

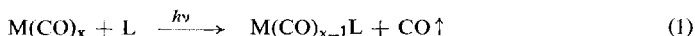
Walter Strohmeier und Franz-Josef Müller

Notiz über indirekte photochemische Herstellung monosubstituierter Metallhexacarbonyle und Aromatenmetalltricarbonyle

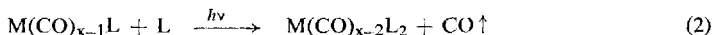
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 7. Mai 1969)

Die photochemische Methode zur Herstellung von Substitutionsprodukten der Metallcarbonyle nach der Bruttogleichung (1) ist ein einfaches und generell anwendbares Verfahren¹⁾.



Bei längerer Bestrahlungsdauer werden nach (2) auch die Disubstitutionsprodukte $M(\text{CO})_{x-2}L_2$ gebildet. Bei geeigneter Wahl der Lösungsmittel und der Reaktionsbedingungen



kann die photochemische Reaktion in Richtung der Bildung der Mono- oder Disubstitutionsprodukte gelenkt werden¹⁾, wenn L ein n-Donator ist.

Bei der photochemischen Herstellung der monosubstituierten Derivate $\text{Cr}(\text{CO})_5L$, $\text{W}(\text{CO})_5L$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2L$, wobei die Liganden L aliphatische Amine waren, wurde ein indirektes photochemisches Verfahren angewandt, welches sehr reine Produkte ergab. Man löste das Metallcarbonyl bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in dem Donorlösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) und bestrahlte die Lösung bis zur Abspaltung von 1 Äquivalent CO. Dabei stabilisiert das Lösungsmittel THF unter Bildung des Komplexes $M(\text{CO})_5\text{THF}$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ die primär photochemisch erzeugten Fragmente $\{M(\text{CO})_5\}$ bzw. $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\}$. Nach Zugabe der Liganden L verdrängen diese den schwachen Liganden THF unter Bildung der Komplexe $M(\text{CO})_5L$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2L$ ²⁾. Dieses indirekte Verfahren erwies sich auch als sehr vorteilhaft bei der Herstellung der Olefinkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{olefin}$ ³⁾. Andererseits war aber bekannt, daß nach diesem indirekten photochemischen Verfahren aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ die Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_5L$ nicht erhalten werden²⁾.

Wir untersuchten daher die Frage, für welche Metallcarbonyle bzw. Metallcarbonylderivate die monosubstituierten Verbindungen nach dem einfachen indirekten photochemischen Verfahren hergestellt werden können, wobei als Liganden L phosphorhaltige Verbindungen gewählt wurden.

Wie Tab. 2 zeigt, können auch die Aromatenchromtricarbonyl-Derivate $\text{ArCr}(\text{CO})_2L$ nach diesem Verfahren gewonnen werden, wenn Ar = Terephthalsäure-dimethylester (Tere), Mesitylen und Hexamethylbenzol ist. Die Benzolchromtricarbonyl-Derivate $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2L$ und $\text{Mo}(\text{CO})_5L$ lassen sich jedoch nach diesem Verfahren nicht mit befriedigenden Ausbeuten analysenrein herstellen. Sie müssen nach dem direkten Verfahren gewonnen werden.

¹⁾ Zusammenfassender Überblick: *W. Strohmeier*, *Angew. Chem.* **76**, 873 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 730 (1964), dort weitere Literaturhinweise.

²⁾ *W. Strohmeier, J. F. Gutterberger, H. Blumenthal und G. Albert*, *Chem. Ber.* **99**, 3419 (1966).

³⁾ *M. Herberhold und Ch. R. Jablonski*, *Chem. Ber.* **102**, 767 (1969).

Versuche zur indirekten photochemischen Herstellung von $C_5H_5V(CO)_3L$ und $Fe(CO)_4L$ in THF mit anschließendem Ligandenaustausch führten ebenfalls nicht zum Ziel. Man erhält aber $C_5H_5V(CO)_3L^{4)}$ und $Fe(CO)_4L^{5)}$ in guten Ausbeuten nach dem direkten photochemischen Verfahren, bei welchem das Metallcarbonyl in Gegenwart des Liganden L bestrahlt wird.

In Tab. 1 sind die Metallcarbonyle zusammengefaßt, für welche die Herstellung der monosubstituierten Derivate nach dem indirekten und direkten photochemischen Verfahren untersucht wurde.

