

ORGANOMETALLPHOSPHIN-SUBSTITUIERTE ÜBERGANGS- METALLKOMPLEXE VIII*. SYNTHESE, EIGENSCHAFTEN UND KOMPLEXCHEMISCHES VERHALTEN VON BIS(TRIMETHYLSTANNYL)METHYLPHOSPHIN

HERBERT SCHUMANN UND ULRIKE ARBENZ

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 26. November 1969)

SUMMARY

Trimethyltin chloride reacts with methylphosphine in the presence of triethylamine to yield bis(trimethyltin)methylphosphine. The product reacts with nickel tetracarbonyl, chromium and molybdenum hexacarbonyls with cleavage of one carbon monoxide group, affording the complexes bis(trimethyltin)methylphosphine-tricarbonylnickel, -pentacarbonylchromium and -pentacarbonylmolybdenum respectively. The IR, and ^1H NMR spectra are reported and assigned.

ZUSAMMENFASSUNG

Trimethylzinn-chlorid reagiert mit Methylphosphin in Gegenwart von Triäthylamin unter Bildung von Bis(trimethylstannyl)methylphosphin, welches sich mit Nickel-tetracarbonyl und Chrom- bzw. Molybdän-hexacarbonyl unter Abspaltung von einem Molekül Kohlenmonoxid zu den Komplexen Bis(trimethylstannyl)-methylphosphin-tricarbonylnickel, -pentacarbonylchrom und -pentacarbonylmolybdän umsetzt. Die IR- und ^1H -NMR-Spektren werden mitgeteilt und zugeordnet.

EINLEITUNG

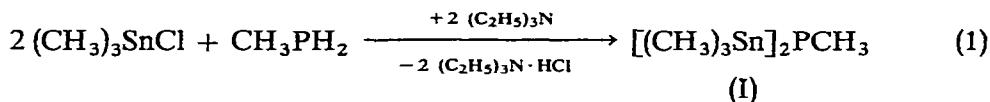
Bis(trimethylstannyl)methylphosphin (I) wurde erstmals 1965 von Bruker, Balashova und Soborovskii¹⁻³ durch Umsetzung von Trimethylzinn-chlorid mit Dilithium-methylphosphid bzw. von Alkali-trimethylstannan mit Methylchlorphosphin dargestellt. Da jedoch (I) nach diesen beiden Methoden nur in unbefriedigenden Ausbeuten erhalten werden kann, suchten wir nach einem besseren Syntheseweg für dieses unsymmetrisch substituierte Organometallphosphin, dessen komplexchemisches Verhalten wir in Fortführung unserer Untersuchungen an organometallphosphin-substituierten Übergangsmetallcarbonylen studieren wollten⁴.

* Für Teil VII siehe Ref. 4.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bis(trimethylstannyl)methylphosphin (I)

Trimethylzinn-chlorid und Methylphosphin reagieren in Äther nicht direkt miteinander. Erst nach Zugabe von Triäthylamin erfolgt innerhalb kurzer Zeit bereits bei Zimmertemperatur Abspaltung von Chlorwasserstoff unter Bildung von Bis(trimethylstannyl)methylphosphin (I) in 67% Ausbeute:



(I) ist eine farblose, viskose, extrem sauerstoffempfindliche Flüssigkeit (Sdp. 68–71°/0.1 mm), die sich gut in polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Äther, Tetrahydrofuran, Benzol, Cyclohexan oder Pentan ohne Zersetzung löst.

Im IR-Spektrum von (I)* (Tabelle 1) findet man bei 349 und 300 cm⁻¹ je eine

TABELLE 1

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

Werte in cm⁻¹; st=stark, m=mittel, s=schwach, (Sch)=Schulter.

