Organometallphosphin-substituierte Übergangsmetallkomplexe, XXVII [1] Reaktionen von Pentacarbonylmangan- und Pentacarbonylrheniumbromid mit Organoelement(IVb)phosphinen

Organometal phosphine-Substituted Transition Metal Complexes, XXVII [1]
Reactions of Pentacarbonylmanganese- and Pentacarbonylrheniumbromide
with Organoelement(IVb) Phosphines

Herbert Schumann* und Heinrich Neumann

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **36b**, 708–712 (1981); eingegangen am 27. Februar 1981

Organometal Phosphines, Tetracarbonylmanganese Complexes, Tetracarbonylrhenium Complexes,
NMR Spectra, Mössbauer Spectra

The reactions of pentacarbonyl manganese bromide and pentacarbonyl rhenium bromide with di(*tert*-butyl)trimethylsilyl phosphine, *tert*-butyl-bis(trimethylsilyl)-, -(germyl)-, -(stannyl) phosphine, as well as with tris(trimethylsilyl)-, -(germyl)-, and -(stannyl) phosphine result in the elimination of one CO ligand and the formation either of corresponding bromo-tetracarbonyl(organometal phosphine)manganese or -rhenium complexes or of corresponding octacarbonyl-bis(μ -organometal phosphido)dimanganese or -dirhenium complexes. The IR, NMR, and Mössbauer spectra are reported and discussed.

Übergangsmetallcarbonyle reagieren mit σ -Donor- π -Akzeptorliganden, wie sie Organophosphine und Organometallphosphine darstellen, unter Verdrängung von CO-Gruppen. Während neutrale binäre Metallcarbonyle [2] und auch Metallcarbonylnitrosyle [3] dabei mit Organometallphosphinen vom Typ $P(MR_3)_n(R')_{3-n}$ unter glatter Substitution von CO gegen den unversehrten Phosphinliganden reagieren, kann bei entsprechenden Umsetzungen von Übergangsmetallcarbonylhalogeniden mit Organometallphosphinen neben der Substitution in der Koordinationssphäre des Metalls auch mit einer Abspaltung von Organometallhalogeniden gerechnet werden, was zur Bildung mehrkerniger, phosphinverbrückter Komplexe führt [4]. Die Beobachtung, daß abhängig von der Anzahl der am Phosphor gebundenen Organometallsubstituenten und der Art und der Sperrigkeit der weiteren organischen Reste am Phosphor bei derartigen Reaktionen mit Pentacarbonylmanganbromid oder Pentacarbonylrheniumbromid, einmal mehrkernige Brückenkomplexe gebildet werden [5] und einmal nur Substitution eines CO-Liganden stattfindet [6], veranlaßte uns nun, eine systematische Untersuchung der Reaktio-

nen zwischen $Mn(CO)_5Br$ bzw. $Re(CO)_5Br$ und Organometallphosphinen vom Typ $P[E(CH_3)_3]_n(t-C_4H_9)_{3-n}$ durchzuführen.

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Di-(*tert*-butyl)-trimethylsilylphosphin (**1**) reagiert in Diglyme bei 50 °C mit äquivalenten Mengen Pentacarbonylmanganbromid bzw. Pentacarbonylrheniumbromid unter Entwicklung von Kohlenmonoxyd und gleichzeitiger Abspaltung von Trimethylbromsilan. Nach Abdestillieren des letzteren im Vacuum und anschließendem Einengen der Reaktionsmischung fällt ein rotbraunes Pulver im Falle der Manganverbindung bzw. ein gelbes feinkristallines Pulver beim Rheniumderivat aus. Die überstehende Lösung ergibt beim weiteren Aufarbeiten nur ölige Produktgemische, deren Zusammensetzung und Natur bisher nicht näher untersucht wurde. Elementaranalysen und Spektren zeigen, daß die in 19% Ausbeute isolierte rotbraune Manganverbindung einen über Di-*tert*-butylphosphin-Gruppen verbrückten zweikernigen Mangan-komplex, nämlich Oktacarbonyl-bis[μ -di(*tert*-butyl)-phosphino]dimangan (**1a**) darstellt. Aus Pentacarbonylrheniumbromid wurden analog 43% Oktacarbonyl-bis[μ -di(*tert*-butylphosphino)]dirhenium (**1b**) erhalten:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schumann.

