

## PRELIMINARY COMMUNICATION

---

### ORGANOMETALLSUBSTITUIERTE PHOSPHINE ALS LIGANDEN IN TRIGONAL BIPYRAMIDALEN EISENCARBONYLKOMPLEXEN

H. SCHUMANN und O. STELZER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 14. Juni 1968)

Infrarot- und NMR-spektroskopische Untersuchungen<sup>1</sup> an Organometallphosphinen, sowie das reaktive Verhalten von Organozinnphosphinen<sup>2,3</sup> gegenüber Sauerstoff, Schwefel, Methyljodid oder Phenylazid erlauben die Annahme einer Beteiligung des "freien" Elektronenpaares am Phosphor an der kovalenten Germanium-, Zinn- oder Blei-Phosphor-Bindung. Aufgrund dieser postulierten  $p\pi \rightarrow d\pi$ -Wechselwirkung sollten organometallsubstituierte Phosphine weniger basisch sein und somit auch ein anderes komplexchemisches Verhalten zeigen, als Trialkyl- oder Triarylphosphine, die in einer Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen als Liganden auftreten.

Die Existenz von Tris(triorganylmetall)phosphin-tricarbonylnickel(0)<sup>4</sup>-, dicarbonyl-nitrosylcobalt(0)<sup>5</sup>- und -pentacarbonylchrom(0)<sup>5</sup>-Komplexen sowie von spiroheterocyclischen Zinn-tetrakis(diphenylphosphin)-Übergangsmetallcarbonylen<sup>6</sup> zeigt aber, dass die Stabilität der Metall-Phosphor-Bindung durch eine Blockierung des "freien" Elektronenpaares am Phosphor nicht verringert wird, wenn der Elektronenpaar-Acceptor seinerseits in der Lage ist, durch Rückbindung den aufgetretenen Elektronenmangel in der Metall-Phosphor-Bindung auszugleichen.

Kürzlich gelang es uns nun auch, in 24-stündiger Reaktionszeit aus Eiseneneacarbonyl und Tris(trimethylsilyl)-, Tris(trimethylgermany)- bzw. Tris(trimethylstannyl)-phosphin in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Eisenpentacarbonyl Tris(trimethylmetall)phosphin-tetracarbonyleisen(0)-Komplexe in nahezu quantitativen Ausbeuten zu erhalten:



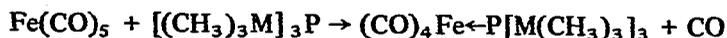
[M = Si (I), Ge (II), Sn (III)]

(I-III)

Die Verbindungen I-III entstehen auch beim Bestrahlen einer Tetrahydrofuran-Lösung von Eisenpentacarbonyl und der genannten Tris(trimethylmetall)phosphine mit UV-Licht\* unter Abspaltung von Kohlenmonoxid nach:

---

\* Quarzbrenner Type Q 81 Hanau



## (I–III)

Die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen erfolgt in beiden Fällen durch Einengen der Lösungen im Vakuum, wobei I, II und III in Form gelber Kristalle ausfallen. Zur weiteren Reinigung der Verbindungen werden diese bei  $-30^\circ$  wiederholt aus Pentan umkristallisiert, an Cellulosepulver MN 300 chromatographiert und schliesslich bei  $90\text{--}100^\circ/10^{-4}$  mm sublimiert.

Im Gegensatz zu den analogen Nickel-, Kobalt- und Chrom-Komplexen sind I, II und III sauerstoffempfindlich. Sie werden an Luft rasch zu braunroten Verbindungen oxydiert, die gegenüber verschiedenen organischen Substanzen ein sehr interessantes reaktives Verhalten zeigen.

TABELLE 1

ANALYTISCHE DATEN DER TRIS(TRIMETHYLMETALL)PHOSPHIN-TETRACARBONYLEISEN-(0)-KOMPLEXE

Verb.	Zers.p. ( $^\circ\text{C}$ )	$J[{}^1\text{HCM}{}^{31}\text{P}]$ (Hz)	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{PM}_3)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	% C ber. (gef.)	% H ber. (gef.)	Mol.Gew. ber. (gef.)
I	110	5.25	2020	447	38.4	6.5	417.9
			1946				
			1908				
			1873				
II	120	5.45	2024	434	28.2	4.9	551.2
			1946				
			1908				
			1880				
III	142	3.6	2032	425	22.8	3.9	690.0
			1957				
			1923				
			1887				

Im Infrarot-Spektrum<sup>★★</sup> zeigen I, II und III jeweils 4 CO-Banden, was für eine trigonal bipyramidale Struktur mit den Phosphinliganden in äquatorialer Stellung spricht.

Diese Untersuchungen, die durch Synthese analoger Komplexe mit anderen Übergangsmetallen einerseits und Organometall-arsinen und -stibinen als Liganden andererseits auf eine breitere Grundlage gestellt werden sollen<sup>7</sup>, dürften interessante Einblicke sowohl in die Bindungsverhältnisse zwischen IVb- und Vb-Elementen, als auch in das komplexchemische Verhalten derartiger Organometall-phosphine, -arsine und -stibine erlauben.

★★ Perkin–Elmer 221, NaCl und CsBr Prisma, Nujolsuspension kapillar.

## DANK

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Unterstützung.

## LITERATUR

- 1 G. Engelhardt, P. Reich und H. Schumann, *Z. Naturforsch.*, 22b (1967) 352
- 2 H. Schumann, P. Jutzi, A. Roth, P. Schwabe und E. Schauer, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 71
- 3 H. Schumann und A. Roth, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 125
- 4 H. Schumann und O. Stelzer, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 692
- 5 H. Schumann und O. Stelzer, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 318
- 6 J. Ellermann und K.H. Dorn, *Z. Naturforsch.*, 23b (1968) 420
- 7 O. Stelzer, *Dissertation Universität Würzburg*, in Vorbereitung

*J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) P25–P27