

Herbert Schumann, Othmar Stelzer, Udo Niederreuther und Lutz Rösch

Organometallphosphin-substituierte Übergangsmetall-Komplexe, X¹⁾

Organometallphosphin-tetracarbonyl-eisen-Komplexe²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 4. März 1970)

■
Pentacarbonyleisen reagiert bei UV-Bestrahlung mit Tri(*tert*-butyl)-, Tris(trimethylsilyl)-, Tris(trimethylgermyl)- bzw. Tris(trimethylstannyl)-phosphin unter Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung entsprechender [Tris(triorganoelement-IVa)-phosphin]-tetracarbonyl-eisen-Komplexe. Dieselben Verbindungen entstehen auch unter Abspaltung von Pentacarbonyleisen aus Enneacarbonyldiisen und den genannten Tris(triorganoelement-IVa)-phosphinen. Die IR-, ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe werden mitgeteilt und diskutiert.

Organometal phosphine Substituted Transition Metal Complexes, X¹⁾

(Organometal phosphine)tetracarbonyliron Complexes²⁾

■
Pentacarbonyliron reacts on u. v. irradiation with tri(*tert*-butyl)-, tris(trimethylsilyl)-, tris(trimethylgermyl)-, and tris(trimethylstannyl)phosphine with displacement of one CO-ligand to give the corresponding tris[(triorganoelement-IVa)phosphine]tetracarbonyliron complexes. The same compounds can also be synthesized by elimination of pentacarbonyliron from enneacarbonyldiiron in the presence of the tris(triorganoelement-IVa)phosphines. The i. r., ¹H n. m. r., and ³¹P n. m. r. spectroscopic data of the complexes are reported and discussed.

In Metallcarbonylen können die CO-Gruppen durch σ -Donatoren, wie sie beispielsweise Organophosphine und auch organometallsubstituierte Phosphine darstellen, verdrängt werden. So stellten wir kürzlich [Tris(triorganoelement-IVa)-phosphin]-triacarbonylnickel³⁾- und [Tris(triorganoelement-IVa)-phosphin]-nitrosyldicarbonylkobalt-Komplexe dar¹⁾. Nachfolgend wird über Darstellung und Eigenschaften von [Tris(triorganoelement-IVa)-phosphin]-tetracarbonyl-eisen-Komplexen berichtet.

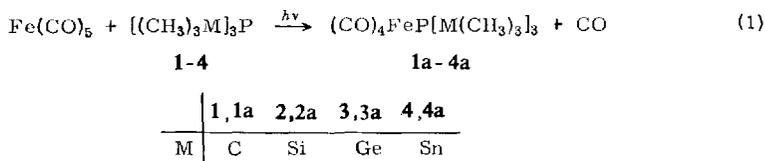
¹⁾ IX. Mittel.: H. Schumann, O. Stelzer und U. Niederreuther, Chem. Ber. 103, 1391 (1970).

²⁾ Vorläuf. Mittel.: H. Schumann und O. Stelzer, J. organomet. Chem. 13, 25 (1968); H. Schumann, O. Stelzer und U. Niederreuther, ebenda 16, 64 (1969).

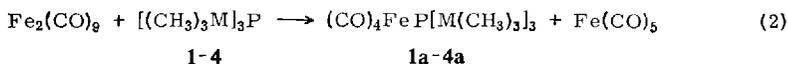
³⁾ H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther und L. Rösch, Chem. Ber. 103, 1383 (1970).

Darstellung und Eigenschaften

Während Pentacarbonyleisen und Tris(triorganoelement-IVa)-phosphine in Tetrahydrofuran selbst bei längerem Erhitzen nicht direkt miteinander reagieren, erweist sich die photochemische Methode⁴⁾ zur Darstellung der gesuchten [Tris(triorganoelement-IVa)-phosphin]-tetracarbonyl-eisen-Komplexe als sehr gut geeignet. Bestrahlt man Lösungen von Pentacarbonyleisen und Tri(tert.-butyl)-phosphin (**1**), Tris(trimethylsilyl)-phosphin (**2**), Tris(trimethylgermyl)-phosphin (**3**) bzw. Tris(trimethylstannyl)-phosphin (**4**) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur 2–3 Stunden mit UV-Licht, so bilden sich unter CO-Abspaltung die Komplexe **1a–4a** in Ausbeuten zwischen 80 und 96%.