tert-Butyl-bis(trimethylsilyl)phosphin (**2**) reagiert mit Pentacarbonylrheniumbromid im gleichen Sinne unter Bildung von Oktacarbonyl-bis[μ -*tert*-butyl-(trimethylsilyl)phosphino]dirhenium (**2b**) in 63% Ausbeute. Beim Einsatz von Pentacarbonylmanganbromid in diese Reaktion konnte jedoch auch nach mehreren Stunden kein kristallines Reaktionsprodukt isoliert werden. Erst beim Austausch des Lösungsmittels gegen Ethylenglykoldimethylether wurde nach 45 min bei 50 °C die berechnete Menge an CO abgespalten. Die Aufarbeitung ergab jedoch keinerlei Anzeichen für die Bildung nennenswerter Mengen an Trimethylbromsilan. Beim Einengen kristallisiert rotbraunes Tetracarbonyl-*tert*-butyl-bis(trimethylsilyl)phosphin-manganbromid (**2c**). Offensichtlich ist bei dieser Reaktion die Bildung des Substitutionsproduktes begünstigt; gleichzeitig entstandene zweikernige Komplexe vom Typ **2a** konnten auch aus dem öligen Rückstand nicht isoliert werden.

Während bei der Reaktion zwischen *tert*-Butyl-bis(trimethylgermyl)phosphin (**3**) und Pentacarbonylmangan- und -rheniumbromid in geringen Ausbeuten feste Produkte gewonnen werden konnten, in denen sich nur spektroskopisch die zweikernigen Komplexe **3a** und **3b** nachweisen ließen, reagiert *tert*-Butyl-bis(trimethylstannyl)phosphin (**4**) mit beiden Übergangsmetallhalogeniden bevorzugt unter Bildung einkerniger Substitutionsprodukte, die in 65% (**4c**) bzw. 82% Ausbeute (**4d**) rein isoliert werden konnten:

Auch beim Einsatz der Tris[trimethylelement-(IVb)]phosphine in diese Reaktion zeigt sich ein unterschiedliches Reaktionsverhalten, abhängig vom IVb-Element E und vom Übergangsmetall M. Während Tris(trimethylsilyl)phosphin (**5**) und Tris(trimethylstannyl)phosphin (**7**) in Diglyme sowohl mit Pentacarbonylmanganbromid als auch mit Pentacarbonylrheniumbromid nur komplizierte Reaktionsgemische lieferten, die nicht aufgetrennt werden konnten, gelang beim Einsatz von Tris(trimethylgermyl)phosphin (**6**) mit Pentacarbonylmanganbromid die Isolierung von 18% Oktacarbonyl-bis[μ -bis(trimethylgermyl)phosphino]dimangan (**6a**) und mit Pentacarbonylrheniumbromid sogar von 74% Oktacarbonyl-bis[μ -bis(trimethylgermyl)phosphino]dirhenium (**6b**). **5** und **7** erlauben dagegen in Ethylenglykoldimethylether nach der Reaktion mit beiden Carbonylmetallhalogeniden die Isolierung der Monosubstitutionsprodukte **5c**, **5d**, **7c** und **7d** in Ausbeuten von 37, 28, 33 und 31%. Die Zinnverbindungen **7c** und **7d** konnten jedoch nicht analysenrein erhalten werden:

Der zusammenfassende Überblick über die durchgeführten Reaktionen zeigt, daß Organoelement-(IVb)phosphine vom Typ $\text{P}[\text{E}(\text{CH}_3)_3]_n(\text{t-C}_4\text{H}_9)_{3-n}$ mit Pentacarbonylmangan- und -rheniumbromid unter Substitution einer CO-Gruppe und unter Abspaltung von Trimethylelement(IVb)bromid reagieren. Die Reaktionsprodukte sind nicht einheitlich. Im Gemisch aus einkernigen, zweikernigen und offensichtlich auch mehrkernigen Spezies haben teilweise einkernige Derivate vom Typ $\text{M}(\text{CO})_4\text{Br}[\text{P}(\text{E}(\text{CH}_3)_3)_n(\text{t-Bu})_{3-n}]$, teilweise zweikernige Komplexe vom Typ $\{\text{M}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{E}(\text{CH}_3)_3)_n(\text{t-Bu})_{2-n}]\}_2$ das Übergewicht und können durch Umkristallisieren

Tab. I. IR- (Pentanlösung, cm⁻¹) und Raman- (in Substanz, cm⁻¹) Spektren der zweikernigen Komplexe.

Komplex	$\nu(\text{CO})$ IR	$\nu(\text{CO})$ Raman						
1a	2081 m	2050 m	2018 st	2000 st	1978 s	1948 st		
	2080 m		2015 s		1985 m	1942 s		
1b	2108 m	2090 m	2012 st	2010 st	1988 s	1958 st	1942 st	
	2108 m		2015 m		1990 s		1940 m	
2b	2115 m	2105 m	2030 m	2018 st	2000 st	1949 st	1942 m	
	2115 m		2025 m	2018 s			1942 m	
3a	2100 m	2050 m	2010 st	1990 st	1961 st	1950 st		
	2106 s		2018 m	1985 s		1948 s		
3b	2105 m	2050 s	2020 st	2000 st		1948 m	1942 st	
	2098 s		2012 s	1991 m			1945 m	
6a	2080 m	2050 Sch	2000 st	1995 st		1950 st	1942 st	1910 s
	nicht gemessen							
6b	2100 m	2042 s		1995 st		1942 m	1935 m	1900 Sch
	2150 m	2074 m		1990 m		1955 m	1930 m	

in genügender Reinheit isoliert werden. Eine Abhängigkeit dieser bevorzugten Bildung von der Art des Übergangsmetalls, der Größe des IV b-Elements oder dem Substitutionsgrad am Phosphor läßt sich nicht klar erkennen.

Alle isolierten Komplexe sind empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser. Sie lösen sich leicht in Pentan, Benzol und Ethern wie Tetrahydrofuran, zerfallen jedoch bei längerem Stehen in diesen Lösungsmitteln ebenso wie beim Erhitzen im reinen Zustand um 100 °C. Erwähnt werden muß noch, daß die einkernigen Komplexe **2c**, **4c**, **4d**, **5c**, **5d**, **7c** und **7d** durch thermische Behandlung nicht unter Abspaltung von (CH₃)₃EBr in die entsprechenden zweikernigen Komplexe überführt werden konnten.

Spektren

Die Schwingungsspektren der neuen Komplexe sind sehr kompliziert. Sie setzen sich aus den mehr oder weniger verschobenen Banden der Phosphin-Liganden und der Mangan- oder Rheniumcarbonylreste zusammen. Auf eine vollständige Aufzählung und Zuordnung wurde deshalb verzichtet. Tab. I zeigt die charakteristischen CO-Valenzschwingungen der zweikernigen Komplexe. Sie stehen mit der angenommenen Struktur der Komplexe, D_{2h}-Symmetrie mit Symmetrierniedrigung durch die unsymmetrischen Phosphin-Liganden, im Einklang [7, 8] und zeigen immer mehr als die für ungestörte D_{2h}-Symmetrie geforderten 4 Banden. Eindeutigere Verhältnisse zeigen die in Tab. II aufgeführten Banden der einkernigen Komplexe. Hier findet man

Tab. II. IR (Pentanlösung, cm⁻¹) und Raman (in Substanz, cm⁻¹) Spektren der einkernigen Komplexe.