Zuordnung	(I)	(II)	(III)	(IV)
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2980 st	2982 st	2978 st	2981 st
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2904 st	2905 st	2904 st	2900 st
$\nu(\text{CO})$		2060 st	2050 st	2065 st
		2055 (Sch)	2041 (Sch)	2018 (Sch)
		1990 st	1923 st	1945 st
		1960 (Sch)		
		1935 m	1892 st	1910 st
		1905 (Sch)	1863 (Sch)	1870 (Sch)
$\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3(\text{Sn})]$	1428 st	1430 st	1429 m	1443 m
$\delta_{\text{s}}[\text{CH}_3(\text{P})]$	1280 st	1285 st	1290 m	1289 m
$\delta_{\text{s}}[\text{CH}_3(\text{Sn})]$	1186 st	1190 m	1189 m	1195 m
$\rho[\text{CH}_3(\text{P})]$	880 m	870 m	896 m	894 m
$\rho[\text{CH}_3(\text{Sn})]$	762 st	750 st	770 st	763 st
$\nu(\text{PC})$	655 s	660 s	661 s	659 s
$\delta(\text{MCO})$		680 s	672 st	606 st
			658 st	588 st
$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$	519 st	520 st	529 m	525 m
$\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_3)$	502 st	501 st	509 m	503 m
$\nu(\text{MC})$		449 st	460 st	377 st
		425 m		
$\nu_{\text{as}}(\text{Sn}_2\text{P})$	349 m	342 m	360 m	358 m
$\nu_{\text{s}}(\text{Sn}_2\text{P})$	300 m	296 m	308 m	304 m

mittelstarke Bande für die antisymmetrische und die symmetrische Sn₂P-Valenzschwingung, während die $\delta(\text{Sn}_2\text{P})$ im nicht vermessenen längerwelligen Bereich zu suchen sein wird. Das ¹H-NMR-Spektrum** von (I) (Tabelle 2), aufgenommen an

* Perkin-Elmer 337 und 221, CsBr-Küvetten 0.028 mm.

** Varian A60 (60 MHz).

TABELLE 2

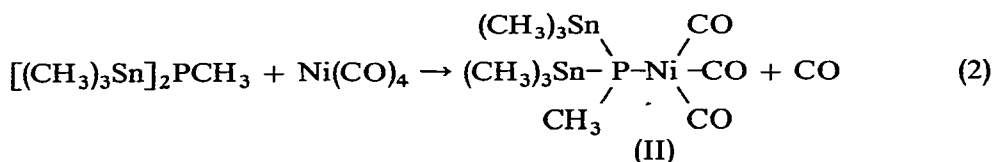
¹H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN (I), (II), (III) UND (IV)
Alle *J*-Werte in Hz; gemessen in 10%iger benzolischer Lösung.

	(I)	(II)	(III)	(IV)
<i>J</i> (¹ H-C-Sn- ³¹ P)	1.90	3.45	3.45	3.55
<i>J</i> (¹ H-C- ¹¹⁷ Sn)	52.0	51.5	51.5	51.5
<i>J</i> (¹ H-C- ¹¹⁹ Sn)	54.0	53.5	54.0	53.5
<i>J</i> (¹ H-C- ³¹ P)	5.70	5.55	6.90	5.50
<i>J</i> (¹ H-C-P- ¹¹⁷ Sn)	52.5	53.0	40.0	40.0
<i>J</i> (¹ H-C-P- ¹¹⁹ Sn)	55.5			

einer 10%igen benzolischen Lösung, zeigt erwartungsgemäss 2 Dublettsignale im Flächenverhältnis 6/1 entsprechend den 18 Protonen der beiden Trimethylstannyl-Gruppen und der 3 Protonen der Methylphosphin-Einheit. Beide Dublettsignale sind von, durch ^{117,119}Sn-Kopplung verursachten Satelliten flankiert.

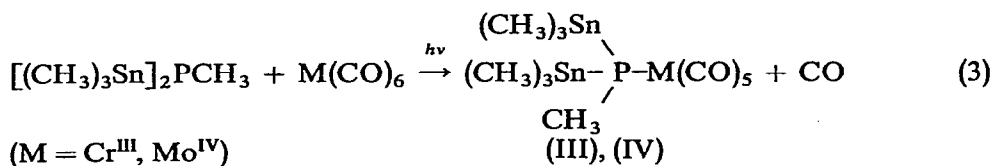
Bis(trimethylstannyl)methylphosphin-übergangsmetallcarbonylkomplexe

Durch Umsetzung von (I) mit Tetracarboxynickel in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur in Argonatmosphäre gelingt es, unter Abspaltung von CO, Bis(trimethylstannyl)methylphosphin-tricarboxynickel(0) (II) zu synthetisieren:



(II) kann allerdings nicht in Substanz isoliert werden. Beim fortschreitenden Abziehen des Lösungsmittels tritt Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Es gelingt zwar farblose Kristalle von (II) bei -70° auszufrieren und sie in einer gekühlten Fritte abzusaugen; beim Auftauen zersetzen sich diese lösungsmittelfreien Kristalle jedoch wieder oberhalb -10° . Das IR- und das ¹H-NMR-Spektrum einer Lösung von (II) spricht jedoch klar für die Bildung dieses Komplexes.

