

Journal of Organometallic Chemistry, 85 (1975) 357–363
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

ORGANOMETALLPHOSPHIN-SUBSTITUIERTE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

XVII*. TETRACARBONYL-DI(ORGANOMETALLPHOSPHIN)-CHROM-, -MOLYBDÄN- UND -WOLFRAM-KOMPLEXE

HERBERT SCHUMANN und JOACHIM OPITZ

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Berlin (Deutschland)*

(Eingegangen den 30. August 1974)

Summary

Bicyclo[2.2.1]-2,5-heptadiene complexes of transition metal carbonyls have been treated with organometallic phosphines, to give the disubstituted compounds $[(R_3M')_3P]_2-M(CO)_4$ [$R = CH_3$; $M' = Ge, Sn$; $M = Cr, Mo, W$] by exchange of ligands. The chemical and spectroscopic properties of the new compounds are reported.

Zusammenfassung

Bicyclo[2.2.1]-2,5-heptadien-Komplexe von Übergangsmetallcarbonylen wurden mit Organometallphosphinen umgesetzt, wobei durch Ligandenaustausch die Synthese von Disubstitutionsprodukten des Typs $[(R_3M')_3P]_2-M(CO)_4$ [$R = CH_3$; $M' = Ge, Sn$; $M = Cr, Mo, W$] gelang. Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften der neuen Verbindungen werden beschrieben.

Einleitung

Organophosphin-substituierte Übergangsmetallcarbonylkomplexe der allgemeinen Form $(R_3P)_n-M(CO)_x$ sind seit längerem bekannt [1]. Der Substitutionsgrad n dieser Komplexe ist ausser von den Reaktionsbedingungen auch von sterischen und elektronischen Effekten der Reaktionspartner abhängig [2].

Auch Organometallphosphine können als Liganden in Übergangsmetallcarbonylkomplexe eingeführt werden. Je nach den Versuchsbedingungen werden

* XVI. Mitteilung siehe Ref. 4.

Monosubstitutionsprodukte [3] des Typs $(R_3M')_3P-M(CO)_n$ [$R = CH_3$; $M' = Si, Ge, Sn, Pb$; $M = Ni, (n = 3), Fe (n = 4), Cr, Mo, W (n = 5)$] sowie höher substituierte Produkte [4, 5] erhalten. Auch Übergangsmetallcarbonylkomplexe mit mehrzähligen Organometallphosphinen als Liganden sind bekannt [6-8].

Darstellung und Eigenschaften

Die Substitution von nur einer CO-Gruppe in Metallhexacarbonylen durch Organometallphosphine wird durch UV-Bestrahlung einer Lösung der beiden Reaktanten in Tetrahydrofuran erreicht [9]. Das Verlängern der Belichtungszeit führt jedoch im Gegensatz zu den von Mathieu und Poilblanc [2] mit Organophosphinen gemachten Beobachtungen nicht zu höher substituierten Verbindungen [9]. Wir versuchten deshalb durch Ligandenaustausch zwischen bereits disubstituierten Olefin-Übergangsmetallcarbonylkomplexen und Organometallphosphinen zu Tetracarbonyl-di(organometallphosphin)chrom-, -molybdän- und -wolfram-Verbindungen zu gelangen. Als Ausgangsverbindungen wählten wir Tetracarbonyl-norbornadien-chrom *[10]-, molybdän [10]- und -wolfram [11]. In diesen leicht zugänglichen Verbindungen besetzt das Dien eindeutig zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen, so dass bei einem Ligandenaustausch nach Gl. 1 mit der Bildung ebenfalls *cis*-konfigurierter Reaktionspro-

