

CHEMISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN KOMPLEX-KATIONEN DES TYPUS $[C_5H_5Fe(CO)_2(R_3EX)]^+$. EIN BEITRAG ZUR DISKUSSION DER KOORDINATIONSEIGENSCHAFTEN VON PHOSPHANCHALKOGENIDEN UND DEREN HÖHEREN HOMOLOGEN

NORBERT KUHN und HANS SCHUMANN

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstr. 1, D-4100 Duisburg 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. Oktober 1985)

Summary

The cations $[C_5H_5Fe(CO)_2(R_3EX)]^+$ are prepared from $[C_5H_5Fe(CO)_2THF]^+$ and R_3EX ($R = CH_3, i-C_3H_7, t-C_4H_9, C_6H_5, N(CH_3)_2$; $E = P, As, Sb$; $X = S, Se$). NMR data indicate the ligands to be strong donors of the ylide type $R_3E^+-X^-$ in the coordinated state. On the other hand, the relative donor strength $E = P > Sb > As$ may be interpreted as a result of $(X \rightarrow E)_\pi$ bonding.

Zusammenfassung

Die Kationen $[C_5H_5Fe(CO)_2(R_3EX)]^+$ werden ausgehend von $[C_5H_5Fe(CO)_2THF]^+$ und R_3EX ($R = CH_3, i-C_3H_7, t-C_4H_9, C_6H_5, N(CH_3)_2$; $E = P, As, Sb$; $X = S, Se$) erhalten. NMR-spektroskopische Daten weisen den Liganden R_3EX starke Donoreigenschaften verbunden mit einer ylidartigen Struktur im koordinierten Zustand zu. Andererseits lässt sich die relative Donorstärke $E = P > Sb > As$ als Folge einer $(X \rightarrow E)_\pi$ -Bindungsverstärkung interpretieren.

Einleitung

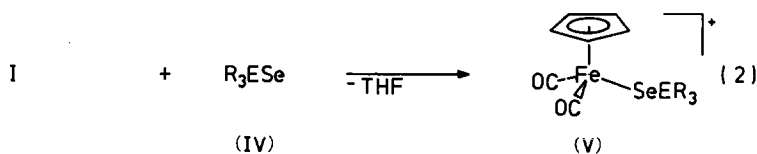
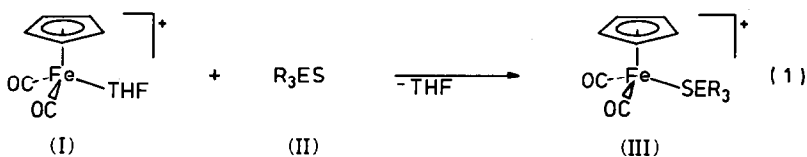
Phosphanchalkogenide R_3PX und ihre schwereren Homologen R_3AsX ($X = S, Se$) haben als Liganden in der Komplexchemie breite Anwendung gefunden [1–7]; die Koordinationschemie der Antimonverbindungen R_3SbX hingegen ist bislang weniger beachtet worden [8,9]. Abgesehen von einer kinetischen Arbeit [9] sind systematische Untersuchungen des relativen Donorcharakters der Ligandklasse R_3EX in Übergangsmetall-Komplexen bislang nicht bekannt geworden; detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen sind anderen Fragestellungen gewidmet [10].

Das Komplexfragment $C_5H_5Fe(CO)_2^+$ ist seiner guten Zugänglichkeit wegen

Gegenstand zahlreicher vorwiegend präparativ orientierter Arbeiten [11]. Da sich die chemische Verschiebung der CO-Gruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$ zur Interpretation der Koordinationseigenschaften von VIb-Element-Donorliganden eignet [12], haben wir die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{EX})]^+$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $\text{E} = \text{P}$, As , Sb ; $\text{X} = \text{S}$, Se) untersucht und berichten nachfolgend über unsere Ergebnisse.

Synthese und chemische Eigenschaften

Die Koordinierung der Liganden R_3EX gelingt mühelos und in guten Ausbeuten durch Substitution des Tetrahydrofuran-Liganden im Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{THF}]^+$ (I) [13] (Gl. 1, 2). Zur Darstellung der Trialkylstiboran-Komplexe empfiehlt sich die Erzeugung der Liganden *in situ* *. Versuche zur Koordinierung von R_3EO ($\text{E} = \text{P}$, As , Sb) führten nur im Falle von Triphenylphosphanoxid zum Erfolg (Gl. 3).



$\text{E} = \text{P}$

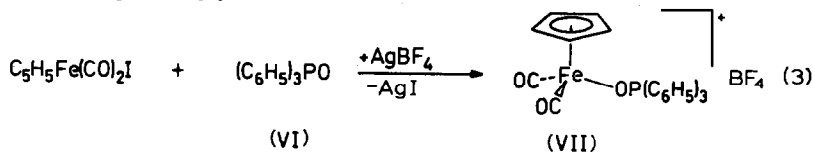
$\text{R} = \text{CH}_3$ (a), $i\text{-C}_3\text{H}_7$ (b), $t\text{-C}_4\text{H}_9$ (c), $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (d), C_6H_5 (e)

$\text{E} = \text{As}$

$\text{R} = \text{CH}_3$ (f), C_6H_5 (g)

$\text{E} = \text{Sb}$

$\text{R} = \text{CH}_3$ (h), C_6H_5 (i)



Die Komplexe III, V und VII fallen hierbei als kurzzeitig luftstabile Feststoffe in guten Ausbeuten an. Angaben zur Synthese, analytische sowie spektroskopische Daten finden sich im Experimentellen Teil sowie in den Tabellen 1 und 2. Zum Vergleich sind spektroskopische Daten der nicht koordinierten Liganden II, IV und VI in Tabelle 3 wiedergegeben.

