

Ernst Otto Fischer und Wolfgang Anton Herrmann

Übergangsmetall-phosphin-Komplexe, IX¹⁾

Über äq-Phosphin-nonacarbonyl-dimangan(0)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München

(Eingegangen am 10. September 1971)

Es wird über Darstellungsmethoden, Eigenschaften und das ¹H-NMR-Spektrum der neuen Komplexverbindung äq-Phosphin-nonacarbonyl-dimangan(0), (CO)₉Mn₂PH₃, berichtet. Die Stellung des Liganden PH₃ im Koordinationspolyeder konnte anhand des IR-Spektrums ermittelt werden. Das Massenspektrum der Verbindung wird diskutiert.

Transition Metal Phosphine Complexes, IX¹⁾

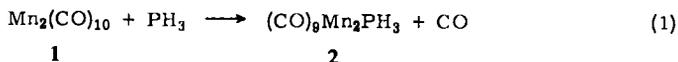
eq-Phosphinenonacarbonyldimanganese(0)

Methods of preparation, properties, and the ¹H n.m.r. spectrum of the new complex eq-phosphinenonacarbonyldimanganese(0), (CO)₉Mn₂PH₃, are reported. The position of the PH₃ ligand in the coordination polyhedron could be determined by means of the i.r. spectrum. The mass spectrum of the compound is discussed.

Die reinen Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs sowie Dieiseneacarbonyl²⁾ reagieren mit Phosphin zu CO-substituierten Komplexverbindungen. In Fortführung unserer Untersuchungen über die Komplexbildungsfähigkeit von PH₃ gegenüber Übergangsmetallen interessierten wir uns nun für dessen Verhalten gegenüber Dimangandecarbonyl. Dabei gelang uns die Synthese des ersten zweikernigen Übergangsmetall-carbonyl-phosphin-Komplexes.

Darstellung

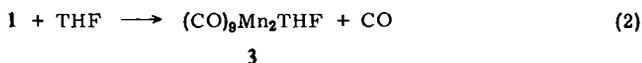
Zwei Wege erwiesen sich als präparativ gangbar: Bei Bestrahlung von Dimangandecarbonyl (1) in n-Hexan/Benzol mit UV-Licht (λ > 300 nm) entsteht bei Raumtemperatur und geringem PH₃-Überdruck (ca. 1000 Torr Gesamtdruck) nach (1) das Monosubstitutionsprodukt 2.



¹⁾ VIII. Mitteil.: E. O. Fischer, E. Louis und W. Bathelt, J. organomet. Chem. 20, 147 (1969).

²⁾ E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt und J. Müller, Chem. Ber. 102, 2547 (1969).

Eine Ausbeuterverbesserung konnte durch Verwendung des photochemisch nach (2) bequem zugänglichen aktiven THF-Zwischenkomplexes **3** erzielt werden. In einer Dunkelreaktion führt seine Umsetzung mit Phosphin bei -35° ebenfalls zu $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{PH}_3$ (**2**).



Eigenschaften

Das orangegelbe, nach beiden Methoden in fast durchscheinend dünnen Kristallplättchen anfallende **2** ist in n-Hexan mäßig, in Benzol und polaren organischen Lösungsmitteln dagegen sehr gut löslich. Die diamagnetische, bei Raumtemperatur sublimierbare Verbindung schmilzt bei $113-114^\circ$ unter Zersetzung. Sie ist in fester Form und besonders in Lösung luftempfindlich.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **2** zeigt ein scharfes Dublett mit der virtuellen Verschiebung von $\tau_{\text{PH}_3} = 7.81$ (Benzol- d_6 ; ext. TMS; 60 MHz). Dieser NMR-spektroskopische Befund fügt sich, was diamagnetische Verschiebung, Schärfe und Kopplungskonstanten ($J_{\text{P-H}_3} = 324$ Hz) der Signale betrifft, in den Rahmen des bisher vorliegenden Datenmaterials³⁾ über andere Metall-carbonyl-phosphin-Komplexe sehr gut ein.

