

ÜBER NITROSYL-METALL-KOMPLEXE VIII*. CO-SUBSTITUTIONEN AN DEN CYCLOPENTADIENYL- DICARBONYL-NITROSYL-VERBINDUNGEN DER 6. NEBENGRUPPE

HENRI BRUNNER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)

(Eingegangen den 18. September, 1968)

SUMMARY

The substitution of the CO groups of the Group VI transition metal compounds $C_5H_5M(CO)_2NO$ ($M=Cr, Mo$ and W) with phosphines has been investigated. $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ reacts thermally more easily than the analogous compound $C_5H_5Mn(CO)_3$ with triphenylphosphine. For the preparation of $C_5H_5Cr(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$, however, the photochemical route is to be preferred. $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ and $C_5H_5W(CO)_2NO$ can be easily converted into the monosubstituted products by refluxing in suitable solvents.

The thermally inaccessible compounds, $C_5H_5Cr(NO)[P(C_6H_5)_3]_2$ and $C_5H_5Mo(NO)[P(C_6H_5)_3]_2$, are formed in low yields on irradiation of the dicarbonyl nitrosyl compounds in the presence of excess triphenylphosphine. 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane, however, reacts quantitatively on reflux with $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ with formation of the corresponding disubstituted product.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Substitution der CO-Gruppen in den Verbindungen $C_5H_5M(CO)_2NO$ der 6. Nebengruppe ($M=Cr, Mo$ und W) gegen Phosphine wurde untersucht. $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ reagiert thermisch leichter als die analoge Verbindung $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit Triphenylphosphin; zur präparativen Gewinnung von $C_5H_5Cr(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$ ist jedoch das photochemische Verfahren vorzuziehen. $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ und $C_5H_5W(CO)_2NO$ lassen sich dagegen leicht am Rückfluss in die Monosubstitutionsprodukte überführen.

Die thermisch nicht zugänglichen Verbindungen $C_5H_5Cr(NO)[P(C_6H_5)_3]_2$ und $C_5H_5Mo(NO)[P(C_6H_5)_3]_2$ entstehen bei der Bestrahlung der Dicarbonylnitrosyl-Verbindungen mit Triphenylphosphin-Überschuss in geringen Mengen. 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan ergibt am Rückfluss mit $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ quantitativ das entsprechende Disubstitutionsprodukt.

* Für VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

EINLEITUNG

An Übergangsmetalle gebundene Carbonyl-Gruppen können in den meisten Fällen gegen andere Donorsysteme ausgetauscht werden. Von den Cyclopentadienyl-Metall-Carbonyl-Verbindungen ist in dieser Hinsicht vor allem $C_5H_5Mn(CO)_3$ eingehend untersucht worden^{2,3}. Bei der Bestrahlung mit UV-Licht reagiert es nach einem photochemisch induzierten S_N1 -Mechanismus^{3,4}. Thermisch dagegen lässt es sich nur unter extremen Bedingungen substituieren^{5,6}.

$C_5H_5Mn(CO)_3$ entspricht nach dem Nitrosyl-Verschiebungssatz⁷ der Verbindung $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ ⁸. In der vorliegenden Arbeit sollte geprüft werden, ob sich die Chrom-Verbindung bei der CO-Substitution wie die entsprechende Mangan-Verbindung verhält, oder ob sie wie die Mehrzahl der nach S_N2 reagierenden NO-Verbindungen^{4,9}, leichter substituierbar ist.

Ausserdem sollte die Abstufung der Reaktivität bei der CO-Substitution an den Verbindungen $C_5H_5M(CO)_2NO$ der 6. Nebengruppe untersucht werden. Ein derartiger Reaktivitätsvergleich in der Mangan-Gruppe ist bisher nicht durchgeführt worden.