Da sich aber Pentacarbonyleisen bei UV-Bestrahlung bekanntlich zu Enneacarbonyldi-eisen und Kohlenmonoxid umsetzt⁵⁾, ist anzunehmen, daß nicht ursprünglich vorliegendes Pentacarbonyleisen, sondern intermediär gebildetes Enneacarbonyldi-eisen mit den Phosphinen **1–4** reagiert. Bestätigt wird diese Annahme durch die in 50–90 proz. Ausbeute erfolgende Bildung der Komplexe **1a–4a** in mehr als 24stdg. Reaktion von Enneacarbonyldi-eisen mit **1, 2, 3** bzw. **4** in Benzol bei Raumtemperatur.



Eine Darstellung der Komplexe **1a–4a** aus Dodecacarbonyl-tri-eisen und **1–4** gelang jedoch selbst bei zweimonatiger Umsetzungsdauer nicht.

Die Komplexe **1a–4a** sind intensiv gelbe, kristalline Festkörper, die eine höhere thermische Stabilität als die entsprechenden Nickelverbindungen³⁾ besitzen und im Gegensatz zu diesen und den analogen Kobalt-Komplexen¹⁾ sauerstoffempfindlich sind. Sie oxydieren sich an der Luft rasch zu braunroten, paramagnetischen Substanzen.

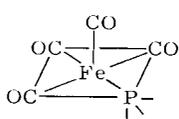
Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

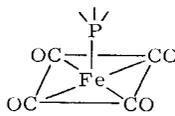
Für die Eisencarbonyl-Komplexe **1a–4a** besteht prinzipiell die Möglichkeit zur Ausbildung von vier Stereoisomeren mit jeweils unterschiedlicher Lokalsymmetrie am Eisen und damit unterschiedlicher Zahl oder Art IR-aktiver CO-Valenzschwingungen. Bei quadratisch pyramidalen Ligandenanordnungen um das zentrale Eisen kann das Phosphinmolekül eine Position in der Basisfläche oder die Pyramidenspitze besetzen und bei trigonal bipyramidalen Ligandenanordnungen eine äquatoriale oder axiale Position einnehmen.

⁴⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3613 (1969).

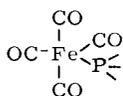
⁵⁾ E. Speyer und H. Wolf, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1424 (1927).



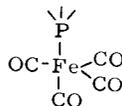
Symmetrie C_s
 $\nu\text{CO}: 3 A' + A''$



Symmetrie C_{4v}
 $\nu\text{CO}: A_1 + E$



Symmetrie C_{2v}
 $\nu\text{CO}: 2 A_1 + B_1 + B_2$



Symmetrie C_{3v}
 $\nu\text{CO}: 2 A_1 + E$

Aus Tab. 1 ist zu entnehmen, daß in den Spektren aller vier Komplexe jeweils 4 CO-Valenzschwingungen auftreten, womit die Strukturen der Symmetrie C_{4v} und C_{3v} ausgeschlossen sind. (Die geringe Linienbreite der CO-Banden sowie die kurze Relaxationszeit der Meßmethode lassen die Annahme eines sich rasch einstellenden Gleichgewichtes zwischen diesen beiden Isomeren, das heißt die Annahme einer Pseudorotation am Eisen nicht zu.)

Tab. 1. IR-Absorptionen in cm^{-1} der Phosphine **1–5** sowie der Komplexe **1a–5a**
(st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter)

Verbindung	νCO A_1 (eq)	νCO A_1 (ax)	νCO B_2 (ax)	νCO B_1 (eq)	$\nu_e\text{PM}_3(E_1)$ $\nu_{as}\text{PM}_3(E)$	$\nu_s\text{PM}_3(A_1)$	Δ
$\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (1) ^{a)}					662 st	637 m	
$(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (1a) ^{b, c)}	2045 m	1965 st	1923 st	1887 m	592 st	?	70
$\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (2) ^{a)}					460 st	380 m	
$(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (2a) ^{b)}	2062 m	1946 st	1908 st	1873 m	435 st	285 m	-25
$\text{P}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (3) ^{a)}					397 st	320 m	
$(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (3a) ^{b)}	2041 m	1946 st	1908 st	1880 m	402 m		+5
$\text{P}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (4) ^{a)}					351 st	284 m	
$(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (4a) ^{b)}	2037 m	1953 st	1923 st	1887 m	361 m		+10
$\text{PSn}(\text{CH}_3)_3[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (5) ^{d)}					715 Sch	705 s	
$(\text{CO})_4\text{FePSn}(\text{CH}_3)_3[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (5a) ^{a)}	2038 st	1955 st	1924 st	1888 Sch	720 Sch	661 s	

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

b) In CH_2Cl_2 .

c) Eine sorgfältige Nachvermessung ergab die hier angegebenen Werte²⁾.

d) In Substanz, 0,025 mm Schichtdicke.

