

PHOSPHINSUBSTITUIERTE CHELATLIGANDEN

XXI *. REVERSIBEL SUBSTITUTION VON TETRACARBONYL(PHOSPHINTHIOFORMAMID)-KOMPLEXEN, $(\text{CO})_4\text{M}(\overline{\text{PS}})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), MIT TRIORGANOPHOSPHINEN, -ARSINEN UND -STIBINEN

U. KUNZE*, H. JAWAD und E. BOZIARIS

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
 D-7400 Tübingen (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. März 1986)

Summary

To investigate the substitution of octahedral, neutral P,S-chelate complexes, the tetracarbonyl(phosphinothioformamide) compounds $(\text{CO})_4\overline{\text{MSC}(\text{NR}^1\text{R}^2)}\text{PPh}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (1), Mo (2), W (3); $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (A), $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (B) and $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (C)) were treated with the ligands PPh_3 (a), AsPh_3 (b), SbPh_3 (c), PEt_3 (d) and P(OMe)_3 (e). Unlike the corresponding phosphinothioformimidate complexes with an anionic chelate ligand, no CO substitution occurs, but a nucleophilic cleavage of the metal–sulfur bond under formation of the *cis*, *trans*-isomeric complexes with unidentate ligands. The position of the equilibrium depends on steric and kinetic factors. A further equilibrium of the *cis*-substituted complex and the previous chelate complex is established resulting from the reversible substitution process with increasing kinetic lability from tungsten to chromium. A dissociative mechanism of the chromium complexes starting from the *trans* form is also discussed. The tungsten complex 3aC shows ideal reversible conditions with complete re-chelation unaffected by isomerisation.

Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Substitution oktaedrischer, neutraler P,S-Chelatkomplexe wurden die Tetracarbonyl(phosphinothioformamid)-Verbindungen $(\text{CO})_4\overline{\text{MSC}(\text{NR}^1\text{R}^2)}\text{PPh}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (1), Mo (2), W (3); $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (A), $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (B) und $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (C)) mit den Liganden PPh_3 (a), AsPh_3 (b), SbPh_3 (c), PEt_3 (d) und P(OMe)_3 (e) umgesetzt. Im Unterschied zu den entsprechenden Phosphinothioformimidat-Komplexen mit anionischem Chelatliganden erfolgt keine CO-Substitution, sondern eine nucleophile Spaltung der Metall–Schwefel-Bindung unter Bildung der *cis*, *trans*-isomeren Komplexe mit einzähnig koordinierten

* XX. Mitteilung siehe Lit. 1.

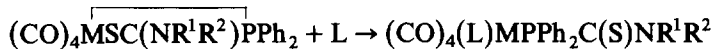
Liganden. Die Lage des Gleichgewichts hängt von sterischen und kinetischen Faktoren ab. Infolge des reversiblen Verlaufs der Substitution stellt sich ein weiteres Gleichgewicht zwischen dem *cis*-Substitutionskomplex und dem ursprünglichen Chelatkomplex ein, wobei die kinetische Labilität von Wolfram zu Chrom hin zunimmt. Bei den Chrom-Komplexen ist auch ein dissoziativer Rückbildungsmechanismus aus der *trans*-Form zu diskutieren. Ideale reversible Bedingungen weist der Wolfram-Komplex **3aC** auf, bei dem die Rechelatisierung vollständig und ohne Isomerisierung abläuft.

Einleitung

Wir berichteten kürzlich über die Darstellung neuer Penta- und Tetracarbonylmetall-Komplexe mit neutralen sekundären und tertiären Phosphinothioformamid-Liganden durch photochemische Umsetzung der Metallhexacarbonyl $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) [2,3]. Die P,S-koordinierten Chelatkomplexe $(CO)_4M(\overline{PS})$ eignen sich zur Untersuchung des Substitutionsverhaltens gegenüber σ -Donorliganden der V. Hauptgruppe. Im Gegensatz zu oktaedrischen Komplexen mit anionischem P,S-Chelatliganden, $(CO)_4M(\overline{PS}^-)$ ($M = Mn, Re$) [4], findet hier keine CO-Substitution, sondern umkehrbare Ringöffnung unter nucleophiler Spaltung der Metall-Schwefel-Bindung statt [2]. Die reversible Spaltung einer Metall-Ligand-Bindung in Chelatkomplexen ist für katalytische Prozesse von erheblicher Bedeutung [5,6]. Wir haben deshalb den Einfluss des eintretenden Liganden auf den stereochemischen Verlauf der thermischen Substitution [7,8] sowie das Ausmass der Reversibilität eingehend geprüft.

