

**Organometallphosphin-substituierte Übergangsmetallkomplexe, XVIII<sup>1)</sup>****Tricarbonyl(organometallphosphin)nickel(0)-Komplexe***Herbert Schumann\*, Lutz Rösch, Heinrich Neumann und Heinz-Jürgen Kroth*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 7. November 1974

Tetracarbonylnickel reagiert mit Tri(*tert*-butyl)phosphin (1), Di(*tert*-butyl)trimethylsilyl- (2), -germyl- (3), -stannylphosphin (4), *tert*-Butyl-bis(trimethylsilyl)- (5), -(germyl)- (6), -(stannyl)phosphin (7) sowie mit Tris(trimethylsilyl)- (8), -(germyl)- (9) und -(stannyl)phosphin (10) unter Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung entsprechender Tricarbonyl(organometallphosphin)nickel(0)-Komplexe 1a–10a. Die Infrarot-, Raman-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren werden mitgeteilt und diskutiert.

**Organometalphosphine-substituted Transition Metal Complexes, XVIII<sup>1)</sup>****Tricarbonyl(organometalphosphine)nickel(0) Complexes**

The reaction of tetracarbonyl nickel with tri(*tert*-butyl)phosphine (1), di(*tert*-butyl)trimethylsilyl- (2), -germyl- (3), -stannylphosphine (4), *tert*-butyl-bis(trimethylsilyl)- (5), -(germyl)- (6), -(stannyl)phosphine (7) as well as with tris(trimethylsilyl)- (8), -(germyl)- (9) and -(stannyl)-phosphine (10) results in the elimination of one CO-ligand and the formation of corresponding tricarbonyl-(organophosphine)nickel(0) complexes 1a–10a. The i. r., raman, <sup>1</sup>H n. m. r., and <sup>31</sup>P n. m. r. spectra are reported and discussed.

Während Triorganophosphine verhältnismäßig starke Lewis-Basen darstellen, ist das basische Verhalten von Organometallphosphinen weitaus weniger ausgeprägt. Diese Abnahme der Basizität bei Organosilyl-, -germyl- und -stannylphosphinen weist scheinbar darauf hin, daß das freie Elektronenpaar am Phosphor nicht mehr zur Verfügung steht und bei diesen Verbindungen im Sinne einer ( $p \rightarrow d$ )<sub>π</sub>-Wechselwirkung mit in die Bindung zwischen Phosphor und den Metallen der IV. Hauptgruppe einbezogen ist. Die meisten chemischen Reaktionen der Organometallphosphine scheinen diese These zu stützen<sup>2)</sup>. Auch die Tatsache, daß es gelingt, Organometallphosphine als σ-Donatoren in Übergangsmetallcarbonylkomplexe einzubauen<sup>2)</sup> spricht a priori aufgrund der besonderen Bindungsverhältnisse in derartigen Komplexen nicht gegen obige Bindungsvorstellung. Man kann jedoch erwarten, daß Übergangsmetallcarbonylkomplexe mit Organometallphosphinen als Liganden sich in ihren chemischen und spektroskopischen Eigenschaften bei Vorliegen einer ( $p \rightarrow d$ )<sub>π</sub>-Wechselwirkung zwischen Phosphor und den IVb-Elementen stark unterscheiden, je nachdem, ob am Phosphor ein, zwei oder drei organische Reste

<sup>1)</sup> XVII. Mittel.: H. Schumann und J. Opitz, J. Organomet. Chem. 85, 357 (1975).

<sup>2)</sup> H. Schumann, Angew. Chem. 81, 970 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 937 (1969).



## Spektroskopische Untersuchungen

## Schwingungsspektren

Die IR-Spektren der Verbindungen 1a–10a wurden in Nujolsuspension ( $250$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$ ), die Ramanspektren in Substanz aufgenommen. Die gefundenen Banden sind in den Tabellen 1–3 aufgeführt und weitgehend zugeordnet. Zusätzlich wurde der Bereich der CO-Valenzschwingungen in Pentanlösung vermessen (Tab. 4), im Raman-spektrum waren hierbei auch Polarisationsmessungen möglich.

