

Mathias Höfler und Manfred Schnitzler

Austauschreaktionen an komplexgebundenen Liganden von Elementen der V. Hauptgruppe, II<sup>1)</sup>

## Eine neue Methode zur Darstellung von Phosphinkomplexen der Übergangsmetalle

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 28. Juni 1971)

Es wird über eine neue Methode zur Darstellung der Phosphinkomplexe  $C_5H_5Mn(CO)_2PH_3$  (**3**) und  $C_5H_5Mn(CO)_2(C_6H_5PH_2)$  (**4**) berichtet. Die IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren der neu dargestellten Verbindung **4** werden angegeben und diskutiert.

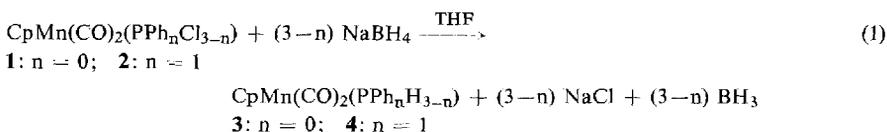
### Exchange Reactions at Complexed Ligands of Elements of Group VB, II<sup>1)</sup>

#### A New Way to Phosphine-Complexes of Transition Metals

The complexes  $C_5H_5Mn(CO)_2PH_3$  (**3**) and  $C_5H_5Mn(CO)_2(C_6H_5PH_2)$  (**4**) are prepared by a new method. The i. r., <sup>1</sup>H n. m. r. and mass spectra of the new compound **4** are reported and discussed.

In früheren Arbeiten<sup>1,2)</sup> konnte gezeigt werden, daß sich in Übergangsmetall-Phosphinkomplexen, die P–Cl-Bindungen enthalten, dieses Halogen leicht gegen andere Nucleophile, wie etwa  $NR_2^-$  und  $OR^-$ , austauschen läßt.

Um die Anwendungsbereiche dieser Methode abzugrenzen, haben wir nun  $CpMn(CO)_2PCl_3$  (**1**) und  $CpMn(CO)_2(PPhCl_2)$  (**2**) ( $Cp = C_5H_5$ ;  $Ph = C_6H_5$ ) mit Natriumborhydrid bzw. Lithiumaluminiumhydrid in THF bzw. Äther umgesetzt. Wir erhielten dabei in glatter Reaktion einen vollständigen Chlor-Wasserstoff-Austausch<sup>3)</sup> gemäß:



Die Verbindung **3** wurde erstmals von *E. O. Fischer* und Mitarbb. dargestellt<sup>4,5)</sup>.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: *M. Höfler* und *W. Marre*, *Angew. Chem.* **83**, 174 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 187 (1971).

<sup>2)</sup> *Th. Kruck*, *M. Höfler*, *H. Jung* und *H. Blume*, *Angew. Chem.* **81**, 533 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 522 (1969).

<sup>3)</sup> Die Anwendbarkeit dieser Methode auf ähnliche Komplexe anderer Metalle ist inzwischen gesichert.

<sup>4)</sup> *E. O. Fischer*, *E. Louis* und *R. J. J. Schneider*, *Angew. Chem.* **80**, 122 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 136 (1968).

<sup>5)</sup> *E. O. Fischer*, *E. Louis*, *W. Bathelt* und *J. Müller*, *Chem. Ber.* **102**, 2547 (1969).

Die Reaktion verläuft bereits bei Raumtemperatur weitgehend. Zu ihrer Vervollständigung braucht daher nur noch kurze Zeit unter Rückfluß erhitzt zu werden. Bei der Hydrierung wirksamer als  $\text{NaBH}_4$  erwies sich  $\text{LiAlH}_4$ ; hier wird bei der Umsetzung in Äther bereits in kürzerer Zeit und bei Raumtemperatur ein quantitativer Austausch erzielt.

Gegenüber entsprechenden Reaktionen der freien Liganden, die im Falle von  $\text{PhPCl}_2$  mit  $\text{LiBH}_4$ <sup>6)</sup> bei 0° und im Falle von  $\text{PCl}_3$  mit  $\text{LiAlH}_4$ <sup>7)</sup> bereits bei  $-115^\circ$  vollständig verlaufen, sind die Reaktionen am komplexierten Liganden verlangsamt.

Bei längerem Stehenlassen des Komplexes **4** bei Raumtemperatur in  $\text{CCl}_4$  (3 Tage) erfolgt ein Wasserstoff-Chlor-Austausch, der zum Ausgangsprodukt **2** zurückführt.

### IR-Spektren (s. Tab. 1)

Die IR-Spektren zeigen bei ca. 2300/cm die P—H-Valenzschwingung. Diese ist sowohl im  $\text{PH}_3$ - (**3**) als auch im  $(\text{PPhH}_2)$ -Komplex (**4**) gegenüber dem freien Liganden erhöht, was auf eine Verstärkung der P—H-Bindung hinweist.