1. Präparative Ergebnisse

Für den Zugang zu Tetracarbonylmetall-Komplexen mit einzähnig koordiniertem Phosphinothioformamid-Liganden erwies sich die Einwirkung von Triorganophosphinen, -arsinen und -stibinen auf die Chelatkomplexe **1–3 (A–C)** in Tetrahydrofuran bei $-30^\circ C$ (Methode I) oder in Methanol bei Raumtemperatur (Methode II) als geeignet. Die Reaktion verläuft unter Spaltung der Metall-Schwefel-Bindung ohne CO-Substitution. Hierbei können *cis-trans*-Isomere entstehen, die spektroskopisch unterscheidbar sind (s. Abschnitt 2). Die Vorteile der Methode II liegen in der Schwerlöslichkeit des Reaktionsprodukts in Methanol, wodurch die Reaktionszeit verkürzt und die Abtrennung erleichtert wird.



(**1–3, A**: $R^1 = Me, R^2 = H$;

B: $R^1 = Ph, R^2 = H$;

C: $R^1 = R^2 = Me$)

cis, trans

L	M = Cr (1)	Mo (2)	W (3)
PPh ₃ (a)	1aA	2aA	3aA 3aB 3aC
AsPh ₃ (b)	1bA	2bA	3bA
SbPh ₃ (c)	1cA	2cA	3cA
PEt ₃ (d)	1dB	2dB	3dB
P(OMe) ₃ (e)	1eB	2eB	3eB

Die erhaltenen Komplexe fallen als blassgelbe, kristalline Feststoffe an, die in trockenem Zustand bei Raumtemperatur stabil sind. Sie können ohne Schutzmassnahmen an der Luft gehandhabt werden. In Lösung zerfallen sie dagegen – besonders unter Lichteinwirkung – schon bei Raumtemperatur allmählich unter Rückbildung des Chelatkomplexes und Eliminierung des eingesetzten Liganden. Es handelt sich also grundsätzlich um eine reversible Reaktionsfolge, deren Gleichgewichtslage von den Arbeitsbedingungen abhängt.

2. Spektroskopische Daten

IR-Spektren

Bei *trans*-Anordnung der Liganden mit D_{4h} -Lokalsymmetrie des $M(\text{CO})_4$ -Gerüsts ist nur eine IR-aktive CO-Valenzschwingung (E_u) zu erwarten, während in *cis*-Konfiguration (C_{2v}) vier $\nu(\text{CO})$ ($2 A_1 + B_1 + B_2$) zu beobachten sein sollten. Die gemessenen Spektren entsprechen jedoch nicht immer dem theoretischen Aufspaltungsbild [2,3]. Dies ist einmal auf Symmetrierniedrigung durch die ungleichen Liganden zurückzuführen, zum anderen können die Verbindungen im KBr-Pressling Veränderungen unterworfen sein. Die Lösungsmittelspektren werden vielfach durch *cis-trans*-Isomerisierung oder Rückbildung des Chelatkomplexes beeinträchtigt. Die *trans*-Konfiguration lässt sich eindeutig nur in den Komplexen **1aA**, **3aA** und **1dB** nachweisen, während sie in **1bA** erst aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum herzuleiten ist.

$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erwiesen sich als wesentlich besser zur Strukturaufklärung und Untersuchung der Gleichgewichtslage geeignet. Sämtliche Verbindungen wurden zweimal in THF-Lösung vermessen, wobei die erste Messung bei -40°C erfolgte. Anschliessend wurden die Proben unter Lichtausschluss 5 Min auf $+40^\circ\text{C}$ erwärmt und erneut bei -40°C gemessen. Die Triphenylarsin- und -stibin-Komplexe sind durch ein Singulett charakterisiert; dagegen weisen die Triorganophosphin-Komplexe zwei Dubletts infolge der unterschiedlichen, miteinander koppelnden Phosphoratome auf.

Der Zuordnung der *cis*- und *trans*-Konfiguration liegen folgende Kriterien zugrunde [9,10]:

- Wie bei den Ausgangskomplexen findet man eine Zunahme der Abschirmung beider Phosphor-Signale vom Chrom zum Wolfram.
- Der Übergang von der Chelat-Funktion zum einzähnig koordinierten Liganden bewirkt in allen Fällen eine Entschirmung des Chelat-Signals P' um 20–30 ppm.
- Dadurch erscheint das P' -Signal mit Ausnahme der Phosphit-Komplexe bei tieferem Feld als das Signal des Liganden (P).
- Wie aus dem Vergleich der PP' -Kopplungskonstanten folgt, treten die Signale des *trans*-Isomeren bei tieferem Feld auf als diejenigen der *cis*-Form. Entsprechend weisen die *trans*-konfigurierten Komplexe die höhere Koordinationsverschiebung auf.
- Wie in der Literatur [9] an zahlreichen Beispielen belegt, sind die *trans*-Kopplungen in Molybdän- und Wolfram-Komplexen grösser als die *cis*-Kopplung. Das gleiche gilt auch für $J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$. Bei den Chromkomplexen ist die Reihenfolge in der Regel umgekehrt.

