entsprechenden Komplex dar. Geht man von der Gültigkeit dieser Relation aus, so sollte die Valenzwinkelauflaufweite in der Reihenfolge  $1 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 9$  abnehmen. Unter Zugrundelegung der für die freien Phosphine aus den IR-Spektren unter Verwendung eines stark vereinfachten Valenzkraft-Modelles errechenbaren Bindungswinkel<sup>16)</sup>, für die sich, geordnet nach zunehmendem Bindungswinkel, die Reihe  $5 < 1 < 4 \approx 3 < 2$  ergibt, würde dies für eine Angleichung der Bindungswinkel  $M-P-M$  in den Komplexen sprechen.

### Diskussion der Meßergebnisse

Die Abnahme von  $\nu_{CO}(A_1)$  innerhalb der Reihe  $2a > 3a > 1a > 4a > 5a$  läßt sich unter der Annahme einer konstanten  $\sigma$ -Donorstärke der Liganden als Folge abnehmenden  $\pi$ -Acceptorvermögens der Liganden verstehen. Dies würde aber bedeuten, daß der  $\delta^+$ -Charakter des Phosphors in der genannten Reihenfolge zunimmt und somit für die  $Pb-P$ -Bindung im Vergleich zur  $Si-P$ -Bindung eine wesentlich stärkere Herabsetzung der Stabilität zu erwarten ist. Aus dem Verlauf der Kopplungskonstanten  $J(^1H-CM^{31}P)$  der Komplexe und der Differenzen  $\nu_c PM_3 - \nu_{as} PM_3$  ergibt sich jedoch eine umgekehrte Abstufung der Bindungsschwächung durch Komplexierung, was mit der Tatsache übereinstimmt, daß das stabile **2** den thermisch sehr labilen Komplex **2a** bildet, während das instabile **5** den verhältnismäßig stabilen Komplex **5a** liefert. Mit dieser Annahme ebensowenig in Einklang zu bringen sind die  $\frac{\Delta J}{J_L}$ -Werte, wonach die relative Zunahme des s-Charakters der  $P-M$ -Bindung für **2a** am geringsten, für **5a** dagegen am stärksten ist. Bei konstanter  $\sigma$ -Donor- und variabler  $\pi$ -Acceptorstärke des Phosphors in den Liganden **1–5** wäre aber für **2a** die geringste Bindungsschwächung zu erwarten, da die weitere Verschiebung der vom Nickel zum Phosphor transportierten Elektronen in die d-Orbitale von M, die der  $P-M$ -Bindung einen gewissen Doppelbindungscharakter verleiht, von **2a** nach **5a** abnehmen sollte. Das Fehlen von d-Orbitalen am Kohlenstoff in **1** schließt eine derartige Bindungsverstärkung aus und erklärt das gegenüber **2a–5a** andersartige Verhalten von **1a**.

Die umgekehrte Annahme konstanter  $\pi$ -Acceptor- und variabler  $\sigma$ -Donorstärke führt ebensowenig zu einer plausiblen Bindungsvorstellung, da aufgrund der nur wenig verschiedenen Elektronegativitäten von M keine stark unterschiedlichen induktiven Effekte zu erwarten sind<sup>17)</sup>.

Unserer Auffassung nach stehen das relative  $\pi$ -Acceptor- und  $\sigma$ -Donorvermögen des Phosphors in den Komplexen **2a–5a** in einem synergistischen Verhältnis. Das Absinken der  $\pi$ -Acceptorstärke des Phosphors von **2a**  $\rightarrow$  **5a**, bewirkt durch Abnahme der (d  $\rightarrow$  d) $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Phosphor und IVa-Element, ist somit mit der Abnahme der  $\sigma$ -Donoreigenschaften des Phosphors gekoppelt. Hieraus erklärt sich sowohl die Existenzfähigkeit dieser Verbindungen als auch die Abstufung ihrer

<sup>16)</sup> O. Stelzer, Dissertat., Univ. Würzburg 1969.