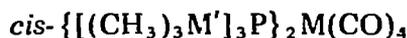


$M = Cr, Mo, W$; $M' = Ge, Sn$

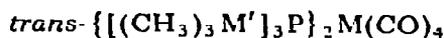
dukte zu rechnen ist. Die Reaktionen werden mit einem so grossen Überschuss an Organometallphosphin durchgeführt, dass dieses gleichzeitig als Lösungsmittel für den jeweiligen Norbornadienkomplex fungiert. Das Gemisch wird anschliessend bei 20°C/1 Torr gerührt, wobei das freigesetzte Norbornadien laufend dem Reaktionsgleichgewicht entzogen wird. In jedem Falle wird innerhalb weniger Stunden eine vollständige Umsetzung des Norbornadienkomplexes erreicht. Versucht man nun durch völligen Abzug des überschüssigen, als Lösungsmittel verwendeten Organometallphosphins bei Raumtemperatur und ca. 10^{-5} Torr das jeweilige Disubstitutionsprodukt zu isolieren, so gelingt dies nicht. Es tritt vielmehr Zersetzung ein, wobei unter anderem, IR-spektroskopisch nachweislich, die entsprechenden Pentacarbonyl-tris(trimethylelement-IVb)phosphin-chrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe entstehen. Die IR-spektroskopische Untersuchung einer Pentanlösung des lediglich stark eingeeengten Reaktionsgemisches zeigt jedoch eindeutig, dass primär die erwarteten *cis*-Komplexe I bis VI entstehen, diese jedoch unterschiedlich schnell unter Bildung der *trans*-Komplexe VII bis XII isomerisieren.

Die Farbe der Lösungen der *cis*-konfigurierten Verbindungen I bis VI ist in allen Fällen gelb. Die Farbe der Lösungen der *trans*-konfigurierten Produkte

* Das als Ligand verwendete cyclische Dien Bicyclo[2.2.1]-2,5-heptadien wird als Norbornadien bezeichnet bzw. mit der Summenformel C_7H_8 abgekürzt.



- (I) M = Cr; M' = Ge
 (II) M = Mo; M' = Ge
 (III) M = W; M' = Ge
 (IV) M = Cr; M' = Sn
 (V) M = Mo; M' = Sn
 (VI) M = W; M' = Sn



- (VII) M = Cr; M' = Ge
 (VIII) M = Mo; M' = Ge
 (IX) M = W; M' = Ge
 (X) M = Cr; M' = Sn
 (XI) M = Mo; M' = Sn
 (XII) M = W; M' = Sn

variiert mit dem Liganden und ist im Falle der Verbindungen VII bis IX mit Tris(trimethylgermyl)phosphin als Ligand braun, im Falle der Verbindungen X bis XII mit Tris(trimethylstannyl)phosphin als Ligand dagegen rot.

IR- und Raman-Spektren

Die IR- und Raman-Spektren wurden an Pentan-Lösungen der weitgehend von überschüssigem Organometallphosphin befreiten Reaktionsgemische aufgenommen. Polarere Lösungsmittel wie Benzol oder Tetrahydrofuran erhöhen die Geschwindigkeit der *cis* → *trans*-Isomerisierung und führen letztlich zur völligen Zersetzung der Disubstitutionsprodukte.

Entsprechend der Symmetrie C_{2v} der *cis*- $P_2M(CO)_4$ -Gruppierung der Verbindungen I bis VI treten in deren Schwingungsspektren in CO-Valenzschwingungsbereich vier infrarot- bzw. vier raman-aktive Banden der Rassen A_1 (zweifach), B_1 und B_2 auf. Die Verbindungen VII bis XII mit *trans*- $P_2M(CO)_4$ -Gruppierung der Symmetrie D_{4h} zeigen dagegen in diesem Bereich im Infrarot-Spektrum erwartungsgemäss nur eine Bande der Rasse E_u und im Raman-Spektrum nur zwei Banden der Rassen A_{1g} und B_{1g} .

Die in den IR-Spektren zu beobachtende fortschreitende Intensitätsabnahme von vier CO-Valenzschwingungsbanden bei gleichzeitiger Intensitätszunahme einer einzigen CO-Valenzschwingungsbande beweist die fortschreitende *cis* → *trans*-Isomerisierung und gestattet so eine eindeutige Zuordnung. Die $\nu(CO)$ der teilweise als Nebenprodukt entstehenden Monosubstitutionsprodukte überdecken keine der Banden der disubstituierten Verbindungen. Tabelle 1 gibt Auskunft über die schwingungsspektroskopisch ermittelte Zusammensetzung der nach angegebener Reaktionszeit erhaltenen Reaktionsgemische. In Tabelle 2 sind die im CO-Valenzschwingungsbereich auftretenden IR-Absorptionen und Raman-Emissionen der Komplexe I bis XII sowie die IR-Absorptionen einiger, von Cotton [12] untersuchter, disubstituierten Komplexe zusammengestellt.