(Fortsetzung s. S. 74)

2c-A <i>cis</i>		2025m (2012w)	1926vs 1950m	1904vs 1908vs	1862vs 1863s(THF))	3356w	1507w	1346w
3cA <i>cis</i>		2018m (2021m)	1911vs 1931s	1869s 1904vs	(CCl ₄)	3360w	1510w	1345w
1dB ^b <i>trans</i>		2003w (1948m	1870vs 1885vs	1859sh (CHCl ₃)	3338w	1495w	1331w
2dB <i>cis</i>		2016m (2018w)	1926s 1917s	1884vs 1901vs	1859s 1879s(THF))	3337w	1495w	1350w
3dB <i>cis</i>		2012s (2020m)	1919s 1920s	1880vs 1895vs	1854vs 1873sh(CHCl ₃)	3333w	1498w	1352w
1eB <i>cis</i>		2019s (2028s)	1924vs 1940sh	1918sh 1910vs	1896vs (CHCl ₃)	3246w	1494w	1363w
2eB <i>cis</i>		2021s (2032m)	1930s 1940sh	1910sh 1912vs	1901vs (CHCl ₃)	3224w	1492w	1360w
3eB <i>cis</i>		2008s (2020m)	1918vs 1938sh	1905sh 1908vs	1895vs (CHCl ₃)	3242w	1491w	1360w
3aB <i>cis</i>		2017m (2019m)	1906vs 1924vs	1899vs 1896vs	1862s (CHCl ₃)	3307w	1495w	1347w
3aC <i>cis</i>		2015m (2018m)	1940s 1918s	1930s 1899vs	1888vs 1883s(THF))		1495w	1375w

^a Thioamid-B,C-Banden [2], ^b Im Gemisch mit *cis*-Isomeren, siehe Text.

TABELLE 2

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-DATEN DER SUBSTITUIERTEN TETRACARBONYL-KOMPLEXE $(\text{CO})_4(\text{L})\text{M}(\overline{\text{PS}})$ (M = Cr, Mo, W) (Lsg. THF, ext. H_3PO_4 -Standard, δ (ppm), $|J|$ (Hz)) (Sämtliche Verbindungen wurden zweimal vermessen. Zur ersten Messung wurden die Proben bei -40°C vorbereitet und die Spektren direkt registriert. Nach kurzem Erwärmen der Proben unter Lichtausschluss auf $+40^\circ\text{C}$ wurde die zweite Messung erneut bei -40°C durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der mit * bezeichneten Stereoisomeren erschienen bei der ersten Messung. Die Zuordnung der Konfiguration von **1bA-3bA** und **1cA-3cA** wurde dem IR-Spektrum entnommen)

Komplex			$\delta(\text{P}')^a$	$\delta(\text{P})^b$	$\Delta\delta(\text{P})^c$	$^2J(\text{PP}')^c$	$^1J(\text{WP})^d$	$^1J(\text{WP}')^d$	$\delta(\text{P}'')^e$
	Cr	Mo							
1aA			94.6	72.8	78.2	22.7			58.6
			58.3	35.4	40.8	26.3			34.4
		2aA							
1bA		3aA	43.6	20.0	25.4	24.3	233.0	237.3	16.4
			49.1	26.2	32.6	59.0	287.0	286.3	58.6
			76.3						
		2bA	58.4						34.4
			44.2					239.3	16.4
		3bA							

