

Metallorganische Lewis-Basen, XIX<sup>1)</sup>

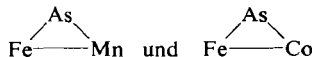
## Nucleophile Spaltung von Metall-Metall-Bindungen mit Phosphinen

Andreas Mayr, Winfried Ehrl und Heinrich Vahrenkamp\*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,  
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21

Eingegangen am 14. Juni 1974

In arsinverbrückten Zweikernkomplexen läßt sich die Hetero-Metall-Metall-Bindung mit Phosphinen spalten. Aus Molekülen mit dem Baugerüst

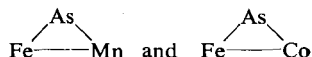


entstehen so die Verbindungen mit der Struktur Fe—As—Mn—P und Fe—As—Co—P.

Organometallic Lewis Bases, XIX<sup>1)</sup>

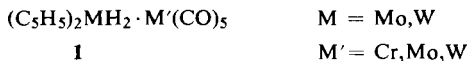
Nucleophilic Cleavage of Metal-Metal Bonds by Phosphines

In arsine bridged dinuclear complexes the hetero-metal-metal bond can be cleaved by phosphines. From molecules with the framework

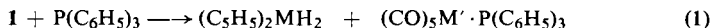


thus compounds with the structure Fe—As—Mn—P and Fe—As—Co—P are obtained.

Donor-Akzeptor-Metall-Metall-Bindungen sind selten. Sie kommen in anionischen Carbonylkomplexen und in komplizierten verbrückten Systemen vor<sup>2)</sup>. Die bisher einzigen bekannten Fälle solcher neutraler unverbrückter Verbindungen sind die Komplexe **1**<sup>3)</sup>, in denen das Metall M ein Donator und das Metall M' ein Akzeptor ist.



Spektroskopische Messungen stützen die Existenz der Metall-Metall-Bindung, machen jedoch keine Aussage über die Stärke dieser Bindung. Daß das Metall M nur ein schwacher Donator ist, folgt aus dem chemischen Verhalten: Phosphine spalten die Komplexe **1** gemäß Gl. (1).

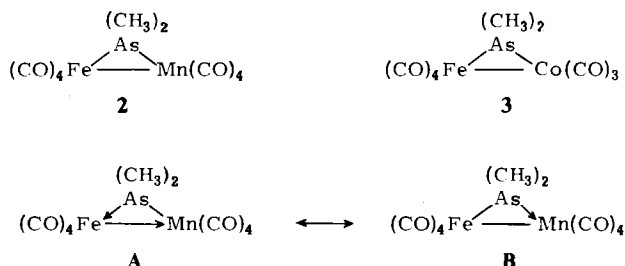


<sup>1)</sup> XVIII. Mitteil.: H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **63**, 399 (1973).

<sup>2)</sup> J. C. Kotz und D. G. Pedrotty, Organomet. Chem. Rev. A **4**, 479 (1969).

<sup>3)</sup> B. Deubzer und H. D. Kaesz, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3276 (1968).

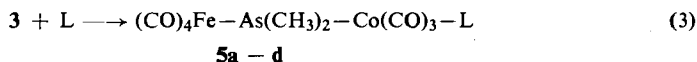
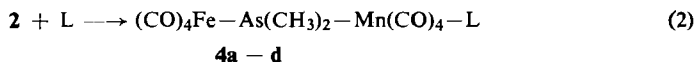
Wir stellten arsinverbrückte Zweikernkomplexe mit Hetero-Metall-Metall-Bindung her<sup>4)</sup>. Zwei reine Carbonyl-Vertreter davon sind **2** und **3**. Auch in diesen Komplexen läßt sich die Metall-Metall-Bindung als Donor-Akzeptor-Bindung formulieren. Für den Komplex **2** wird das in Valenzbindungsschreibweise durch die mesomere Grenzformel **A** wiedergegeben, in der As → Fe und Fe → Mn koordinative Bindungen sind. Ein Beweis für die koordinative Fe → Mn-Bindung ist dies jedoch nicht<sup>4,5)</sup>, denn auch die Grenzformel **B** kann den Bindungszustand in **2** beschreiben. In beiden Grenzformeln ist für beide Metallatome die 18-Elektronen-Regel erfüllt.



