

PERFLUORMETHYL-ELEMENT-LIGANDEN XXVI [1]:

REAKTIONEN VON VERBINDUNGEN DES TYPUS  $R_2EER_2$  bzw.  $RE'E'R$  MIT DEN  
KOMPLEXEN  $M(CO)_5E_2Me_4$  UND  $M(CO)_5EME_2H$  ( $R = CH_3, CF_3$ ;  $E = P, As$ ;  
 $E' = S, Se, Te$ ;  $M = Cr, Mo, W$ )

J. GROBE und D. LE VAN \*

Eduard Zintl-Institut für Anorganische Chemie der Technischen  
Hochschule, D 6100 Darmstadt, Hochschulstraße 4 (B.R.D.)

SUMMARY

Complexes of the Type  $M(CO)_5EME_2E(CF_3)_2$  or  $M(CO)_5EME_2E'R$  ( $M = Cr, Mo, W$ ;  $E = P, As$ ;  $E' = S, Se, Te$ ;  $R = CH_3, CF_3$ ) are obtained in high yield by dismutation of  $M(CO)_5E_2Me_4$  with  $E_2(CF_3)_4$  or  $E'_2R_2$  as well as by cleavage of  $E_2(CF_3)_4$  or  $E'_2R_2$  with  $M(CO)_5EME_2H$ . Compared with the analogous reactions of the free ligands the reaction rates are strongly reduced by the coordination of one of the components. In many cases the new synthetic procedures are superior to alternative methods.

ZUSAMMENFASSUNG

Komplexe des Typs  $M(CO)_5EME_2E(CF_3)_2$  bzw.  $M(CO)_5EME_2E'R$  ( $M = Cr, Mo, W$ ;  $E = P, As$ ;  $E' = S, Se, Te$ ;  $R = CH_3, CF_3$ ) sind durch Dis-  
mutation von  $M(CO)_5E_2Me_4$  mit  $E_2(CF_3)_4$  bzw.  $E'_2R_2$  sowie durch  
Spaltung von  $E_2(CF_3)_4$  bzw.  $E'_2R_2$  mit  $M(CO)_5EME_2H$  in hoher Aus-  
beute zugänglich. Die Geschwindigkeit der Reaktionen wird im  
Vergleich zu den entsprechenden Umsetzungen der freien Liganden  
durch die Koordination eines Partners stark herabgesetzt. Die  
neuen Synthesewege sind in vielen Fällen alternativen Verfahren  
überlegen.

\* Neue Anschrift: Anorganisch-Chemisches Institut der  
Universität Münster (Westf.), Corrensstraße 36,  
D 4400 Münster (B.R.D.)

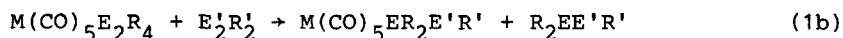
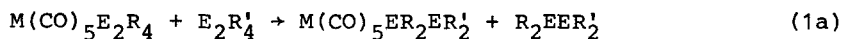
## EINLEITUNG

In einer Reihe von Arbeiten [2 - 8] haben wir in letzter Zeit über Untersuchungen an Organoelement-Element-Verbindungen des Typs  $R_nEER_m$  ( $R = CH_3, CF_3$ ;  $E = P, As, S, Se, Te$ ;  $n, m = 1, 2$ ) und davon abgeleiteten Komplexen  $M(CO)_5L$  ( $M = Cr, Mo$ ) berichtet. Im Mittelpunkt des Interesses stehen dabei die Reaktivität der E-E-Bindung, die Auswirkungen der Koordination sowie die Bindungsmodelle der E-E(p-d) $\pi$ - und der M-E(d-d) $\pi$ -Wechselwirkung. Um den Einfluß der Variablen R, E und M auf die chemischen Eigenschaften und spektroskopischen Daten zu überprüfen, war die Synthese einer möglichst vollständigen Palette der Komplexe  $M(CO)_5ER_nER_m$  erforderlich.

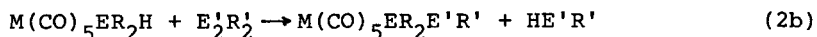
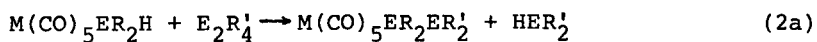
Zur Darstellung eignet sich, wie wir vor einiger Zeit zeigen konnten [6, 7], in vielen Fällen die Umsetzung der Liganden mit  $M(CO)_5THF$  nach Strohmeier et al. [9]. Für bestimmte Kombinationen von E, E', R und R' ( $E = P, As$ ;  $E' = S, Se, Te$ ;  $R = CH_3, R' = CF_3$ ) führt diese Methode wegen der geringen Donorfähigkeit und/oder der Instabilität der Liganden jedoch nicht zum Ziel. Als Alternative bietet sich die Synthese der Liganden am Komplex an, die in jüngster Zeit zunehmend an Bedeutung gewinnt [10-13].