Tab. 1. IR-Absorptionen<sup>a)</sup> und Raman-Emissionen<sup>b)</sup> der Komplexe 1a, 2a, 5a und 8a (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	1a		2a		5a		8a	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE	IR	RE
$\nu_s\text{CH}_3$ und $\nu_{as}\text{CH}_3$		3015(0)						
		2981(0)		2990(0)		2980 Sch		2980(0)
		2961 Sch		2962 Sch		2962(0)		2966(0)
		2910(1)		2903(1)		2902(1)		2905(1)
		2890 Sch		2875(0)				
$\nu\text{CO}$	2060 st		2060 st		2058 st		2059 st	
	2050 Sch	2050(1)	2050 Sch	2057(1)	2050 Sch	2058(0)	2050 Sch	2059(0)
	1980 sst	1987(0)	1978 sst	1975(3)	1978 sst	1975(1)	1980 sst	1974(1)
		1970(3)						
		1963(3)						
$\delta\text{CH}_3$ und $\nu_{as}\text{CC}_3$ und $\rho\text{CH}_3$	1947 m	1935(0)	1948 m		1947 m		1935 m	
		1473(1)		1481(1)				
		1460(1)		1474(1)		1462(0)		
				1460(1)		1449(0)		
								1410(0)
$\rho\text{CH}_3(\text{Si})$		1394(0)						
		1370(0)		1378(0)	1262 st		1262 Sch	
			1250 st		1249 st	1251(0)	1249 st	
		1198(0)						
	1171 m	1180(1)	1172 m			1200(0)		
$\nu_{as}\text{PC}_2, \text{PC}_3$		1168 Sch			1171 m	1175(0)		
	1022 m	1023(0)	1028 m	1015(0)	1016 m	1018(0)	1025 s	
	931 m	923(0)	930 s	929(0)	929 s	933(0)		
			840 st		850 Sch		865 Sch	
					835 sst		840 sst	
$\nu_s\text{CC}_3$	807 m	809(1)	810 m	809(1)		813(0)		
$\rho\text{CH}_3(\text{Si})$			750 m		750 m	754(0)	752 s	758(0)
$\nu_{as}\text{SiC}_3$			685 m	685(0)	687 st	692(1)	688 m	692(0)
$\nu_s\text{SiC}_3$			634 m	633(1)	626 st	639(2)	622 m	635(1)
$\nu_{as}\text{PC}_2, \text{PC}_3$	593 m	592(0)	590 s	588(0)				
$\nu_s\text{PC}_2, \text{PC}_3$	568 s	571(1)	572 s	570(1)				
$\nu\text{PC}$						580(0)		
$\delta\text{NiCO}$	482 m	491(1)	485 Sch	496(1)	485 m	492(1)	482 Sch	496(1)
$\nu\text{SiP}$			465 m					
$\nu_{as}\text{PSi}_2, \text{PSi}_3$					449 s	459(1)	463 m	468(0)
$\nu_{as}\text{NiC}_3$	452 s	458(0)	450 s	451(0)	449 s	459(1)	448 m	450(0)
$\nu_s\text{NiC}_3$	430 Sch	427(3)	435 Sch				422 Sch	420(1)
			420 Sch	423(2)	425 Sch	428(2)	405 s	405 Sch

Tab. 1 (Fortsetzung)

Zuordnung	1a		2a		5a		8a	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE	IR	RE
$\delta_{CC_3}$	393s	401 Sch						
$\delta_{NiCO}$	360s	363(1)	365 m	363(1)	365 m	370(1)	365 m	368(0)
$\delta_{PC_3}$		300(1)	310s	300(0)		309(0)		
$\rho_{CC_3}$					295 m		295 m	300(0)
$\delta_{PC_2}$			275s		278 Sch		260s	
$\delta_{PC_3}$		262(0)						
		238(0)						
$\delta_{SiC_3}$				238(0)		239 Sch		241 Sch
$\delta_{SiC_3}$						219(1)		218 Sch
$\nu_{NiP?}$		211(1)		192(0)		185(1)		196 Sch
$\delta$		168(1)		174(1)				188(10)
und		138(2)		155(0)				173 Sch
$\delta_{PSi_3}$		104 Sch		118 Sch		99 Sch		90 Sch
und		84(10)		75(10)		75(10)		75(10)
$\delta_{NiC_3}$				48(10)				

<sup>a)</sup> Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457 in Nujolsuspension zwischen CsJ-Platten. Die Bereiche der Absorptionen des Nujol sind ausgespart.

<sup>b)</sup> Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm.