Die Titelverbindungen sind in polaren Solventien gut löslich, jedoch in solchen mit ausgeprägtem Donorcharakter von unterschiedlicher Stabilität: In Aceton

* Die Synthese von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{SbSe})]^+$ (Vh) ist Bestandteil einer vorläufigen Mitteilung [14].

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE III, V UND VII

Komplex	Ausbeute ^a (%)	Farbe	Schmp. ^b (K)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
				C ^c	H ^c	Fe ^d
IIIa	74 (A)	hellbraun	371 (403)	32.37 (32.28)	3.89 (3.77)	15.0 (15.0)
IIIb	72 (A)	braun	(376)	42.14 (42.12)	5.75 (5.70)	12.3 (12.2)
IIIc	57 (A)	braun	(380)	45.91 (45.80)	6.42 (6.43)	11.2 (11.2)
III d	38 (A)	braun	(377)	33.95 (34.00)	5.02 (5.01)	12.2 (12.2)
IIIe	62 (A)	hellbraun	(429)	53.82 (53.78)	3.62 (3.57)	10.1 (10.0)
III f	78 (A)	hellbraun	(391)	28.89 (28.86)	3.45 (3.37)	13.4 (13.4)
III g	61 (A)	hellbraun	^e	49.93 (49.85)	3.42 (3.32)	9.4 (9.3)
III h	31 (B)	braun	(367)	25.92 (25.94)	3.05 (3.03)	12.1 (12.1)
III i	46 (A)	braun	^e	46.31 (46.25)	3.11 (3.08)	8.7 (8.6)
Va	88 (A)	hellbraun	(445)	28.66 (28.65)	3.39 (3.34)	13.4 (13.3)
Vb	76 (A)	hellbraun	(429)	38.21 (38.19)	5.15 (5.17)	11.1 (11.1)
Vc	65 (A)	rotbraun	(403)	41.80 (41.85)	5.87 (5.87)	10.2 (10.2)
Vd	44 (A)	braun	358 (393)	30.88 (30.84)	4.62 (4.55)	11.1 (11.0)
Ve	98 (A)	hellbraun	(451)	49.75 (49.60)	5.00 (4.96)	9.2 (9.2)
Vf	93 (A)	hellbraun	(400)	25.95 (25.93)	3.08 (3.03)	12.1 (12.1)
Vh	87 (B)	braun	^e	23.55 (23.55)	2.82 (2.75)	11.0 (10.9)
VII ^f	48	hellrot	(385)	55.47 (55.37)	3.79 (3.69)	10.3 (10.3)

^a In Klammern Methoden der Darstellung (vergl. Experiment. Teil). ^b Büchi 510 Melting Point; die Werte wurden nicht korrigiert (Zersetzung). ^c Durchgeführt im Mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr. ^d Nach Aufschluss mit HNO₃/H₂SO₄ mittels AAS (Perkin-Elmer Atom-Absorptionsspektrometer 300) bestimmt. ^e Langsame Zersetzung beim Aufheizen. ^f Vergl. Experiment. Teil.

zersetzen sind die Trialkylstiboran-Komplexe IIIh und Vh ebenso wie die Phosphoran-Komplexe IIIb, IIIc und Vc; da in den Zersetzungsprodukten keine freien oder koordinierten Liganden R₃EX nachweisbar waren, gehen wir von einer primären Spaltung der Bindung E-X aus, die im Falle der Phosphoran-Komplexe IIIb, IIIc und Vc offenbar in Zusammenhang steht mit dem sterischen Anspruch der Isopropyl- bzw. t-Butyl-Gruppe; die Trimethylphosphanchalkogenid-Komplexe IIIa und Va sowie ihre Arsen-Analogen IIIf und Vf sind in Aceton mehrere Stunden unzersetzt haltbar.

Die ebenfalls sehr geringe Stabilität des Triphenylphosphanoxid-Komplexes VII

(Fortsetzung s.S. 188)