TABELLE 1

REAKTIONSPRODUKTE UND REAKTIONSZEITEN

(XXX = Hauptprodukt, XX = Nebenprodukt in grösseren Mengen, X = Nebenprodukt in geringen Mengen)

Mögliche Reaktionsprodukte	Ligand L					
	[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ P			[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ P		
	M = Cr	M = Mo	M = W	M = Cr	M = Mo	M = W
<i>cis</i> -L ₂ M(CO) ₄	X	XX	XXX	X	XXX	XXX
<i>trans</i> -L ₂ M(CO) ₄	XXX	-	XX	XXX	-	XX
LM(CO) ₅	XX	XXX	-	XX	XX	-
Sonstige Zersetzungs-Produkte mit M(CO) _n -Gruppierungen	X	X	-	X	-	-
Reaktionszeit (Stdh)	8.0	2.0	17.0	1.5	8.0	16.5

TABELLE 2

IR-ABSORPTIONEN^a UND RAMAN-EMISSIONEN^b DER KOMPLEXE I BIS XII UND EINIGER BEKANNTER DISUBSTITUTIONSVERBINDUNGEN IM CO-VALENZSCHWINGUNGSBEREICH (st = stark, m = mittel, s = schwach, (Sch) = Schulter)

Verbindung <i>cis</i> Konfiguration		$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$			
		A ₁ ²	A ₁ ¹	B ₁	B ₂
{[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ P} ₂ Cr(CO) ₄ (I)	IR	1994 m	1902m	1880 st	1871 st
	Raman				
{[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ P} ₂ Mo(CO) ₄ (II)	IR	2007 m	1906 st	1891 st	1879 st
	Raman	2018 st		1895 s	1871 m
{[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ P} ₂ W(CO) ₄ (III)	IR	2008 m	1902 st	1888 st	1878 st
	Raman	2005 st		1890 m	1851 m
{[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ P} ₂ Cr(CO) ₄ (IV)	IR	1997 m	1898 st	1886 st	1866 st
	Raman				
{[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ P} ₂ Mo(CO) ₄ (V)	IR	2013 m	1902 (Sch)	1896 st	1870 st
	Raman	2003 st		1893 m	1856 m
{[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ P} ₂ W(CO) ₄ (VI)	IR	2007 m	1897 st	1885 st	1867 st
	Raman	2005 st	1882 m	1868 s	1852 m
[C ₂ H ₄ (PPh ₂) ₂] ₂ Cr(CO) ₄ [12]	IR	2009 st	1914 (Sch)	1899 st	1877 st
[C ₂ H ₄ (PPh ₂) ₂] ₂ Mo(CO) ₄ [12]	IR	2020 st	1919 (Sch)	1907 st	1881 st
[C ₂ H ₄ (PPh ₂) ₂] ₂ W(CO) ₄ [12]	IR	2016 st	1912 (Sch)	1901 st	1876 st
<i>trans</i> -Konfiguration		A _{1g}	B _{1g}	E _u	
{[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ P} ₂ Cr(CO) ₄ (VII)	IR				1863 st
	Raman	1985 st		1910 m	
{[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ P} ₂ Mo(CO) ₄ (VIII)	IR				1862 st
	Raman				
{[(CH ₃) ₃ Ge] ₃ P} ₂ W(CO) ₄ (IX)	IR				1863 st
	Raman	1997 st		1917 m	
{[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ P} ₂ Cr(CO) ₄ (X)	IR				1860 st
	Raman	1983 st		1911 st	
{[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ P} ₂ Mo(CO) ₄ (XI)	IR				1860 st
	Raman				
{[(CH ₃) ₃ Sn] ₃ P} ₂ W(CO) ₄ (XII)	IR				1860 st
	Raman	1993 st		1916 m	
(Ph ₃ P) ₂ Cr(CO) ₄ [12]	IR	2010 s		1954 s	1889 st
(Et ₃ P) ₂ Mo(CO) ₄ [12]	IR	2018 s		1937 m	1889 st
[(Me ₂ N) ₃ P] ₂ W(CO) ₄ [14]	IR				1870 st

^a Perkin-Elmer Infrarot-Spektrophotometer Modell 457, verd. Pentanlösung in CsJ-Küvetten. ^b Raman-Spektrophotometer Cary 82, Laser Spectra-Physics, 647.1 nm, in Substanz.

Die von Cotton für diese Verbindungen durchgeführten Berechnungen der CO-Kraftkonstanten bestätigen die Zugehörigkeit dieser Schwingungen zu den geforderten Schwingungsrassen. Diese Ergebnisse, sowie die Tatsache, dass in den von uns aufgenommenen Raman-Spektren Zahl, Lage und Intensität der auftretenden Banden genau den Erwartungen entsprechen, können als volle Bestätigung der von uns getroffenen Zuordnungen gewertet werden.