Tab. 2. IR-Absorptionen<sup>a)</sup> und Raman-Emissionen<sup>b)</sup> der Komplexe 3a, 6a und 9a (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	3a		6a		9a	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE
$\nu_{CH_3}$				2965(0)		2979(0)
und				2912(1)		2913(1)
$\nu_{CH_3}$		2906(1)		2882(Sch)		2800(0)
	2059 st	2058(1)	2060 st	2058(1)	2059 st	2056(0)
	2050 Sch		2050 Sch		2049 Sch	
$\nu_{CO}$	1980 sst	1979(3)	1979 sst	1975(3)	1980 sst	1972(1)
		1972(3)				
	1948 m		1948 m		1948 m	
		1470(1)				1471(0)
		1464(1)				
$\delta_{CH_3}$				1463(0)		
und				1444(0)		
$\nu_{CC_3}$				1410(0)		
und				1363(0)		
$\rho_{CH_3}$	1245s	1240(1)	1242 Sch	1249(0)	1242s	1253(0)
	1232s		1232 m	1235(0)	1235 m	1237(0)
	1170 m	1173(1)	1170s	1173(0)		
	1015s	1020(0)	1015s	1018(0)		
	930s	933(1)				
$\rho_{CH_3(Ge)}$	835 sst		830 sst		825 Sch	842(0)
					816 sst	
$\nu_{CC_3}$	808 Sch	808(2)	818 Sch	813(0)		
$\nu_{GeC_3}, \nu_{PC_2}$	590 m	592(3)	596 st	599(3)	600 st	602(3)
$\nu_{PC}$				581 Sch		

Tab. 2 (Fortsetzung)

Zuordnung	3a		6a		9a	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE
$\nu_{\text{a}}\text{GeC}_3, \nu_{\text{s}}\text{PC}_2$	565 m	572(4)	563 s	570(5)	562 m	573(6)
$\delta\text{NiCO}$	480 Sch	487(2)	484 s	490(1)	480 s	489(1)
$\nu_{\text{as}}\text{NiC}_3$ } $\nu_{\text{s}}\text{NiC}_3$	460 Sch	465(1)	450 st	454(Sch)	452 st	463(0)
	449 st		445 Sch	442(Sch)		457(0)
$\delta\text{CC}_3$	430 Sch	427(5)	420 Sch	424(2)	420 Sch	419(2)
		407(Sch)		414(Sch)		
$\nu\text{GeP}, \nu_{\text{as}}\text{Ge}_2\text{P}, \nu_{\text{as}}\text{Ge}_3\text{P}$		366(2)		380(Sch)		379(0)
$\delta\text{NiCO}$	359 m	366(2)	360 m	364(1)	360 m	365(1)
$\delta\text{CC}_3$		331(0)				
$\delta\text{PC}_2$		297(0)				
$\delta\text{CPGe}_2$				248(Sch)		
$\nu\text{NiP}?$		224(3)		204(6)		198 Sch
$\delta_{\text{as}}\text{GeC}_3$		162(3)		169(3)		169(6)
$\delta_{\text{s}}\text{GeC}_3$				151(Sch)		145(3)
$\delta\text{CPGe}_2$				123(4)		
$\delta, \delta\text{PGe}_2, \delta\text{PGe}_3$		100(Sch)		93(Sch)		99(6)
$\delta\text{NiC}_3$		78(10)		72(10)		75(10)
		43(0)				

a, b) s. Tab. 1.

Tab. 3. IR-Absorptionen<sup>a)</sup> und Raman-Emissionen<sup>b)</sup> der Komplexe 4a, 7a und 10a (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	4a		7a		10a	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ und $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ } $\nu\text{CO}$		2968(0)				2992(0)
		2933(0)		2919(1)		2920(1)
		2840(1)		2960(Sch)		
		2808(Sch)		2867(0)		
				2807(0)		
	2060 st	2058(1)	2060 st	2055(0)	2058 st	2052(0)
	2050 Sch		2050 Sch			
	1980 sst	1980(Sch)	1982 sst	1975(1)	1982 sst	1977(Sch)
		1975(2)				1967(1)
	1948 m		1948 m		1955 m	
$\delta\text{CH}_3$ und $\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$ und $\rho\text{CH}_3$ } $\delta\text{CH}_3$ und $\nu_{\text{as}}\text{CC}_3$ und $\rho\text{CH}_3$		1469(0)				
		1459(0)		1462(0)		
		1445(0)				
		1366(0)				
		1204(Sch)		1202(1)		
		1192(1)		1191(1)		1196(1)
		1175(Sch)	1170 s		1180 s	
		1018(0)	1015 s			
		930 s	931(0)	930 m		
		810 s	811(1)	810 Sch	815(0)	
	770 sst		768 sst		776(0)	
			612 s			