TABELLE 2
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE III, V UND VII

Komplex	$\nu(\text{CO})^a$ (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}^b$ δ (ppm) J (Hz)	$^{13}\text{C-NMR}^c$ δ (ppm) J (Hz)	$^{31}\text{P-NMR}^d$ δ (ppm)
IIIa	2048, 2000	CH_3 : 2.07 (d, $J(\text{PH})$ 13.9); C_5H_5 : 5.57 (s)	CH_3 : 16.86 (d, $J(\text{PC})$ 52.2); C_5H_5 : 87.58 (s)	50.7
IIIb	2053, 2010	CH_3 : 1.41 (dd, $J(\text{HH})$ 7.9/ $J(\text{PH})$ 16.4); CH : 2.52 (m, br); C_5H_5 : 5.32 (s)	CH_3 : 17.69 (d, $J(\text{PC})$ 2.6); CH : 27.40 (d, $J(\text{PC})$ 38.6); C_5H_5 : 87.33 (s)	83.7
IIIc	2054, 2010	CH_3 : 1.52 (d, $J(\text{PH})$ 15); C_5H_5 : 5.23 (s)	CH_3 : 30.42 (s); $q\text{-C}$: 44.15 (d, $J(\text{PC})$ 24.5); C_5H_5 : 87.50 (s)	97.1
III d	2052, 2007	CH_3 : 2.79 (d, $J(\text{PH})$ 10.8); C_5H_5 : 5.51 (s)	CH_3 : 38.07 (d, $J(\text{PC})$ 3.6); C_5H_5 : 88.00 (s)	84.7
III e	2054, 2010	C_6H_5 : 7.83 (m, br); C_5H_5 : 5.26 (s)	C_1 : 126.72 (d, $J(\text{PC})$ 83.9); $o\text{-C}$: 133.82 (d, $J(\text{PC})$ 10.9); $m\text{-C}$: 130.70 (d, $J(\text{PC})$ 12.6); $p\text{-C}$: 135.00 (d, $J(\text{PC})$ 3.4); C_5H_5 : 87.75 CH_3 : 17.14 (s); C_3H_3 : 86.96 (s)	50.4
III f	2049, 1997	CH_3 : 2.18 (s); C_5H_5 : 5.51 (s)	C_1 : 133.31 (s); $o\text{-C}$: 133.21 (s); $m\text{-C}$: 130.99 (s); $p\text{-C}$: 132.72 (s); C_5H_5 : 88.56 CH_3 : 6.92 (s); C_5H_5 : 86.88 (s)	-
III g	2053, 2013	C_6H_5 : 7.63 (m); C_5H_5 : 5.73 (s)	C_1 : 133.31 (s); $o\text{-C}$: 133.21 (s); $m\text{-C}$: 130.99 (s); $p\text{-C}$: 132.72 (s); C_5H_5 : 88.56 CH_3 : 6.92 (s); C_5H_5 : 86.88 (s)	-
III h	2046, 1994	CH_3 : 1.98 (s); C_5H_5 : 5.48 (s)	C_1 : 133.31 (s); $o\text{-C}$: 133.21 (s); $m\text{-C}$: 130.99 (s); $p\text{-C}$: 132.72 (s); C_5H_5 : 88.56 CH_3 : 6.92 (s); C_5H_5 : 86.88 (s)	-

IIIi	2065, 2025	C_6H_5 : 7.72–7.53 (m); C_5H_5 : 4.87 (s) CH ₃ : 2.17 (d, <i>J</i> (PH) 14.4); C_3H_5 : 5.53 (s) CH ₃ : 1.51 (<i>J</i> (HH) 7.2/ <i>J</i> (PH) 16.4); CH: 2.94 (m, <i>J</i> (HH) 7.2/ <i>J</i> (PH) 10); C_5H_5 : 5.56 (s) CH ₃ : 1.56 (d, <i>J</i> (PH) 15); C_5H_5 : 5.26 (s) CH ₃ : 2.80 (d, <i>J</i> (PH) 11.3); C_3H_5 : 5.50 (s) C_6H_5 : 7.82 (m, br); C_5H_5 : 5.23 (s) CH ₃ : 2.25 (s); C_5H_5 : 5.53 (s) CH ₃ : 1.88 (s); C_5H_5 : 5.16 C_6H_5 : 7.67 (m, br); C_5H_5 : 5.22 (s)	C_1 : 135.90 (s); σ -C: 135.82 (s); m -C: 131.17 (s); p -C: 131.82 (s); C_5H_5 : 87.41 CH ₃ : 16.76 (d, <i>J</i> (PC) 46.2); C_5H_5 : 87.20 (s) CH ₃ : 17.76 (d, <i>J</i> (PC) 2.2); CH: 26.45 (d, <i>J</i> (PC) 32.4); C_5H_5 : 87.89 (s) CH ₃ : 30.81 (s); q -C: 43.86 (d, <i>J</i> (PC) 16.8); C_5H_5 : 87.06 (s) CH ₃ : 37.37 (d, <i>J</i> (PC) 3.7); C_5H_5 : 87.50 (s) C_1 : 125.10 (d, <i>J</i> (PC) 76); σ -C: 134.08 (d, <i>J</i> (PC) 10.4); m -C: 130.77 (d, <i>J</i> (PC) 12.6); p -C: 135.06 (d, <i>J</i> (PC) 3.5) CH ₃ : 16.61 (s); C_5H_5 : 86.49 (s) CH ₃ : 5.32 (s); C_5H_5 : 86.41 (s) C_1 : 124.10 (d, <i>J</i> (PC) 111); σ -C: 133.26 (d, <i>J</i> (PC) 11.3); m -C: 129.65 (d, <i>J</i> (PC) 13.4); p -C: 134.90 (d, <i>J</i> (PC) 3.3); C_5H_5 : 85.74 (s)	– 21.9 <i>J</i> (PSe) 549) 69.3 (<i>J</i> (PSe) 585) 90.7 (–) 68.1 (<i>J</i> (PSe) 663) 50.4 (<i>J</i> (PSe) 478) – – 44.5
Va	2046, 1997			
Vb	2043, 1998			
Vc	2050, 2007			
Vd	2040, 1995			
Ve	2049, 2005			
Vf	2044, 1996			
Vh	2041, 1991			
VII	2069, 2022			