Komplex	$\nu(\text{CO})$ IR	$\nu(\text{CO})$ Raman	A ₁ ²	A ₁ ¹	B ₁	B ₂
2c			2085m	2020m	2000st	1948st
			2095m	2015m	2000s	1945s
4c			2082m	2015m	1998st	1948st
			2082m		1998m	1948m
4d			2100m	2010m	1995st	1940st
			2098m		1991st	1935m
5c			2075m	2015st	2000st	1962st
			2090st		1998m	1960st
5d			2090m	2008st	1995m	1952st
			2107st		1988st	1940st
7c			2082m	2010st	2000st	1948m
			2073m		2000s	1945s
7d			2095m	1995st	1990st	1933st
			2090st		1985st	1930m

in allen Fällen die für C_{2v}-Symmetrie bei *cis*-Konfiguration geforderten 4 IR- und 3 Raman-Banden, die nur geringfügig gegenüber den für Mn(CO)₄Br(PPh₃) und Mn(CO)₄Br(PMe₃) angegebenen verschoben sind [9].

In den ¹H-NMR-Spektren aller Komplexe findet man erwartungsgemäß für jede unterschiedliche Trimethylelement(IV b)-Gruppe am Phosphor ein Dublett-Signal mit den Kopplungskonstanten ³J(³¹P¹H), die gegenüber denen der freien Phosphine in Folge der Umhybridisierung am Phosphor leicht vergrößert sind [10]. ³¹P-NMR-Spektren waren nicht von allen Komplexen zu erhalten. So konnte von sämtlichen Mangan-Verbindungen trotz guter Löslichkeit in C₆D₆ wegen störender Quadrupol-

Tab. III. ^1H -, ^{31}P -NMR- und Mößbauer-Daten der Komplexe (chemische Verschiebungen in ppm gegen TMS, bzw. 85% H_3PO_4 , positive Werte nach niedrigerem Feld, Kopplungskonstanten in Hz, Varian XL-100 (100 bzw. 40,5 MHz) in C_6D_6 . Mößbauer-Daten in mm/s gegen CaSnO_3 [6].

Komplex	$\delta\text{H}_3\text{CC}$	$^3J(^{31}\text{P}^1\text{H})$	$\delta\text{H}_3\text{CE}$	$^3J(^{31}\text{P}^1\text{H})$	$^2J(^{117/119}\text{Sn}^1\text{H})$	$\delta^{31}\text{P}$	I. S.	Q. S.
1a	1,33	13,5	—	—	—	—	—	—
1b	1,37	13,8	—	—	—	33,00	—	—
2b	1,07	16,0	0,30	5,5	—	— 67,12	—	—
2c	1,32	13,7	0,48	4,5	—	—	—	—
3a	1,12	15,3	0,57	4,8	—	—	—	—
3b	1,10	15,5	0,53	5,0	—	— 59,37	—	—
4c	1,30	14,8	0,57	2,5	49,3/54,0	—	1,38	1,11
4d	1,27	15,8	0,55	2,5	49,5/54,5	— 106,21	1,37	1,24
5c	—	—	0,57	4,8	—	—	—	—
5d	—	—	0,45	5,3	—	—	—	—
6a	—	—	0,68	5,5	—	—	—	—
6b	—	—	0,63	5,8	—	— 205,64	—	—
7c	—	—	0,50	3,0	49,8/56,0	—	—	—
7d	—	—	0,45	3,3	50,2/56,5	— 323,66	1,31*	1,30*

* Diese Werte wurden bei [6] irrtümlich für $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{P}-\text{Re}(\text{CO})_4\}_2$ angegeben.

momente am Mangan keine befriedigend aufgelösten Spektren erzielt werden. Die gefundenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tab. III zusammen mit den Mößbauer-Daten der Zinn-Verbindungen aufgeführt.

