

Herbert Schumann, Othmar Stelzer und Udo Niederreuther

Organometallphosphin-substituierte Übergangsmetallkomplexe, IX¹⁾

Organometallphosphin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt-Komplexe²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 15. Dezember 1969)



Nitrosyltricarbonylkobalt reagiert mit Tri(*tert.*-butyl)-phosphin, Tris(trimethylsilyl)-, Tris(trimethylgermyl)- und Tris(trimethylstannyl)-phosphin unter Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung entsprechender Organometallphosphin-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt-Komplexe. Die IR-, ¹H-NMR- und UV-Spektren werden mitgeteilt und diskutiert.

Organometal phosphine-substituted Transition Metal Complexes, IX¹⁾

Organometal phosphinenitrosyldicarbonyl cobalt Complexes²⁾

Nitrosyltricarbonylcobalt reacts with tri(*tert.*-butyl)phosphine, tris(trimethylsilyl)-, tris(trimethylgermyl)-, and tris(trimethylstannyl)phosphine under loss of one CO-ligand and formation of the corresponding organometal phosphinenitrosyldicarbonyl cobalt complexes. The i.r., ¹H n.m.r., and u.v. spectra are reported and discussed.



1967 isolierten wir die ersten organometallphosphin-substituierten Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe³⁾. Nach der eingehenden Beschreibung derartiger Nickel-(0)-Komplexe⁴⁾ wird nachfolgend über Darstellung und Eigenschaften von dazu isosteren Nitrosyl-dicarbonyl-kobalt-Komplexen berichtet.

Darstellung und Eigenschaften

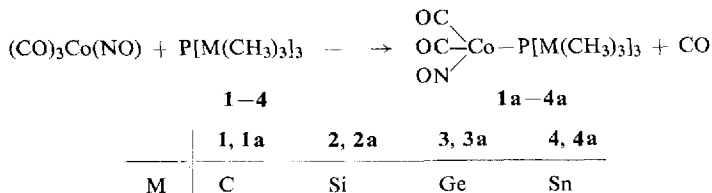
Nitrosyltricarbonylkobalt reagiert mit Tri(*tert.*-butyl)-, Tris(trimethylsilyl)-, Tris(trimethylgermyl)- bzw. Tris(trimethylstannyl)-phosphin in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur unter Substitution von jeweils nur einer Carbonylgruppe durch organometall-substituiertes Phosphin:

¹⁾ VIII. Mitteil.: H. Schumann und U. Arbenz, J. organomet. Chem., im Druck.

²⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Schumann und O. Stelzer, Angew. Chem. 80, 318 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 300 (1968); H. Schumann, O. Stelzer und U. Niederreuther, J. organomet. Chem. 16, P64 (1969).

³⁾ H. Schumann und O. Stelzer, Angew. Chem. 79, 692 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 701 (1967).

⁴⁾ H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther und L. Rösch, Chem. Ber. 103, 1383 (1970), vorstehend.



Hierbei ist eine deutliche Abstufung in der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Während sich **1** erst im Verlauf einiger Wochen vollständig umsetzt, reagiert **4** innerhalb weniger Stunden quantitativ. Offensichtlich spielen bei dieser Reaktion sterische Effekte eine bedeutende Rolle, was für einen Reaktionsverlauf nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus spricht⁵⁾.

Die Verbindungen **1a**–**4a**, die in nahezu quantitativen Rohausbeuten in Form intensiv roter Kristalle entstehen, lassen sich aus Pentan oder kaltem Tetrahydrofuran gut umkristallisieren. Ihre thermische Beständigkeit übertrifft bei weitem die ihrer isosteren Nickel-Analoga. Alle vier Komplexe sind im Gegensatz zu den Ausgangs-phosphinen erstaunlich unempfindlich gegenüber Sauerstoff.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