^a Perkin–Elmer 397; vermessen als CH₂Cl₂-Film zwischen KBr-Platten. Reproduzierbarkeit: ± 3 cm⁻¹ oberhalb 2000 cm⁻¹, ± 1 cm⁻¹ unterhalb 2000 cm⁻¹. ^b Bruker WP 80 (80 MHz), Bruker WH 270 (270 MHz) und Bruker WM 300 (300 MHz); Solvens: Aceton-*d*₆ und Methylchlorid-*d*₂ (IIIb, IIIc, IIIh, Vc, Vh und VII). Verwendete Abkürzungen: d Dublett; m. Multipllett; s Singulett; br breit. ^c Varian XL-100 FT (25.5 MHz) und Bruker WM 300 (75.5 MHz); Solvens: siehe b. ^d Bruker WP 80 (32 MHz); Solvens: siehe b.

TABELLE 3
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER NICHTKOORDINIERTEN LIGANDEN

Ligand	¹ H-NMR ^a δ (ppm) <i>J</i> (Hz)	¹³ C-NMR ^b δ (ppm) <i>J</i> (Hz)	³¹ P-NMR ^c δ (ppm) <i>J</i> (Hz)
(CH ₃) ₃ PS	(IIa) CH ₃ : 1.16 (dd, <i>J</i> (PH) 13.2; <i>J</i> (HCPCH) 0.8)	CH ₃ : 22.69 (d, <i>J</i> (PC) 55.6)	26.9
(<i>t</i> -C ₃ H ₇) ₃ PS	(IIb) CH ₃ : 1.03 (dd, <i>J</i> (H,H) 7.0; <i>J</i> (PH) 15.4); CH: 1.85 (m, CH ₃ : 1.28 (d, <i>J</i> (PH) 13.6)	CH ₃ : 17.48 (d, <i>J</i> (PC) 2.5); CH: 27.12 (d, <i>J</i> (PC) 45.8) CH ₃ : 30.06 (s); q-C: 41.44 (d, <i>J</i> (PC) 33.8)	72.9 90.6
(N(CH ₃) ₂) ₃ PS (C ₆ H ₅) ₃ PS	(IIc) N(CH ₃) ₂ : 2.43 (d, <i>J</i> (PH) 11.0) C ₆ H ₅ : 7.82–7.53 (m)	N(CH ₃) ₂ : 37.51 (d, <i>J</i> (PC) 3.5) C(1): 133.40 (d, <i>J</i> (PC) 85.1); <i>o</i> -C: 132.17 (d, <i>J</i> (PC) 10.6); <i>m</i> -C: 128.45 (d, <i>J</i> (PC) 12.5); <i>p</i> -C: 131.50 (d, <i>J</i> (PC) 3)	83.4 42.1
(CH ₃) ₃ AsS (C ₆ H ₅) ₃ AsS	(IIe) CH ₃ : 0.98 (s) C ₆ H ₅ : 7.36 (m)	CH ₃ : 19.68 (s) C ₁ : 139.65 (s); <i>o</i> -C: 133.71 (s); <i>m</i> -C: 128.62 (s); <i>p</i> -C: 128.48 (s)	– –
(CH ₃) ₃ SbS (C ₆ H ₅) ₃ SbS	(IIh) CH ₃ : 1.46 (s) (IIi) <i>o</i> -H: 7.75 (m); <i>m</i> + <i>p</i> -H: 7.49 (m)	CH ₃ : 6.76 (s) C ₁ : 136.17 (s); <i>o</i> -C: 133.94 (s); <i>m</i> -C: 131.71 (s); <i>p</i> -C: 129.74(s)	– –

$(\text{CH}_3)_3\text{PSe}$	(IVa)	CH_3 : 1.37 (d, $J(\text{PH})$ 13.6)	CH_3 : 22.80 (d, $J(\text{PC})$ 48.7)	5.8 ($J(\text{PSe})$ 712)
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PSe}$	(IVb)	CH_3 : 1.02 (dd, $J(\text{H,H})$ 7; $J(\text{PH})$ 16.5); CH : 1.85 (m, $J(\text{H,H})$ 7; $J(\text{PH})$ 10.2)	CH_3 : 18.22 (d, $J(\text{PC})$ 1.9); CH : 26.87 (d, $J(\text{PC})$ 38.7)	68.9 ($J(\text{PSe})$ 713)
$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PSe}$	(IVc)	CH_3 : 1.30 (d, $J(\text{PH})$ 14)	CH_3 : 30.52 (s); q-C: 40.92 (d, $J(\text{PC})$ 26.5)	93.8 ($J(\text{PSe})$ 710)
$((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PSe}$	(IVd)	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$: 2.41 (d, $J(\text{PH})$ 12)	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$: 37.83 (d, $J(\text{PC})$ 3.6)	83.7 ($J(\text{PSe})$ 819)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PSe}$	(IVe)	C_6H_5 : 7.85–7.56 (m)	$\text{C}(1)$: 131.81 (d, $J(\text{PC})$ 76.9); o-C: 132.64 (d, $J(\text{PC})$ 10.9); m-C: 128.45 (d, $J(\text{PC})$ 12.5); p-C: 131.57	35.4 ($J(\text{PSe})$ 734)
$(\text{CH}_3)_2\text{AsSe}$	(IVf)	CH_3 : 1.17 (s)	CH_3 : 19.57 (s) (d, $J(\text{PC})$ 3)	–
$(\text{CH}_3)_3\text{SbSe}^d$	(IVh)	–	–	–
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	(VI)	C_6H_5 : 7.73–7.53 (m)	C_1 : 132.58 (d, $J(\text{PC})$ 104); o-C: 132.02 (d, $J(\text{PC})$ 9.8); m-C: 128.45 (d, $J(\text{PC})$ 12.1); p-C: 131.85 (d, $J(\text{PC})$ 2.7)	24.2

