

## ORGANOMETALLPHOSPHIN-SUBSTITUIERTE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

### V\*. SYNTHESE, EIGENSCHAFTEN UND KOMPLEXCHEMISCHES VERHALTEN VON (TRIMETHYLSTANNYL)DI-TERT-BUTYLPHOSPHIN

HERBERT SCHUMANN, LUTZ RÖSCH UND OTHMAR STELZER

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

(Eingegangen den 28. Oktober 1969)

#### SUMMARY

(Trimethylstannyl)dimethylamine reacts with di-tert-butylphosphine under formation of (trimethylstannyl)di-tert-butylphosphine, which forms with nickel tetracarbonyl, iron pentacarbonyl and molybdenum hexacarbonyl, under cleavage of one molecule of carbon monoxide, the complexes [(trimethylstannyl)di-tert-butylphosphine]tricarbonylnickel, -tetracarbonyliron and -pentacarbonylmolybdenum, respectively. The IR,  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra are reported and assigned.

#### ZUSAMMENFASSUNG

(Trimethylstannyl)dimethylamin reagiert mit Di-tert-butylphosphin unter Bildung von (Trimethylstannyl)di-tert-butylphosphin, das mit Nickel-tetracarbonyl, Eisen-pentacarbonyl und Molybdän-hexacarbonyl unter Abspaltung von einem Molekül Kohlenmonoxid [(Trimethylstannyl)di-tert-butylphosphin]tricarbonylnickel, -tetracarbonyleisen und -pentacarbonylmolybdän liefert. Die Infrarot-,  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren werden mitgeteilt und zugeordnet.

---

#### EINLEITUNG

In Fortführung unserer Untersuchungen über Übergangsmetall-carbonylkomplexe, in denen neben Kohlenmonoxid symmetrische Tris(triorganoelement-IVb)phosphine als Liganden am zentralen Übergangsmetallatom gebunden sind<sup>1-4</sup>, interessierten wir uns für Komplexe mit unsymmetrisch gebauten Tris(triorganoelement-IVb)phosphinen als Liganden. Als erstes Phosphin dieser Reihe studierten wir (Trimethylstannyl)di-tert-butylphosphin, das aufgrund der kürzlich beschriebenen, einfachen Synthese von Di-tert-butylphosphin<sup>5-7</sup> leicht zugänglich sein sollte.

---

\* Für Mitteilungen I-IV siehe Ref. 1-4.

## ERGEBNISSE

*(Trimethylstannyl)di-tert-butylphosphin*

Während es nicht gelang, durch Umsetzung von Lithium- bzw. Natriumdi-tert-butylphosphid mit Trimethylzinnchlorid (Trimethylstannyl)di-tert-butylphosphin (I) zu synthetisieren, reagiert (Trimethylstannyl)dimethylamin in Benzol unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 110 Stdn. mit Di-tert-butylphosphin in 56% Ausbeute unter Bildung von (I):

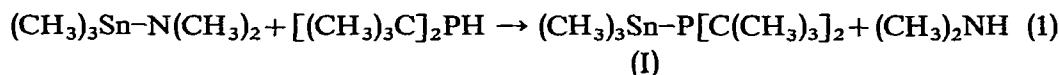


TABELLE I

INFRAROT-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN (I), (II), (III) UND (IV)

Perkin-Elmer 337 und 221, CsBr-Küvetten 0.028 mm; Werte in  $\text{cm}^{-1}$ ; st: stark, m: mittel, s: schwach, (Sch): Schulter.