Die Kristallstrukturanalyse von **2** beweist die hohe Symmetrie des Komplexes, kann aber keine Aussagen zur Polarität der Bindungen machen<sup>5)</sup>. In Abwesenheit einer quantitativen Bindungstheorie kann daher nur das chemische Experiment zu der Hypothese beisteuern, daß **A** den Bindungszustand in **2** richtig beschreibt. Dies Experiment ist analog zu **1** die Umsetzung mit starken Lewis-Basen.

### Die Spaltungsreaktion

Das „basische Atom“ Fe in den Komplexen **2** und **3** sollte durch stärker basische Atome vom Mangan- bzw. Kobaltatom zu verdrängen sein. Als solche wählten wir Phosphoratome in verschiedenen Phosphinen L. Die untersuchten Reaktionen waren (2) und (3).



	L
<b>a</b>	P[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>
<b>b</b>	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>c</b>	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>d</b>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>

Alle Reaktionen liefen glatt ab. NMR-spektroskopische Verfolgung zeigte, daß sie ohne wesentliche Nebenreaktionen bei Raumtemperatur in einigen Tagen voll-

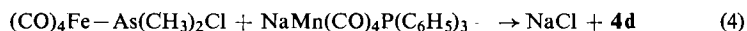
<sup>4)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2563 (1973).

<sup>5)</sup> H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2570 (1973).

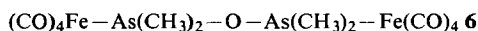
ständig waren. Die Ausbeuten an reinen Produkten **4** und **5** wurden nicht optimiert. Sie sind gering durch die Umkristallisation der kleinen Mengen der relativ leichtlöslichen Produkte.

Die manganhaltigen Komplexe **4** sind gelb bis rötlich, die kobalthaltigen Komplexe **5** rot bis dunkelbraun. Sie sind im festen Zustand luftstabil. Die Löslichkeit ist nur in aliphatischen Kohlenwasserstoffen gering.

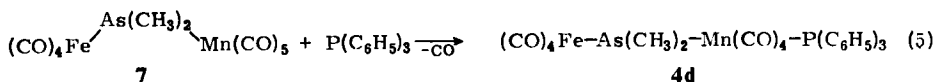
Da die Stöchiometrie der Umsetzungen noch nicht den kettenförmigen Aufbau der Verbindungen **4** und **5** beweist, schien eine unabhängige Synthese sinnvoll. Sie wurde für den Komplex **4d** durchgeführt gemäß Gl. (4):



Die Ausbeute an **4d** ist jedoch auf diesem Weg wesentlich geringer als nach (2). Denn das wenig reaktive Anion  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^-$  erlaubt eine Nebenreaktion, die wir schon mehrfach<sup>6,7</sup> beim Aufbau arsen- und phosphorverbrückter Zweikernkomplexe beobachtet haben: Aus der Chlorarsin-Komponente bildet sich unter dem Einfluß des Carbonylmetallats der Zweikernkomplex **6**. Das nach (4) entstehende **4d** erlaubt jedoch die Aussage, daß die Formeln **4** und **5** den Reaktionsverlauf nach (2) und (3) richtig beschreiben.



Eine weitere unabhängige Synthese der Komplexe **4** und **5** ist denkbar, nämlich die Substitution von CO durch Phosphine in den einfach arsenverbrückten Zweikernkomplexen, die die Vorläufer der Komplexe **2** und **3** sind<sup>4,8</sup>. Sie wurde ebenfalls zur Synthese von **4d** am Komplex **7**, dem Vorläufer von **2** versucht:



Die Reaktion (5) lief bei Raumtemperatur nicht ab. Bei längerem Kochen in Methylcyclohexan fand zwar eine Umwandlung der Komponenten statt, doch konnte bisher aus dem Reaktionsgemisch kein reines Produkt isoliert werden.