^a JEOL PMX 60 Si (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz) und Bruker WH 270 (270 MHz); Solvens: CDCl_3 und CD_2Cl_2 ($(\text{CH}_3)_3\text{AsSe}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SbSe}$). ^b Varian XL-100 FT (25.5 MHz) und Bruker WM 300 (75.5 MHz); Solvens: siehe a. ^c Bruker WP 80 (32 MHz); Solvens: siehe a. ^d Zur Existenz von Trimethylselenostiboran vergl. [14,27].

in Aceton hat offenbar andere Ursachen: als Zersetzungsprodukte wurden hier hauptsächlich $(C_6H_5)_3PO$ und $[C_5H_5Fe(CO)_3]^+$ beobachtet, nicht jedoch $[C_5H_5Fe(CO)_2(P(C_6H_5)_3)]^+$. Im Vordergrund steht als Ursache für die Zersetzung hier wohl die Labilität der Eisen-Sauerstoff-Bindung; tatsächlich erfordern die geringen Donoreigenschaften des Phosphinoxids ja ein modifiziertes Verfahren zur Synthese des Komplexkations VII (Vgl. exp. Teil).

Versuche zur Synthese der Kationen $[C_5H_5Fe(CO)(R_3EX)_2]^+$ ausgehend von den Titelkomplexen oder von $[C_5H_5Fe(CO)(SMe_2)_2]^+$ [12] führten zu intensiver Zersetzung. Die Erhöhung der Elektronendichte am Komplexzentrum durch Koordination eines zweiten Liganden R_3EX mit starken Donoreigenschaften als Begründung ist wenig plausibel, da Neutralliganden vergleichbarer Donorstärke (z.B. PMe_3) selbst Kationen des Typs $[C_5H_5FeL_3]^+$ [15] stabilisieren. Eher denkbar erscheint, dass die Abstoßung der freien Elektronenpaare an X im gewinkelt gebauten Fragment $X-Fe-X$ zur Destabilisierung dieses Strukturelements beiträgt.

Eine Bindungsschwächung dieser Ursache ist auch für die Gruppe $X-Fe-I$ denkbar: Umsetzungen sämtlicher Titelkationen mit Iodid führten, begleitet von starker Zersetzung zu unidentifizierten Produkten, zur Bildung von $C_5H_5Fe(CO)_2I$. Die Neutralkomplexe $C_5H_5Fe(CO)(R_3EX)I$ konnten daneben als Reaktionsprodukte trotz der durch die guten Donoreigenschaften von R_3EX bedingten hohen Stabilität der Bindung $Fe-X$ nicht nachgewiesen werden.

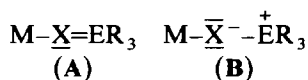
Diskussion spektroskopischer Daten

Die Koordinierung von Liganden R_3EX wird als "edge-on"-Anbindung unter weitgehender Vernachlässigung von π -Wechselwirkungen zwischen Donoratom und Koordinationszentrum beschrieben [2,16]. Zur Beurteilung der Koordinierungseigenschaften dieses Ligandtyps ist die Beantwortung zweier Fragen von Interesse:

- wie ändern sich die Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen E und X durch die Koordinierung
- welcher Zusammenhang besteht zwischen der Donorfähigkeit dieser Liganden und der Beschaffenheit von R, E und X.

Die zur Diskussion benötigten NMR-Daten sind in Tabelle 4 aufgelistet.

zu (a): Aus Ergebnissen von Einkristallstruktur-Daten [17] lässt sich unter Verwendung der Pauling'schen Kovalenzradien [18] für die Substanzklasse R_3ES ($R = C_6H_5$; $E = P, As, Sb$) eine Bindungsordnung nahe 2 für die ES-Bindung errechnen. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zeigen eine Verschiebung von $\nu(E=X)$ durch Koordinierung von ca. $15-70\text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen, die als Erniedrigung der Bindungsordnung interpretiert wird [6,7,9,19]; jedoch werden auch andere Deutungen mitgeteilt [20]. Tatsächlich zeigen Strukturuntersuchungen nur eine geringfügige Änderung der Ligandgeometrie durch Koordinierung [16]. Über den relativen Beitrag der Grenzstrukturen A und B existieren folglich unterschiedliche Auffassungen.