Da andererseits bei Eisen(0)-Komplexen des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ noch nie eine zur Symmetrie C_s führende quadratisch pyramidale Ligandenanordnung beobachtet wurde und das Fehlen von Satellitenbanden oder Bandenschultern das Vorliegen eines Gemisches der beiden trigonal bipyramidalen Isomeren ausschließt⁶⁾, nehmen wir in Übereinstimmung mit dem Bau analoger Phosphin-tetracarbonyl-eisen-Komplexe^{6–9)} für die Verbindungen **1a–4a** eine trigonal bipyramidale Struktur der Symmetrie C_{2v} an. Betrachtet man $\nu\text{CO}(A_1\text{eq})$ als diagnostisch für das π -Acceptorvermögen der Phosphine **1–4**, so ergibt sich bezüglich dieser Eigenschaft folgende Abstufung:

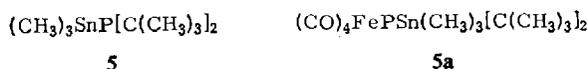
6) J. D. P. Tripathi und M. Bigorgne, J. organomet. Chem. **9**, 307 (1967).

7) J. Lewis, R. S. Nyholm, A. G. Osborn und S. S. Sandhu, Chem. and Ind. **1963**, 1398.

8) A. F. Clifford und A. K. Mukherje, Inorg. Chem. **2**, 151 (1963).

9) W. Hieber und S. Anderson, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 238 (1932).

$2 > 1 > 3 > 4$. Aufgrund der Lage der entsprechenden CO-Valenzschwingung im Spektrum von [Trimethylstannyl-di(tert.-butyl)-phosphin]-tetracarbonyl-eisen¹⁰⁾ (**5a**) ordnet sich Trimethylstannyl-di(tert.-butyl)-phosphin (**5**) in dieser Reihe zwischen **3** und **4** ein.



Wie bei den analogen [Tris(triorganoelement-IVa)-phosphin]-triacarbonyl-nickel-Komplexen³⁾ kann auch hier die Frequenzdifferenz zwischen $\nu_c(\text{E})$ der Komplexe **1a–4a** und $\nu_{\text{as}}(\text{E})$ der freien Phosphine **1–4** physikalisch sinnvoll als Maß für die mit der Komplexbildung verbundene Schwächung der P–M-Bindung herangezogen werden: $1 > 2 > 3 > 4$.

¹H-NMR-Spektren

Die Komplexe **1a–5a** wurden in 10proz. Lösungen in Benzol vermessen. Die für eine Diskussion der Bindungsverhältnisse wichtigen Kopplungskonstanten sind aus Tab. 2 zu entnehmen. Setzt man die Größe der Kopplungskonstanten $J(^1\text{HCM}^{31}\text{P})$, im Fall von **5** und **5a** $J(^1\text{HCSn}^{31}\text{P})$, als Maß für die Positivierung des Phosphors, so nimmt diese, abgesehen von einer geringfügigen Unstetigkeit zwischen **2a** und **3a**, sowohl beim Übergang von **1** nach **5** als auch von **1a** nach **5a** ab. Wird die Größe $\Delta J/J_L$ als Kriterium für die relative Änderung des s-Charakters der P–M-Bindung herangezogen, so ergibt sich die Reihenfolge $2 < 1 < 3 < 5 < 4$.

Tab. 2. Kopplungskonstanten $J(^1\text{HCM}^{31}\text{P})$ 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	$\frac{\Delta J}{J_L}$
$(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (1a)	12.5	9.7	0.285
$(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (2a)	5.25	4.6	0.141
$(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (3a)	5.45	4.0	0.362
$(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (4a)	3.6	1.95	0.845
$(\text{CO})_4\text{FePSn}(\text{CH}_3)_3[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (5a) ^{a)}	14.3	11.4	0.254
$(\text{CO})_4\text{FePSn}(\text{CH}_3)_3[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (5a) ^{b)}	2.5	1.5	0.66

a) $J(^1\text{HCC}^{31}\text{P})$.

b) $J(^1\text{HCSn}^{31}\text{P})$.