DARSTELLUNG DER SUBSTITUIERTEN VERBINDUNGEN

(a). Monosubstitutionsprodukte

Während $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ mit Triphenylphosphin in siedendem Toluol auch bei längerem Kochen nicht reagiert, tritt in Dekan bei 174° rasch Zersetzung zu metallischem Chrom ein. Bei 160° in der Triphenylphosphin-Schmelze dagegen geht $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ langsam in $C_5H_5Cr(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$ über. Die Reaktion ist jedoch nicht zur präparativen Gewinnung von $C_5H_5Cr(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$ geeignet, da viele Nebenprodukte entstehen und das gebildete Monosubstitutionsprodukt nur schwierig vom überschüssigen Triphenylphosphin abzutrennen ist.

Die Bestrahlung von $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ in Gegenwart von Triphenylphosphin ergibt eine wesentlich höhere Ausbeute an $C_5H_5Cr(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$ als die thermische Reaktion. Die monosubstituierte Verbindung, die bei der Chromatographie mit dem nicht umgesetzten $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ eine Zone bildet, kann durch Umfällen aus Benzol/Hexan vom Ausgangsmaterial befreit werden.

Im Gegensatz zu $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ setzt sich $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ ¹⁰ schon in siedendem Benzol rasch und quantitativ mit Triphenylphosphin zu $C_5H_5Mo(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$ um*. Die entsprechende Wolfram-Verbindung erhält man nach dreistündigem Kochen in Toluol in 85% Ausbeute. Beide Verbindungen werden bei der Chromatographie langsamer als die Ausgangsprodukte eluiert.

(b). Disubstitutionsprodukte

$C_5H_5Mo(CO)_2NO$ liefert in der Triphenylphosphin-Schmelze bei 200° nur das monosubstituierte Derivat neben metallischem Molybdän und einer Reihe von

* Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen wurde ausgehend von $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ und $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ ein Phosphin-verbrückter zweikerniger Cyclopentadienylcarbonylnitrosylmolybdän-Komplex beschrieben¹⁶. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wird jedoch in dieser Veröffentlichung festgestellt, dass $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ bis 250° in unpolaren Lösungsmitteln nicht mit Triphenylphosphin und ähnlichen Donatoren reagiert.

Nebenprodukten. Die disubstituierte Verbindung $C_5H_5Mo(NO)[P(C_6H_5)_3]_2$ ist also thermisch aus $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ und Triphenylphosphin nicht darzustellen.

Da $C_5H_5Mn(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ aus $C_5H_5Mn(CO)_3$ und Triphenylphosphin im Überschuss bei längerer Bestrahlung zu erhalten ist^{2,5}, wurde $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ mit Triphenylphosphin unter den gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Nach 15-stündiger Belichtung trat bei der Chromatographie nach der roten Zone des Monosubstitutionsproduktes eine zweite rote Zone auf, die $C_5H_5Mo(NO)[P(C_6H_5)_3]_2$ enthielt, wie Analysenwerte und IR-Spektren bewiesen. Auf die gleiche Weise entstand aus $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ und Triphenylphosphin eine geringe Menge von $C_5H_5Cr(NO)[P(C_6H_5)_3]_2$. Das entsprechende Disubstitutionsprodukt von $C_5H_5W(CO)_2NO$ liess sich jedoch auf diesem Wege nicht gewinnen.

Während sich die Bis(triphenylphosphin)-Derivate der Verbindungen $C_5H_5M(CO)_2NO$ nur schwierig darstellen liessen, reagierte das Chelat-Phosphin $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ mit $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ schon in Toluol bei 110° unter quantitativer Bildung von $C_5H_5Mo(NO)(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$. Führt man die Reaktion in Benzol durch, so lässt sich neben dem Disubstitutionsprodukt auch die monosubstituierte Verbindung $C_5H_5Mo(CO)(NO)(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ nachweisen.

DISKUSSION

(a). *Reaktivitätsvergleiche*

Während $C_5H_5Mn(CO)_3$ erst bei 250° mit anderen Donorsystemen reagiert⁶, setzt sich das nach dem Nitrosyl-Verschiebungssatz entsprechende $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ schon bei 160° langsam mit Triphenylphosphin um. Der Reaktivitätsunterschied zwischen beiden Verbindungen dürfte auf das starke Rückbindungsvermögen der Nitrosyl-Gruppe in $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ zurückzuführen sein. Die Verstärkung der Metall-Nitrosyl-Rückbindung hat eine Schwächung der Metall-Carbonyl-Bindung und damit eine gegenüber $C_5H_5Mn(CO)_3$ erleichterte Austauschbarkeit der CO-Gruppen zur Folge. Bei Bestrahlung mit UV-Licht lassen sich beide Verbindungen in die Monosubstitutionsprodukte überführen.