IR-Spektrum

Im IR-Spektrum finden sich keine Banden in der Brücken-Carbonyl-Region, so daß die neue Verbindung dem Dimangandecacarbonyl analog gebaut sein sollte. Für den Bereich der ν_{CO} -Schwingungen führen gruppentheoretische Arbeiten⁴⁾ zur Voraussage von 5 Banden (2 E und 3 A_1) bei axialer Substitution, während die Symmetrie des äquatorial substituierten Moleküls 9 Banden erwarten läßt (6 A' und 3 A''). Eine Übersicht der 8 gefundenen IR-Absorptionen von **2** im Bereich der ν_{CO} -Schwingungen und einen Vergleich mit analog gebauten Verbindungen desselben Typs gibt Tab. 1.

Tab. 1. IR-Spektren von $\text{äq}-(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{L}$ -Komplexen im Bereich der ν_{CO} -Schwingungen^{a)}

Ligand, Lit.	A' (1)	A' (2)	A' (3)	A'' (2) A' (4)	A' (6)	A'' (3)
Phosphin (2)	2094 w 2045 ^{b)}	2023 s	2012 s	1996 vs 1990 vs	1970 m	1955 m
Methyl(methoxy)- carben ⁵⁾	2092 w	2024 s	2008 s	1996 vs 1986 s	1972 m	1956 m 1949 m ^{b)}
Propionitril ⁴⁾	2093 w	2022 s	2001 s	1987 vs 1985 vs	1961 m	1945 m

w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark.

^{a)} In cm^{-1} ; 0.1 mm n-Hexan-Lösung; LiF-Optik; Perkin-Elmer-Spektralphotometer Modell 21.

^{b)} Ohne Zuordnung.

³⁾ E. Moser, E. O. Fischer, W. Bathelt, W. Gretner und L. Knauß, J. organomet. Chem. **19**, 377 (1969).

⁴⁾ M. L. Ziegler, H. Haas und R. K. Sheline, Chem. Ber. **98**, 2454 (1965).

Anzahl, Lage und Intensität der Banden sprechen für eine äquatoriale Position des Phosphin-Liganden.

Was den Bereich der ν_{PH_3} - sowie den der δ_{PH_3} -Schwingungen betrifft, so sind Lage und Intensität der Banden von **2** mit den Spektren ähnlicher Komplexe durchaus zu vergleichen (Tab. 2).

Tab. 2. IR-Spektren von Übergangsmetall-carbonyl-phosphin-Komplexen im Bereich der ν_{PH_3} - und der δ_{PH_3} -Schwingungen^{a)}

Verbindung	ν_{PH_3}	δ_{PH_3}
$(\text{CO})_5\text{CrPH}_3^{2)}$	2358	1014
$(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{PH}_3$ (2)	2360	1020
$(\text{CO})_4\text{FePH}_3^{2)}$	2353	1029

^{a)} In cm^{-1} ; KBr-Preßling; Perkin-Elmer-Spektralphotometer Modell 11.

Massenspektrum

Unabhängig von $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrum sichert das Massenspektrum die Zusammensetzung von $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{PH}_3$. Aus dem Molekül-Ion ($m/e = 396$) werden stufenweise sämtliche CO-Liganden abgespalten. Anschließend werden die drei Wasserstoffatome vom Phosphorwasserstoff eliminiert. Wenn auch die CO-Abspaltung etwas leichter erfolgt als der Austritt von PH_3 , so ist doch die Konkurrenz beider Fragmentierungswege als weiterer Hinweis auf den beträchtlichen $d_{\pi}\text{-p}_{\pi}$ -Rückbindungsanteil der Metall- PH_3 -Bindung anzusehen, da generell die Abspaltung von rückbindenden Liganden aus positiven Ionen begünstigt ist.