Wir haben deshalb versucht, die von Schmidpeter und Brecht [21] zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse in methylierten Phosphanchalkogeniden

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE NMR-DATEN DER KOMPLEXE $[C_5H_5Fe(CO)_2L]^+$ ^a

L	¹³ C CO δ (ppm)	Δδ(¹³ C) E-C ^b (ppm)	Δδ(³¹ P) ^c (ppm)
Me ₃ PS	212.81	-5.83	+23.8
Me ₃ PSe	213.34	-6.04	+16.1
Me ₃ AsS	211.63	-2.54	-
Me ₃ AsSe	212.14	-2.96	-
Me ₃ SbS	212.55	+0.16	-
Me ₃ SbSe ^d	212.73	-	-
i-Pr ₃ PS	211.61	+0.28	+10.8
i-Pr ₃ PSe	213.66	+0.42	+0.4
t-Bu ₃ PS	211.53	+2.71	+6.5
t-Bu ₃ PSe	212.04	+2.94	-3.1
(Me ₂ N) ₃ PS	212.87	+0.56	+1.3
(Me ₂ N) ₃ PSe	213.80	-0.46	-15.6
Ph ₃ PO	210.17	-8.48	+20.3
Ph ₃ PS	211.69	-6.68	+8.3
Ph ₃ PSe	212.29	-6.71	+15.0
Ph ₃ AsS	210.46	-6.34	-
Ph ₃ SbS	210.62	-0.27	-

^a Verwendete Abkürzungen: Me = CH₃, i-Pr = i-C₃H₇, t-Bu = t-C₄H₉, Ph = C₆H₅. ^b δ(¹³C) E-C (Komplex) - δ(¹³C) E-C (nichtkoordinierter Ligand). ^c δ(³¹P) (Komplex) - δ(³¹P) (nichtkoordinierter Ligand). ^d Zur Existenz von Trimethylselenostiboran siehe [14,27].

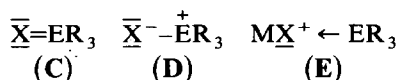
verwendete Betrachtungsweise auf die Titelkationen zu übertragen. In der Tat wird die starke Entschirmung des Phosphoratoms im ³¹P-NMR-Spektrum der Trialkylphosphoran-Derivate – bei Schmidpeter und Brecht [21] mit der durch Alkylierung bewirkten ersatzlosen Aufrichtung der Doppelbindung begründet – auch für die Komplexkationen $[C_5H_5Fe(CO)_2(R_3PX)]^+$ (R = CH₃, i-C₃H₇, t-C₄H₉; X = S, Se; IIIa-c, Va-c) als Folge der Koordinierung beobachtet, während die Substituenten R₂N durch ihre Fähigkeit zur Ausbildung von (p → d)_π-Bindungen auch im Falle der Titelverbingen für einen weitgehenden Ausgleich (X = S) bzw. sogar für eine Überkompensierung (X = Se) des durch die Koordinierung bewirkten Verlustes an Elektronendichte am Phosphoratom zu sorgen scheinen.

Die aus dem Rahmen fallende Abfolge der Verschiebungsdifferenzen für die Gruppe der Triphenylphosphorane (C₆H₅)₃PX (X = O, S, Se) ist offensichtlich eine Folge der vergleichsweise hohen Koordinationsentschirmung in $[C_5H_5Fe(CO)_2((C_6H_5)_3PSe)]^+$ (Ve), für die wir derzeit keine befriedigende Erklärung haben; möglicherweise leisten induktive und mesomere Effekte des Phenylsubstituenten in dieser Reihe unterschiedlich gewichtete Beiträge. Diese Unstetigkeit wird auch für die Reihe der Kationen (C₆H₅)₃PXCH₃⁺ (X = O, S, Se) beobachtet [21].

Die Abnahme der Kopplungskonstante ¹J(⁷⁷Se-³¹P) als Folge der Koordinierung der Liganden R₃PSe (IVa-e) um ca. 200 Hz (vgl. Tab. 2 und 3) ist in der Koordinationschemie von Selenophosphoranen regelmässig zu beobachten [22], gilt aber nicht als Ausdruck einer durch Koordinierung verringerten Bindungsordnung [23].

Um auch die Komplexe der arsen- und antimonhaltigen Liganden in diese Betrachtung einbeziehen zu können, haben wir die Koordinationsverschiebung des

jeweils an E gebundenen Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum ermittelt. Die in Tab. 4 angegebenen Werte zeigen für jeweils gleiche Substituenten R eine deutliche Abnahme der Koordinationsverschiebung in der Reihe $\text{E} = \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$ bzw. $\text{O} > \text{S} > \text{Se}$. Auch dieses Resultat steht in Einklang mit einer Interpretation, die der Grenzstruktur **B** zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse wesentliches Gewicht beimisst und für die nicht koordinierten Liganden in Lösung als Folge der Radien von E und X die "Ylen"-Form **C** gegenüber der "Ylid"-Form **D** für die jeweils leichteren Vb- und VIb-Elemente favorisiert. Dementsprechend sollte, wie beobachtet, in der Serie der Liganden R_3EX für R_3SbX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) der geringste Koordinationseffekt bezüglich der Bindung E–X resultieren. Bei der Interpretation der Koordinationsverschiebungen der ^{13}C -NMR-Spektren sollte jedoch bedacht werden, dass die Empfindlichkeit der Sonde C(–E) möglicherweise von der unterschiedlichen Abschirmung durch die Atome E unbeschadet der weiteren Bindungsverhältnisse beeinflusst wird.