In dieser Arbeit berichten wir über zwei Darstellungswege:

- a) Die Dismutation gemäß Gl. (1), die sich für die Synthese der freien Liganden besonders bewährt hat [2].



- b) Die Spaltungsreaktion nach Gl. (2) unter Verwendung von koordiniertem Phosphan oder Arsan als Spaltungsreagenz.



Die entsprechenden Umsetzungen haben sich für die Synthese von Liganden des Typs  $Me_2EE(CF_3)_2$  aus  $(CF_3)_4E_2$  und  $HEMe_2$  als geeignet erwiesen, da sie eindeutig und unter sehr milden Bedingungen ablaufen.

Umsetzungen der Komplexe  $M(CO)_5E_2Me_4$  mit  $E_2(CF_3)_4$

$E_2'(CF_3)_2$  und  $E_2'Me_2$  ( $E = P, As$ ;  $E' = S, Se, Te$ ;  $M = Cr, Mo, W$ )

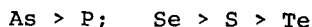
Bei der Reaktion nach Gl.(1) wird zunächst einer der beiden symmetrischen Organoelement-Element-Liganden in die Koordinationssphäre des Metallcarbonyls eingeführt. Die resultierenden Komplexe werden dann mit dem zweiten symmetrischen Reaktionspartner umgesetzt. Prinzipiell stehen hierbei für den ersten Reaktionsschritt die Methylverbindungen  $E_2Me_4$  oder die  $CF_3$ -Derivate  $E_2(CF_3)_4$  zur Auswahl. In der vorliegenden Untersuchung werden die  $M(CO)_5E_2Me_4$ -Komplexe als Ausgangsverbindungen verwendet, da sie in guter Ausbeute und hoher Reinheit darstellbar sind, während die Synthese der analogen Komplexe  $M(CO)_5E_2(CF_3)_4$  bisher nicht gelang.

In der Regel werden die Umsetzungen im mmol-Maßstab in NMR-Röhrchen durchgeführt. Als inertes Lösungsmittel und Locksubstanz dient  $d_6$ -Benzol bzw.  $d_8$ -Toluol. Der Reaktionsverlauf läßt sich durch  $^1H$ - und/oder  $^{19}F$ -NMR-Messungen gut verfolgen, da die meisten Produkte bekannt sind [6, 7] und der Austausch von  $Me_2E$  gegen  $(CF_3)_2E$  bzw.  $R'E'$  ( $R' = Me, CF_3$ ) mit deutlichen und charakteristischen Änderungen der NMR-Spektren verbunden ist.

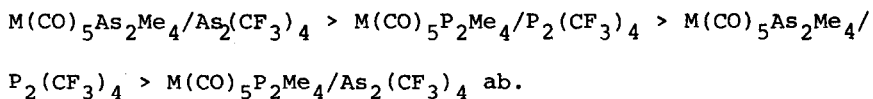
Mit Ausnahme der Kombinationen  $M(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4/\text{E}'_2(\text{CF}_3)_2$  ( $\text{E}' = \text{S}, \text{Se}$ ) werden alle Reaktionen zunächst bei Raumtemperatur überprüft. Je nach Reaktionsverlauf werden die Proben dann bei Temperaturen von  $40 - 50^\circ$  gehalten und in Intervallen von 5 Tagen NMR-spektrometrisch kontrolliert. Um die Auswirkungen der Koordination beider einsamer Elektronenpaare auf die Reaktivität der E-E-Bindung zu erfassen, wurden die Zweikernkomplexe  $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{E}_2\text{Me}_4$  mit in die Untersuchung einbezogen. Die Ergebnisse der Dismutationsreaktionen an koordinierten Liganden sind in Tab. 1 und 2 wiedergegeben; sie lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- a) Bei den angegebenen Bedingungen reagieren fast alle Verbindungen  $\text{E}'_2\text{Me}_2$ ,  $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$  und  $\text{E}'_2(\text{CF}_3)_2$  mit den  $M(\text{CO})_5\text{E}_2\text{Me}_4$ -Komplexen im Sinne der Dismutation und liefern die erwarteten Produkte. Nur in wenigen Fällen bleibt die Reaktion trotz erhöhter Temperatur aus.
- b) In den Reaktionsgemischen aus  $M(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4$  und  $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$  treten neben den erwarteten Verbindungen  $M(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$  mit M-As-Koordination die bindungsisomeren Komplexe  $M(\text{CO})_5\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{AsMe}_2$  auf. Der Anteil der Phosphankomplexe nimmt im Laufe der Zeit auf Kosten der Arsan-Isomeren zu. An die Dismutation schließt sich also eine Isomerisierungsreaktion an.
- c) Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von den Variablen  $\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3$ ;  $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ;  $\text{E}' = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  und  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$  bestimmt. Für die Beurteilung der Reaktivität werden die Reaktionspartner in drei Gruppen eingeteilt.:
- c1) In den Systemen  $M(\text{CO})_5\text{E}_2\text{Me}_4/\text{E}'_2\text{Me}_2$  sind die Elemente E und E' von besonderem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit; aus