Die Analysenwerte der Komplexe **4** und **5** schließen nicht eindeutig aus, daß eine andere Reaktion als (2) bzw. (3) abgelaufen ist, nämlich die Substitution einer CO-Gruppe an **2** bzw. **3** ohne Angriff an der Metall-Metall-Bindung, wobei Verbindungen entstehen würden, die um eine CO-Gruppe ärmer wären als **4** oder **5**. Wir beobachteten jedoch keine CO-Entwicklung während der Reaktionen. Und die unabhängige Synthese (4) sowie die Spektren (s. u.) sind starke Indizien zugunsten der vorgeschlagenen Struktur von **4** und **5**.

### IR- und NMR-Spektren

Tab. 2 gibt die IR-Spektren der neuen Komplexe **4** und **5**. Sie sind sehr bandenreich und deuten damit an, daß das Konzept lokaler Symmetrie für die einzelnen Metallatome nur noch bedingt anwendbar ist. Die versuchte Zuordnung wurde dadurch

<sup>6</sup>) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 3261 (1971).

<sup>7</sup>) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **63**, 389 (1973).

<sup>8</sup>) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2556 (1973).

erschwert, daß kaum in Analogie zu bekannten Verbindungen verfahren werden konnte: Die Banden von ähnlichen  $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Komplexen, die wir kennen<sup>8)</sup>, treten nicht immer an den Stellen auf, die hier für sie zugeordnet werden. Und Komplexe der Art  $\text{R}_3\text{P}-\text{Mn}(\text{CO})_4-\text{AsR}_2$  und  $\text{R}_3\text{P}-\text{Co}(\text{CO})_3-\text{AsR}_2$  sind noch unbekannt. Die Diskussion der IR-Spektren soll daher auf das Wesentlichste beschränkt bleiben.

Bei der Zuordnung der CO-Valenzschwingungsfrequenzen der  $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Gruppen fällt auf, daß z. T. mehr Banden auftreten als CO-Gruppen vorhanden sind. Offenbar kann die IR-Spektroskopie hier Konformere unterscheiden, wie wir es schon bei ähnlichen einfach verbrückten Zweikernkomplexen beobachtet haben<sup>9)</sup>. Die Existenz von mehreren Isomeren schließen die NMR-Spektren (s. u.) aus. Nach Zuordnung der  $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Schwingungen sind Aussagen über die restlichen Carbonylmetallgruppen möglich. Dabei wurden zum Vergleich bei den Tetracarbonylmangankomplexen **4** einige Komplexe der Art  $\text{X}-\text{Mn}(\text{CO})_4 \cdot \text{PR}_3$ <sup>10,11)</sup> verwendet. Sie zeigen jeweils drei bis vier IR-Banden, die nach Lage und Intensität mit den von uns beobachteten einigermaßen in Übereinstimmung sind. Als wichtige Aussage folgt hieraus, daß am Mangan in den Komplexen **4** Phosphor- und Arsenatom *cis*-ständig sind. Denn bei den wenigen *trans*- $(\text{CO})_4\text{MnX}_2$ -Komplexen beobachtet man im IR-Spektrum nur zwei Banden<sup>12)</sup>. Die *cis*-Stellung der beiden basischen Atome ist nicht unerwartet, denn im Komplex **2** sind die Metall-Metall-Bindung (an deren Stelle das Phosphin tritt) und das verbrückende Arsenatom zwangsläufig *cis*-ständig. Falls der Substitutionsreaktion (2) die Öffnung der Metall-Metall-Bindung vorangeht, muß am Mangan die zu besetzende freie Koordinationsstelle in *cis*-Stellung zum Arsenatom sein.