Tab. 3 (Fortsetzung)

Zuordnung	4a		7a		10a	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE
$\nu_{as}PC_2, \nu PC$	592s	594(0)		577(1)		
$\nu_s PC_2$	570s	574(0)				
$\nu_{as}SnC_3$	522m	523(3)	525st	528(4)	524st	528(6)
$\nu_s SnC_3$	508s	509(4)	505m	511(7)	502st	509(10)
$\delta NiCO$	470Sch	482(1)	482s	489(Sch)	482Sch	487(1)
$\nu_{as}NiC_3$	450st	459(0)	450st	453(0)	448st	455(0)
$\nu_s NiC_3$	426Sch	425(2)	430Sch	425(2)	426Sch	423(1)
$\delta CC_3$		389(0)		403(Sch)		
$\nu_{as}PSn_{2/3}, \nu PSn,$ $\delta NiCO$ } $\nu_s PSn_2$	358m	362(1)	355m	358(2)	342st	348(3)
				338(0)		
$\delta PC_2Sn$ } $\nu NiP?$ }		299(0) 249(Sch)				
		220(1)		188(4)		165(Sch)
$\delta_{as}SnC_3$ } $\delta_s SnC_3$ }		159(4)		156(Sch) 151(Sch)		149(6) 140(Sch)
		126(2)		145(Sch)		130(Sch) 115(Sch)
$\delta$		94(Sch)		104(5)		90(6)
$\delta NiC_3$		77(10)		69(10)		72(8)

a, b) s. Tab. 1.

Tab. 4. CO-Valenzschwingungen der Komplexe 1a – 10a, vermessen in Pentanlösung (p = polarisiert, dp = depolarisiert)

Verbindung		A <sub>1</sub>		E	
		IR	RE	IR	RE
$(CO)_3NiP\{C(CH_3)_3\}_3$	(1a)	2062	2062 p	1983	1986 dp
$(CO)_3NiP\{C(CH_3)_3\}_2\{Si(CH_3)_3\}$	(2a)	2060	2062 p	1983	1987 dp
$(CO)_3NiP\{C(CH_3)_3\}\{Si(CH_3)_3\}_2$	(5a)	2060	2062 p	1983	1986 dp
$(CO)_3NiP\{Si(CH_3)_3\}_3$	(8a)	2060	2061 p	1985	1986 dp
$(CO)_3NiP\{C(CH_3)_3\}_2\{Ge(CH_3)_3\}$	(3a)	2062	2062 p	1983	1987 dp
$(CO)_3NiP\{C(CH_3)_3\}\{Ge(CH_3)_3\}_2$	(6a)	2062	2062 p	1987	1987 dp
$(CO)_3NiP\{Ge(CH_3)_3\}_3$	(9a)	2060	2062 p	1980	1988 dp
$(CO)_3NiP\{C(CH_3)_3\}_2\{Sn(CH_3)_3\}$	(4a)	2062	2061 p	1983	1987 dp
$(CO)_3NiP\{C(CH_3)_3\}\{Sn(CH_3)_3\}_2$	(7a)	2063	2061 p	1987	1988 dp
$(CO)_3NiP\{Sn(CH_3)_3\}_3$	(10a)	2061	2062 p	1986	1988 dp

Wird in Tetracarbonylnickel eine CO-Gruppe durch einen anderen Liganden L ersetzt, so wird die ursprünglich vorhandene Tetraedersymmetrie auf eine, in bezug auf das Nickelatom gesehen, Lokalsymmetrie der Punktgruppe  $C_{3v}$ , erniedrigt. Hierfür kann man in diesem Fall zwei CO-Valenzschwingungen (Klasse A<sub>1</sub>, Klasse E) erwarten, die beide sowohl infrarot- als auch ramanaktiv sind. Dies trifft auch für die in Pentanlösung

aufgenommenen Spektren zu (Tab. 4). Dabei besitzt die kürzerwellige Bande sowohl im IR als auch im Raman stets geringere Intensität als die längerwellige, verschwindet jedoch bei der Polarisationsmessung nahezu vollständig und kann daher zweifelsfrei als  $A_1$ -Bande zugeordnet werden. Die längerwellige Bande (E) zeigt hingegen, wie zu erwarten, einen Polarisationsgrad von ca.  $3/4$ . Sowohl in Substanz (Raman) als auch in Nujol-suspension (IR) sind hingegen wesentlich mehr Banden zu beobachten. Diese Aufspaltungen werden vermutlich durch den Kristallbau hervorgerufen.