Tab. 1. Mögliche Herstellung monosubstituierter Metallcarbonyle nach dem indirekten und direkten photochemischen Verfahren, wenn der Ligand L ein n-Donator ist

| Metallcarbonyl | Photochemisches Verfahren | |
|--------------------------------|---------------------------|--------|
| | Indirekt | Direkt |
| $Cr(CO)_6$ | + | + |
| $W(CO)_6$ | + | + |
| $Mo(CO)_6$ | --*) | + |
| $C_5H_5Mn(CO)_3$ | + | + |
| $C_5H_5V(CO)_4$ | -- | + |
| $Fe(CO)_5$ | -- | + |
| $(CH_3O_2C)_2C_6H_4Cr(CO)_3$ | + | + |
| $C_6H_6Cr(CO)_3$ | -- | + |
| $1.3.5-(CH_3)_3C_6H_3Cr(CO)_3$ | + | + |
| $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$ | + | + |

*) -- bedeutet: unbefriedigende Ausbeute, Substanz nicht analysenrein.

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

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter N_2 als Schutzgas durchgeführt.

Verfahren A: In der schon beschriebenen Apparatur⁶⁾ wurden 5 mMol des Metallcarbonyls in 125 ccm Tetrahydrofuran bis zur Abspaltung von 5 mMol CO bestrahlt, dann zur Reaktionslösung 5 mMol des Liganden L gegeben, 1 Stde. gerührt, das Lösungsmittel und eventuell vorhandenes überschüss. Metallcarbonyl bei $40^\circ/15$ Torr entfernt und der Rückstand je nach den Eigenschaften der Verbindungen aufgearbeitet.

Verfahren B: Analog zu Verfahren A, die Reaktionslösung wurde jedoch eine Stde. mit dem Liganden zum Sieden erhitzt.

Verfahren C: 1 mMol des Metallcarbonyls und 1 mMol des Liganden L, gelöst in 25 ccm Benzol, wurden in der schon beschriebenen Apparatur⁷⁾ bis zur Abspaltung von 1 mMol CO bestrahlt, die Reaktionslösung über eine 3 cm hohe Schicht von Al_2O_3 (leicht sauer, Akt.-St. 0) filtriert, mit 30 ccm heißem Benzol nachgewaschen, das Lösungsmittel bei $40^\circ/15$ Torr abgezogen, der Rückstand in heißem Äthanol gelöst, die Lösung filtriert und abgekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden nochmals aus Heptan umkristallisiert.

4) W. Strohmeier und F.-J. Müller, Chem. Ber. **100**, 2812 (1967).

5) W. Strohmeier und F.-J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3613 (1969), nachstehend.

6) W. Strohmeier und Cl. Barbeau, Makromolekulare Chem. **81**, 86 (1965).

7) W. Strohmeier und Kl. Gerlach, Chem. Ber. **94** 398 (1961).

Tab. 2. Photochemisch nach verschiedenen Verfahren hergestellte Verbindungen $M(\text{CO})_5\text{L}$ und $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$