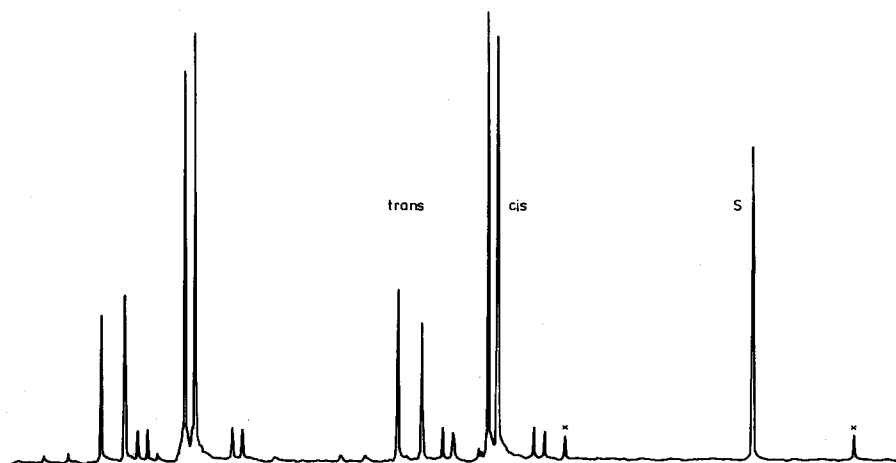


Fig. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Wolfram-Komplexes **3aA** (Lsg. THF, ext. Standard H_3PO_4 (S), 2. Messung). Die mit x markierten Peaks entsprechen dem Chelat-Komplex **3A** und Triphenylphosphin.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- (a) Der Chromkomplex **1aA** liegt unabhängig von der Messtemperatur ausschliesslich in der *trans*-Form, der entsprechende Molybdänkomplex **2aA** in der *cis*-Form vor. Der homologe Wolframkomplex **3aA** zeigt in Lösung dynamisches Verhalten in Form eines temperaturabhängigen Gleichgewichts von *cis*- und *trans*-Isomeren und dem Ausgangskomplex (Fig. 1). Das gleiche gilt für die analoge *N*-Phenylverbindung **3aB**. Die unterschiedliche Richtung der Gleichgewichtseinstellung (**3aA**: *trans* → *cis*, **3aB**: *cis* → *trans*) ist wohl auf einen Löslichkeitseffekt zurückzuführen [10,11].
- (b) Bei Temperaturerhöhung (2. Messung) beobachtet man die allmähliche Rückbildung des Chelatkomplexes und Eliminierung von Triphenylphosphin. Die Substitution und Rechelatisierung des Chromkomplexes **1aA** wird zusätzlich von der Bildung des Bis(phosphin)-Komplexes *trans*- $(\text{PPh}_3)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ durch partielle Abdissoziation des Chelatliganden begleitet.
- (c) Die übrigen Chromkomplexe **1bA**, **1cA**, **1dB**, **1eB** fallen alternierend in der *trans*- und *cis*-Form an. Hier spielen sicher sowohl sterische Faktoren als auch die unterschiedliche Löslichkeit der Verbindungen eine Rolle. Bemerkenswert ist die *cis*-Konfiguration von **1cA** mit dem grossen SbPh_3 -Liganden. Eine Isomerisierung wird nur bei **1dB** (*trans* → *cis*) und **1eB** (*cis* → *trans*) beobachtet. Die Rechelatisierung lässt sich hier nicht nachweisen.
- (d) Die Molybdän- und Wolfram-Komplexe mit AsPh_3 - und SbPh_3 -Liganden **2bA**, **2cA**, **3bA** und **3cA** existieren generell als *cis*-Isomere. Bei Temperaturerhöhung erfolgen neben der Rechelatisierung besonders beim Molybdän Zersetzungsreaktionen [11], z.B. lässt sich in Lösungen von **2cA** IR-spektroskopisch eine $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Stufe nachweisen.
- (e) Die Molybdänkomplexe **2dB** und **2eB** mit PEt_3 - und $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden liegen bereits bei tiefer Temperatur als *cis-trans*-Gemische im Verhältnis 4/1 bzw. 3/1 vor, das sich beim Erwärmen wenig ändert. Die thermisch labile Verbindung **2dB** zersetzt sich bei Raumtemperatur uneinheitlich. Eine Rückbildung der Chelatkomplexe ist wie bei den Chromverbindungen **1dB** und **1eB** nicht zu beobachten.

(f) Die Wolframkomplexe **3dB** und **3eB** fallen als reine *cis*-Isomere an. Nur bei **3dB** ist eine Isomerisierung nachweisbar; das Gleichgewicht stellt sich äusserst langsam ein.

(g) Die Substitution des *N,N*-Dimethyl-phosphinothioformamid-Komplexes **3C** mit PPh_3 liefert das *cis*-Isomere. Bei Temperaturerhöhung erfolgt keine Isomerisierung, sondern praktisch quantitative, einheitliche Rückbildung des Chelatkomplexes.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der ElPh_3 -Komplexe (El = P, As, Sb) **1aA–3cA** zeigen bei tiefer Temperatur neben der Aromatenregion einen Resonanzbereich von δ 3.25–2.75 ppm mit dem Dublett des *N*-Methylsignals. Die *cis*- und *trans*-Isomeren unterscheiden sich in der chemischen Verschiebung (*cis*: $\delta \leq 3.0$ ppm) [2]; die $\text{CH}_3\text{-NH}$ -Kopplung ist in den meisten Fällen ausgeprägt, während die heteroallylische ⁴*J*(PH)-Kopplung nur bei den Wolfram-Komplexen **3aA–3cA** zu beobachten ist [12]. Wegen der generell schlechten Auflösung der Tieftemperatur-Spektren und dem Nachweis der Isomerisierung wurden in einigen Fällen auch Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die NMR-Spektren der *N*-Phenyl-phosphinothioformamid-Komplexe **3aB** und **1dB–3eB** sind dagegen auch bei tiefer Temperatur gut aufgelöst. Im Unterschied zur oben stehenden Gruppe ist das NH-Signal in allen Fällen nachweisbar; teilweise ist sogar die Dublettaufspaltung durch Phosphorkopplung zu erkennen [13]. Wegen der komplexen Struktur der *P*-Ethylsignale wurde von **3dB** ein 400 MHz-Spektrum aufgenommen. Man findet für die Methylenprotonen ein äquidistantes Pseudo-Quintett mit dem Intensitätsverhältnis 1/4/6/4/1, das in erster Näherung als Dublett von Quartetts mit $|^2J(\text{PH})| \sim |^3J(\text{HH})|$ zu interpretieren ist. Im Unterschied zum Chelatkomplex *fac*-(CO)₃(PEt₃)MnSC(NMe)PPh₂ [4] sind die CH₂-Protonen in **3dB** isochron, so dass nur die Kopplung mit Phosphor und Methyl wirksam wird. Die Methylprotonen erscheinen ebenfalls als äquidistantes Fünflinien-Signal, jedoch im Verhältnis 1/2/2/2/1, wie man es für ein Dublett von Triplets mit $|^3J(\text{PH})| \sim 2|^3J(\text{HH})|$ erhält.

Aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums liegt **1eB** bei -30°C in der *cis*-Form vor. Das NH-Dublett erscheint bei δ 10.15, das O-CH₃-Dublett bei 3.53 ppm. Nach dem Erwärmen der Probe beobachtet man auch die entsprechenden Signale der *trans*-Isomeren bei δ 9.24 und 3.67 ppm. Im Spektrum von **2eB** findet man bereits bei tiefer Temperatur die *cis*- und *trans*-Form, während **3eB** nur als *cis*-Isomeres existiert.

3. Diskussion

Nach den Regeln der Substitution am oktaedrischen Metallcarbonyl-Komplex [14–16] ist davon auszugehen, dass bei der nucleophilen Substitution des Chelatkomplexes zunächst das *cis*-Isomere entsteht, das gewöhnlich auch als Primärprodukt auskristallisiert. Die bevorzugte Bildung der *trans*-Form beim Chrom lässt sich vorwiegend auf sterische Gründe zurückführen [7]; allerdings sind diese nicht so zwingend, dass eine Gesetzmässigkeit abgeleitet werden kann wie besonders die *cis*-Form des SbPh₃-Komplexes **1cA** belegt. Die unerwartete Bildung des *trans*-konfigurierten Komplexes **3aA** ist auf einen Löslichkeitseffekt zurückzuführen wie der Vergleich mit **3aB** zeigt. Das Überwiegen kinetischer Faktoren wird bei den

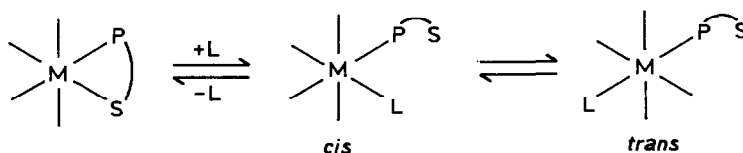
TABELLE 3

¹H-NMR-DATEN DER TETRACARBONYL-KOMPLEXE (CO)₄(L)₂M(PS) (M = Cr, Mo, W) (Lsg. CDCl₃, int. TMS-Standard, δ(ppm), |J| (Hz)) (Alle Verbindungen wurden bei -30°C gemessen; die Spektren der mit * bezeichneten Isomeren wurden bei Raumtemperatur registriert)

	1aA <i>trans</i>	2aA <i>cis</i> *	3aA <i>trans</i>	1bA <i>trans</i>	2bA <i>cis</i>	3bA <i>cis</i>	1cA <i>cis</i>	2cA <i>cis</i>	3cA <i>cis</i> *
δ(C ₆ H ₅)	8.2-6.8	7.48-7.33	7.45-7.34	7.45-7.30	7.75-6.90	7.43-7.29	7.79-6.82	7.74-7.01	7.34-7.28
δ(N-CH ₃)	3.2 _s ,b	2.99dd	3.24dd	3.25d	2.99d	3.02dd	2.73d	2.86d	2.93dd
³ J(HH)		4.8	4.8	4.6	4.7	4.8	4.5	4.7	4.5
⁴ J(PH)		0.8	0.8	0.8		0.8			0.8
	1dB <i>trans</i>	2dB <i>cis</i>	3dB <i>cis</i>	1eB <i>trans</i>	2eB <i>trans</i>	3eB <i>cis</i>	1eC <i>cis</i>	2eC <i>cis</i>	3eC <i>cis</i>
δ(NH)	9.5 _s ,b	9.8d	9.8d	9.24d	-	10.2d	10.2d	9.44d	
³ J(PH)		4.4	4.4	3.8		4.8	4.8	4.2	
δ(C ₆ H ₅)	8.1-6.9	8.0-7.0	7.9-7.1	7.8-7.0	7.9-6.9	7.8-7.0	7.8-7.0	7.7-7.0	7.6-7.0
δ(O-CH ₃)				(3.67d) ^a	3.54d	3.47d	3.46d		
³ J(PH)				11.0	10.7	11.1	11.3		
δ(N-CH ₃) ^b									3.49s
δ(N-CH ₃) ^c									3.04s
δ(CH ₂ CH ₃) ^c	2.3-1.6	2.04-1.23	1.54dq ^d						
² J(PH)			6.7						
³ J(HH)			7.6						
δ(CH ₂ CH ₃) ^c	1.16dt	0.91dt	0.90dt ^d						
³ J(PH)	14.8	15.0	15.1						
³ J(HH)	6.9	7.3	7.6						

^a Da ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren vorliegt, überlagern sich die beiden Dubletts zu einem Pseudo-Triplett. ^b Signale der *cis* und *trans* zu Phosphorstandigen N-Methylgruppen. ^c Zur Erläuterung der Multiplikt-Strukturen siehe Text. ^d 400 MHz-Spektrum.