Analoge Überlegungen lassen für die Kobaltkomplexe **5** ebenfalls *cis*- $(\text{CO})_3\text{CoX}_2$ -Geometrie erwarten. Diese Geometrie ist aber in einkernigen Komplexen unbekannt<sup>13,14)</sup>. Zwei Liganden X ordnen sich an einer Tricarbonyl-kobalt-Einheit immer in *trans*-Stellung an. Dies scheint auch in den Komplexen **5** der Fall zu sein. Denn wenn man die IR-Banden der  $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Einheit wie in **4** aussortiert, dann bleiben nur zwei Schwingungen übrig, die nur mit einer  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie der  $(\text{CO})_3\text{Co}$ -Einheit zu vereinbaren sind<sup>13)</sup>. Damit ist die *trans*-Stellung von P und As am Kobaltatom wahrscheinlich gemacht. Als Folge davon muß angenommen werden, daß entweder die Spaltungsreaktion (3) anders verläuft als bei (2) oder daß in **5** der eigentlichen Spaltungsreaktion eine Umlagerungsreaktion der Liganden am Kobaltatom nachfolgt. Eine kinetische Untersuchung der Reaktionen (2) und (3) sollte hier zur Klärung beitragen.

Die NMR-Spektren von **4** und **5** (Tab. 1) beweisen die Einheitlichkeit und Reinheit der Komplexe. Die Signale der freien Phosphinliganden werden bei der Komplexbildung in der erwarteten Richtung verschoben. Die P-H-Kopplungskonstanten der Liganden nehmen bei der Komplexbildung zu, entsprechend der Zunahme des s-Charakters in den vom Phosphor ausgehenden Bindungen.

<sup>9)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 1471 (1972).

<sup>10)</sup> R. J. Angelici und F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2495 (1962).

<sup>11)</sup> C. S. Kraihanzel und P. K. Maples, Inorg. Chem. **7**, 1806 (1968).

<sup>12)</sup> S. Onaka und H. Sano, Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 1271 (1972).

<sup>13)</sup> W. Hieber und E. Lindner, Chem. Ber. **95**, 273 (1962).

<sup>14)</sup> C. A. McAuliffe, Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands, Macmillan, London 1973.

Tab. 1. NMR-Spektren der Komplexe **4** und **5** (Benzol, int. TMS)

Komplex	Phosphinligand		Arsinbrücke	
	$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) (ppm)	<i>J</i> (Hz)	$\delta$ (As—CH <sub>3</sub> ) (ppm)	<i>J</i> (Hz)
<b>4a</b>	-2.14	10.8	-1.85	
<b>b</b>	-3.08	11.2	-1.73	
<b>c</b>	-1.05	8.7	-1.71	
<b>d</b>			-1.79	
<b>5a</b>	-2.15	10.2	-1.89	2.5
<b>b</b>	-3.14	13.2	-1.84	3.7
<b>c</b>	-1.08	10.1	-1.81	2.0
<b>d</b>			-1.88	1.9
freies P[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	-2.43	8.9		
freies P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-3.43	10.6		
freies P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-1.09	3.6		
(CO) <sub>4</sub> Fe—As(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —Mn(CO) <sub>5</sub> <sup>7)</sup> <b>7</b>			-1.44	
(CO) <sub>4</sub> Fe—As(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —Co(CO) <sub>4</sub> <b>8</b>			-1.58	

Unerwartet ist die starke Niedrigfeldverschiebung um 0,5–0,6 ppm des Brücken-Arsen-Methyl-Signals bei der Öffnung der Metall-Metall-Bindung. Die Signale der Komplexe **4** und **5** liegen wesentlich tiefer als die ihrer unsubstituierten Analoga **7** und **8** (vgl. Tab. 1). Mit der Phosphinsubstitution geht demnach eine Abnahme der Elektronendichte am Arsenatom einher.