Zuordnung	(I)	(II)	(III)	(IV)
$\nu(\text{CH})$	2980 st	2980 st	2980 st 2970 st	2980 st
	2880 st	2900 (Sch)	2900 st	2900 (Sch)
	2850 st	2840 st	2860 st	2860 st
$[\nu(\text{PH})]$ (Zers)	2260 m			
$\nu(\text{CO})$		2050 st	2038 st	2058 st
		2045 (Sch) <sup>a</sup>	1955 st	2008 st
		1970 st	1924 st	1965 st
		1940 (Sch) <sup>a</sup>	1888 (Sch)	1910 (Sch) <sup>a</sup>
				1890 (Sch)
$\delta(\text{CH})$	1640 s		1540 m 1470 st	
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)(\text{Sn})$	1455 st	1455 st	1450 st	1460 st
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1370 m	1370 m	1380 m	1370 st
	1350 m	1360 (Sch)	1360 st	1360 st
	1260 m	1260 s	1255 m	1260 s
$\delta_s(\text{CH}_3)(\text{Sn})$	1170 st	1170 st	1170 st	1170 m
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1100 m	1050 m	1050 m	
	1015 m	1015 m	1020 m	1020 m
	932 s	930 s	932 m	938 s
	890 s	820 (Sch)	860 s	870 s
	810 st	805 m	808 m	810 st
$\rho(\text{CH}_3)(\text{Sn})$	765 st	770 st	775 st	776 st
$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2)$	715 (Sch)	742 (Sch)	720 (Sch)	720 (Sch)
$\nu_s(\text{PC}_2)$	705 s	662 s	661 s	658 st
$\delta(\text{MCO})$		662 m	620 st	615 st
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	530 m	545 s	540 (Sch)	535 (Sch)
$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$	512 st	52 st	530 st	525 m
$\nu_s(\text{SnC}_3)$	500 st	505 m	500 m	510 s
$\nu(\text{MC})$		448 st	460 st	452 m
		425 m	441 m	430 s
		359 m	423 m	375 st

<sup>a</sup> In Hexanlösung zusätzlich auftretende Banden.

(I) ist eine wasserklare, farblose Flüssigkeit, die bei 73°/0.1 mm unzersetzt siedet. Die Verbindung ist äusserst hydrolyse- und oxydationsempfindlich und zersetzt sich bereits bei geringstem Luftzutritt unter Spaltung der Zinn-Phosphor-Bindung.

Im Infrarot-Spektrum (Tabelle 1) von (I) tritt in dem für Sn-P-Valenzschwingungen zu erwartenden Bereich keine Bande auf. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass zum einen erfahrungsgemäss die Intensität der  $\nu(\text{Sn-P})$  in Organozinnphosphinen des Typs  $\text{R}_3\text{Sn-PR}_2$  allgemein sehr gering ist, und dass zum anderen aufgrund der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz diese während der Probenpräparation bereits teilweise unter Bildung von Di-tert-butylphosphin und Trimethylzinn-hydroxid zersetzt wurde, was durch das Auftreten von P-H- und O-H-Valenzschwingungen im Spektrum von (I) nahegelegt wird. Entsprechend der mit letzterem Effekt verbundenen Konzentrationsabnahme an (I) kann die Intensität der um  $350\text{ cm}^{-1}$  zu erwartenden  $\nu(\text{Sn-P})$  soweit verringert sein, dass man die Bande im Spektrum nicht mehr beobachten kann.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 2) von (I), vermessen in Substanz gegen

TABELLE 2

$^1\text{H-NMR}$ -SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN (I), (II), (III) UND (IV)

Varian A 60 (60 MHz), alle  $\delta$ - und  $J$ -Werte in Hz; (I) in Substanz; (II), (III) und (IV) in ges. benzolischer Lösung.

	(I)	(II)	(III)	(IV)
$\delta[\text{CH}_3(\text{C})]$	-83.0			
$\delta[\text{CH}_3(\text{Sn})]$	-22.5			
$J(^1\text{H-C-C-}^{31}\text{P})$	11.4	13.5	14.3	13.8
$\Delta J/J_L$		0.18	0.25	0.21
$J(^1\text{H-C-Sn-}^{31}\text{P})$	1.5	2.2	2.5	2.0
$\Delta J/J_L$		0.32	0.66	0.33
$J(^1\text{H-C-}^{117}\text{Sn})$	54.0	54.5	54.5	54.5
$J(^1\text{H-C-}^{119}\text{Sn})$	56.0	56.5	56.5	56.5