PEt₃- und P(OMe)₃-Komplexen sichtbar, deren Isomerisierung sehr langsam erfolgt, so dass sich unter den Messbedingungen das thermodynamische *cis-trans*-Gleichgewicht noch nicht eingestellt hat und in den meisten Fällen die *cis*-Form vorherrscht. Aus der Literatur [11,17] ist bekannt, dass bei höherer Temperatur (80–100°C) die *trans*-Form von Bis(phosphin)-Komplexen überwiegt. Die thermische Isomerisierung verläuft in der Regel nach einem intramolekularen Mechanismus [18]. Im Unterschied zum *cis*-Bis(tributylphosphin)-Komplex [17] isomerisiert *cis*-(PPh₃)₂Mo(CO)₄ thermisch intermolekular [19]. Dagegen erfolgt photochemisch bereits bei Raumtemperatur eine Umkehrung des Gleichgewichts (*trans* → *cis*) [20].



Die Bedeutung sterischer Faktoren für die Lage des *cis-trans*-Gleichgewichts wird an einem Vergleich der drei Phosphin-Chromkomplexe **1aA**, **1dB** und **1eB** sichtbar. Der *trans*-Anteil nimmt synchron mit dem Tolman-Parameter θ [21–23] von 100 auf 50% ab. Anomalien in der Tolman-Funktion, die von einigen Autoren [7] auf den Einfluss der π -Akzeptorstärke, von anderen [8] auf fehlerhafte Einschätzung des Tolmanschen Kegelwinkels zurückgeführt werden, konnten wir nicht bestätigen. Beim Trimethylphosphit-Liganden (θ 107°) wird bereits die kritische Grenze unterschritten, und die Gleichgewichtseinstellung erfolgt von *cis* nach *trans*.

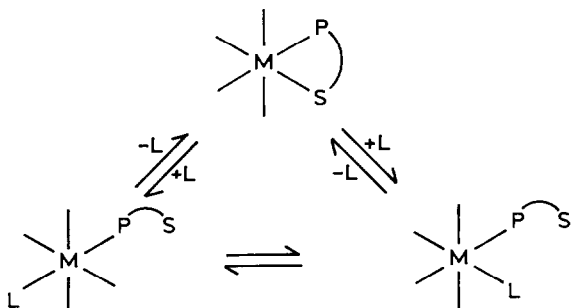
Kinetische Faktoren sind sicher für die langsame Äquilibration der Wolfram-Komplexe **3dB** und **3eB** verantwortlich. Bei **3eB** lässt sich selbst nach eintägigem Stehenlassen der Reaktionslösung NMR-spektroskopisch kein *trans*-Isomeres nachweisen.

Komplex L	1aA PPh ₃	1dB PEt ₃	1eB P(OMe) ₃
<i>trans</i> -Anteil ^a (%)	100	92	50
θ (°)	145	132	107

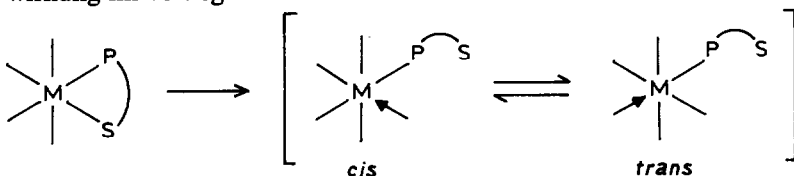
^a Die Proben (Lsg. in THF) wurden 18 h bei Raumtemperatur aufbewahrt und anschliessend bei –40°C vermessen (³¹P-NMR).

Da die Substitution reversibel verläuft, stellt sich in der Lösung neben dem *cis-trans*-Gleichgewicht auch das Gleichgewicht zwischen *cis*-Substitutionskomplex und Ausgangs-Chelatkomplex ein. Die kinetische Labilität nimmt bei den sekundären Thioamid-Komplexen vom Wolfram zum Chrom hin zu. Wie oben erwähnt, bevorzugt das Chrom die *trans*-Anordnung, so dass in diesem Fall auch ein dissoziativer Rückbildungsmechanismus diskutiert werden kann [24]. Dieser Vorschlag wird durch das Auftreten eines zusätzlichen Signals im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **1aA** unterstützt. Das Singulett hat die gleiche chemische Verschiebung wie das PPh₃-Signal des einzähnig koordinierten Komplexes, und die Intensität nimmt beim Erwärmen zu. In Übereinstimmung mit dem Massenspektrum nehmen wir an, dass es sich um den disubstituierten Komplex *trans*-(PPh₃)₂Cr(CO)₄ handelt. Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität könnte in diesem Fall die Substitution über den fünffach koordinierten, quadratisch-pyramidalen Übergangs-

zustand direkt zum *trans*-Isomeren erfolgen, so dass neben dem oben abgebildeten "linearen" Reaktionsschema auch ein cyclischer Prozess in Frage kommt.