$C_5H_5Mo(CO)_2NO$ und $C_5H_5W(CO)_2NO$ sind, verglichen mit $C_5H_5Cr(CO)_2NO$, thermisch erstaunlich leicht substituierbar. Diese Reaktivitätszunahme beim Übergang von der Chrom-Verbindung zu den entsprechenden Komplexen von Molybdän und Wolfram ist nicht ohne Wechsel im Reaktionsmechanismus zu erklären. $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ dürfte wie $C_5H_5Mn(CO)_3$ nach einem photochemisch induzierten S_N1 -Mechanismus reagieren. $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ und $C_5H_5W(CO)_2NO$ dagegen werden wahrscheinlich wie die meisten NO-Verbindungen nach S_N2 substituiert. Darauf weist auch das unterschiedliche Verhalten von $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ gegenüber Triphenylphosphin und 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan bei der Darstellung der Disubstitutionsprodukte hin. Bedingt durch die starke Akzeptorwirkung der NO-Gruppe, besitzen Nitrosyl-Verbindungen praktisch eine Koordinationslücke für den Angriff des Nucleophils am Metall⁹. Kinetische Untersuchungen sollen diese Hinweise auf das Vorliegen verschiedener Reaktionsmechanismen bei der CO-Substitution an den Verbindungen $C_5H_5M(CO)_2NO$ bestätigen.

Beteiligungen von Reaktionen II. Ordnung bei der CO-Substitution an Molybdän-¹¹ und Wolfram-carbonyl und ihren Derivaten^{12,13,14,15} sind in letzter

Zeit nachgewiesen worden. Die entsprechenden Verbindungen des Chroms reagieren dagegen stets nach I. Ordnung^{15,16}.

(b). Spektren

Die Ausgangsprodukte $C_5H_5M(CO)_2NO$ zeigen in den IR-Spektren jeweils eine NO- und zwei CO-Valenzschwingungen, die Monosubstitutionsprodukte $C_5H_5M(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$ eine NO- und eine CO-Schwingung und die Disubstitutionsprodukte nur noch eine NO-Schwingung (Tabelle 1).

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONSFREQUENZEN (IN CM^{-1}) DER CO- UND NO-VALENZSCHWINGUNGEN IN DEN VERBINDUNGEN $C_5H_5M(CO)_2NO$ UND IHREN PHOSPHIN-SUBSTITUIERTEN DERIVATEN IN BENZOLLÖSUNG

Verbindung	$\nu(C\equiv O)$	$\nu(N\equiv O)$
$C_5H_5Cr(CO)_2NO$	2018, 1947	1704
$C_5H_5Cr(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$	1921	1654
$C_5H_5Cr(NO)[P(C_6H_5)_3]_2$		1631
$C_5H_5Mo(CO)_2NO$	2016, 1936	1674
$C_5H_5Mo(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$	1906	1617
$C_5H_5Mo(NO)[P(C_6H_5)_3]_2$		1561
$C_5H_5Mo(NO)(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$		1568
$C_5H_5W(CO)_2NO$	2006, 1923	1665
$C_5H_5W(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$	1899	1605

Im Vergleich zu CO ist Triphenylphosphin ein schwacher π -Akzeptor. Die nichtbindenden *d*-Elektronen der Metalle werden daher bei zunehmender Phosphin-Substitution die Rückbindungen zu den noch verbleibenden CO- bzw. NO-Gruppen verstärken. Die Verfestigung der Rückbindung ist immer von einer Schwächung der CO- bzw. NO-Valenzschwingungen begleitet, wie aus Tabelle 1 hervorgeht. In Verbindungen des gleichen Typs sind die CO- und NO-Schwingungen beim Übergang von Chrom zu Wolfram nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER 1H -NMR-SPEKTREN PHOSPHIN-SUBSTITUIERTER $C_5H_5M(CO)_2NO$ -VERBINDUNGEN IN C_6D_6 -LÖSUNG

TMS als interner Standard.