³¹P-NMR-Spektren

Die Spektren der Komplexe **1a–5a** wurden an gesättigten Lösungen in Tetrahydrofuran aufgenommen (Tab. 3). Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der Signale mit jenen der entsprechenden [Tris(triorganoelement-IVa)-phosphin]-triacarbonyl-nickel-Komplexe³⁾, so fällt deren teilweise sehr erhebliche Verschiebung nach niedrigeren Feldern auf. Nach Grim et al.¹¹⁾ wird die Größe der chemischen Verschiebung der ³¹P-Resonanzsignale von Verbindungen des dreiwertigen Phosphors in erster Linie durch den lokalen paramagnetischen Term bestimmt.

¹⁰⁾ H. Schumann, O. Stelzer und L. Rösch, J. organomet. Chem. **21**, 351 (1970).

¹¹⁾ S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5573 (1967).

Tab. 3. Chemische Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale der Komplexe (δ_{K}) **1a**–**5a** und der freien Liganden (δ_{L}) **1**–**5** (δ -Werte in Hz; 85proz. Phosphorsäure als externer Standard) (Varian HA-100 (40.5 MHz), gesättigt in THF)

Verbindung	δ_{K}	δ_{L}	Δ
$(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (1a)	– 123.3	– 62.7	– 60.6
$(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (2a)	+ 214.5	+ 251	– 36.5
$(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_3$ (3a)	+ 90	+ 228	– 138
$(\text{CO})_4\text{FeP}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (4a)	+ 131.5	+ 330	– 198.5
$(\text{CO})_4\text{FePSn}(\text{CH}_3)_3[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (5a)	– 63	– 20.3	– 42.7

Bei der Komplexierung sind zunächst die Ausbildung der σ -Bindung zwischen Phosphor und Übergangsmetall sowie die ($d \rightarrow d$) π -Rückbindungsanteile vom Übergangsmetall zum Phosphor zu berücksichtigen. Demnach lassen sich die vergleichsweise niedrigen Werte der chemischen Verschiebung der ^{31}P -Resonanzsignale von **1a**–**5a** mit einem starken, durch ($d \rightarrow d$) π -Rückbindungsanteile nicht mehr ausreichend kompensierten Ladungsabzug vom Phosphor bzw. aus der P–M-Bindung erklären. Die geringe Wechselwirkung zwischen den leeren d-Orbitalen des Phosphors und den mit Elektronen besetzten d-Orbitalen des Eisens ist eine direkte Folge der äquatorialen Position des Phosphinliganden, da hierbei die beiden stark π -gebundenen, axialen CO-Liganden zusammen mit dem Phosphinliganden um dieselben Elektronen konkurrieren¹²⁾. Aus der Koordinationsverschiebung $\Delta = \delta_{\text{K}} - \delta_{\text{L}}$ ergibt sich bezüglich der Änderung des Bindungswinkels $\text{M}-\text{P}-\text{M}$ beim Übergang vom freien Liganden zum Komplex folgende Abstufung: **4** > **3** > **1** > **5** > **2**.

Diskussion der Meßergebnisse

Die Abnahme des relativen π -Acceptorvermögens der Organoelementphosphine **1**–**4** in der Reihenfolge **2** > **1** > **3** > **4**, die Abnahme der Schwächung der P–M-Bindung bei der Komplexierung beim Übergang **1** > **2** > **3** > **4**, die relative Änderung des s-Charakters der P–M-Bindung bei der Komplexierung in Richtung **2** < **1** < **3** < **4** sowie die Änderung des Bindungswinkels $\text{M}-\text{P}-\text{M}$ beim Übergang vom freien Phosphin zum Komplex in der Reihe **4** > **3** > **1** > **2** entsprechen qualitativ weitgehend den Befunden bei den entsprechenden Nickel³⁾⁻ und Kobalt¹⁾⁻Komplexen. Lediglich die Stellung von **1** bzw. **1a** stimmt nicht in allen Fällen überein, was mit dem Fehlen energetisch geeigneter Kohlenstoff-d-Orbitale plausibel erklärbar ist. Die an Hand der analogen Nickelkomplexe³⁾ abgeleitete Modellvorstellung von sich gegenseitig synergistisch beeinflussenden π -Acceptor- und σ -Donoreigenschaften der Phosphinliganden kann auch auf die Verbindungen **1a**–**4a** sinnvoll übertragen werden.

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}P -NMR-Spektren sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹²⁾ A. P. Hagen und A. G. Mac Diarmid, Inorg. Chem. **6**, 688 (1967).

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Verbindungen 1a–4a: Tab. 4 gibt einen Überblick über die eingesetzten Mengen an Organometallphosphin, die Reaktionszeiten sowie über die Ausbeuten und Zersetzungspunkte der erhaltenen Komplexe. Aus Tab. 5 sind die Analysenwerte der Verbindungen zu entnehmen. Alle Derivate des Pentacarbonyleisens wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Stickstoff dargestellt.