Während es nicht gelingt, aus (I) und Pentacarboxyleisen bzw. Octacarboxyldicobalt derartige Komplexe zu synthetisieren, bildet (I) mit Hexacarboxylchrom und Hexacarboxylmolybdän unter UV-Bestrahlung Bis(trimethylstannyl)methylphosphin-pentacarboxylchrom(0) (III) (Schmp. $75-78^\circ$) bzw. Bis(trimethylstannyl)methylphosphin-pentacarboxylmolybdän(0) (IV) (Schmp. $95-98^\circ$):



Die gelben, kristallinen Verbindungen (III) und (IV) zeigen in ihren physikalischen Eigenschaften grosse Ähnlichkeit mit den entsprechenden Tris(trimethylstannyl)phosphin-Komplexen^{5,6}. Sie lösen sich gut in aromatischen Kohlenwasser-

stoffen, Hexan und Methylcyclohexan, zerfallen bei relativ niedrigen Temperaturen [(III) bei 135°, (IV) bei 150°] und sind selbst in reiner Form nicht längere Zeit unzeretzt haltbar.

(II) zeigt im IR-Spektrum in Tetrahydrofuranlösung eine mittelstarke (1935 cm^{-1}) sowie 2 starke CO-Valenzschwingungen ($2060, 1990\text{ cm}^{-1}$). Darüberhinaus besitzt jede dieser Banden noch eine langwellige Schulter. Diese Abweichung gegenüber den für Verbindungen der Symmetrie C_{3v} zu fordernden 2 CO-Banden ist wohl auf symmetrierniedrigende Einflüsse des Phosphinliganden zurückzuführen, wie wir es in ähnlicher Form auch schon beim analogen [Trimethylstannyl di(tert-butyl)phosphin]tricarboxynickel finden konnten⁷. Durch gleiche Einflüsse werden wohl die in den Spektren von (III) und (IV) auftretenden Schultern der in Übereinstimmung mit der Symmetrie C_{4v} der Verbindungen erscheinenden 3 starken CO-Banden verursacht. Die aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe (II), (III) und (IV) erhaltenen Werte für die Kopplungskonstante $J(^1\text{H-C-Sn-}^{31}\text{P})$ sind in allen Fällen fast doppelt so gross wie jener von freiem (I). Eine in ihrer Grössenordnung gleiche Veränderung dieser Kopplungskonstante beobachtet man beim Übergang von freiem Tris(trimethylstannyl)phosphin zu den entsprechenden Tris(trimethylstannyl)phosphin-Komplexen^{5,8}, was zeigt, dass der Ersatz einer Trimethylstannylgruppe durch eine Methylgruppe das π -Acceptorvermögen des Phosphins praktisch nicht ändert.

EXPERIMENTELLES

Bis(trimethylstannyl)methylphosphin (I)

Zu einer auf -70° gekühlten Lösung von 73 g (100 ml = 0.736 Mol) Triäthylamin in 500 ml absolutem Äther werden 12 g (0.25 Mol) Methylphosphin gegeben. Dazu lässt man unter Rühren und langsamem Auftauen auf Zimmertemperatur 90 g (0.45 Mol) Trimethylzinnchlorid in 150 ml absolutem Äther gelöst, tropfen. Dabei fällt Triäthylammoniumchlorid aus. Beim Aufarbeiten des Filtrats destillieren bei $68-70^\circ/0.1\text{ mm}$ 57 g (67% d.Th.) (I), das zur Reinigung über eine 15 cm lange Vigreuxkolonne fraktioniert wird. (Gef.: C, 22.40; H, 5.70; Sn, 65.50; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 394. $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{PSn}_2$ ber.: C, 22.50; H, 5.67; Sn, 63.54%; Mol.-Gew., 373.62.)