Zusammenfassend lässt sich zunächst festhalten, dass die im vorstehenden Abschnitt kommentierten Resultate verstanden werden können unter der Annahme, dass die Grenzstruktur **B** zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den Titelkationen einen wesentlichen Beitrag liefert und für Liganden R_3EX mit starkem "Ylen"-Charakter (C) durch Koordinierung eine deutliche Änderung der NMR-Parameter erwartet werden darf.

zu (b): Als Mass für die Donorstärke der Liganden R_3EX in den Titelkomplexen kann die Elektronendichte am Koordinationszentrum dienen. Zur Abschätzung der relativen Elektronendichte lassen sich die Verschiebungswerte der CO-Gruppen in den ^{13}C -NMR-Spektren verwenden. Vergleichen wir die in Tab. 4 aufgeführten Werte mit denen der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{X})]^+$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) [12], so ergeben sich für die Liganden R_3EX gegenüber den ihnen vergleichbaren Thio- und Selenoethern R_2X beträchtlich höhere Donoreigenschaften, wobei in beiden Ligandtypen die selenhaltigen Liganden den stärkeren Donoreffekt zeigen. Die aus den Verschiebungen $\delta(\text{CO})$ resultierende Folge der Donorstärke $\text{X} = \text{Se} > \text{S} > \text{O}$ bedarf somit keiner begründenden Diskussion der Grenzstrukturen **A** und **B** (siehe hierzu [24]); jedoch weist gerade das Resultat des Vergleichs der Liganden R_2X und R_3EX auf einen geringen s-Charakter der Bindung FeX und somit auf das Gewicht der Grenzstruktur **B** hin.

Für den Einfluss der Substituenten R auf die Donorstärke der Liganden R_3EX ergeben die Carbonyl-Verschiebungen die erwartete Folge $\text{R} = \text{Me}_2\text{N} > \text{Alkyl} > \text{Phenyl}$ in Übereinstimmung mit gängigen Vorstellungen über den induktiven bzw. mesomeren Effekt dieser Gruppen.

Betrachtet man die in diesem Abschnitt angesprochenen Abfolgen der Substituenten R und Donoratome X, so ergibt sich, dass sie dem zuvor postulierten Zusammenhang zwischen der "Ylid"-Struktur **D** des Liganden und seiner Donorfähigkeit zwar nicht im Wege stehen, jedoch auch anders begründet werden können. Welche Auswirkungen aber hat nun der Wechsel des Vb-Elements E in den Titelkationen? Unterstellen wir ungeachtet der Ergebnisse von Kristallstrukturuntersuchungen [17], dass etwa entsprechend den Gedanken der sog. "Doppelbin-

dungsregel" die Grenzstruktur **D** zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in R_3EX bei steigender Hauptquantenzahl von E und X steigendes Gewicht erhalten sollte, wäre für die Donorfähigkeit der Liganden R_3EX bei konstant gehaltenen Grössen R und X die Folge $E = Sb > As > P$ zu erwarten; in gleicher Richtung steigt, anders ausgedrückt, die π -Akzeptorfähigkeit des Liganden ER_3 gegenüber dem Komplexfragment $C_5H_5Fe(CO)_2X^+$ *. Bei völliger Vernachlässigung von π -Wechselwirkungen zwischen E und X in den Komplexkationen käme hingegen die von Apel und Grobe [25] in den Addukten R_3E-BX_3 beobachtete Abfolge der Donorstärke $E = P > As > Sb$ zur Geltung.

Die tatsächlich beobachtete Abfolge lautet jedoch $E = P > Sb > As$. Es liegt nahe, dieses Resultat als Überlagerung der beiden zuvor erwähnten Reihen zu diskutieren. Fassen wir die Kationen $[C_5H_5Fe(CO)_2(R_3EX)]^+$ formal als Addukte der Liganden ER_3 an das Komplexfragment MX^+ auf (E), so erzeugen Phosphan-Liganden durch ihren starken +I-Effekt eine hohe Elektronendichte am Koordinationszentrum, die diesem Ligand trotz seines ebenfalls vorhandenen -M-Effekts in der Reihe der Donorfähigkeit die Spitzenstellung sichert, während der Ligand SbR_3 seine allerdings nur mässige Donorkapazität vergleichsweise ungeschmälert durch -M-Effekte einbringen kann. Die Kombination mittlerer induktiver und mesomerer Eigenschaften weist dann dem Arsin AsR_3 die Schlussposition in der Reihe der Donoreigenschaften zu.