Herrn Dr. J. Müller danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

äq-Phosphin-nonacarbonyl-dimangan(0) (**2**)

1) *Direktes Verfahren*: In einem mit zwei Hahnansätzen versehenen 250-ccm-Kolben aus Jenaer Glas werden 2.50 g (6.35 mMol) frisch sublimiertes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in 150 ccm N_2 -gesättigtem Benzol/n-Hexan (5:1) gelöst. Nachdem die Lösung mit PH_3 gesättigt ist und der Druck im Gasraum ca. 1000 Torr beträgt, wird unter kräftigem magnetischem Rühren 10 Stdn. mit UV-Licht⁶⁾ von unten bestrahlt. Erstmals nach 2, dann nochmals nach 4 und nach 6 Stdn. Gesamtreaktionsdauer wird die Belichtung unterbrochen, die Reaktionsmischung eingefroren und der im Kolben befindliche Gasraum durch Evakuieren vom abgespaltenen CO befreit. Man füllt anschließend jeweils mit reinem PH_3 aus der Vorratsfalle wieder auf. Nach 10 Stdn. wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. (50°) abgezogen, der feste, orange-gelbe Rückstand wird in 10 ccm n-Hexan unter teilweiser Lösung suspendiert und dann durch Adsorptionschromatographie an einer wassergekühlten und vor Lichteinwirkung geschützten Silicagel-Säule⁷⁾ (\varnothing 3 cm, Länge 45 cm) mit n-Hexan als Laufmittel aufgetrennt und gereinigt.

⁵⁾ E. O. Fischer und E. Offhaus, Chem. Ber. **102**, 2449 (1969).

⁶⁾ Hochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampen-GmbH, Hanau. Abstand vom Kolbenboden 2 cm.

⁷⁾ Silicagel 7734 der Fa. E. Merck, Darmstadt, 0.05–0.20 mm, 20 Stdn. bei 150° ausgeheizt, N_2 -gesättigt.

Auf die am schnellsten wandernde, goldgelbe Zone von $Mn_2(CO)_{10}$ (scharfe Banden im IR bei 2040, 2010 und 1980/cm) folgt in deutlichem Abstand $(CO)_9Mn_2PH_3$ als orangegelbe zweite Fraktion. Diese Zone wird der Säule von oben mittels einer Saugpipette entnommen, um Zersetzung größeren Ausmaßes zu verhindern. Man überführt die sie enthaltende Suspension auf eine G3-Fritte und wäscht den Komplex mit Benzol aus dem Säulenmaterial heraus. Ist das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. entfernt, wird die Substanz i. Hochvak. an einen mit Trockeneis gekühlten Finger sublimiert. **2** fällt in durchscheinend dünnen Plättchen vom Schmp. 113° (Zers.) an. Ausb. 660 mg (16.7%, bez. auf **1**).

$C_9H_3Mn_2O_9P$ (395.9) Ber. C 27.28 H 0.78 Mn 27.75 O 36.37 P 7.82
Gef. C 27.10 H 0.80 Mn 27.54 O 35.70 P 8.60
Mol.-Gew. 396 (massenspektrometr.)

2) *Indirektes Verfahren*: Ein 250-ccm-Kolben mit Kühlmantel wird mit einer Lösung von 2.50 g (6.35 mMol) $Mn_2(CO)_{10}$ in 150 ccm N_2 -gesättigtem *Tetrahydrofuran* beschickt und an einen Kryostaten angeschlossen, der eine Kühlt. von -35° aufrechterhalten soll. Das System wird unter Rühren solange mit dem Hochdruckbrenner Q 81 bestrahlt, bis sich in einer über ein Stocksches Ventil mit dem Kolben verbundenen pneumatischen Wanne etwa 77 ccm CO (Normalbedingungen) gesammelt haben.

Anschließend leitet man — ohne Bestrahlung — in die inzwischen tief karminrot gewordene Lösung von **3** mittels eines engdimensionierten Glasrohres (\varnothing 3 mm) unter weiterem magnetischem Rühren *Phosphin* ein. Die Reaktionsmischung hellt sich binnen weniger Min. auf und behält zuletzt einen orangegelben Farbton bei. Erst jetzt entfernt man das Kühlsystem und bringt den Kolbeninhalt bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvak. zur Trockne. Die nun folgende säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts erfolgt, wie unter 1) beschrieben. Ausb. 1.15 g **2** (29%, bez. auf **1**), Schmp. $113-114^\circ$ (Zers.).

[352/71]