Verbindung	Chem. Versch. (τ)	Koppl. konst. $J(P-H)$ (Hz)
$C_5H_5Cr(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$	5.61	2.0
$C_5H_5Mo(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$	5.14	0.8
$C_5H_5W(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$	5.21	0.6
$C_5H_5Mo(NO)(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$	5.20	0.6

Die Derivate der Verbindungen $C_5H_5M(CO)_2NO$ mit Triphenylphosphin und 1,2-Bis(diphenylphosphino)äthan wurden in C_6D_6 -Lösung 1H -NMR-spektro-

skopisch untersucht (Tabelle 2). In den Monosubstitutionsprodukten ist das Cyclopentadienyl-Signal durch Kopplung des Phosphors mit den C_5H_5 -Protonen jeweils in ein Dublett aufgespalten. Berücksichtigt man den C_6H_6 -Gehalt des verwendeten C_6D_6 , so verhalten sich die Integrale der Phosphin-Phenyl-Protonen zu den Integralen der Cyclopentadienyl-Protonen in allen Fällen ungefähr wie 3:1.

Im Spektrum von $C_5H_5Mo(NO)(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ erscheint das C_5H_5 -Signal wegen der Kopplung der beiden Phosphoratome mit den Cyclopentadienyl-Protonen als Triplet. Die Methylen-Protonen des Chelat-Phosphins, die im 1H -NMR-Spektrum des freien Liganden ein scheinbar einfaches Triplet bilden, sind im Spektrum des Komplexes in ein kompliziertes Multiplett zwischen τ 7.78 und 9.13 aufgespalten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1). $C_5H_5Cr(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$

$C_5H_5Cr(CO)_2NO$ (183 mg, 0.90 mMol), dargestellt wie die entsprechende Molybdän-Verbindung¹⁷, und 354 mg (1.35 mMol) $P(C_6H_5)_3$ werden in 1 ml Benzol gelöst und 4 Stunden mit einer UV-Lampe* bestrahlt. Die braune Reaktionsmischung wird an einer 40 cm langen, mit SiO_2 gefüllten Säule unter N_2 chromatographiert. Der beim Abziehen des Lösungsmittels aus der ersten rotbraunen Zone erhaltene Rückstand wird mit 10 ml Hexan versetzt. Nach mehrstündiger Aufbewahrung bei -20° wird die überstehende Flüssigkeit abdekantiert und der braune Rückstand von $C_5H_5Cr(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$ getrocknet. Ausbeute 172 mg (44% d.Th.). Schmp. 189° . Die braunen Kristalle lösen sich nur mässig in Hexan; in allen anderen organischen Lösungsmitteln sind sie sehr gut löslich. Die Lösungen sind luftempfindlich. (Gef.: C, 65.53; H, 4.50; Cr, 11.76; N, 3.38; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 387. $C_{24}H_{20}CrNO_2P$ ber.: C, 65.90; H, 4.63; Cr, 11.89; N, 3.20%; Mol.-Gew., 437.4.)

(2). $C_5H_5Mo(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$

Die Lösung von 315 mg (1.28 mMol) $C_5H_5Mo(CO)_2NO$ ¹⁷ und 357 mg (1.35 mMol) $P(C_6H_5)_3$ in 1 ml Benzol wird 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Dann chromatographiert man die tiefrote Reaktionslösung mit Benzol unter N_2 an SiO_2 . Es entwickelt sich nur eine Zone, die das Monosubstitutionsprodukt enthält. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleiben 608 mg $C_5H_5Mo(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$ zurück (98% d.Th.). Die roten Kristalle können aus Benzol/Hexan umgefällt werden. Die Verbindung ist im festen Zustand unbegrenzt luftbeständig. Ihre Lösungen sind jedoch luftempfindlich. Der Komplex zersetzt sich ab 150° ohne zu schmelzen. (Gef.: C, 60.06; H, 4.42; N, 3.08; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 475. $C_{24}H_{20}MoNO_2P$ ber.: C, 59.89; H, 4.19; N, 2.91%; Mol.-Gew., 481.4.)