Entsprechend der sehr niedrigen Symmetrie des Komplexes ( $C_s$ , Liganden als Punktmassen) werden jeweils zwei CO-Valenzschwingungsbanden beobachtet. Die  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsfrequenzen von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhH}_2)$  (**4**) liegen dabei erwartungsgemäß zwischen denen von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PH}_3$  (**3**) und denen von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ . Hinsichtlich seiner  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften kommt ihm folglich ein Platz zwischen diesen beiden Liganden zu. Die Stellung von  $\text{PH}_3$  hinsichtlich seiner  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften wurde bereits von anderen Autoren ausführlich diskutiert<sup>4,5,8)</sup>.

Tab. 1. IR-Spektren in  $\text{cm}^{-1}$  von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Komplexen (L =  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PPhH}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ )  
vs = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach

Verbindung	$\nu_{\text{CO}}(\text{A}')$	$\nu_{\text{CO}}(\text{A}'')$	$\nu_{\text{PH}}$	$\delta_{\text{PH}}$
$\text{PhPH}_2$ <sup>9)</sup>			2288 <sup>b)</sup>	1070 <sup>b)</sup>
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PH}_3$ ( <b>3</b> ) <sup>a)</sup>	1958 <sup>d)</sup> vs 1953 <sup>c)</sup> vs	1899 <sup>d)</sup> vs 1888 <sup>c)</sup> vs	2304 <sup>d)</sup> m 2300 <sup>c)</sup> m	1027 <sup>d)</sup> s
$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhH}_2)$ ( <b>4</b> ) <sup>a)</sup>	1940 <sup>d)</sup> vs 1940 <sup>c)</sup> vs	1870 <sup>d)</sup> vs 1873 <sup>c)</sup> vs	2310 <sup>d)</sup> m 2310 <sup>c)</sup> m	1025 <sup>d)</sup> s
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ <sup>10)</sup>	1934 <sup>c)</sup> vs	1862 <sup>c)</sup> vs		

<sup>a)</sup> Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR-10-Spektrophotometer aufgenommen.

<sup>b)</sup> Als Film.

<sup>c)</sup> In  $\text{CHCl}_3$ -Lösung.

<sup>d)</sup> In KBr.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (s. Tab. 2)

Die beim Übergang vom freien zum komplexgebundenen  $\text{PH}_3$  beobachtete Zunahme der P—H-Kopplungskonstanten<sup>11)</sup> konnte in der gleichen Größe auch bei der Kom-

<sup>6)</sup> E. Wiberg und H. Nöth, Z. Naturforsch. **12b**, 125 (1957).

<sup>7)</sup> E. Wiberg und G. Müller-Schiedmayer, Chem. Ber. **92**, 2372 (1959).

<sup>8)</sup> I. H. Sabherwal und A. B. Burg, Chem. Commun. **1969**, 853.

<sup>9)</sup> H. Stenzenberger und H. Schindlbauer, Spektrochim. Acta **26A**, 1713 (1970).

<sup>10)</sup> R. S. Nyholm, S. S. Sandhu und M. H. B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] **1963**, 5916.

<sup>11)</sup> E. Moser und E. O. Fischer, J. organomet. Chem. **15**, 157 (1968).

plexbildung von  $\text{PhPH}_2$  nachgewiesen werden. Sie ist durch den zunehmenden s-Charakter der P-H-Bindung (Übergang zu  $\text{sp}^3$ -Hybrid-Orbitalen am Phosphor) bedingt<sup>11-13</sup>). Wie bei Diphenylphosphin<sup>14</sup>) und Phosphin<sup>11</sup>) verschieben sich die Resonanzsignale der an Phosphor gebundenen Protonen durch die Komplexbildung zu niedrigeren Feldstärken. Die Verschiebung wurde auf eine Abnahme der Elektronendichte in der Umgebung dieser Protonen zurückgeführt<sup>11,12</sup>).

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PH}_3$  (3),  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhH}_2)$  (4),  $\text{PH}_3$  und  $\text{PhPH}_2$

Verbindung	$\text{C}_5\text{H}_5$	P-H	$J_{\text{P-M-C}_5\text{H}_5}$ [Hz]	$J_{\text{P-H}}$ [Hz]
$\text{PH}_3$ <sup>15)</sup>		8.1–8.5		182–195
$\text{PhPH}_2$ <sup>16)</sup>		6.68		201
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PH}_3$ (3) <sup>a)</sup>	5.82	6.32	2.8	323
$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhH}_2)$ (4) <sup>a)</sup>	5.88	4.45	2.8	335

<sup>a)</sup> Die Spektren wurden mit einem Gerät Varian A-60 in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit TMS als internem Standard aufgenommen.