Die Werte der Quadrupolaufspaltung im Mößbauer-Spektrum von **4c**, **4d** und **7c** passen in die Reihe entsprechender Parameter anderer Organoelement(IV b)-phosphin-Komplexe [6] und sprechen ebenfalls gegen (p→d)π-Wechselwirkungen in der Sn-P-Bindung in diesen Komplexen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Argon in unter Vakuum ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Die neuen Komplexe wurden nach folgender allgemeiner Methode synthetisiert: Zu einer Aufschlammung von ca. 10 mmol Pentacarbonylmangan- bzw. Pentacarbonylrheniumbromid in 30 bis 50 ml Diglyme bzw. Ethylenglycoldimethylether werden ca. 10 mmol des entsprechenden Phosphins gegeben, und der Reaktionskolben wird an ein Gasometer zur Messung des bei der Reaktion gebildeten CO angeschlossen. Unter Rühren und Erwärmen löst

Tab. IV. Darstellung der Komplexe.

Ausgangsverbindungen g (mmol)	Lösungsmittel	Reaktions- zeit [min]	Produkt	Farbe	Zers.-P. [°C]	Ausbeute g [%]
2,2(10) 1 + 2,8(10) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	Diglyme	180	1a	rotbraun	106	0,6(19)
2,2(10) 1 + 4,1(10) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	Diglyme	240	1b	gelblich	103	1,9(43)
2,3(10) 2 + 1,9 (6,4) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	EGDME	45	2c	rotbraun	95	0,4(12)
2,2 (9,4) 2 + 3,8 (9,4) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	Diglyme	300	2b	gelblich	102	2,9(63)
3,2(10) 3 + 2,8(10) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	Diglyme	180	3a	braun	91	1,6(22)
2,7 (8,4) 3 + 2,3 (5,5) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	EGDME	90	3b	weiß	98	3,2(58)
5,0(12) 4 + 2,0 (7,3) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	EGDME	20	4c	braun	98	3,1(65)
4,2(10) 4 + 4,1(10) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	EGDME	120	4d	weiß	111	6,5(82)
2,4 (9,6) 5 + 1,7 (6,2) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	EGDME	150	5c	rotbraun	89	1,1(37)
0,9 (3,6) 5 + 1,0 (2,5) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	EGDME	360	5d	gelblich	98	0,4(28)
3,8(10) 6 + 2,8(10) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	Diglyme	90	6a	braun	93	0,8(18)
3,8(10) 6 + 4,1(10) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	Diglyme	180	6b	weiß	106	4,2(74)
5,1 (9,8) 7 + 1,6 (5,8) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	EGDME	30	7c	rotbraun	98	1,8(33)
5,2(10) 7 + 4,1(10) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	Diglyme	60	7d	gelblich	103	4,4(41)

Tab. V. Analysenwerte der Komplexe.