Die NMR-Spektren unterstützen die Formulierung von **4** als *cis*-disubstituierte Mangankomplexe und von **5** als *trans*-disubstituierte Kobaltkomplexe. Denn nur in **5** führt die Gegenwart des Phosphor-Liganden zu einer Aufspaltung des Arsen-Methyl-Signals. Dies entspricht der Erwartung, denn NMR-Kopplungen über Übergangsmetalle hinweg sind bei *trans*-Stellung der miteinander koppelnden Liganden wesentlich größer als bei *cis*-Stellung<sup>15–17)</sup>. Bezüglich der Geometrie der Komplexe **4** und **5** sind damit die chemische Erfahrung, die IR- und die NMR-Spektren in Einklang.

Die Reaktionen (2) und (3) eröffnen einen neuen Weg zum Aufbau mehrkerniger Metall-Carbonyl-Komplexe. Denn die Spaltungsreaktion mit einem funktionellen Phosphin, etwa (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCL, sollte wieder einen reaktiven Komplex erzeugen, von dem aus nach den bewährten Methoden<sup>6–8)</sup> der Aufbau fortgesetzt werden könnte. Versuche dazu sind zur Zeit im Gange.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Frau G. Röhlig half bei den experimentellen Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren dieselben wie in der vorstehenden Arbeit<sup>18)</sup>.

*Tetracarbonyl[(tetracarbonylphosphinmangan)dimethylarsenid]eisen 4* und *Tetracarbonyl-[(tricarbonylphosphinkobalt)dimethylarsenid]eisen 5*: Die Komplexe **2** bzw. **3** wurden, jeweils

<sup>15)</sup> I. M. Jenkins und B. L. Shaw, Proc. Chem. Soc. (London) **1963**, 279.

<sup>16)</sup> R. C. Dobbie, J. Chem. Soc. A **1971**, 230.

<sup>17)</sup> F. Glockling und K. A. Hooton, J. Chem. Soc. A **1968**, 826.

<sup>18)</sup> E. Schädel und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3850 (1974), vorstehend.

Tab. 2. CO-Valenzschwingungen der Komplexe 4 und 5  
 (in  $\text{cm}^{-1}$ , 0.1-mm-Flüssigkeitsküvetten, in Cyclohexan)

Komplex	(CO) <sub>4</sub> Fe-Gruppierung	(CO) <sub>4</sub> Mn- bzw. (CO) <sub>3</sub> Co-Gruppierung
<b>4a</b>	2042 st 2033 st 2041 st 2040 st 2060 m 2075 s 2065 m 2062 s	2029 m 2035 st 2035 Sch 2040 st 2040 st 2050 st 2044 st 2040 st
<b>4b</b>	1978 st	1972 sst
<b>4c</b>	1975 Sch	1917 Sch
<b>4d</b>	1978 sst	1920 sst
<b>5a</b>	2040 st	1920 st
<b>5b</b>	2050 st	1928 sst
<b>5c</b>	2044 st	1931 sst
<b>5d</b>	2040 st	1931 sst
		1929 sst
		2090 s
		2094 m
		2090 s
		2089 s
		1984 s
		2005 st
		1990 st
		1990 st
		1962 m
		1955 st
		2000 st
		1980 sst
		(1978)
		1959 st
		1965 m
		1964 st
		1962 m

Tab. 3. Darstellung der Komplexe 4 und 5

Ausgangs-komplex	g	mmol	zugegebenes Phosphin	Ausb. g	%	Farbe	Schmp.
<b>4a</b>	2	1.47	P[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	0.20	23	gelb	135–137°C
<b>4b</b>	2	1.13	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.12	16	rot	97–99°C
<b>4c</b>	2	1.23	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.15	21	gelb	88–90°C
<b>4d</b>	2	0.59	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.10	24	hellbraun	136–140°C (Zers.)
<b>5a</b>	3	0.89	P[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	0.28	53	orangerot	126–127°C
<b>5b</b>	3	1.08	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.14	24	dunkelrot	20°C
<b>5c</b>	3	0.38	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.13	26	dunkelbraun	106–107°C
<b>5d</b>	3	0.27	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.19	44	rotbraun	137–140°C (Zers.)

in 10 ml Benzol gelöst, mit der äquimolaren Menge des Phosphins versetzt. Nach 5 Tagen Stehenlassen bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das entstandene Produkt aus n-Hexan mit wenig Toluol umkristallisiert.

