

PRELIMINARY COMMUNICATION

ÜBERGANGSMETALLCARBONYL-KOMPLEXE MIT TRI(tert-BUTYL)PHOSPHIN

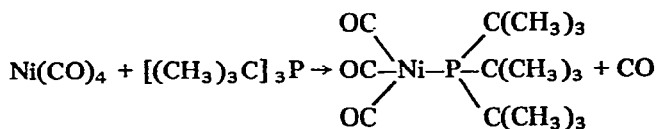
H. SCHUMANN, O. STELZER und U. NIEDERREUTHER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

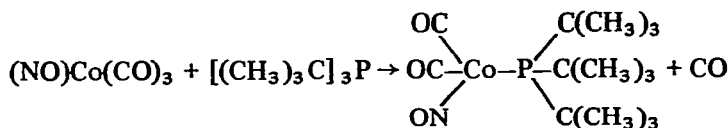
(Eingegangen den 11. Februar 1969)

Tris(trimethylsilyl)-, Tris(trimethylgermanyl)-, Tris(trimethylstannyl)- und Tris(trimethylplumbyl)-phosphin bilden mit verschiedenen Übergangsmetallcarbonylen unter Abspaltung von Kohlenmonoxid erstaunlich stabile Organometallphosphin-Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe¹. Im Zusammenhang mit Arbeiten über die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen interessierten wir uns für entsprechende Komplexe mit dem bis heute noch sehr wenig untersuchten Kohlenstoff-homologen der Tris(trimethyl-IVb-Element)phosphine, dem Tri(tert-butyl)phosphin².

Bei der Umsetzung von Tri(tert-butyl)phosphin mit Tetracarbonylnickel oder Tricarbonylnitrosylkobalt in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur erhält man die Komplexe (I) und (II) mit nahezu quantitativen Ausbeuten. Sie sind weisse bzw. rubinrote, in Tetrahydrofuran gut lösliche, diamagnetische Substanzen, die sich aus Pentan umkristallisieren lassen. Im Gegensatz zu den homologen Organometallphosphin-Komplexen sind sie gegen Luftsauerstoff nicht beständig.



(I)

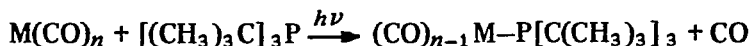


(II)

Bestrahlt man eine Lösung von Tri(tert-butyl)phosphin und Pentacarbonyl Eisen, Hexacarbonylchrom, Hexacarbonylmolybdän, Hexacarbonylwolfram, π -Cyclopentadienyltricarbonylmangan oder π -Methylcyclopentadienyltricarbonylmangan in Tetrahydrofuran 5 Stunden bei Raumtemperatur mit UV-Licht*, so bilden sich unter CO-Abspaltung die

*Brennertyp Q81 Hanau.

Komplexe III bis VIII. Die gelben Kristalle, die in ihren Eigenschaften denen von I und II entsprechen, können bei 60–80°/10⁻⁵ mm sublimiert werden.

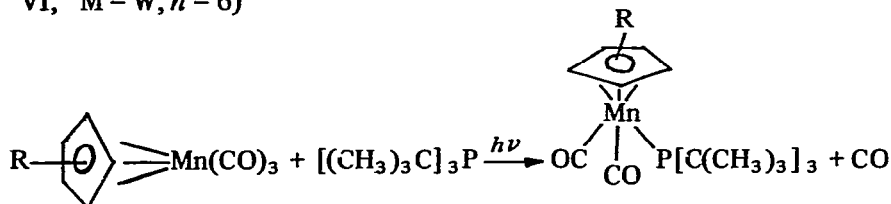


(III, M = Fe, $n = 5$;

IV, M = Cr, $n = 6$;

V, M = Mo, $n = 6$;

VI, M = W, $n = 6$)



(VII, R = H;

VIII, R = CH₃)

Die Kopplungskonstanten $J[{}^1\text{H}-\text{CM}^{31}\text{P}]$ der Komplexe (Tabelle 1) sind um 1.2 bis 2.6 Hz grösser als die des freien Tri(tert-butyl)phosphins (9.8 Hz), während das ³¹P-NMR-Signal** des Nickel-Komplexes (-91 ppm) bei niedrigeren Feldern erscheint als

TABELLE 1

Verb.	Zers. P. (°C)	$J[{}^1\text{H}-\text{CM}^{31}\text{P}]^a$ (Hz)	$\nu(\text{CO})^b$ (cm ⁻¹) Symm.	Rohausbeute (%)
I	105	11.8	2064 C _{3v} 1986	98
II	100	11.9	2028 C _s 1967	41
III	140	12.5	2058 C _{2v} 1976 1938 1897	91
IV	180	11.7	2062 C _{4v} 1937 1918	82
V	190	11.6	2073 C _{4v} 1944 1907	79
VI	150	11.8	2051 C _{4v} 1907 1871	40
VII	100	11.1	1920 C _s 1890	85
VIII	100	11.0	1921 C _s 1892	86

^aVarian A60 5%ige Lösung in CCl₂H₂. ^bPerkin-Elmer 221, konz. Lösung in CH₂Cl₂.

**Varian HA 100 ges. Lösung in CH₂Cl₂ gegen 85% H₃PO₄ extern.

Wir danken Herrn Dr. A. Schmidpeter, München, für die Aufnahme der Spektren.

das des freien Phosphins (-63 ppm). In den Infrarotspektren der Komplexe findet man die für die jeweilige Symmetrie geforderte Anzahl der CO-Valenzschwingungen, die im Vergleich zu denen ihrer Tris(trimethylmetall)phosphin-Homologen geringfügig nach grösseren Wellenzahlen verschoben sind, was auf schwächere Rückbindungen in der P-Übergangsmetall-Bindung schliessen lässt.

DANK

Herrn Prof. Dr. M. Schmidt danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik für die Überlassung von Ausgangsmaterialien.

LITERATUR

- 1 H. Schumann und O. Stelzer, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 692; 80 (1968) 318; *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) P25
 - 2 H. Hoffmann und P. Schellenbeck, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 692.
- J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P64–P66