Komplex		Summenformel	Ber. (Gef.) C [%] H [%] P [%]			Molmasse
1 a	[Mn(CO) ₄ P(^t C ₄ H ₉) ₂] ₂	C ₂₄ H ₃₆ Mn ₂ O ₈ P ₂	46,17 (45,39)	5,81 (5,28)	9,92 (9,78)	624,38
1 b	[Re(CO) ₄ P(^t C ₄ H ₉) ₂] ₂	C ₂₄ H ₃₆ O ₈ P ₂ Re ₂	32,49 (31,87)	4,09 (3,92)	6,98 (6,84)	887,12
2 b	[Re(CO) ₄ P[Si(CH ₃) ₃] ^t C ₄ H ₉] ₂	C ₂₂ H ₃₆ Mn ₂ O ₈ P ₂ Si ₂	28,74 (27,68)	3,95 (3,86)	6,74 (6,55)	919,26
2 c	Mn(CO) ₄ [P[Si(CH ₃) ₃] ₂ ^t C ₄ H ₉]Br	C ₁₄ H ₂₇ BrMnO ₄ PSi ₂	34,93 (34,82)	5,65 (5,61)	6,43 (6,44)	481,38
4 c	Mn(CO) ₄ [P[Sn(CH ₃) ₃] ₂ ^t C ₄ H ₉]Br	C ₁₄ H ₂₇ BrMnO ₄ PSn ₂	25,38 (26,30)	4,11 (4,21)	4,67 (4,44)	662,60
4 d	Re(CO) ₄ [P[Sn(CH ₃) ₃] ₂ ^t C ₄ H ₉]Br	C ₁₄ H ₂₇ BrO ₄ PReSn ₂	21,18 (21,52)	3,43 (3,40)	3,90 (3,89)	793,97
5 c	Mn(CO) ₄ [P[Si(CH ₃) ₃] ₃]Br	C ₁₃ H ₂₇ BrMnO ₄ PSi ₃	31,39 (31,22)	5,47 (5,32)	6,23 (5,97)	497,46
5 d	Re(CO) ₄ [P[Si(CH ₃) ₃] ₃]Br	C ₁₃ H ₂₇ BrO ₄ PReSi ₃	24,83 (24,76)	4,32 (4,30)	4,93 (4,80)	628,83
6 a	[Mn(CO) ₄ P[Ge(CH ₃) ₃] ₂] ₂	C ₂₀ H ₃₆ Ge ₄ Mn ₂ O ₈ P ₂	27,72 (27,32)	4,19 (4,00)	7,15 —	866,74
6 b	[Re(CO) ₄ P[Ge(CH ₃) ₃] ₂] ₂	C ₂₀ H ₃₆ Ge ₄ O ₈ P ₂ Re ₂	21,27 (20,93)	3,21 (3,12)	5,48 (5,40)	1129,48

sich der Übergangsmetallkomplex langsam auf. Nach Abspaltung der berechneten Menge CO wird die Reaktion unterbrochen und das gebildete Trimethylelement(IVb)bromid zusammen mit dem Lösungsmittel abdestilliert. Nach Aufnehmen des Rückstandes im gleichen Lösungsmittel kristallisieren die Komplexe beim Einengen und Abkühlen. Zur Reinigung wird mehrmals aus Pentan oder Benzol-Pentan-Gemischen umkristallisiert. Bei der

Bestimmung der Schmelzpunkte trat regelmäßig Zersetzung ein. Die Reaktionsansätze sind aus Tab. IV zu entnehmen, die Analysenwerte aus Tab. V.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

[1] Teil XXVII: H. Schumann u. M. Meißner, Z. Naturforsch. 35b, 863 (1980). [2] H. Schumann, L. Rösch, H. J. Kroth, J. Pickardt, H. Neumann u. B. Neudert, Z. Anorg. Allg. Chem. 430, 51 (1977). [3] H. Schumann u. M. Meißner, Z. Naturforsch. 35b, 594 (1980). [4] H. Schumann u. M. Heisler, Chem. Ber. 112, 541 (1979). [5] H. Schumann u. H. J. Kroth, J. Organomet. Chem. 32, C 47 (1971). [6] H. Schumann, W. W. du Mont, H. J. Kroth, H. Neumann, P. J. Corvan u. J. J. Zuckerman, J. Organomet. Chem. 121, 321 (1976).	[7] E. W. Abel u. I. H. Sabherwal, J. Organomet. Chem. 10, 491 (1967). [8] M. A. El-Sayed u. H. D. Kaesz, Inorg. Chem. 2, 158 (1963). [9] A. Hudson, M. F. Lappert, J. J. MacQuitty, B. K. Nicholson, H. Zainal, G. R. Luckhurst, C. Zannoni, S. W. Bratt u. M. C. R. Symons, J. Organomet. Chem. 110, C 3 (1976); J. A. Connor u. G. A. Hudson, J. Organomet. Chem. 73, 351 (1974). [10] J. F. Nixon u. R. Schmutzler, Spectrochim. Acta 22, 565 (1966).