In den Spektren der in Methylenchlorid gelösten Nitrosyl-dicarbonyl-kobalt-Komplexe **1a**–**4a** beobachtet man in Übereinstimmung mit der Lokalsymmetrie C_s für das $(\text{CO})_2(\text{NO})\text{CoP}$ -Gerüst zwei CO-Valenzfrequenzen (A' und A'') sowie eine NO-Valenzschwingung (A') (Tab. 1). Bei höherer Konzentration und Abszissen-dehnung zeichnet sich auf der langwelligen Seite der A'' -Schwingung deutlich eine Schulter mittlerer Intensität ab, was für das Vorliegen von Konformationsisomeren spricht⁴⁾.

Verwendet man $\nu\text{CO}(\text{A}')$ als diagnostische Schwingung für das π -Acceptorvermögen der Liganden, so ergibt sich die Reihenfolge $2 > 3 > 1 = 4$. Diese stimmt mit jener unter Zugrundelegung von νNO als diagnostischer Schwingung für das Verhältnis von π -Acceptor- zu σ -Donorvermögen abgeleiteten Reihenfolge $2 > 3 > 1 > 4$ gut überein⁶⁾.

Die Schwingungsvorgänge im CoPM_3 -Gerüst dieser Komplexe können selbst bei Vernachlässigung von Kopplungsvorgängen, im Gegensatz zu jenen ihrer Nickel-Isosteren⁴⁾, nicht mehr durch die Symmetriekoordinaten eines Fünfmassenmoleküls ZXY_3 der Punktgruppe C_{3v} beschrieben werden. Die Anwesenheit der Nitrosylgruppe hat eine Symmetrierniedrigung von C_{3v} nach C_s zur Folge und sollte somit eine Aufspaltung der zweifach entarteten $\nu_e\text{PM}_3$ bewirken. Tatsächlich findet man in den Spektren der Komplexe **1a**–**4a** zwei asymmetrische PM_3 -Valenzschwingungen, während $\nu_s\text{PM}_3$ aus den bei den isosteren Nickelkomplexen bereits aufgeführten Gründen wieder nur für **1a** und **2a** im für uns zugänglichen Bereich von $> 280/\text{cm}$ zuzuordnen ist.

⁵⁾ D. F. Keely und R. E. Johnson, *J. inorg. nuclear Chem.* **11**, 33 (1959).

⁶⁾ W. Beck und K. Lottes, *Chem. Ber.* **98**, 2657 (1965).

Da mit zunehmender Größe des Phosphinliganden, d. h. mit zunehmender Bindungslänge $P-M$, die Wirkung des asymmetrischen Kraftfeldes der $(CO)_2(NO)Co$ -Gruppe auf die PM_3 -Valenzschwingungen abnimmt, sind in Richtung von **1a** nach **4a** abnehmende Frequenzdifferenzen $\nu_e'PM_3 - \nu_e''PM_3$ zu erwarten, was durch die Spektrenbefunde bestätigt wird.

Tab. 1. IR-Absorptionen in cm^{-1} der Phosphine **1**, **2**, **3** und **4** sowie der Komplexe **1a**, **2a**, **3a** und **4a** (st=stark, m=mittel, s=schwach, Sch=Schulter)