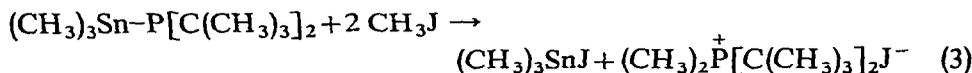
TMS als externem Standard, zeigt erwartungsgemäss 2 Dublettsignale im Flächenverhältnis 2/1 entsprechend den 18 Methylprotonen der beiden tert-Butyl-Gruppen und den 9 Methylprotonen des Trimethylstannyl-Restes. Das im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum\* in Übereinstimmung mit der Struktur von (I) auftretende Singulett-Signal hat eine chemische Verschiebung von  $\delta = -20.3$  ppm. Vergleicht man diesen Wert mit dem von Tri-tert-butylphosphin<sup>4</sup> ( $\delta = -62.7$  ppm) und dem von Tris(trimethylstannyl)-phosphin<sup>8</sup> ( $\delta = +330$  ppm), so stellt man fest, dass der Ersatz einer tert-Butylgruppe im Tri-tert-butylphosphin durch eine Trimethylstannylgruppe eine wesentliche Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz in positiver Richtung bewirkt, was auf eine Winkelverkleinerung am Phosphor schliessen lässt.

#### Reaktionen von (Trimethylstannyl)di-tert-butylphosphin

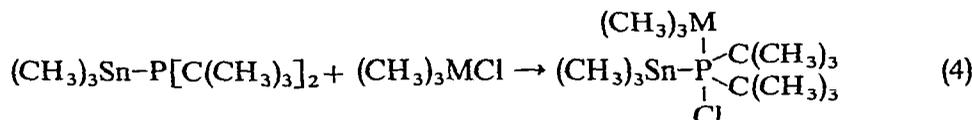
Die Umsetzung von (I) mit Alkylhalogeniden wie Methyl-jodid, Isopropylbromid oder tert-Butyl-chlorid sowie mit gasförmigem Chlorwasserstoff führt in keinem Fall zur Bildung stabiler organozinns substituierter Phosphoniumsalze.

\* Varian HA 100 (40.5 MHz) gegen 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externem Standard.

Während Isopropyl-bromid und tert-Butyl-chlorid mit (I) auch bei längerem Erhitzen keine Reaktion eingehen, spalten sowohl Chlorwasserstoff als auch Methyljodid die Zinn-Phosphor-Bindung von (I) auf:



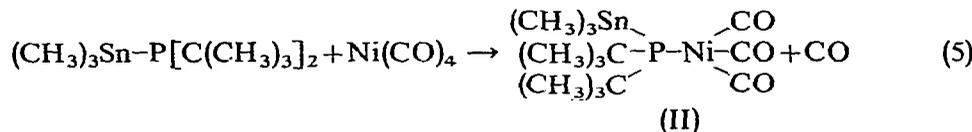
Auch mit Trimethylchlorsilan, Trimethylgermanium-, -zinn- und -blei-chlorid bildet (I) keine stabilen Phosphoniumsalze. NMR-spektroskopisch konnte jedoch eindeutig nachgewiesen werden, dass in Mischungen von (I) mit äquivalenten Mengen dieser Trimethylelement(IVb)-chloride ein rascher Austausch der Trimethylelement(IVb)-Gruppen am Phosphor stattfindet, der über einen äusserst kurzlebigen penta-koordinierten Zustand am Phosphoratom ablaufen wird:



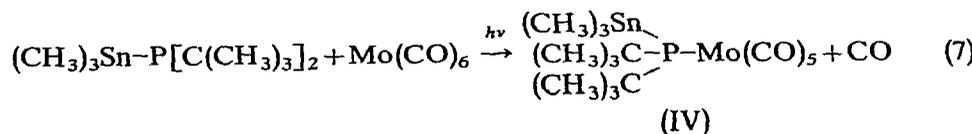
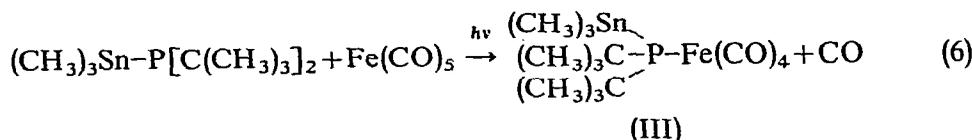
M = Si, Ge, Sn oder Pb

Über diese Untersuchungen soll jedoch an anderer Stelle zusammen mit analogen Austauschreaktionen an anderen Organometallphosphinen berichtet werden<sup>9</sup>.