Die Resultate der unter (a) und (b) wiedergegebenen Erörterung lassen sich wie folgt zusammenfassen: die in den NMR-Spektren beobachteten Koordinationsverschiebungen der Liganden R_3EX sprechen für ein hohes Gewicht der Grenzstruktur $M-\bar{X}^- - ER_3$, während die Abfolge der Donorfähigkeit von R_3EX in Abhängigkeit von E den Einfluss der Grenzstruktur $M-\bar{X}=ER_3$ vor allem für die Kationen $[C_5H_5Fe(CO)_2(R_3AsX)]^+$ sichtbar werden lässt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Verfahren A

3 mmol $[C_5H_5Fe(CO)_2THF]BF_4$ (I) werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 5 mmol des jeweiligen Liganden R_3EX versetzt. Die so erhaltene Lösung wird bei Raumtemperatur mehrere Stunden gerührt und anschliessend filtriert. Das Filtrat wird auf 1/3 seines Volumens eingeeengt und in ca. 100 ml Ether filtriert. Der hierbei anfallende Niederschlag wird mit Ether und Pentan gewaschen und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Verfahren B

Zur Synthese von IIIh werden 6 mmol Me_3Sb in 25 ml Toluol gelöst und mit 6 mmol Schwefel versetzt. Die nach kurzem Erwärmen resultierende Lösung wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 4 mmol I in 25 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 30

* Für die Akzeptorfähigkeit gegenüber elektronenreichen Übergangselementen wird allerdings die Reihe $E = Sb > As \sim P$ angegeben [26].

min Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung auf die Hälfte des Volumens eingengt. Der hierbei resultierende Niederschlag wird abgetrennt und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert.

Die analog durchführende Synthese von Vh erfordert wegen der primären Bildung von Me_3SbSe_2 [27] einen Überschuss an Selen, Einzelheiten vgl. [14].

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO})]\text{BF}_4$ (VII)

Eine Lösung von 3.3 mmol $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ und 5 mmol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ (VI) in 30 ml CH_2Cl_2 wird bei -20°C mit 3.3 mmol AgBF_4 versetzt und 2 h gerührt. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Filtration wird die Lösung auf ca. 5 ml Volumen eingengt. Der nach Zugabe von 100 ml Ether resultierende Feststoff wird aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert.

Weitere Angaben vgl. Tabelle 1.

Dank

Die vorstehend beschriebenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. Klose (Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack) für die Überlassung von Trimethylphosphoniumchlorid, den Max-Planck-Instituten für Kohlenforschung und Strahlenchemie (Mülheim) für die hilfreiche Aufnahme von NMR-Spektren sowie Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Literatur

- 1 E. Bannister und F.A. Cotton, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1959.
- 2 N.M. Karayannis, C.M. Mikulski und L.L. Pytlewsky, *Inorg. Chim. Acta, Rev.*, 5 (1971) 69; T.S. Lobana und S.S. Sandhu, *J. Chem. Sci.*, 4 (1978) 37.
- 3 N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 239 (1982) C31; 246 (1983) C80.
- 4 E.W. Ainscough, A.M. Brodie und A.R. Furness, *Chem. Commun.*, (1971) 1357; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2360; E.W. Ainscough, A.M. Brodie und E. Mentzer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2167.
- 5 D.W. Meek und P. Nicpon, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4951; P. Nicpon und D.W. Meek, *Chem. Commun.*, (1966) 398.
- 6 S.S. Sandhu und T. Singh, *Indian J. Chem.*, 15A (1977) 829, 831; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39 (1977) 1086; K.C. Malhotra, G. Mehrotra und C.S. Chaudhry, *Indian J. Chem.*, 16A (1978) 904.
- 7 E. Lindner und W.P. Meier, *J. Organomet. Chem.*, 114 (1976) 67 und dort zitierte Literatur.
- 8 T. Saito, J. Otera und R. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43 (1970) 1733; J. Otera, T. Osaki und R. Okawara, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 402.
- 9 M.G. King und G.P. McQuillan, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 898.
- 10 R.K. Harris und B.E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 1978.
- 11 Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie, Organometallic Compounds B11/12, Springer Verlag, Heidelberg, 1983/84.
- 12 N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 55.
- 13 D.L. Reger und C. Coleman, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 153.
- 14 N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) C51.
- 15 P.M. Treichel und D.A. Komar, *J. Organomet. Chem.*, 206 (1981) 77; H. Schumann, *Chemiker-Ztg.*, im Druck.
- 16 E.N. Baker und B.R. Reay, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2205; P.G. Eller und P.W.R. Corfield, *Chem. Commun.*, (1971) 105.
- 17 P.W. Codding und K.A. Kerr, *Acta Cryst.*, B24 (1978) 3785; P.M. Boorman, P.W. Codding und K.A. Kerr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1482; J. Pebler, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 492 (1982) 139.

- 18 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, New York, 1960.
- 19 J.A. Tiethof, A.T. Hetley und D.W. Meek, *Inorg. Chem.*, 10 (1974) 2505; T.S. Lobana und K. Sharma, *Trans. Met. Chem.*, 7 (1982) 333.
- 20 J.A.W. Dalziel, A.F. le C. Holding und B.E. Watts, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 359.
- 21 A. Schmidpeter und H. Brecht, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 179.
- 22 P.A.W. Dean und L. Polensek, *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 1627; P.A.W. Dean, *Can. J. Chem.*, 60 (1982) 2921; C. Glidewell und E.J. Leslie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 527.
- 23 W. McFarlane und D.S. Rycroft, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2162.
- 24 S.G. Murray und F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 365.
- 25 J. Apel und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 453 (1979) 28.
- 26 W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 315.
- 27 R.A. Zingaro und A. Merijanian, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 373.