<sup>17)</sup> H. P. Fritz, Chem. Ber. **92**, 780 (1959).

Stabilität. Für die Stabilität der Liganden **2**–**5** werden ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -Bindungsanteile in der P–M-Bindung verantwortlich gemacht. Die Komplexierung, die mit dem vollkommenen Abzug dieser zusätzlichen Elektronendichte aus der PM-Bindung verbunden ist, verläuft nur dann erfolgreich, wenn gleichzeitig durch ( $d \rightarrow d$ ) $\pi$ -Rückbindung zwischen Phosphor und dem Element der IV. Hauptgruppe (IVa) die ursprüngliche Elektronendichte wieder weitgehend hergestellt wird. Da für **2** eine weit aus größere ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ -Stabilisierung angenommen wird als für **5** (labile Pb–P-Bindung), andererseits die ( $d \rightarrow d$ ) $\pi$ -Bindung in jedem Fall vorhanden und von **2a** nach **5a** nur geringfügig abnimmt, wird verständlich, daß nunmehr die Pb–P-Bindung in **5a** stabiler wird als die Si–P-Bindung in **2a**. **3** und **4** bzw. **3a** und **4a** reihen sich in allen diskutierten Meßparametern mit Ausnahme der Koordinationsverschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum folgerichtig zwischen diesen beiden Extremen ein, während **1** bzw. **1a** aus den erwähnten Gründen aus der Reihe tanzt.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Schmidt für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. S. Matthes und Herrn Dr. P. Richter vom Mineralogischen Institut der Universität Würzburg für die analytische Bestimmung der Metalle mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz, Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter vom Institut für Anorganische Chemie der Universität München für die Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

*Darstellung der Verbindungen 1a–8a:* Tab. 4 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen an Organometallphosphin und Tetracarbonylnickel, über die verwendeten Lösungsmittel, Reaktionszeiten und Temperaturen sowie über die Ausbeuten und Zersetzungspunkte der erhaltenen Komplexe. Aus Tab. 5 sind die Analysenwerte der Verbindungen zu ent-

Tab. 4. Darstellung der Komplexe **1a**–**8a** (Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Phosphin g (mMol)	Ni(CO) <sub>4</sub> g (mMol)	Lösungs- mittel ccm	Reakt.- Zeit, Stdn. (Reakt.-Temp.)	Reaktionsprodukt	Ausb. g (%)	Zers.-P.
<b>1</b> 2.0 (10)	1.7 (10)	THF 50	5 (25°)	(CO) <sub>3</sub> NiP[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> <b>1a</b>	3.2 (90)	80°
<b>2</b> 2.5 (10)	1.7 (10)	Pentan 50	3 (0°)	(CO) <sub>3</sub> NiP[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> <b>2a</b>	3.8 (95)	30°
<b>3</b> 3.8 (10)	1.7 (10)	THF 50	2.5 (25°)	(CO) <sub>3</sub> NiP[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> <b>3a</b>	5.0 (94)	100°
<b>4</b> 5.2 (10)	1.7 (10)	THF 50	2 (25°)	(CO) <sub>3</sub> NiP[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> <b>4a</b>	6.8 (99)	89°
<b>5</b> 3.9 (5)	0.9 (5)	Diäthyläther 50	2 (–40°)	(CO) <sub>3</sub> NiP[Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> <b>5a</b>	4.2 (90)	85°
<b>6</b> 3.5 (10)	1.7 (10)	THF 50	2 (25°)	(CO) <sub>3</sub> NiPPh <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <b>6a</b>	4.5 (92)	60°
<b>7</b> 4.4 (10)	1.7 (10)	THF 50	2 (25°)	(CO) <sub>3</sub> NiPPh[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <b>7a</b>	5.4 (94)	50°
<b>8</b> 5.2 (10)	1.7 (10)	Benzol 75	4.5 (25°)	(CO) <sub>3</sub> NiAsPh(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>8a</b>	6.0 (90)	112°