Durch Umsetzung von Tetracarbonylnickel mit (I) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gelang es, unter Abspaltung eines CO-Liganden [(Trimethylstannyl)di-tert-butylphosphin]tricarbonylnickel(0) (II) in Form farbloser Kristalle zu synthetisieren:



Wird eine Lösung von (I) in Tetrahydrofuran mit der äquivalenten Menge Pentacarbonylisen(0) bzw. Hexacarbonylmolybdän(0) versetzt und anschliessend unter Argonatmosphäre mit UV-Licht bestrahlt, so bildet sich unter CO-Abspaltung [(Trimethylstannyl)di-tert-butylphosphin]tetracarbonylisen(0) (III) bzw. [(Trimethylstannyl)di-tert-butylphosphin]pentacarbonylmolybdän(0) (IV):



(II), (III) und (IV) zeigen in Bezug auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften grosse Ähnlichkeit mit den entsprechenden Tris(trimethylstannyl)-phosphin-Komplexen. Sie lösen sich gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen, zerfallen bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen [(II) bei 130°, (III) bei 165°, (IV) bei 98°] ohne vorher zu schmelzen und sind nahezu sauerstoff-unempfindlich.

#### Infrarot-Spektren

Das Infrarot-Spektrum von in Nujol suspendiertem (II) weist die für die Symmetrie  $C_{3v}$  des  $(CO)_3Ni-P$ -Gerüsts zu fordernden 2 CO-Valenzschwingungen auf, während im weit besser aufgelösten Spektrum von in Cyclohexan gelöstem (II) jede dieser Banden noch eine deutliche Schulter bei kleineren Wellenzahlen besitzt, was wohl vornehmlich auf die unsymmetrische Substitution am Phosphoratom zurückzuführen sein wird. Während in den Infrarot-Spektren von sowohl in Nujol suspendiertem als auch in Cyclohexan gelöstem (III) jeweils 4 CO-Valenzschwingungen entsprechend der  $C_{2v}$  Symmetrie des Moleküls (trigonale Bipyramide mit dem Phosphinliganden in äquatorialer Position) auftreten, zeigt das Spektrum einer Cyclohexanlösung von (IV) wieder eine CO-Valenzschwingung mehr als das einer Nujolsuspension dieser Verbindung, nämlich 5 CO-Banden. Vermutlich handelt es sich auch hier um eine Aufspaltung der E-Schwingung, hervorgerufen durch die unsymmetrische Substitution am Phosphor. Die Zuordnung der einzelnen Schwingungsbanden ist, soweit sie mit Sicherheit getroffen werden konnte, aus Tabelle 1 zu entnehmen.

#### $^1H$ -NMR-Spektren

In den  $^1H$ -NMR-Spektren der Komplexe findet man, wie zu erwarten, die gleiche Zahl und Art der Signale, wie in (I). Jedoch zeigt die durchwegs beachtliche Vergrösserung der Kopplungskonstanten  $J(^1H-C-C-^{31}P)$  und  $J(^1H-C-Sn-^{31}P)$  beim Übergang vom freien (I) zu den Komplexen eine deutliche Zunahme des s-Charakters der P-Sn- und P-C-Bindungen entsprechend einem Wechsel vom vornehmlich  $p^3$ -hybridisierten Phosphoratom in (I) zum  $sp^3$  hybridisierten Phosphoratom in (II), (III) und (IV) an. Als Bezugsgrösse für diese Änderung verwendeten wir die Grösse

$$\frac{\Delta J}{J_L} = \frac{J_{\text{Komplex}} - J_{\text{Ligand}}}{J_{\text{Ligand}}}$$

die ein gutes Durchschnittsmass für die wahre Änderung der Kopplungskonstanten im Verlauf der Komplexbildung darstellt. Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, ist die Zunahme des s-Charakters beim Übergang von (I) nach (III) am grössten.