Verbindung	ν_{CO}^{\prime} A'	$\nu_{CO}^{\prime\prime}$ A''	ν_{CO}^{\prime} A''	ν_{NO}^{\prime} A'	$\nu_{as}PM_3(E)$ $\nu_e PM_3(A')$	$\nu_e PM_3(A'')$	$\bar{\nu}$	$\nu_s PM_3(A_1)$	Δ^c
$P[C(CH_3)_3]_3$ (1) ^{a)}					662 st			637 m	-78
$(CO)_2(NO)CoP[C(CH_3)_3]_3$ (1a) ^{b)}	2008 m	1947 st	1916 Sch	1727 m	589 st	579 m	584	565 m	
$P[Si(CH_3)_3]_3$ (2) ^{a)}					460 st			380 m	-59
$(CO)_2(NO)CoP[Si(CH_3)_3]_3$ (2a) ^{b)}	2024 m	1965 st	1927 Sch	1742 m	413 m	389 m	401	312 s	
$P[Ge(CH_3)_3]_3$ (3) ^{a)}					397 st			320 m	-13
$(CO)_2(NO)CoP[Ge(CH_3)_3]_3$ (3a) ^{b)}	2016 m	1960 st	1931 Sch	1739 m	392 st	376 m	384		
$P[Sn(CH_3)_3]_3$ (4) ^{a)}					351 st			284 m	-2
$(CO)_2(NO)CoP[Sn(CH_3)_3]_3$ (4a) ^{b)}	2008 m	1938 st	1934 Sch	1718 m	352 st	345 m	349		

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

b) In CH_2Cl_2 .

c) $\Delta = \nu_e PM_3(\text{Komplex}) - \nu_{as} PM_3(\text{Ligand})$, wobei $\nu_e PM_3 = 1/2(\nu_e' + \nu_e'')$.

Nimmt man die Frequenzdifferenzen $\Delta = \nu_e PM_3(\text{Komplex}) - \nu_{as} PM_3(\text{Ligand})$ (als $\nu_e PM_3$ werden die Mittelwerte $1/2(\nu_e' + \nu_e'')$ verwendet) als Maß für die Veränderung in der $P-M$ -Bindungsstärke beim Übergang vom freien zum koordinierten Phosphin, so nimmt die $P-M$ -Bindungsschwächung in der Reihenfolge **1** > **2** > **3** > **4** ab. (Die Zuordnung der Frequenzwerte von **1** und somit auch seine Stellung in dieser Reihe ist mit einem relativ großen Unsicherheitsfaktor belastet.)

¹H-NMR-Spektren

Setzt man in den ¹H-NMR-Spektren (Benzol) die Größe der Kopplungskonstante $J(^1H-CM^3P)$ als Maß für die Positivierung des Phosphors, so nimmt diese sowohl in der Reihe von **1** nach **4** als auch von **1a** nach **4a** regelmäßig ab (Tab. 2). Aus dem Verlauf der Größe $\Delta J/J_L$ ⁴⁾ innerhalb dieser homologen Reihe leitet sich eine steigende Zuwachsrate des s-Charakters der $P-M$ -Bindung bei Komplexbildung entsprechend **1** < **2** < **3** < **4** ab.

Tab. 2. Kopplungskonstanten $J(^1H-CM^3P)$ im Komplex (J_K) und in den freien Liganden (J_L) (alle Werte in Hz; Varian A 60, 60 MHz, 5proz. Lösungen in Benzol)

Verbindung	J_K	J_L	$\frac{\Delta J}{J_L}$
$(CO)_2(NO)CoP[C(CH_3)_3]_3$ (1a)	11.9	9.7	0.227
$(CO)_2(NO)CoP[Si(CH_3)_3]_3$ (2a)	5.7	4.6	0.239
$(CO)_2(NO)CoP[Ge(CH_3)_3]_3$ (3a)	5.3	4.0	0.325
$(CO)_2(NO)CoP[Sn(CH_3)_3]_3$ (4a)	3.6	1.95	0.846

Der $(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Co}$ -Rest besitzt eine geringere π -Donatorfähigkeit als die $(\text{CO})_3\text{Ni}$ -Gruppe⁷⁾. Daher werden Rückbindungseffekte in der Co–P-Bindung und $(d \rightarrow d)\pi$ -Wechselwirkungen in der P–M-Bindung bei den hier betrachteten Komplexen eine vergleichsweise geringere Rolle spielen als bei den analogen Nickelkomplexen⁴⁾.