90\*

Tab. 5. Analysenwerte der Komplexe **1a**–**8a**

	-tricarbonylnickel(0)	Summenformel	Mol.-Gew. *)	C	H	Ni	M
<b>1a</b>	Tri(tert.-butyl)-phosphin-	$C_{15}H_{27}NiO_3P$	Ber. 345.1 Gef. 350	52.21 52.00	7.89 8.01	17.01 18.00	
<b>2a</b>	Tris(trimethylsilyl)- phosphin-	$C_{12}H_{27}NiO_3PSi_3$	Ber. 393.3 Gef. 400	36.65 36.84	6.92 7.06	14.93 15.30	
<b>3a</b>	Tris(trimethylgermyl)- phosphin-	$C_{12}H_{27}Ge_3NiO_3P$	Ber. 526.8 Gef. 528	27.36 27.62	5.17 5.20	11.15 11.80	41.34 41.80
<b>4a</b>	Tris(trimethylstannyl)- phosphin-	$C_{12}H_{27}NiO_3PSn_3$	Ber. 665.1 Gef. 678	21.67 21.91	4.09 4.10	8.87 9.01	53.54 54.50
<b>5a</b>	Tris(trimethylplumbyl)- phosphin-	$C_{12}H_{27}NiO_3PPb_3$	Ber. 930.6 Gef. 990	15.49 15.81	2.93 3.10	6.31 6.80	66.80 66.25
<b>6a</b>	Trimethylstannyl- diphenyl-phosphin-	$C_{18}H_{19}NiO_3PSn$	Ber. 491.7 Gef. 500	43.97 44.13	3.90 4.00	11.94 12.10	24.14 24.80
<b>7a</b>	Bis(trimethylstannyl)- phenyl-phosphin-	$C_{15}H_{23}NiO_3PSn_2$	Ber. 578.4 Gef. 592	31.15 32.03	4.01 4.10	10.15 11.00	41.04 41.00
<b>8a</b>	Bis(diphenylphosphino)- phenyl-arsin-	$C_{33}H_{25}AsNiO_3P_2$	Ber. 665.1 Gef. 672	59.59 59.70	3.79 3.94	8.83 9.12	11.26 11.40

\*) Bestimmung kryoskopisch in Benzol.

nehmen. Alle Derivate des Tetracarbonylnickels wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und Licht unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Stickstoff dargestellt. Die Umsetzungen wurden an Hand der abgespaltenen Mengen Kohlenmonoxid verfolgt. Hierzu wurde ein mit Wasser oder Quecksilber gefüllter Gasometer mit vorgeschalteten Trockenrohren ( $P_4O_{10}$  oder Silicagel) verwendet. In allen Fällen wurden zu den in den entsprechenden Lösungsmitteln vorgelegten Organometallphosphinen die angegebenen Mengen an Tetracarbonylnickel getropft. Nach Ablauf der Reaktionszeit (unter magnetischem Rühren) wurden im Fall von **1a** und **2a** die Lösungsmittel bei 1 Torr abgezogen und die Komplexe aus Pentan umkristallisiert. Bei **3a**, **4a**, **6a** und **7a** wurden die Reaktionslösungen auf  $-40^\circ$  abgekühlt, die dabei ausgefallenen Komplexe abgesaugt und ebenfalls aus kaltem Pentan umkristallisiert. **5a** fällt beim Abkühlen der ätherischen Lösung auf  $-80^\circ$  und mußte nach dem Absaugen über eine tiefgekühlte G3-Fritte mehrmals mit Diäthyläther bei  $-80^\circ$  nachgewaschen werden, bevor es bei  $-40^\circ$  aus THF/Pentan umkristallisiert wurde. **8a** fällt im Verlauf der Reaktion aus Benzol und kann aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert werden.

[424/69]