#### $^{31}P$ -NMR-Spektren

Für die chemische Verschiebung der  $^{31}P$ -Signale in substituierten Phosphinen ist zum überwiegenden Masse der lokale paramagnetische Term verantwortlich<sup>10</sup>. Bei der Komplexbildung kommen noch andere Faktoren hinzu, die durch die Ausbildung einer Übergangsmetall-Phosphor- $\sigma$ -Bindung, sowie durch den Anteil der ( $d \rightarrow d$ ) $\pi$ -Donorbindung zwischen Metall und Phosphor bestimmt werden. So zeigt der Vergleich der für die Verbindungen (II) und (III) gefundenen Werte der chemischen Verschiebung [ $\delta(\text{II}) = -34.4$  ppm;  $\delta(\text{III}) = -63.0$  ppm] mit jenem von I

$[\delta(\text{I}) = -20.3 \text{ ppm}]$  im Falle von (II) eine bedeutend geringere Koordinationsverschiebung an ( $-14.1 \text{ ppm}$ ) als im Fall von Verbindung III ( $-42.7 \text{ ppm}$ ), was im Einklang mit den  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunden steht.

#### EXPERIMENTELLES

##### *(Trimethylstannyl)di-tert-butylphosphin (I)*

In einem 100 ml Dreihalskolben werden zu 6.1 g (0.042 Mol) Di-tert-butylphosphin in 30 ml Benzol 8.7 g (0.042 Mol) (Trimethylstannyl)dimethylamin, gelöst in 30 ml Benzol, zuge tropft. Die Apparatur wird mit einem Quecksilberüberdruckventil verschlossen und das Reaktionsgemisch unter Stickstoffatmosphäre und strengstem Sauerstoffausschluss 110 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Dabei entweicht über das Überdruckventil langsam Dimethylamin. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Benzol unter Normaldruck abdestilliert. Die Destillation der restlichen Flüssigkeit bei vermindertem Druck ergibt, neben etwas Di-tert-butylphosphin, 7.2 g (56% d.Th.) (I) (Sdp.  $73^\circ/0.1 \text{ mm}$ ). (Gef. C, 41.35; H, 8.66; Mol.-Gew., 317.  $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{PSn}$  ber.: C, 42.76; H, 8.81%; Mol.-Gew., 309.00.)

(I) + HCl. In eine Lösung von 3.09 g (0.01 Mol) (I) in Toluol wird bei  $-50^\circ$  trockenes HCl-Gas eingeleitet. Im Infrarot-Spektrum der kalten Lösung ist bei  $2300 \text{ cm}^{-1}$  eine  $\nu(\text{P-H})$  und bei  $325 \text{ cm}^{-1}$  eine  $\nu(\text{Sn-Cl})$  festzustellen. Beim Destillieren erhält man 1.8 g  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  und 1.4 g  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PH}$ .

(I) +  $\text{CH}_3\text{J}$ . In 1 ml (1.24 g, 4.17 mMol) (I), gelöst in 15 ml Benzol, werden 0.59 g (4.17 mMol)  $\text{CH}_3\text{J}$  gegeben und bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Absaugen des sofort ausgefallenen Niederschlages werden erneut 0.59 g  $\text{CH}_3\text{J}$  zugegeben, was wiederum eine augenblickliche Fällung ergibt. Die Gesamtniederschlagsmenge entspricht 1.2 g  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P}^+(\text{CH}_3)_2\text{J}^-$ . Aus der klaren Lösung erhält man 1.2 g  $(\text{CH}_3)_3\text{-SnJ}$ .