Neuere kinetische Untersuchungen zur Substitution von photochemisch aktivierten Molybdän-Komplexen mit unsymmetrischem Chelatliganden, $(\overline{NP})\text{Mo}(\text{CO})_4$ (\overline{NP} = 1-Diethylamino-2-diphenylphosphinoethan), ergaben, dass die Reaktion unter primärer Spaltung der Mo-N-Bindung durch einen fünffach koordinierten Übergangszustand verläuft [6]. Dabei befindet sich die Koordinationslücke mit gleicher Wahrscheinlichkeit in *cis*- oder *trans*-Position zum Chelatliganden, jedoch erweist sich die Geschwindigkeitskonstante der *cis*-Substitution als die wesentlich höhere [25]. Damit findet die kinetische Präferenz der *cis*-Isomeren in den meisten Substitutionskomplexen eine plausible Erklärung. Dies deckt sich mit früheren Erkenntnissen von Darenbourg [20], dass bei der photochemischen Substitution von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit PPh_3 direkt die *cis*- und *trans*-Formen von $(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ entstehen und dass unter diesen Bedingungen leicht *trans-cis*-Isomerisierung erfolgt. Dieser Mechanismus würde die Begünstigung der Rechelatisierung durch Lichteinwirkung im vorliegenden Fall verständlich machen.



Ein Vergleich der Rückbildungstendenz des Chelat-Komplexes in Abhängigkeit vom Liganden zeigt eine klare Grenze zwischen den Triarylverbindungen ElPh_3 ($\text{El} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) und PEt_3 bzw. $\text{P}(\text{OMe})_3$. Ebenso wie die Einstellung des *cis-trans*-Gleichgewichts bei den letztgenannten Liganden verzögert ist, lässt sich auch die Rückbildung des Chelat-Komplexes nicht nachweisen.

Die günstigsten Voraussetzungen für einen reversiblen Prozess bieten offenbar die *N,N*-Dimethyl-phosphinothioformamid-Komplexe, bei denen keine *cis-trans*-Isomerisierung beobachtet wird. So erfolgt die Rechelatisierung von **3aC** in THF-Lösung bei 40°C schon nach 5 Min quantitativ. Allerdings ist die Geschwindigkeit der Substitution wesentlich geringer, so dass bei den analogen Chrom- und Molybdän-Komplexen nur unvollständige Reaktion stattfindet.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon-Atmosphäre in getrockneten, argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangs-Chelatkomplexe wurden nach der Literaturvorschrift [2,3] dargestellt.

Verwendete Spektrometer. IR: Infrarot-Spektralphotometer 598 von Perkin-Elmer mit Datenstation 3600. NMR: Bruker WP 80, HFX 90 und WM 400. MS: Varian MAT 711A (FD-Methode, 8 kV, 50°C).

Darstellung der Substitutionskomplexe

Methode I. Zu einer Aufschlämmung von 0.5 mmol Chelatkomplex und 0.5 mmol EIPh_3 (Ei = P, As, Sb) in 25 ml n-Hexan wird bei Raumtemperatur THF zugetropft, bis alles in Lösung geht. Anschliessend wird das rote Reaktionsgemisch bei -30°C aufbewahrt. Nach 5–7 Tagen haben die Lösungen eine gelbe Farbe angenommen, und die Substitutionsverbindungen fallen hierbei analysenrein in Form kleiner gelber Nadeln an.