Tab. 3 gibt die quantitativen Angaben zu den Umsetzungen, Tab. 4 die Analysendaten der erhaltenen Produkte.

Tab. 4. Analysen der Komplexe 4 und 5

Verbindung		Summenformel (Mol.-Masse)	Ber. Gef.	C	H	Fe
Tetracarbonyl{[tetracarbonyl- tris(dimethylaminophosphin)- mangan]dimethylarsenid}- eisen	<b>4a</b>	$C_{16}H_{24}AsFeMnN_3O_8P$ (603.1)		31.87 31.93	4.01 3.99	*)
Tetracarbonyl{[tetracarbonyl- (trimethoxyphosphin)- mangan]dimethylarsenid}- eisen	<b>4b</b>	$C_{13}H_{15}AsFeMnO_{11}P$ (563.9)		27.69 27.95	2.68 2.80	9.91 9.75
Tetracarbonyl{[tetracarbonyl- (dimethylphenylphosphin)- mangan]dimethylarsenid}eisen	<b>4c</b>	$C_{18}H_{17}AsFeMnO_8P$ (578.0)		37.40 37.00	2.96 3.41	9.66 9.21
Tetracarbonyl{[tetracarbonyl- (triphenylphosphin)mangan]- dimethylarsenid}eisen	<b>4d</b>	$C_{28}H_{21}AsFeMnO_8P$ (702.2)		47.89 47.01	3.01 3.04	7.96 7.73
Tetracarbonyl{[tricarbo- nyl-tris(dimethylaminophosphin)- kobalt]dimethylarsenid}eisen	<b>5a</b>	$C_{15}H_{24}AsCoFeN_3O_7P$ (579.1)		31.11 30.83	4.18 4.03	9.64 9.80
Tetracarbonyl{[tricarbo- nyl-(trimethoxyphosphin)kobalt]- dimethylarsenid}eisen	<b>5b</b>	$C_{12}H_{15}AsCoFeO_{10}P$ (540.0)		26.69 26.32	2.80 3.22	10.35 9.88
Tetracarbonyl{[tricarbo- nyl-(dimethylphenylphosphin)- kobalt]dimethylarsenid}eisen	<b>5c</b>	$C_{17}H_{17}AsCoFeO_7P$ (554.0)		36.86 36.86	3.09 3.03	10.08 10.13
Tetracarbonyl{[tricarbo- nyl-(triphenylphosphin)kobalt]- dimethylarsenid}eisen	<b>5d</b>	$C_{27}H_{21}AsCoFeO_7P$ (678.1)		47.82 47.33	3.12 3.46	8.24 8.21

\*) N Ber. 6.97 Gef. 7.17

*Unabhängige Synthese von 4d:* Zur Lösung von 1.55 g (5.8 mmol)  $(CO)_4Fe-As(CH_3)_2Cl$ <sup>8)</sup> wurde eine Lösung von 5.8 mmol  $NaMn(CO)_4P(C_6H_5)_3$ <sup>19)</sup> gegeben und 3 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufnehmen in Benzol wurde filtriert. Dann wurde das Benzol entfernt und aus Hexan umkristallisiert. Das kristallisierende Produkt war nach Schmp., IR- und NMR-Spektrum der Zweikernkomplex **6**<sup>8)</sup>. Die Mutterlauge wurde stark eingengt, und nach Zugabe von wenig Toluol wurde erneut kristallisiert. Dabei schieden sich zwei verschiedene Produkte ab, die unter der Stereolupe mechanisch getrennt wurden. Eines der Produkte war wieder das schon weitgehend abgetrennte **6**, das andere waren 0.14 g (4%) braunes **4d** vom Schmp. 135–137°C (Zers.), das an Hand seiner IR- und NMR-Spektren identifiziert wurde.

19) W. Hieber, G. Faulhaber und F. Theubert, Z. Anorg. Allg. Chem. **314**, 125 (1962).