Bis(trimethylstannyl)methylphosphin-tricarboxynickel(0) (II)

Unter Argon lässt man zu 1.34 g (0.0036 Mol) (I) in 30 ml absolutem Tetrahydrofuran unter Rühren 2 g (1.5 ml = 0.0117 Mol) Nickeltetracarboxynickel tropfen. Das sich entwickelnde Kohlenmonoxid wird in einer Bürette aufgefangen. Beim Einengen des Lösungsmittels zersetzt sich die schwachgrünlich gefärbte Lösung unter Braunfärbung und man erhält ein zähflüssiges, schwarzes Öl. Bei -70° lässt sich (II) als weisse Substanz aus THF ausfrieren, nach dem Abgiessen des Lösungsmittels zersetzt sich (II) jedoch bei etwa -10° unter Braunfärbung.

Bis(trimethylstannyl)methylphosphin-pentacarboxynickel(0) (III)

Unter Argon werden 3.75 g (0.01 Mol) (I) und 2.2 g (0.01 Mol) Chromhexacarboxynickel in 100 ml absolutem THF unter Rühren mit UV Licht bestrahlt. Nachdem nach ungefähr 2 Std. Bestrahlungsdauer die berechnete Menge an Kohlenmonoxid abgespalten ist, wird die Bestrahlung abgebrochen. Die gelbe Lösung wird eingengt. Aus dem harzigen bräunlichen Rückstand lassen sich durch Umkristallisieren aus

THF/Pentan orangegelbe Kristalle von (III) (3.1 g = 55% d.Th.) gewinnen, die anschliessend bei 40° Badtemperatur und 10⁻⁵ mm sublimiert werden (Schmp. 75–78°). (Gef. C, 26.00; H, 4.02; Cr, 10.7; Sn, 40.8; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 530. C₁₂H₂₁-CrO₅PSn₂ ber.: C, 25.48; H, 3.74; Cr, 9.19; Sn, 41.97%; Mol.-Gew., 565.69.)

Bis(trimethylstannyl)methylphosphin-pentacarbonylmolybdän(0) (IV)

Wie (III). Ansatz: 3.75 g (0.01 Mol) (I), 2.64 g (0.01 Mol) Mo(CO)₆. Ausbeute 3.8 g (62% d.Th.) (IV). Schmp. 95–98°. (Gef.: C, 23.70; H, 3.70; Mo, 14.70; Sn, 38.90; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol: 584. C₁₂H₂₁MoO₅PSn₂ ber.: C, 23.64; H, 3.47; Mo, 15.74; Sn, 38.94%; Mol.-Gew., 609.62.)

DANK

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Schmidt für die Förderung dieser Arbeit. Der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen danken wir für kostenlose Überlassung von Cr(CO)₆ und Mo(CO)₆, den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen für eine Spende von CH₃PCl₂ sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Für die analytische Bestimmung von Sn, Cr und Mo schulden wir Herrn Prof. Dr. S. Matthes und Herrn Dr. P. Richter vom Mineralogischen Institut der Universität Würzburg besonderen Dank.

LITERATUR

- 1 A. B. BRUKER, L. D. BALASHOVA UND L. Z. SOBOROVSKII, *USSR Pat.* 170.976; *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 9985c.
- 2 A. B. BRUKER, L. D. BALASHOVA UND L. Z. SOBOROVSKII, *USSR Pat.* 170.977; *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 9985d.
- 3 L. D. BALASHOVA, A. B. BRUKER UND L. Z. SOBOROVSKII, *Zhur. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 2207.
- 4 H. SCHUMANN, O. STELZER, U. NIEDERREUTHER UND L. RÖSCH, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 H. SCHUMANN UND O. STELZER, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 318.
- 6 H. SCHUMANN UND O. STELZER, unveröffentlicht.
- 7 H. SCHUMANN, L. RÖSCH UND O. STELZER, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 351.
- 8 H. SCHUMANN UND O. STELZER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 692.

J. Organometal. Chem., 22 (1970) 411–415