Tab. 1 ergeben sich als Funktion von E bzw. E' folgende Abstufungen:



c2) Für die Kombinationen von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{E}_2\text{Me}_4$  mit  $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$  nimmt die Reaktivität in der Reihe



c3) Bei den Systemen  $\text{M}(\text{CO})_5\text{E}_2\text{Me}_4/\text{E}'_2(\text{CF}_3)_2$  erweisen sich die Komplexe mit  $\text{E} = \text{P}$  als reaktiver als die arsenhaltigen Analoga:  
 $\text{P} > \text{As}; \quad \text{S} > \text{Se}.$

c4) Generell wird beim Übergang von den Methylelement-Verbindungen zu den  $\text{CF}_3$ -Derivaten eine deutliche Zunahme der Reaktivität beobachtet. Weniger stark wirkt sich die Variation der Metalle auf das Reaktionsverhalten aus. Im allgemeinen gilt folgende Abstufung:



c5) Die Koordinationseffekte stimmen für alle genannten Kombinationen überein. Im Vergleich zu den entsprechenden Dismutationen der freien Liganden wird für die koordinierten  $\text{E}_2\text{Me}_4$ -Verbindungen eine drastische Verminderung der Reaktivität gefunden. Dadurch sind die Reaktivitätsunterschiede stärker ausgeprägt. Dies wird bei den Kombinationen von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{E}_2\text{Me}_4$  mit  $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$  besonders deutlich; während die freien Liganden  $\text{E}_2\text{Me}_4$  mit  $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$  für alle Kombinationen von E reagieren [2], bleiben die Umsetzungen von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4$  mit  $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$  aus. Die Koordination beider Donoratome an  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmente reduziert die Dismutationsfähig-

Tab. 1.

Umsetzungen von  $M(\text{CO})_5\text{E}_2\text{Me}_4$  mit  $\text{Me}_2\text{E}'_2$ 

(M = Cr, Mo, W; E = P, As; E' = S, Se, Te)

Reaktionspartner	Rk- Temp [°C]	Rk- zeit [d]	Umsatz [%]	Bemerkung
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{S}_2$	40	15 d	quant.	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{Se}_2$	40	12 d	quant.	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{Te}_2$	50	30 d	0	keine Reaktion
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{Se}_2$	40	8 d	quant.	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{Te}_2$	50	30 d	0	keine Reaktion
$\text{W}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{Se}_2$	50	5 d	quant.	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{Te}_2$	60	7 d	0	keine Reaktion
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{S}_2$	25	60 d	quant.	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{Se}_2$	40	4 d	quant.	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{Te}_2$	45	10 d	ca. 50	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{S}_2$	25	45 d	quant.	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{Se}_2$	25	2 d	quant.	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{Te}_2$	50	13 d	ca. 50	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_4\text{P}_2$	40	5 d	0	keine Reaktion
$\text{W}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{S}_2$	25	5 d	quant.	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{Se}_2$	25	1 d	quant.	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + \text{Me}_2\text{Te}_2$	60	7 d	ca. 40	

[d]: Tag

keit so stark, daß sich die Verbindungen  $[(\text{CO})_5\text{M}]_2\text{E}_2\text{Me}_4$  selbst mit dem reaktivsten Partner  $\text{S}_2(\text{CF}_3)_2$  nicht mehr umsetzen.

Tab. 2.

Umsetzungen von  $M(\text{CO})_5\text{E}_2\text{Me}_4$  mit  $(\text{CF}_3)_4\text{E}_2$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{E}'_2$ 

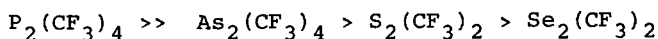
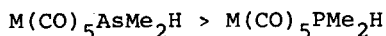
(M = Cr, Mo, W; E = P, As; E' = S, Se)