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

Phosphin g (mMol)	Reakt.-Zeit (Stdn.)		Reaktionsprodukt	g Ausb. (%)		Zers.-P.
	Methode a)	Methode b)		Methode a)	Methode b)	
P[C(CH ₃) ₃] ₃ (1) 2.0 (10)	720	3	(CO) ₄ FeP[C(CH ₃) ₃] ₃ 1a	1.9 (50)	2.9 (80)	140°
P[Si(CH ₃) ₃] ₃ (2) 2.5 (10)	350	3	(CO) ₄ FeP[Si(CH ₃) ₃] ₃ 2a	2.5 (60)	3.8 (91)	110°
P[Ge(CH ₃) ₃] ₃ (3) 3.8 (10)	100	2	(CO) ₄ FeP[Ge(CH ₃) ₃] ₃ 3a	4.4 (80)	5.2 (95)	120°
P[Sn(CH ₃) ₃] ₃ (4) 5.2 (10)	75	2	(CO) ₄ FeP[Sn(CH ₃) ₃] ₃ 4a	6.2 (90)	6.6 (96)	142°

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

-tetracarbonyl-eisen		Summenformel	Mol.-Gew.*)	C	H	Fe	M
1a	[Tri(tert.-butyl)-phosphin]-	C ₁₆ H ₂₇ FeO ₄ P	Ber. 370.2 Gef. 372	51.91 52.06	7.35 7.41	15.09 14.7	
2a	[Tris(trimethylsilyl)-phosphin]-	C ₁₃ H ₂₇ FeO ₄ PSi ₃	Ber. 418.4 Gef. 422	37.32 37.81	6.50 6.53	13.35 13.6	20.14 21.1
3a	[Tris(trimethylgermyl)-phosphin]-	C ₁₃ H ₂₇ FeGe ₃ O ₄ P	Ber. 552.0 Gef. 561	28.29 28.43	4.93 5.02	10.12 10.6	39.46 40.4
4a	[Tris(trimethylstannyl)-phosphin]-	C ₁₃ H ₂₇ FeO ₄ PSn ₃	Ber. 690.3 Gef. 702	22.62 22.84	3.94 3.94	8.09 8.3	51.59 52.8

* Bestimmung kryoskopisch in Benzol.

Methode a): Eine Lösung von 3.6 g (10 mMol) *Enneacarbonyldi Eisen* in 50 ccm *Benzol* wird mit der angegebenen Menge des jeweiligen *Organoelementphosphins* versetzt und mit einem Magnetrührer intensiv gerührt. Durch IR-spektroskopische Untersuchung an im Abstand von 4 Stdn. entnommenen Proben wird geprüft, wann die Menge des abgespaltenen Pentacarbonyleisens konstant bleibt. Zu diesem Zeitpunkt wird die Umsetzung unterbrochen und das gebildete Pentacarbonyleisen zusammen mit dem Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Die so erhaltenen Rohprodukte werden mehrmals aus Pentan bei -40° umkristallisiert. Nach weiterer Reinigung durch Säulenchromatographie an Cellulosepulver MN₂₅₄ (Macherey und Nagel) mit Tetrahydrofuran/Pentan (60 : 40) erhält man die Komplexe als hellgelbe Pulver, die sich an der Luft rasch braun bis schwarz färben. Die Sublimation bei $80-110^\circ/10^{-5}$ Torr liefert hochreine Produkte.

Methode b): Eine Lösung von 2.0 g (10 mMol) *Pentacarbonyleisen* in 50 ccm *Tetrahydrofuran* wird mit der angegebenen Menge des jeweiligen *Organoelementphosphins* versetzt und in einer Bestrahlungsapparatur unter magnetischem Rühren mit UV-Licht (Quarzlampe Q 81 Hanau) bestrahlt. Die Umsetzungen werden an Hand der abgespaltenen Mengen Kohlenmonoxid verfolgt. Hierzu wird ein mit Wasser oder Quecksilber gefüllter Gasometer mit vorgeschaltetem Trockenrohr (P₄O₁₀ oder Silicagel) verwendet. Man entfernt nach Abspaltung der berechneten Menge Kohlenmonoxid das Lösungsmittel i. Vak. ($0-20^\circ/10^{-5}$ Torr), kristallisiert mehrmals aus Pentan um und sublimiert bei $80-110^\circ/10^{-5}$ Torr.