Für Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in den Komplexen eignen sich bevorzugt die Spektren der Pentanlösung, da man hier annehmen kann, daß die einzelnen Moleküle nur wenig von ihrer Umgebung beeinflusst werden. Ein Vergleich der Werte in Tab. 4 zeigt, daß bei allen zehn Verbindungen die beiden beobachtbaren Banden in ihrer Lage, innerhalb der Meßgenauigkeit, konstant bleiben. Ein Unterschied in den Bindungsverhältnissen der Komplexe, der auf einen Unterschied in den Bindungsverhältnissen der Liganden hinweisen würde, kann daher nicht festgestellt werden.

Aufgrund der konstanten Lage der CO-Valenzschwingungen kann man annehmen, daß auch die restlichen Schwingungen des Tricarbonylnickelteiles bei allen zehn Verbindungen in ihrer Lage nur wenig differieren. Tatsächlich findet man auch durchweg im Bereich von  $480-350\text{ cm}^{-1}$ , neben anderen Absorptionen, ein charakteristisches Muster von 4 Banden, die im Vergleich zu den von *Bigorgne* et al. zugeordneten und berechneten Spektren der Tricarbonylnickelkomplexe von Phosphin, Trimethylphosphin, Trifluorphosphin und Trimethylphosphit<sup>4-7)</sup> den Nickel-Kohlenstoff-Valenzschwingungen und Nickel-CO-Deformationen zugeordnet werden können. Ebenfalls ohne Schwierigkeit gelingt die Zuordnung der Nickel-Kohlenstoff-Deformationsschwingung, die als überaus intensive Bande bei ca.  $80\text{ cm}^{-1}$  im Ramanspektrum erscheint.

Die Zuordnung der Schwingungen der Liganden durch Vergleich mit den Spektren der freien Phosphine<sup>8)</sup> gelingt nur teilweise. Die Schwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen sowie die Phosphor-Kohlenstoff- und Element IVb-Kohlenstoff-Valenzschwingungen zeigen in bezug auf die freien Phosphine nur geringe Veränderungen. Die in Tab. 5 aufgezeigte geringe Beeinflussung der Lage der Element IVb-Kohlenstoff- und Phosphor-Kohlenstoff-Valenzschwingungen durch die Komplexierung deutet darauf hin, daß auch die Phosphor-IVb-Bindungen nur wenig verändert werden. Eine Zuordnung der hierzu gehörigen Schwingungen stößt jedoch auf große Schwierigkeit, da in dem Erwartungsbereich dieser Banden von  $460-280\text{ cm}^{-1}$  Schwingungen des  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Bausteines sowie Deformationsschwingungen der *tert*-Butylgruppen und der Phosphor-Kohlenstoff-Gruppen auftreten. Daneben sind auch noch Kopplungen mit den in diesem Bereich auftretenden Schwingungen möglich.

Für die Nickel-Phosphor-Valenzschwingung gibt *Bigorgne*<sup>4)</sup> einen Bereich von  $178$  bis  $295\text{ cm}^{-1}$  an, *Verkade*<sup>9)</sup> einen solchen von  $143-157\text{ cm}^{-1}$ . Da in unserem Falle der Phosphor aufgrund seiner schweren Substituenten eine relativ große wirksame Masse besitzt, nehmen wir an, daß die Nickel-Phosphor-Valenzschwingung im Bereich von

<sup>4)</sup> M. *Bigorgne*, A. *Loutellier* und M. *Pankowski*, J. Organomet. Chem. **23**, 201 (1970).

<sup>5)</sup> A. *Loutellier* und M. *Bigorgne*, J. Chim. Phys. **67**, 78 (1970).

<sup>6)</sup> A. *Loutellier* und M. *Bigorgne*, J. Chim. Phys. **67**, 99 (1970).

<sup>7)</sup> A. *Loutellier* und M. *Bigorgne*, J. Chim. Phys. **67**, 107 (1970).

<sup>8)</sup> H. *Schumann* und L. *Rösch*, Chem. Ber. **107**, 854 (1974).

<sup>9)</sup> J. G. *Verkade*, Coord. Chem. Rev. **9**, 1 (1972/73).