| Nr. | Verbindung | Verfahren | Subl.-Temp. | Schmp. Farbe | Summenformel (Mol.-Gew.) | C | Analyse H | P, As | Metal | Halogen |
|-----|---|----------------|-------------|---------------|--|--------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | Chrom-pentacarbonyl-trimethylphosphin | A ₁ | 30° | 59° farblos | $\text{C}_3\text{H}_9\text{CrO}_3\text{P}$ (268.1) | Ber. 35.84 Gef. 35.91 | Ber. 3.38 Gef. 3.21 | Ber. 11.55 Gef. 11.53 | Ber. 19.39 Gef. 19.40 | |
| 2 | Chrom-pentacarbonyl-tributylphosphit | A ₃ | — | Öl hellgelb | $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{CrO}_3\text{P}$ (442.4) | Ber. 46.16 Gef. 46.25 | Ber. 6.15 Gef. 6.48 | Ber. 7.00 Gef. 6.90 | Ber. 11.75 Gef. 11.90 | |
| 3 | Chrom-pentacarbonyl-phosphortrichlorid | A ₁ | 20° | 38° farblos | $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{CrO}_2\text{P}$ (329.4) | Ber. 18.23 Gef. 18.66 | Ber. 2.87 Gef. 3.66 | Ber. 9.40 Gef. 9.94 | Ber. 15.79 Gef. 15.80 | Ber. 32.29 Gef. 32.05 |
| 4 | Chrom-pentacarbonyl-trimethylphosphit | A ₃ | — | Öl farblos | $\text{C}_3\text{H}_9\text{CrO}_3\text{P}$ (316.1) | Ber. 30.39 Gef. 30.75 | Ber. 2.87 Gef. 3.66 | Ber. 7.74 Gef. 7.80 | Ber. 16.45 Gef. 16.50 | |
| 5 | Chrom-pentacarbonyl-tricyclohexylarsin | A ₂ | 150° | 150° hellgelb | $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{AsCrO}_5$ (516.4) | Ber. 53.49 Gef. 53.75 | Ber. 6.44 Gef. 6.37 | Ber. 14.51 Gef. 14.70 | Ber. 10.07 Gef. 10.00 | |
| 6 | Chrom-pentacarbonyl-chlor-dimethylarsin | A ₁ | 40° | 59° gelb | $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{AsClCrO}_5$ (352.5) | Ber. 25.29 Gef. 25.44 | Ber. 1.82 Gef. 1.76 | Ber. 22.53 Gef. 22.42 | Ber. 15.64 Gef. 15.80 | Ber. 10.66 Gef. 10.72 |
| 7 | Wolfram-pentacarbonyl-trimethylphosphin | A ₁ | 30° | 59° farblos | $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{PW}$ (340.0) | Ber. 24.02 Gef. 24.48 | Ber. 2.27 Gef. 2.11 | Ber. 7.74 Gef. 7.80 | Ber. 45.96 Gef. 46.00 | |
| 8 | Wolfram-pentacarbonyl-trimethylphosphit | A ₃ | 25° | 25° farblos | $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{PW}$ (448.0) | Ber. 21.45 Gef. 22.09 | Ber. 2.03 Gef. 2.38 | Ber. 11.56 Gef. 11.50 | Ber. 41.04 Gef. 41.00 | |
| 9 | Wolfram-pentacarbonyl-tricyclohexylarsin | A ₂ | 155° | 155° farblos | $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{AsO}_3\text{W}$ (648.3) | Ber. 42.61 Gef. 42.83 | Ber. 5.13 Gef. 5.16 | Ber. 8.19 Gef. 8.04 | Ber. 28.36 Gef. 28.50 | |
| 10 | Tere-chrom-dicarbonyl-trimethylphosphin * | B ₄ | 124° | 124° violett | $\text{C}_3\text{H}_9\text{Cr}_2\text{O}_3\text{P}$ (378.3) | Ber. 47.63 Gef. 48.04 | Ber. 5.06 Gef. 5.22 | Ber. 8.19 Gef. 8.19 | Ber. 13.75 Gef. 14.11 | |
| 11 | Tere-chrom-dicarbonyl-triäthylphosphin | B ₄ | 148° | 148° violett | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cr}_2\text{O}_3\text{P}$ (420.4) | Ber. 51.43 Gef. 51.63 | Ber. 5.99 Gef. 5.74 | Ber. 7.36 Gef. 7.03 | Ber. 12.37 Gef. 12.30 | |
| 12 | Tere-chrom-dicarbonyl-tributylphosphin | B ₄ | 104° | 104° violett | $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cr}_2\text{O}_3\text{P}$ (504.5) | Ber. 57.14 Gef. 57.65 | Ber. 7.39 Gef. 7.29 | Ber. 6.14 Gef. 6.27 | Ber. 10.31 Gef. 10.12 | |
| 13 | Tere-chrom-dicarbonyl-tricyclohexylphosphin | B ₄ | 95° | 95° violett | $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cr}_2\text{O}_3\text{P}$ (582.6) | Ber. 61.84 Gef. 61.51 | Ber. 7.44 Gef. 7.21 | Ber. 5.32 Gef. 5.45 | Ber. 8.92 Gef. 9.00 | |