Reaktionspartner	Rk-Temp. [°C]	Rk-Zeit a)	Umsatz [%]	Bemerkung
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_4\text{P}_2$	40	10 d	quant.	keine Reaktion
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_4\text{As}_2$	40	17 d	0	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_4\text{P}_2$	40	18 d	quant.	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_4\text{As}_2$	40	25 d	ca. 30	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_4\text{P}_2$	25	4 d	quant.	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_4\text{As}_2$	25	7 d	ca. 5	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_4\text{P}_2$	30	56 d	ca. 25	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_4\text{As}_2$	25	3 d	quant.	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_4\text{P}_2$	40	28 d	ca. 80	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_4\text{As}_2$	25	2 d	quant.	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_4\text{P}_2$	25	3 d	quant.	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_4\text{As}_2$	25	5 d	quant.	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_2\text{S}_2$	-10	0,5 h	quant.	$\text{Me}_2\text{PSCF}_3$ zer- setzt bei 0°C
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_2\text{S}_2$	-10	1 h	quant.	"
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_2\text{Se}_2$	-10	1 h	quant.	$\text{Me}_2\text{PSeCF}_3$ zer- setzt bei 20°C
$\text{W}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_2\text{S}_2$	-10	1 h	quant.	"
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_2\text{S}_2$	20	2 d	quant.	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_2\text{S}_2$	20	2 d	quant.	
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_2\text{Se}_2$	20	2 d	quant.	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Me}_4 + (\text{CF}_3)_2\text{S}_2$	25	1 d	quant.	

a) h = Stunde; d = Tag

Spaltungsreaktionen von  $E_2(CF_3)_4$  und  $E'_2(CF_3)_2$ -Verbindungen mit  $M(CO)_5EMe_2H$  ( $E = P, As$ ;  $E' = S, Se$ ;  $M = Cr, Mo, W$ )

Die Reaktion der  $E_2(CF_3)_4$ -Verbindungen mit Dimethylphosphan oder -arsan läßt sich auf der Basis der Säure/Base-Eigenschaften der Reaktanden erklären [14]. Da bei der Koordination der  $Me_2EH$ -Liganden die basische Funktion verloren geht, wird die Spaltung der E-E- bzw. E'-E'-Verbindungen drastischere Bedingungen erfordern als die Reaktion mit den freien Liganden. Deshalb werden die Umsetzungen nach Gl. (2) bei Raumtemperatur durchgeführt. Um die Anwendungsbreite dieses Reaktionsprinzips auszuloten, wird die Untersuchung auf die  $E'_2(CF_3)_2$ -Verbindungen ausgedehnt. Tab. 3 faßt die Ergebnisse der Spaltungsreaktionen zusammen. Danach zeigt das komplex gebundene Dimethylarsan eine erheblich größere Reaktivität als Dimethylphosphan. Während z.B.  $Cr(CO)_5AsMe_2H$  mit  $P_2(CF_3)_4$  innerhalb von 24 Stunden vollständig zu  $Cr(CO)_5AsMe_2P(CF_3)_2$  und  $HP(CF_3)_2$  reagiert, setzen sich mit  $Cr(CO)_5PMe_2H$  in 8 Wochen nur etwa 50% des Diphosphans um. Bei den Spaltungsreaktionen nach Gl. (2) kommt der Acidität des koordinierten  $Me_2AsH$  bzw.  $Me_2PH$  entscheidende Bedeutung zu; sie ist aber nicht allein für den Austauschprozeß verantwortlich. Dies zeigt sich bei den Umsetzungen von  $M(CO)_5EMe_2H$  ( $E = P, As$ ;  $M = Cr, Mo, W$ ) mit  $E'_2(CF_3)_2$ -Verbindungen: Nur bei der Kombination  $Cr(CO)_5AsMe_2H/S_2(CF_3)_2$  ist nach vier Wochen ein Umsatz im erwarteten Sinn nachzuweisen. Die beobachteten Trends lassen sich wie folgt wiedergeben:





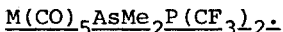
Tab. 3.

Spaltungsreaktionen von  $(CF_3)_nEE(CF_3)_n$ -Verbindungenmit  $M(CO)_5Me_2EH$  (M = Cr, Mo, W; E = P, As)