Tab. 5. Vergleich der Element IVb-Kohlenstoff- und Phosphor-Kohlenstoff-Valenzschwingungen der Komplexe (K) und der freien Phosphine (L). (Es sind die Mittelwerte aus IR and Raman angegeben.  $\Delta_1 = \nu_1 \text{MC}_3(\text{L}) - \nu_1 \text{MC}_3(\text{K})$ ,  $\Delta_2 = \nu_{1a} \text{MC}_3(\text{L}) - \nu_{1a} \text{MC}_3(\text{K})$ ,  $\Delta_3 = \nu_1 \text{PC}(\text{L}) - \nu_1 \text{PC}(\text{K})$ ,  $\Delta_4 = \nu_{1a} \text{PC}(\text{L}) - \nu_{1a} \text{PC}(\text{K})$ )

Verbindung	$\nu_1(\text{K})$	$\nu_1(\text{L})$	$\nu \text{MC}_3$		$\Delta_2$	$\nu_1(\text{K})$	$\nu_1(\text{L})$	$\nu \text{PC}$		$\Delta_4$	
			$\Delta_1$	$\nu_{1a}(\text{K})$				$\nu_{1a}(\text{L})$	$\Delta_3$		$\nu_{1a}(\text{K})$
1, 1a						569.5	564	-5.5	592.5	591	-1.5
2, 2a	633.5	631	-2.5	685	-1	571	684	0	589	590	+1
3, 3a	568.5	565	-3.5	591	-3.5	568.5	587.5	-0.5	591	590	-1
4, 4a	508.5	505	-3.5	522.5	-5	572	517.5	-4	593	590	-3
5, 5a	632.5	634	+1.5	689.5	-4	580	685.5	-2			
6, 6a	566.5	566	-0.5	597.5	-4	581	593.5	+1			
7, 7a	508.5	507	-1.5	526.5	-4.5	577	522	0			
8, 8a	628.5	630.5	+2.0	690	-1		689				
9, 9a	567.5	564	-3.5	601	-7		594				
10, 10a	505.5	508.5	+3	526	-3		523				



149–220  $\text{cm}^{-1}$  auftritt. Die in den Tabellen getroffenen Zuordnungen können jedoch nur als Vorschlag angesehen werden, da in diesem Bereich mehrere Deformationsschwingungen, insbesondere die Element IVb-Kohlenstoff-Deformationsschwingungen auftreten und dadurch Bandenüberlagerungen auftreten. Auch ist insbesondere im Falle der Zinnverbindungen eine Kopplung mit Phosphor-Zinn-Valenzschwingungen nicht auszuschließen.

Aus den gleichen Gründen ist es auch nur sehr schwer möglich, die Deformationsschwingungen des inneren Gerüsts am Phosphor zuzuordnen.

### $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe **1a**–**10a** erfolgte an ca. 10proz. benzolischen Lösungen. Unser besonderes Interesse galt hierbei den Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H-C-C-}^{31}\text{P}) = J(\text{I})$  bzw.  $J(^1\text{H-C-E-}^{31}\text{P}) = J(\text{II})$ , deren Werte in Tab. 6 unter  $J_{\text{K}}(\text{I})$  und  $J_{\text{K}}(\text{II})$  angegeben sind; zum Vergleich sind die entsprechenden Werte  $J_{\text{L}}(\text{I})$  und  $J_{\text{L}}(\text{II})$  für die freien Phosphine aufgeführt. Änderungen von Kopplungskonstanten spiegeln in etwa Änderungen der Bindungsverhältnisse wieder. Wie aus Tab. 6 ersichtlich, werden in allen Fällen beide Kopplungskonstanten beim Übergang vom freien Phosphin zum entsprechenden Komplex größer. Bildet man den Quotienten  $\frac{\Delta J}{J_{\text{L}}} = \frac{J(\text{Komplex}) - J(\text{Ligand})}{J(\text{Ligand})}$ , so eliminiert man dadurch den unterschiedlichen Einfluß der verschiedenen  $\text{E}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen und erhält eine spezifische Größe für die mit der Komplexierung verbundene Änderung der Bindungsverhältnisse unmittelbar am Phosphor.