(3). $C_5H_5W(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$

Im gleichen Molverhältnis wie unter (2) beschrieben, wird $C_5H_5W(CO)_2NO$, dargestellt wie die entsprechende Molybdän-Verbindung¹⁷, mit $P(C_6H_5)_3$ in Toluol 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Bei der Chromatographie erscheint nach einem schwachen Vorlauf von nicht umgesetztem $C_5H_5W(CO)_2NO$ die rote Zone von

* Hochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampen GmbH. Hanau.

$C_5H_5W(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$ (Ausbeute 85% d.Th.). Schmp. 222–224°. $C_5H_5W(CO)-(NO)P(C_6H_5)_3$ schliesst sich in seinen Eigenschaften eng an $C_5H_5Mo(CO)(NO)-P(C_6H_5)_3$ an. (Gef.: C, 50.99; H, 3.60; N, 2.47; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 577. $C_{24}H_{20}NO_2PW$ ber.: C, 50.64; H, 3.54; N, 2.46%; Mol.-Gew., 569.3.)

(4). $C_5H_5Mo(NO)(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$

$C_5H_5Mo(CO)_2NO$ (247 mg, 1 mMol) wird mit 796 mg (2 mMol) $(C_6H_5)_2-PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ in 1 ml Toluol 15 Stunden am Rückfluss gekocht. Anschliessend bringt man die Lösung auf eine 12 cm lange, mit SiO_2 gefüllte Chromatographiesäule und entwickelt das Chromatogramm unter N_2 mit Benzol. Wenn nach einem schwachen rötlichen Vorlauf die rote Hauptzone das Säulenende erreicht hat, wird sie mit CH_2Cl_2 eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 560 mg $C_5H_5Mo(NO)(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ (95% d.Th.). Schmp. 224°. Die Verbindung kann zur Reinigung aus Benzol/Hexan umgefällt werden. Die roten Kristalle sind schwer löslich in Hexan. Die Lösungen in allen anderen organischen Lösungsmitteln sind extrem luftempfindlich. (Gef.: C, 63.08; H, 4.95; N, 2.52; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 580. $C_{31}H_{29}MoNOP_2$ ber.: C, 63.16; H, 4.96; N, 2.38%; Mol.-Gew., 589.4.)

DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danke ich für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 H. BRUNNER UND H. WACHSMANN, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 409.
- 2 E. O. FISCHER UND M. HERBERHOLD, *Experientia Suppl.*, 9 (1964) 259.
- 3 W. STROHMEIER, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.
- 4 W. STROHMEIER, *Fortschritte der chemischen Forschung, Anorganische Chemie*, 10 (1968) 306.
- 5 W. STROHMEIER UND C. BARBEAU, *Z. Naturforsch.*, 17b (1962) 848.
- 6 R. S. NYHOLM, S. S. SANDHU UND M. H. B. STIDDARD, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5916.
- 7 F. SEEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 249 (1942) 308.
- 8 T. S. PIPER UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 9 F. BASOLO UND R. G. PEARSON, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, New York-London-Sydney, 1967, S. 573.
- 10 E. O. FISCHER, O. BECKERT, W. HAFNER UND H. O. STAHL, *Z. Naturforsch.*, 10b (1955) 598.
- 11 R. J. ANGELICI UND J. R. GRAHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3658.
- 12 J. R. GRAHAM UND R. J. ANGELICI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5590.
- 13 F. ZINGALES, M. GRAZIANI UND U. BELLUCO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 256.
- 14 F. ZINGALES, F. CANZIANI UND F. BASOLO, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 461.
- 15 J. R. GRAHAM UND R. J. ANGELICI, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 992.
- 16 R. J. ANGELICI UND J. R. GRAHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5586.
- 17 R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 30.
- 18 H. BEHRENS UND H. SCHINDLER, *Z. Naturforsch.*, 23b (1968) 1110.

J. Organometal. Chem., 16 (1969) 119–124