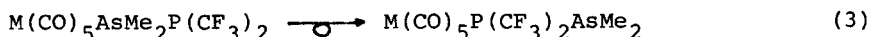
Reaktionspartner	Rk-Temp. [°C]	Rk-Zeit [d]	Umsatz [%]	Bemerkung
$Cr(CO)_5Me_2PH + (CF_3)_4P_2$	20	56	ca. 60	
$Cr(CO)_5Me_2PH + (CF_3)_4As_2$	20	56	0	keine Reaktion
$Cr(CO)_5Me_2AsH + (CF_3)_4P_2$	20	1	quant.	
$Cr(CO)_5Me_2AsH + (CF_3)_4As_2$	25	7	ca. 40	
$Cr(CO)_5Me_2AsH + (CF_3)_2S_2$	25	30	ca. 5	
$Cr(CO)_5Me_2AsH + (CF_3)_2Se_2$	25	30	0	keine Reaktion
$Cr(CO)_5Me_2PH + (CF_3)_2S_2$	25	30	0	keine Reaktion
$Cr(CO)_5Me_2PH + (CF_3)_2Se_2$	25	30	0	keine Reaktion
$Mo(CO)_5Me_2PH + (CF_3)_4P_2$	20	30	ca. 60	
$Mo(CO)_5Me_2PH + (CF_3)_4As_2$	25	12	0	keine Reaktion
$Mo(CO)_5Me_2AsH + (CF_3)_4P_2$	20	1	quant.	
$Mo(CO)_5Me_2AsH + (CF_3)_4As_2$	25	7	ca. 50	
$W(CO)_5Me_2PH + (CF_3)_4P_2$	25	5	quant.	
$W(CO)_5Me_2PH + (CF_3)_4As_2$	50	5	0	keine Reaktion
$W(CO)_5Me_2PH + (CF_3)_2S_2$	25	8	0	keine Reaktion
$W(CO)_5Me_2AsH + (CF_3)_4P_2$	25	1	quant.	
$W(CO)_5Me_2AsH + (CF_3)_4As_2$	25	1	quant.	
$W(CO)_5Me_2AsH + (CF_3)_2S_2$	25	10	0.	keine Reaktion

[d]: Tag

Darstellung der bindungsisomeren Arsan- und Phosphankomplexe



Die Verbindung  $Me_2AsP(CF_3)_2$  verfügt für die Koordination an  $M(CO)_5$ -Fragmente über zwei unterschiedliche Donorgruppen. Unter den Bedingungen der Dismutation schließt sich an die Bildung des Arsankomplexes die Isomerisierung zur Phosphanverbindung an. Gleiches gilt für die destillative Reinigung der Produkte aus  $M(CO)_5THF$  und  $Me_2AsP(CF_3)_2$ . Nach den genannten Verfahren wird meist ein Gemisch der beiden Bindungsisomeren oder nur der offensichtlich thermodynamisch stabilere Phosphankomplex erhalten. Da sich die  $M(CO)_5AsMe_2H$ -Verbindungen schon bei Raumtemperatur mit  $P_2(CF_3)_4$  umsetzen, sind die Arsanderivate  $M(CO)_5AsMe_2P(CF_3)_2$  unter milden Bedingungen zugänglich, sodaß der Isomerisierungsprozeß nach Gl. (3) näher untersucht werden kann.



Er ist mit einer Farbänderung der benzolischen Lösungen der Komplexe verbunden und ist vor allem durch die charakteristischen Änderungen der IR- und NMR-Daten leicht zu diagnostizieren. In Tab. 4 sind die NMR-Parameter ( $^1H$ ,  $^{19}F$ ,  $^{31}P$ ), in Tab. 5 die IR-Frequenzen im CO-Valenzbereich der Bindungsisomeren wiedergegeben. Besonders deutliche Änderungen zeigen die  $\nu_p$ -Werte und die CO-Valenzschwingungen; sie stehen, was die Einflüsse der beteiligten Donoratome (As, P) und der Substituenten (Me,  $CF_3$ ) angeht, in Einklang mit unseren bisherigen Untersuchungen [6, 7, 15, 16].

Tab. 4 .

NMR-Daten der bindungsisomeren Komplexe  $M(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2$  im Vergleich zum freien Liganden<sup>a)</sup>

Komplex <sup>b)</sup>	$\delta_{\text{H}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{H}}$ [ppm]	$J_{\text{PH}}$ [Hz]	$\Delta J_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta_{\text{F}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{F}}$ [ppm]	$J_{\text{PF}}$ [Hz]	$\Delta J_{\text{PF}}$ [Hz]	$\delta_{\text{P}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{P}}$ [ppm]
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2(\text{CF}_3)_2$	1,29	0,38	7,2	-4,0	-43,5	3,4	65,0	5,0	6,4	-2,6
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2(\text{CF}_3)_2$	1,26	0,35	6,8	-4,4	-43,6	3,3	64,0	4,0	5,6	-3,4
$\text{W}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2(\text{CF}_3)_2$	1,51	0,60	7,3	-3,9	-44,9	2,0	64,0	4,0	5,1	-3,9
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{AsMe}_2$	1,03	0,12	14,5	3,3	-50,1	-3,2	54,2	-5,8	91,1	82,1
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{AsMe}_2$	0,98	0,07	14,5	3,3	-51,0	-4,1	58,0	-2,0	68,7	59,7
$\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{AsMe}_2$	1,09	0,18	14,8	3,6	-52,2	-5,3	58,5	-1,5	46,1	37,1

a)  $\Delta$ -Werte:  $\Delta\delta = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Ligand})$  ;  $\Delta J = J(\text{Komplex}) - J(\text{Ligand})$  .

b) Das jeweils zuerst angeführte Atom des Liganden ist koordiniert.

c) Lösungsmittel:  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; Innerer Standard:  $^1\text{H}$  (TMS),  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CCl}_3\text{F}$ );  $\delta_{\text{P}}$  relativ zu 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;

Meßtemperatur: 28°C.