Tab. 6. Kopplungskonstanten  $J(^1\text{HCC}^{31}\text{P}) = J(\text{I})$  und  $J(^1\text{HCE}(\text{IVb})^{31}\text{P}) = J(\text{II})$  der Komplexe ( $J_{\text{K}}$ ) und der freien Phosphine ( $J_{\text{L}}$ ). Angaben in Hz

Verbindung	$J_{\text{K}}(\text{I})$	$J_{\text{L}}(\text{I})$	$\frac{\Delta J}{J_{\text{L}}}(\text{I})$	$J_{\text{K}}(\text{II})$	$J_{\text{L}}(\text{II})$	$\frac{\Delta J}{J_{\text{L}}}(\text{II})$
1, <b>1a</b>	11.8	9.6	0.229			
2, <b>2a</b>	13.0	11.0	0.182	4.25	3.3	0.288
3, <b>3a</b>	13.6	11.0	0.236	3.6	2.6	0.385
4, <b>4a</b>	13.2	11.4	0.158	2.6	1.4	0.857
5, <b>5a</b>	14.2	11.6	0.224	4.6	4.0	0.150
6, <b>6a</b>	14.7	11.9	0.235	4.3	3.3	0.303
7, <b>7a</b>	15.6	12.2	0.279	2.7	1.7	0.588
8, <b>8a</b>				5.25	4.4	0.193
9, <b>9a</b>				4.65	3.7	0.257
10, <b>10a</b>				3.35	1.9	0.763

Ganz allgemein nimmt der s-Charakter der Bindungen am Phosphor bei der Komplexbildung aufgrund der Erhöhung der formalen positiven Partialladung und der gleichzeitig erfolgenden Umhybridisierung in Richtung auf  $\text{sp}^3$  am Phosphor zu. Über das relative Ausmaß dieser Zunahme kann nur ein Vergleich der  $\Delta J/J_{\text{L}}$ -Werte Auskunft geben. Bei den hier aufgeführten Verbindungen ergeben sich dabei naturgemäß zwei

Reihen für die Änderung des s-Charakters der Bindungen am Phosphor in Korrespondenz zu den 2 verschiedenen Kopplungskonstanten  $J(I)$  (Reihe I) und  $J(II)$  (Reihe II)

Reihe I : 4 < 2 < 5 < 1 < 6 < 3 < 7

Reihe II: 5 < 8 < 9 < 2 < 6 < 3 < 7 < 10 < 4

Bei Vorliegen einer bedeutsamen ( $p \rightarrow d$ )-Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Phosphor und leeren d-Orbitalen der Elemente Silicium, Germanium und Zinn sollte das s-Elektronenpaar des Phosphors bereits in die Phosphor-Element IVb-Bindung mit einbezogen sein. Als Folge der Komplexbildung und der damit erfolgenden Umhybridisierung sollte dann jedoch der s-Elektronenanteil dieser Bindungen erniedrigt werden und der der Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen etwas erhöht werden. Daraus ist ein gegenläufiger Verlauf der beiden  $\Delta J/J_L$ -Reihen zu erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wie Tab. 6 zeigt sind sowohl  $J(I)$  als auch  $J(II)$  in den Komplexen stets größer als in den freien Liganden, eine zur Interpretation einer ( $p \rightarrow d$ )-Wechselwirkung sinnvolle Reihenfolge der  $\frac{\Delta J}{J_L}$ -Werte kann allerdings nicht aufgestellt werden.

### <sup>31</sup>P-NMR-Spektren

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Komplexe 1a–10a wurden an unterschiedlich konzentrierten Lösungen der Verbindungen in Hexadeuteriobenzol aufgenommen. Die protonenentkoppelten Spektren zeigen erwartungsgemäß ein Singulett als Hauptsignal<sup>10)</sup>.

Tab. 7. Chemische Verschiebungen der <sup>31</sup>P-NMR-Signale der Komplexe ( $\delta_K$ ) und der freien Phosphine ( $\delta_L$ ). ( $\delta$ -Werte in ppm; 85proz. Phosphorsäure als externer Standard, Substanzen in Hexadeuteriobenzol).  $\Delta = \delta_K - \delta_L$

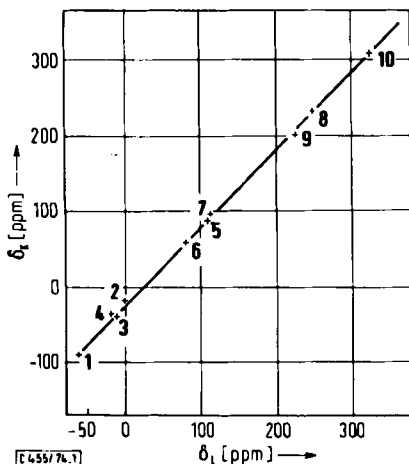
Verbindung	$\delta_K$	$\delta_L$	$\Delta$
1, 1a	-90.9	-62.5	-28.4
2, 2a	-20.4	3.2	-23.6
3, 3a	-36.2	-14.3	-21.9
4, 4a	-34.8	-20.7	-14.1
5, 5a	87.9	108.4	-20.5
6, 6a	60.4	82.3	-21.9
7, 7a	94.7	111.1	-16.4
8, 8a	232.2	251.2	-19.0
9, 9a	203.8	228.5	-24.7
10, 10a	306.2	328.6	-22.4