UV-Spektren

Die UV-Spektren von **1a**–**4a** wurden an $10^{-4} m$ Lösungen in sauerstofffreiem Cyclohexan aufgenommen. Reproduzierbare Extinktionswerte wurden jedoch nur für die Absorptionsbanden von **1a** und **4a** erhalten (Tab. 3), da sich diese Verbindungen im Gegensatz zu den rasch zerfallenden Komplexen **2a** und **3a** während der Messung nur langsam zersetzen.

Bei den Absorptionsbanden bei 388 (**1a**) und 397 $m\mu$ (**4a**) wird es sich um $(d \rightarrow d)$ -Übergänge handeln. Die Energieaufspaltung der d -Niveaus des Kobalts ist unter dem Einfluß des Liganden **1** größer als unter dem Einfluß von **4**. Bringt man die Polarisierbarkeit der Liganden in Zusammenhang mit der Größe der Aufspaltung, so kann aus den UV-spektroskopischen Befunden für **1** eine höhere Polarisierbarkeit als für **4** abgeleitet werden. Die Banden bei 268 (**1a**) bzw. 294 $m\mu$ (**4a**) dürften, ihrer Intensität zufolge, charge-transfer-Übergängen entsprechen.

Tab. 3. UV-Spektroskopische Daten der Komplexe **1a** und **4a** (Beckman DB, 10-mm-Quarzküvetten, $10^{-4} m$ in O_2 -freiem Cyclohexan)

Verbindung	$m\mu$	ϵ	$m\mu$	ϵ
$(\text{CO})_3(\text{NO})\text{Co}$	374	640		
$(\text{CO})_2(\text{NO})\text{CoP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (1a)	388	800	268	60000
$(\text{CO})_2(\text{NO})\text{CoP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (4a)	397	700	294	60000

Ionisierungspotentiale

Zur massenspektroskopischen Ermittlung der Ionisierungspotentiale⁸⁾ wurden unter Verwendung von Xenon als Standard **1a** und **3a** bei 70° im Vakuum verdampft (**4a** zersetzt sich bereits unter diesen Bedingungen). Die dabei erhaltenen Potentialwerte von $IP = 6.73 \pm 0.1 \text{ eV}$ für **1a** bzw. $IP = 7.08 \pm 0.1 \text{ eV}$ für **3a** zeigen u. a., daß die positive Partiaalladung des Phosphors in **3a** größer ist als in **1a**. Eine plausible Erklärung dafür liefert die schon bei den analogen Nickelkomplexen⁴⁾ angenommene $(d \rightarrow d)\pi$ -Überlappung zwischen P und M, die zu einer Delokalisierung negativer Ladung von P nach M führt. Eine derartige Wechselwirkung kann aber nur zwischen Phosphor und Germanium, d. h. in **3a** stattfinden, nicht dagegen in **1a**, da dem Kohlenstoff d -Orbitale geeigneter Energie fehlen.

Diskussion der Meßergebnisse

Die Abnahme des relativen π -Acceptorvermögens der Organoelementphosphine in der Reihenfolge **2** > **3** > **1** = **4**, die Abnahme der Schwächung der P–M-Bin-

⁷⁾ R. D. Fischer, Chem. Ber. **93**, 165 (1960); W. Strohmeier, J. F. Guttenberger und F. J. Müller, Z. Naturforsch. **22b**, 1091 (1967).

⁸⁾ Atlas CH 4, 50 eV.

dungen bei der Komplexbildung in der Reihenfolge $1 > 2 > 3 > 4$ sowie die relative Änderung des s-Charakters der P—M-Bindung bei der Komplexbildung in der Reihenfolge $1a < 2a < 3a < 4a$ entsprechen qualitativ weitgehend den Befunden bei den analogen Nickelkomplexen⁴⁾. Die Modellvorstellung variabler, synergistisch bestimmter π -Acceptor- und σ -Donoreigenschaften⁴⁾ läßt auch hier eine widerspruchslöse Korrelation der Ergebnisse verschiedener Meßmethoden zu.