Tab. 5.

CO-Valenzfrequenzen  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]<sup>a)</sup> der bindungsisomerenKomplexe  $\text{M}(\text{CO})_5[\text{Me}_2\text{AsP}(\text{CF}_3)_2]$  (M = Cr, Mo, W)

Komplex <sup>b)</sup>	(A <sub>1</sub> <sup>2</sup> )	(B <sub>1</sub> )	(A <sub>1</sub> <sup>1</sup> )	E
Cr(CO) <sub>5</sub> AsMe <sub>2</sub> P(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2074 m	1996 vw	1966 s	1956 vs 1952 vs
Mo(CO) <sub>5</sub> AsMe <sub>2</sub> P(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2080 w	-	1969 s	1964 vs 1959 vs
W(CO) <sub>5</sub> AsMe <sub>2</sub> P(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2076 m	1990 vw	1962 s	1950 vs
Cr(CO) <sub>5</sub> P(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	2080 m	-	1980 s	1972 vs 1960 vs
Mo(CO) <sub>5</sub> P(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	2091 m	2016 w	1992 sh	1982 vs 1968 vs
W(CO) <sub>5</sub> P(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	2091 m	-	1978 s,sh	1972 vs 1961 vs

a) Intensitäten: s = stark, vs = sehr stark, m = mittelstark

w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter

b) Das jeweils zuerst angeführte Atom des Liganden ist koordiniert

Die Geschwindigkeit der Isomerisierung ist vom Übergangsmetall abhängig und steigt in der Reihe W < Cr < Mo an. Ob dieser Trend mit dem Ausmaß der (d-d) $\pi$ -Überlagerung zusammenhängt, ist ohne zusätzliche Informationen nicht sicher zu entscheiden. Für eine solche Deutung spricht die Erfahrung, daß die W-As-Bindung eine deutlich höhere Stabilität aufweist als die Cr- bzw. Mo-As-Verknüpfung.

Die Frage, ob die Umlagerung inter- oder intramolekular abläuft, läßt sich an einer Verdünnungsreihe des Komplexes  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{AsMe}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$  in Benzol zugunsten des intramolekularen Prozesses beantworten; die Umwandlungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Konzentration des Komplexes.

#### DISKUSSION der ERGEBNISSE

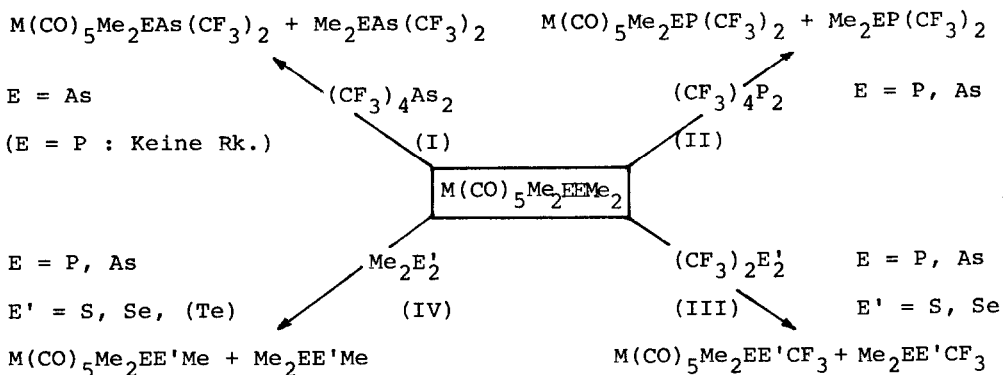
Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß Dismutations- und Spaltungsreaktionen nicht nur bei den freien, sondern auch bei den koordinierten Organoelementverbindungen möglich sind. Allerdings wird die Reaktivität durch die Koordination eines der beiden Reaktionspartner generell drastisch herabgesetzt. Als präparative Verfahren sind daher nur solche Umsetzungen von Bedeutung, die bei den freien Liganden schon unter sehr milden Bedingungen rasch ablaufen.