Seine Lage für die einzelnen Verbindungen ist in Tab. 7 unter  $\delta_K$  angegeben, zum Vergleich wurden auch die entsprechenden Werte für die freien Phosphine aufgeführt ( $\delta_L$ ) und in Anlehnung an Grim et al.<sup>11)</sup> nach  $\delta_K - \delta_L = \Delta$  die Koordinationsverschiebung berechnet. Dieses  $\Delta$  kann als Maß für die Änderung der elektronischen Umgebung am Phosphor dienen. Sein Wert variiert bei den hier besprochenen Verbindungen nicht sehr

<sup>10)</sup> Im Falle der Silicium- und Zinn-Verbindungen treten noch Satellitenbanden auf, hervorgerufen durch Kopplung mit den NMR-aktiven Isotopen dieser Elemente.

<sup>11)</sup> S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5573 (1967).

stark. Die Abbildung, in der die  $\delta_K$ -Werte gegen die  $\delta_L$ -Werte aufgetragen sind, zeigt mit der resultierenden Gerade, daß bei allen zehn Verbindungen keine grundlegenden Unterschiede in den Bindungen am Phosphor auftreten.



Korrelation von  $\delta_K$  und  $\delta_L$  in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

**Darstellung der Verbindungen 1a–10a:** Zu 0.01 mol des Phosphins in 50 ml Pentan oder Tetrahydrofuran werden mit Hilfe einer Spritze vorsichtig 1.71 g (0.01 mol) Tetracarbonylnickel gegeben. Sofort nach der Zugabe wird das Reaktionsgefäß über ein Trockenrohr an einen wassergefüllten Gasometer angeschlossen. Beginnt man nun langsam zu rühren, so spaltet sich unter Aufschäumen

Tab. 8. Analysenwerte der Komplexe 2a, 3a, 5a, 6a und 7a

	Tricarbonyl[... ]nickel(0)	Summenformel (Zers.-P.)	Mol.- Masse <sup>a)</sup>	Analyse		
				C	H	P
2a	-di( <i>tert</i> -butyl)trimethylsilyl- phosphin-	$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{NiO}_3\text{PSi}$ (75°C)	Ber. 361.1 Gef. 361	46.46 46.8	7.54 7.5	8.58 8.7
3a	-di( <i>tert</i> -butyl)trimethylgermyl- phosphin-	$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{GeNiO}_3\text{P}$ (160°C)	Ber. 405.6 Gef. 398	41.45 40.9	6.71 6.6	7.64 7.0
5a	- <i>tert</i> -butyl-bis(trimethylsilyl)- phosphin-	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NiO}_3\text{PSi}_2$ (80°C)	Ber. 377.2 Gef. 392	41.39 41.3	7.22 7.2	8.21 8.1
6a	- <i>tert</i> -butyl-bis(trimethylgermyl)- phosphin-	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Ge}_2\text{NiO}_3\text{P}$ (130°C)	Ber. 466.2 Gef. 475	33.49 33.4	5.84 5.6	6.64 6.5
7a	- <i>tert</i> -butyl-bis(trimethylstannyl)- phosphin-	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NiO}_3\text{PSn}_2$ (110°C)	Ber. 558.4 Gef. 533	27.96 27.6	4.87 5.0	5.55 5.4

<sup>a)</sup> Kryoskop. in Benzol.

der Reaktionslösung spontan Kohlenmonoxid ab. Die quantitative Abspaltung von 0.01 mol (224 ml) Kohlenmonoxid kann am Gasometer abgelesen werden, sie dauert ca. 30 min. Beim Abkühlen der Reaktionslösung auf  $-70^{\circ}\text{C}$  fallen die entstandenen Verbindungen in farblosen Kristallen aus, die durch Umkristallisation aus Pentan und anschließende Sublimation bei  $10^{-4}$  Torr und  $30^{\circ}\text{C}$  weiter gereinigt werden können. Die Rohausbeuten betragen ca. 90%. In Tabelle 8 sind für die erstmals dargestellten Verbindungen **2 a**, **3 a**, **5 a**, **6 a** und **7 a** die Analysendaten aufgeführt. Bei Bestimmung der Schmelzpunkte trat stets Zersetzung ein.

[455/74]