##### *[(Trimethylstannyl)di-tert-butylphosphin]tricarbornickel(0) (II)*

2.78 g (9 mMol) (I) werden in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Zu diesem Gemisch lässt man unter Rühren 1.59 g (9 mMol) Tetracarbornickel(0) zufließen. Es entwickelt sich sofort Kohlenmonoxid, das in einem Gasometer aufgefangen wird. An der Menge des abgespaltenen Gases kann bequem der Verlauf der Reaktion beobachtet werden. In einer halben Stunde spalten sich 216 ml (9 mMol) Kohlenmonoxid ab und die Umsetzung kommt zum Stillstand. Beim Kühlen der Tetrahydrofuranlösung auf etwa  $-50^\circ$  fallen allmählich weisse Kristalle aus. Der Niederschlag wird durch Dekantieren von der Lösung getrennt und bei  $10^{-1} \text{ mm}$  trockengesaugt. Man erhält 3.1 g (75.5% d.Th.) (II) als Rohausbeute. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Pentan kann die Verbindung gereinigt werden (Zers. P.  $130-140^\circ$ ). (Gef. C, 34.90; H, 6.17; Mol.-Gew., 480.  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{NiO}_3\text{PSn}$ , ber. C, 37.22; H, 6.02%; Mol.-Gew., 451.74.)

##### *[(Trimethylstannyl)di-tert-butylphosphin]tetracarboneisen(0) (III)*

2.488 g (8.34 mMol) (I) werden in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Zu diesem Gemisch werden 1.65 g (8.34 mMol) Pentacarboneisen(0) gegeben und die Reaktionslösung 70 Min mit UV-Licht bestrahlt. Während der Bestrahlung spaltet sich Kohlenmonoxid ab, das in einem Gasometer aufgefangen wird, um den Verlauf

der Reaktion zu beobachten. Nach 70 Min haben sich *ca.* 185 ml (8.34 mMol) Kohlenmonoxid abgespalten und die Umsetzung ist beendet. Nun wird die Lösung mehrere Tage bei  $-50^{\circ}$  stehengelassen, wobei allmählich (III) ausfällt. Der Niederschlag wird abgetrennt, mehrfach mit Pentan ausgewaschen und schliesslich trockengesaugt. Die Rohausbeute ergibt 1.8 g (45.5% d.Th.). Zur weiteren Reinigung wird (III) 6 Tage bei  $40^{\circ}$  und  $10^{-4}$  mm sublimiert. Die gesamte Darstellung muss unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden (Zers. P.  $165-170^{\circ}$ ). (Gef.: C, 37.5; H, 5.68; Mol.-Gew., 497.  $C_{15}H_{27}FeO_4PSn$  ber.: C, 37.78; H, 5.71%; Mol.-Gew., 476.89.)

[[Trimethylstannyl]di-tert-butylphosphin]pentacarbonylmolybdän(0) (IV)

Analog (III). Ansatz: 2.488 g (8.34 mMol) (I), 2.1 g (8.34 mMol)  $Mo(CO)_6$ . Ausbeute 0.5 g (12% d.Th.), Zers. P.  $98^{\circ}$ . (Gef.: C, 35.10; H, 4.62; Mol.-Gew., 513.  $C_{16}H_{27}MoO_5PSn$  ber.: C, 35.26; H, 4.99%; Mol.-Gew., 544.99.)

DANK

Herrn Prof. Dr. M. Schmidt möchten wir für die grosszügige Förderung dieser Arbeiten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, der Badischen Anilin und Sodafabrik für eine Spende von  $Mo(CO)_6$ , sowie Herrn Dr. A. Schmidpeter, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, für die Aufnahme der  $^{31}P$ -NMR-Spektren danken.

LITERATUR

- 1 H. SCHUMANN UND O. STELZER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 692.
- 2 H. SCHUMANN UND O. STELZER, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 318.
- 3 H. SCHUMANN UND O. STELZER, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) P25.
- 4 H. SCHUMANN, O. STELZER UND U. NIEDERREUTHER, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P64.
- 5 H. HOFFMANN UND P. SCHELLENBECK, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 692.
- 6 O. J. SCHERER UND G. SCHIEDER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 4198.
- 7 H. HOFFMANN UND P. SCHELLENBECK, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1143.
- 8 G. ENGELHARDT, P. REICH UND H. SCHUMANN, *Z. Naturforsch., B*, 22 (1967) 352.
- 9 H. SCHUMANN, O. STELZER, U. NIEDERREUTHER UND L. RÖSCH, in Vorbereitung.
- 10 S. O. GRIMM, D. A. WHEATLAND UND W. MCFARLANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5573.

*J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 351-357