### Massenspektren<sup>17)</sup>

Über das Massenspektrum von **3** wurde bereits von anderer Seite berichtet<sup>5)</sup>.

Im Massenspektrum von **4** sind bei 20 eV nur 5 Signale zu finden, die dem Molekülion  $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PPhH}_2)^+$  sowie den Fragmenten  $\text{CpMnPPhH}_2^+$ ,  $\text{CpMnPPhH}^+$ ,  $\text{CpMn}^+$  und  $\text{Mn}^+$  zuzuordnen sind. Im 70-eV-Spektrum ist daneben ein weitgehender Zerfall des Liganden zu beobachten; außerdem treten Umlagerungsreaktionen ein. Charakteristisch ist die gekoppelte Eliminierung von jeweils zwei CO-Gruppen, die bei einer Reihe von Komplexen des Typs  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PR}_3$  gefunden wird<sup>18)</sup>.

Eine Abspaltung des Phosphinliganden ohne gleichzeitige CO-Eliminierung — wie beim  $\text{PH}_3$ -Komplex **3**<sup>5)</sup> — konnte beim  $\text{PhPH}_2$ -Komplex **4** nicht beobachtet werden. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum, nach dem  $\text{PhPH}_2$  hinsichtlich seiner  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften zwischen  $\text{PH}_3$  und  $\text{PPh}_3$  steht und sich daher besser zur Stabilisierung eines kationischen Bruchstückes eignet als ersteres.

Herrn Prof. Dr. Th. Kruck danken wir für das stete Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

<sup>12)</sup> G. Mavel in J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe (Edit.), Progress in Nucl. Magnetic Resonance Spectr., Vol. 1, S. 251, Pergamon, Oxford 1966.

<sup>13)</sup> I. H. Sabherwal und A. B. Burg, Inorg. nucl. Chem. Letters **5**, 259 (1969).

<sup>14)</sup> J. G. Smith und D. T. Thompson, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 1694.

<sup>15)</sup> G. M. Sheldrick, Trans. Faraday Soc. **63**, 1077 (1967).

<sup>16)</sup> E. Fluck und H. Binder, Z. Naturforsch. **22b**, 1001 (1967).

<sup>17)</sup> Die Massenspektren wurden mit einem Atlas  $\text{CH}_4$ -Gerät aufgenommen.

<sup>18)</sup> J. Müller und K. Fenderl, J. organomet. Chem. **19**, 123 (1969).

## Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und N<sub>2</sub>-gesättigt.

Die Ausgangssubstanzen *CpMn(CO)<sub>2</sub>PCl<sub>3</sub>* (**1**) bzw. *CpMn(CO)<sub>2</sub>(PPhCl<sub>2</sub>)* (**2**) wurden aus den entsprechenden Diäthylamino-phosphin-Komplexen *CpMn(CO)<sub>2</sub>P(NÄt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>* bzw. *CpMn(CO)<sub>2</sub>PPh(NÄt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>* durch HCl-Spaltung dargestellt<sup>19)</sup>.

1. *Cyclopentadienyl-dicarbonyl-phosphin-mangan(I)* (**3**): 1.0 g (3.19 mMol) **1** werden in 30 ccm THF gelöst und nach Zugabe von 1.3 g (34.2 mMol) *NaBH<sub>4</sub>* 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließendem 24stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Beim Einengen fällt **3** in braunroten Kristallen aus, die bei 70° i. Hochvak. sublimiert werden. Ausb. 475 mg (70%); Schmp. 71°.

MnC<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>P (210.0) Mol.-Gew. 210 (massenspektrometr.)

2. *Cyclopentadienyl-dicarbonyl-phenylphosphin-mangan(I)* (**4**): 1.0 g (2.85 mMol) **2** werden in 30 ccm THF gelöst und mit 1.0 g (29.4 mMol) *NaBH<sub>4</sub>* 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach weiterem 12stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Der eingeengte Extrakt wird an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt.-St. II–III; Fa. E. Merck) mit Pentan/Äther (9:1) chromatographiert. Die so gewonnene Substanz wird anschließend bei 75° i. Hochvak. sublimiert; Gelbbraune Nadeln vom Schmp. 44°. Ausb. 520 mg (64%).

MnC<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>P (286.2) Ber. Mn 19.25 C 54.50 H 4.19

Gef. Mn 19.0 C 54.34 H 4.31

Mol.-Gew. 286 (massenspektrometr.)

Die dargestellten Verbindungen sind in polaren organischen Lösungsmitteln gut, in unpolaren weniger gut löslich.

<sup>19)</sup> M. Höfler und M. Schnitzler, in Vorbereitung.