Die Ergebnisse erlauben einen tieferen Einblick in den Verlauf Reaktionen; in beiden Fällen ist für die Umsetzung der freien Liganden ein Vierzentren-Mechanismus zu diskutieren, der aus Säure/Base-Wechselwirkungen resultiert (Formel A und B):

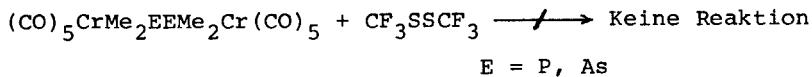
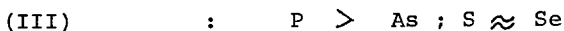
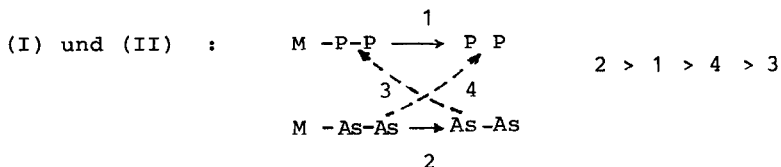


Da die Ausbildung solcher Übergangszustände durch die Koordination eines Reaktionspartners erschwert oder gar verhindert wird, ist die starke Abnahme der Reaktivität plausibel.

In Abb. 1 und 2 sind die Ergebnisse der Untersuchungen übersichtlich zusammengefaßt und die Einflüsse der Variablen in Form von Reaktivitätsfolgen wiedergegeben. Beide Reaktionen erweisen sich als elegante Synthesewege für Einkernkomplexe des Typs  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$  mit "unsymmetrischen" und "gemischten" Organoelement-



Reaktivitätsabstufungen:



freier Ligand >> koordinierter Ligand

Abb.1 .

Schematische Darstellung der Beeinflussung der Dismutationsreaktionen an koordinierten Liganden durch die Bindungspartner E = P, As und E' = S, Se, Te.



der bindungsisomeren Komplexe  $M(CO)_5AsMe_2P(CF_3)_2$  und  $M(CO)_5P(CF_3)_2AsMe_2$ . Sie ermöglichen die Untersuchung des interessanten intramolekularen Austausches des besseren  $\pi$ -Akzeptors  $P(CF_3)_2$  gegen den besseren  $\sigma$ -Donor  $AsMe_2$ .

Legt man die Kriterien Ausbeute, Reinheit der Produkte und Arbeitsaufwand zugrunde, so lassen sich die Synthesemethoden

- direkte Umsetzung von  $M(CO)_5THF$  mit L
- Dismutation von  $M(CO)_5E_2Me_4$  mit  $E_2^I R_n$
- Spaltung von  $E_2(CF_3)_4$  mit  $M(CO)_5EMe_2H$

in eine Bewertungsskala einordnen. Dies wird am Beispiel der Liganden  $R_2EER_2^I$  in Abb. 3 gezeigt.

#### EXPERIMENTELLES

##### Ausgangsverbindungen

Die Darstellung der Komplexe  $M(CO)_5E_2Me_4$ ,  $M(CO)_5EMe_2H$  und  $[(CO)_5Cr]_2E_2Me_4$  ( $M = Cr, Mo, W$ ;  $E = P, As$ ) erfolgt nach früher mitgeteilten Verfahren [17 - 20].  $Me_2S_2$  ist im Handel erhältlich;  $Se_2Me_2$ ,  $Te_2Me_2$ ,  $E_2(CF_3)_4$  und  $E_2^I(CF_3)_2$  werden nach den üblichen Methoden gewonnen [21 - 25].

##### Arbeitsvorschriften

Wegen der Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit der Ausgangsverbindungen und Reaktionsprodukte werden alle Operationen mit Hilfe einer Vakuumapparatur durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienen NMR-Röhrchen bzw. kleine Ampullen mit seitlich angesetzten NMR-Röhrchen, in die je 0,5 bis 1 mmol der beiden Reaktionspartner eingebracht werden. Die Komplexe  $M(CO)_5E_2Me_4$  bzw.  $M(CO)_5EMe_2H$  werden mit Hilfe einer Umfüllapparatur unter trockenem Stickstoff in die Reaktionsgefäße eingefüllt. Die



Reaktionspartner		Produkt
$M(CO)_5THF + Me_2PP(CF_3)_2$	[++]	$M(CO)_5Me_2PP(CF_3)_2$
$M(CO)_5P_2Me_4 + P_2(CF_3)_4$	[++]	
$M(CO)_5Me_2PH + P_2(CF_3)_4$	[+]	
$M(CO)_5THF + Me_2PAS(CF_3)_2$	[++]	$M(CO)_5Me_2PAS(CF_3)_2$
$M(CO)_5P_2Me_4 + As_2(CF_3)_4$	[+]	
$M(CO)_5THF + Me_2AsP(CF_3)_2$	[+]	$M(CO)_5Me_2AsP(CF_3)_2$ ↓ $M(CO)_5P(CF_3)_2AsMe_2$
$M(CO)_5As_2Me_4 + P_2(CF_3)_4$	[+]	
$M(CO)_5Me_2AsH + P_2(CF_3)_4$	[++]	
$M(CO)_5THF + Me_2AsAs(CF_3)_2$	[+]	$M(CO)_5Me_2AsAs(CF_3)_2$
$M(CO)_5As_2Me_4 + As_2(CF_3)_4$	[++]	