TABELLE 4

ANALYTISCHE DATEN DER SUBSTITUTIONSKOMPLEXE

Komplex			Molmasse (Gef. (ber.)) ^a	Analysen (Gef. (ber.)) (%)				Ausbeute (%)	
Cr	Mo	W		C	H	N	S		
1aA	2aA	3aA	685	60.54	4.48	1.78	5.28	90	
			(685.64)	(63.06)	(4.23)	(2.04)	(4.67)		
			729	59.00	3.95	1.95	4.47	71	
			(729.64)	(59.26)	(4.00)	(1.92)	(4.39)		
			817	52.91	3.51	1.69	3.71	96	
			(817.49)	(52.89)	(3.57)	(1.71)	(3.91)		
1bA	2bA	3bA	729	59.33	3.73	1.91	4.62	87	
			(729.62)	(59.26)	(4.00)	(1.92)	(4.39)		
			773	52.89	3.84	1.71	4.06	74	
			(773.53)	(55.89)	(3.75)	(1.81)	(4.14)		
			861	49.94	3.49	1.64	3.68	95	
			(861.41)	(50.20)	(3.40)	(1.63)	(3.72)		
1cA	2cA	3cA	775	53.17	4.01	1.91	4.57	90	
			(776.42)	(55.69)	(3.74)	(1.80)	(4.12)		
			819	53.80	3.69	1.71	4.13	81	
			(820.36)	(52.70)	(3.54)	(1.70)	(3.90)		
			907	47.51	3.08	1.51	3.27	97	
			(908.30)	(47.60)	(3.22)	(1.54)	(3.52)		
1dB	2dB	3dB	603	56.82	5.19	2.27	5.19	87	
			(603.57)	(57.71)	(5.14)	(2.32)	(5.30)		
			647	54.05	4.99	2.17	5.71	89	
			(647.52)	(53.79)	(4.79)	(2.16)	(4.95)		
			735	47.63	4.43	1.91	4.79	84	
			(735.43)	(47.40)	(4.25)	(1.90)	(4.26)		
1eB	2eB	3eB	609	50.65	4.16	2.24	5.11	74	
			(609.49)	(51.19)	(4.13)	(2.30)	(5.25)		
			653	47.46	4.03	2.11	5.10	91	
				(653.44)	(47.83)	(3.80)	(2.15)	(4.90)	
				741	41.11	4.36	1.83	3.94	87
				(741.34)	(42.15)	(3.40)	(1.89)	(3.94)	
			879	54.79	3.03	1.56	4.23	70	
			(879.51)	(55.98)	(3.52)	(1.59)	(3.64)		
			831	53.12	5.12	1.65	3.16	88	
			(831.52)	(53.44)	(3.76)	(1.68)	(3.85)		

^a MS, FD-Methode, bezogen auf ⁹⁶Mo, ¹²¹Sb und ¹⁸⁴W.

Method II. Man suspendiert 0.5 mmol Chelatkomplex in 3 ml absolutem Methanol und versetzt mit der äquimolaren Menge Ligand. Die Lösungen werden unter Lichtausschluss 5 h bei Raumtemperatur gerührt (bei **3aC** 25 h). Die entstehenden gelben Kristalle werden abfiltriert, mit Petrolether (30–50°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Wegen des rationelleren Ablaufs wurden alle in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe nach der zweiten Methode gewonnen. Die analytischen Daten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Dank

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. R. Burghardt für die experimentelle Mitarbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die finanzielle Förderung und die Leihgabe eines IR-Spektrometers mit Datenstation.

Literatur

- 1 U. Kunze, H. Jawad und R. Burghardt, Z. Naturforsch., zur Veröffentlichung angenommen.
- 2 U. Kunze und H. Jawad, J. Organomet. Chem., 277 (1984) C31; Z. Anorg. Allg. Chem., 532 (1986) 107.
- 3 U. Kunze, H. Jawad, W. Hiller und R. Naumer, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 512.
- 4 U. Kunze und A. Bruns, J. Organomet. Chem., 292 (1985) 349.
- 5 G.K. Anderson und R. Kumar, Inorg. Chem., 23 (1984) 4064.
- 6 G.R. Dobson, I. Bernal, G.M. Reisner, C.B. Dobson und S.E. Mansour, J. Amer. Chem. Soc., 107 (1985) 525.
- 7 D.T. Dixon, J.C. Kola und J.A.S. Howell, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1984) 1307.
- 8 M.L. Boyles, D.V. Brown, D.A. Drake, C.K. Hostetler, C.K. Maves und J.A. Mosbo, Inorg. Chem., 24 (1985) 3126.
- 9 P.S. Pregosin und R.W. Kunz, ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1979.
- 10 W. Buchner und W.A. Schenk, Inorg. Chem., 23 (1984) 132.
- 11 W.A. Schenk, J. Organomet. Chem., 184 (1980) 195; 184 (1980) 205.
- 12 U. Kunze, A. Bruns und D. Rehder, J. Organomet. Chem., 268 (1984) 213.
- 13 A. Antoniadis, U. Kunze und M. Moll, J. Organomet. Chem., 235 (1982) 177.
- 14 G.R. Dobson, Acc. Chem. Res., 9 (1976) 300.
- 15 D.J. Darensbourg, Adv. Organomet. Chem., 21 (1982) 113.
- 16 J.A.S. Howell und P.M. Burkinshaw, Chem. Rev., 83 (1983) 557.
- 17 D.J. Darensbourg, Inorg. Chem., 18 (1979) 14.
- 18 J.C. Bailar, Jr., J. Inorg. Nucl. Chem., 8 (1958) 165.
- 19 D.J. Darensbourg und R.L. Kump, Inorg. Chem., 17 (1978) 2680.
- 20 D.J. Darensbourg und M.A. Murphy, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 463.
- 21 C.A. Tolman, Chem. Rev., 77 (1977) 313.
- 22 T. Bartik, T. Himmler, H.G. Schulte und K. Seevogel, J. Organomet. Chem., 272 (1984) 29.
- 23 T. Bartik und T. Himmler, J. Organomet. Chem., 293 (1985) 343.
- 24 D.J. Darensbourg und A.H. Graves, Inorg. Chem., 18 (1979) 1257.
- 25 G.R. Dobson, C.B. Dobson und S.E. Mansour, Inorg. Chem., 24 (1985) 2179.