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 Dr. J. Müller vom anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München für die Bestimmung der Ionisierungspotentiale, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für eine Spende von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Verbindungen 1a–4a: Tab. 4 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen an Organometallphosphin und Nitrosyltricarbonylkobalt, über die Reaktionszeiten und Temperaturen sowie über die Ausbeuten und Zersetzungspunkte der erhaltenen Komplexe. Aus Tab. 5 sind die Analysenwerte der Verbindungen zu entnehmen. Alle Derivate des Nitrosyltricarbonylkobalts wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und Licht unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Stickstoff dargestellt. Die Umsetzungen wurden an Hand der abgespaltenen Menge Kohlenmonoxid verfolgt. Hierzu wird ein mit Wasser oder Quecksilber gefüllter Gasometer mit vorgeschalteten Trockenrohren (P_4O_{10} oder Silicagel) verwendet.

Tab. 4. Darstellung der Komplexe 1a–4a

Phosphin g (mMol)	$(\text{CO})_3(\text{NO})\text{Co}$ g (mMol)	Reakt.-Zeit (Stdn.) Reakt.-Temp.	Reaktionsprodukt	Ausb. g (%)	Zers.-P.
$\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (1) 2.0 (10)	1.7 (10)	172 25°	$(\text{CO})_2(\text{NO})\text{CoP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (1a)	2.43 (70)	110°
$\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (2) 2.5 (10)	1.7 (10)	12 25°	$(\text{CO})_2(\text{NO})\text{CoP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (2a)	3.16 (80)	110°
$\text{P}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (3) 3.8 (10)	1.7 (10)	6 25°	$(\text{CO})_2(\text{NO})\text{CoP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (3a)	4.23 (80)	130°
$\text{P}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (4) 5.2 (10)	1.7 (10)	6 25°	$(\text{CO})_2(\text{NO})\text{CoP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (4a)	6.01 (90)	190°

Tab. 5. Analysenwerte der Komplexe 1a–4a

	-nitrosyl-dicarbonyl-kobalt	Summenformel	Mol.- Gew. *)	C	H	Co	N	M
1a	Tri(tert.-butyl)- phosphin-	$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{CoNO}_3\text{P}$	Ber. 347.3 Gef. 350	48.42 48.24	7.84 7.95	17.00 17.3	4.03 4.10	
2a	Tris(trimethylsilyl)- phosphin-	$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{CoNO}_3\text{PSi}_3$	Ber. 395.5 Gef. 408	33.41 33.55	6.88 6.92	14.90 14.7	3.54 3.60	
3a	Tris(trimethylgermyl)- phosphin-	$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{CoGe}_3\text{NO}_3\text{P}$	Ber. 529.0 Gef. 540	24.98 25.06	5.15 5.20	11.14 11.5	2.65 2.70	41.17 42.2
4a	Tris(trimethylstannyl)- phosphin-	$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{CoNO}_3\text{Psn}_3$	Ber. 667.3 Gef. 680	19.80 19.94	4.08 4.13	8.83 8.5	2.10 2.12	53.36 54.0

*)Bestimmung kryoskopisch in Benzol.

In allen Fällen wurden zu den in 50 ccm Tetrahydrofuran vorgelegten *Organometallphosphinen* 1.73 g (10 mMol) *Nitrosyltricarbonylkobalt* in 50 ccm Tetrahydrofuran getropft. Nach Ablauf der Reaktionszeit (unter magnetischem Rühren) wurde im Falle von **1a** das Lösungsmittel bei Raumtemp., im Falle von **2a** unbedingt unterhalb 0° bei 0.1 Torr abgezogen; dann werden die Komplexe aus Pentan umkristallisiert. Bei **3a** und **4a** wurden die Reaktionslösungen nach beendeter Umsetzung auf -80° abgekühlt und die dabei ausgefallenen Komplexe abgesaugt und aus kaltem Tetrahydrofuran umkristallisiert.

[459/69]