Abb. 3 . Bewertung der verschiedenen Methoden zur Synthese von Komplexen des Typs  $M(CO)_5R_2EER'_2$

(M = Cr, Mo, W; E = P, As; R = CH<sub>3</sub>; R' = CF<sub>3</sub>)

[++] = gut, [+] = weniger gut geeignet

Reaktionspartner werden ebenso wie die Lösungsmittel d<sub>6</sub>-Benzol bzw. d<sub>8</sub>-Toluol und die Standardsubstanzen TMS und CCl<sub>3</sub>F im Hochvakuum einkondensiert. Die Gefäße werden dann unter Kühlung auf -196°C abgeschmolzen und mit Ausnahme der Ansätze  $M(CO)_5P_2Me_4/E'_2(CF_3)_2$  auf Raumtemperatur gebracht. Die Probe wird durch Schütteln homogenisiert und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt [Geräte: Modelle T60 bzw. A360 der Firma Varian, WH90 der Fa. Bruker]. Die Identifizierung der

Produkte gelingt durch Vergleich der Spektren mit bekannten Daten der Liganden [2] und auf anderem Wege synthetisierten Komplexe [6, 7, 26]. Nach vollständiger Umsetzung werden die gebildeten Komplexe durch Abtrennung der flüchtigen Komponenten (Lösungsmittel, Standardsubstanzen, freie Liganden) mittels Vakuumkondensation isoliert.

#### DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung für die Förderung dieser Untersuchungen.

#### LITERATUR

- 1 Mitteilung XXV: J. Grobe und D. Le Van, Z.Naturforsch. 36b (1981) 666
- 2 P. Dehnert, J. Grobe, W. Hildebrandt und D. Le Van, Z. Naturforsch. 34b (1979) 1646
- 3 P. Dehnert, R. Demuth und J. Grobe, Spectrochim.Acta 36A (1980) 3
- 4 P. Dehnert, J. Grobe und D. Le Van, Z.Naturforsch. 36b (1981) 48
- 5 M. C. Böhm, M. Eckert-Maksic, R. Gleiter, J. Grobe und D. Le Van, Chem.Ber. 114 (1981) 2300
- 6 J. Grobe und D. Le Van, Z.Naturforsch. 34b (1979) 1653
- 7 J. Grobe und D. Le Van, Z.Naturforsch. 35b (1980) 694
- 8 M. C. Böhm, R. Gleiter, J. Grobe und D. Le Van, in Vorbereitung
- 9 F. J. Müller und W. Strohmeier, Chem.Ber. 102 (1969) 3608
- 10 C. S. Kraihanzel, J.Organometal.Chem. 73 (1974) 137
- 11 O. Stelzer und E. Unger, Chem.Ber. 108 (1975) 2232
- 12 P. Umland und H. Vahrenkamp, Chem.Ber. 110 (1977) 2809
- 13 H. Maisch, Z.Naturforsch. 34b (1979) 784

- 14 R. G. Cavell und R. C. Dobbie, *J.Chem.Soc. (A)* (1968) 1406
- 15 J. Apel, R. Bacher, J. Grobe und D. Le Van, *Z.anorg.allg.Chem.* 453 (1979) 39
- 16 J. Apel und J. Grobe, *Z.anorg.allg.Chem.* 453 (1979) 53
- 17 M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, *Chem.Ber.* 105 (1972) 3716
- 18 D. Le Van, *Dissertation, TH Darmstadt* 1980
- 19 A. Trenkle und H. Vahrenkamp, *Chem.Ber.* 114 (1981) 1343
- 20 P. M. Treichel, W. M. Douglas und K. W. Dean, *Inorg.Chem.* 11 (1972) 1615
- 21 M. L. Bird und F. Challenger, *J.Chem.Soc.* (1942) 570
- 22 M. T. Chen und J. W. George, *J.Organometal.Chem.* 12 (1968) 401
- 23 F. W. Bennett, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, *J.Chem.Soc.* (1953) 1565
- 24 G. A. R. Brandt, H. J. Emeléus und R. N. Haszeldine, *J.Chem. Soc.* (1952) 2198
- 25 H. J. Emeléus und M. J. Dunn, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 27 (1965) 752
- 26 J. Grobe und D. Le Van, *in Vorbereitung*