| | | | | | | | | | |
|----|--|----------------|------------------|---|--------------|----------------|--------------|----------------|----------------|
| 14 | Tere-chrom-dicarbonyl-tricyclohexylarsin | B ₄ | 164° violett | C ₃₀ H ₄₃ AsCrO ₆ (626.6) | Ber. Gef. | 57.51 57.71 | 6.92 7.28 | 11.96 12.00 | 8.38 8.10 |
| 15 | Mesitylen-chrom-dicarbonyl-trimethylphosphin | B ₅ | 73° gelb | C ₁₄ H ₂₁ CrO ₂ P (304.3) | Ber. Gef. | 55.26 55.73 | 6.16 6.58 | 10.18 10.30 | 17.09 16.78 |
| 16 | Mesitylen-chrom-dicarbonyl-triäthylphosphin | B ₅ | 77° gelb | C ₁₇ H ₂₇ CrO ₂ P (346.4) | Ber. Gef. | 58.95 59.02 | 7.86 7.53 | 8.94 9.17 | 15.01 15.00 |
| 17 | Mesitylen-chrom-dicarbonyl-tributylphosphin | B ₅ | 64° gelb | C ₂₃ H ₃₉ CrO ₂ P (430.5) | Ber. Gef. | 64.17 63.56 | 9.13 8.60 | 7.19 7.21 | 12.08 11.84 |
| 18 | Mesitylen-chrom-dicarbonyl-tribenzylphosphin | B ₅ | 238° gelb | C ₃₂ H ₄₃ CrO ₂ P (532.6) | Ber. Gef. | 72.17 72.05 | 6.25 5.65 | 5.82 5.57 | 9.76 9.87 |
| 19 | Mesitylen-chrom-dicarbonyl-triphenylphosphit | B ₅ | 134° gelb | C ₂₆ H ₂₇ CrO ₂ P (338.5) | Ber. Gef. | 64.68 65.60 | 5.05 5.03 | 5.75 5.63 | 9.66 9.58 |
| 20 | Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-triäthylphosphin | B ₂ | 139° hellgelb | C ₂₀ H ₃₃ CrO ₂ P (388.5) | Ber. Gef. | 61.84 62.49 | 8.56 8.79 | 7.97 7.34 | 13.38 13.30 |
| 21 | Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-tributylphosphin | B ₂ | 151° gelb | C ₂₆ H ₄₅ CrO ₂ P (472.6) | Ber. Gef. | 66.08 66.50 | 9.60 9.39 | 6.55 6.70 | 11.00 10.72 |
| 22 | Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-triäthylphosphit | B ₂ | 128° hellgelb | C ₂₀ H ₃₃ CrO ₃ P (436.5) | Ber. Gef. | 55.04 55.99 | 7.62 7.76 | 7.10 7.03 | 11.91 12.00 |
| 23 | Benzol-chrom-dicarbonyl-tricyclohexylphosphin | C | 219° orange | C ₂₆ H ₃₉ CrO ₂ P (466.6) | Ber. Gef. | 66.93 67.48 | 8.43 8.10 | 6.64 6.60 | 11.14 10.90 |
| 24 | Benzol-chrom-dicarbonyl-triäthylphosphin | C | 79° orange | C ₁₄ H ₂₁ CrO ₂ P (304.2) | Ber. Gef. | 55.26 55.68 | 6.95 6.96 | 10.18 10.01 | 17.09 16.78 |
| 25 | Benzol-chrom-dicarbonyl-tributylphosphin | C | 108° gelb | C ₂₀ H ₃₃ CrO ₂ P (388.5) | Ber. Gef. | 61.84 62.44 | 8.56 8.17 | 7.97 8.11 | 13.39 13.40 |
| 26 | Molybdän-pentacarbonyl-tricyclohexylphosphin | C | 163° farblos | C ₂₇ H ₄₃ MoO ₅ P (516.4) | Ber. Gef. | 53.49 53.32 | 6.44 6.23 | 6.00 5.96 | 18.58 18.70 |

*J Tere = Terephthal säure-dimethylester.

Aufarbeitung des Rückstandes

1. Die Verbindung wurde aus dem Rückstand i. Hochvak. heraussublimiert.
2. Der Rückstand wurde in Heptan gelöst, filtriert und mehrmals aus Heptan umkristallisiert.
3. Der ölige Rückstand wurde in einer Mikrodestillationsapparatur i. Hochvak. destilliert.
4. Der Rückstand wurde in heißem Heptan gelöst, filtriert und bei 60° im Rotationsverdampfer solange Heptan abgezogen, bis Kristallisation einsetzte. Beim langsamen Abkühlen auf 0° bildeten sich lange, dunkelviolette Nadeln. Die Verbindungen wurden aus heißem Methanol umkristallisiert.
5. Der Rückstand wurde in heißem Heptan gelöst, filtriert und mit Äthanol versetzt (Heptan/Äthanol = 5 : 1), bei 30°/15 Torr bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Bei 0° ließ man die Substanz auskristallisieren und kristallisierte aus Methanol und dann nochmals aus Heptan um.

Die Ausbeuten nach den Verfahren A und B sind fast quantitativ, beim Verfahren C liegen sie bei ~40%.

[183/69]