Diskussion

Die nach Gl. 1 bei der Umsetzung von Norbornadienkomplexen mit Organometallphosphinen zu erwartenden *cis*-konfigurierten Reaktionsprodukte I bis VI werden gebildet, isomerisieren jedoch zu den *trans*-konfigurierten Verbindungen VII bis XII. Gleichzeitig tritt Regression unter Bildung der Pentacarbonyl-tris(trimethylelement-IVb)phosphin-chrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe auf. Ähnliche Nebenreaktionen wurden schon von Poilblanc und Bigorgne [13] sowie von King [14, 15] beobachtet. So berichten erstere über eine merkliche *cis* → *trans*-Isomerisierung im Falle von $[(C_2H_5)_3P]_2Mo(CO)_4$, sowie über eine dieser Reaktion überlagerte und nach Meinung der Autoren bei allen Reaktionen mit substituierten Metallhexacarbonylkomplexen auftretende Regression. King berichtet über *cis* → *trans*-Isomerisierung und Regression bei der Reaktion von $C_7H_8M(CO)_4$ ($M = Cr, Mo, W$) mit den sterisch recht anspruchsvollen Liganden Tris(dimethylamino)phosphin und Tris(dimethylamino)arsin.

Aus Tabelle 1 kann man entnehmen, dass die primär gebildeten *cis*-konfigurierten Verbindungen I bis VI teilweise isomerisieren bzw. zerfallen. Die Stabilität dieser Komplexe nimmt mit der Grösse des Zentralatoms in der Reihenfolge $Cr < Mo < W$ zu. Es sind somit hauptsächlich sterische Gründe, die die Stabilität bestimmen, was bei der grossen Raumbeanspruchung der Liganden $[(CH_3)_3M']_3P$ ($M' = Ge, Sn$) zu erwarten ist. Unterschiede in der Stabilität der *cis*-Disubstitutionsprodukte bei Variation des Metallatoms M' im Liganden können nicht festgestellt werden.

Die bei der Isomerisierung entstehenden Verbindungen VII bis XII mit *trans*-Konfiguration sind keiner sterischen Beanspruchung ausgesetzt und sollten somit relativ stabil sein. Das trifft auch mit Ausnahme der Molybdänkomplexe VIII und XI zu. Die *trans*-Molybdänkomplexe können nicht als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden, sondern entstehen nur kurzzeitig und immer nur in geringer Konzentration in Pentanlösungen der entsprechenden Reaktionsrückstände. Diese Instabilität der *trans*-konfigurierten Molybdänverbindungen wird wohl durch elektronische Effekte verursacht.

Bei der Reaktion der Norbornadienkomplexe von Chrom und Molybdän entstehen auch die entsprechenden Pentacarbonyl-tris(trimethylelement-IVb)-phosphin-chrom-, bzw. -molybdän-Komplexe. Diese als Regression bezeichnete Erniedrigung des Substitutionsgrades wurde für die Wolfram-Verbindungen nicht beobachtet.

Die Tatsache, dass die zweifach substituierten, *cis*-konfigurierten Tetracarbonylkomplexe der Metalle der VI. Nebengruppe zumindest spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden konnten, ist wohl auf die besonderen Reaktionsbedingungen zurückzuführen. Von grossem stabilisierendem Einfluss scheint die Verwendung der bei Raumtemperatur hochviskosen Liganden als Lösungs-

mittel zu sein, denn bei Zugabe von Pentan werden Isomerisierung und Regression stark beschleunigt, beim völligen Entfernen des als Lösungsmittel dienenden Liganden zersetzen sich die Disubstitutionsprodukte und bilden die monosubstituierten Komplexe.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von O_2 und H_2O befreitem Argon durchgeführt. Pentan wurde durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluss über $LiAlH_4$ getrocknet. Die verwendeten Liganden Tris(trimethylgermyl)phosphin [16] und Tris(trimethylstannyl)phosphin [17] sowie die Norbornadienkomplexe $C_7H_8M(CO)_4$ ($M = Cr$ [18], Mo [19], W [11, 20]) wurden nach bekannten Methoden dargestellt.

Da sämtliche Reaktionen nach der gleichen Methode durchgeführt wurden, wird stellvertretend eine Reaktion beschrieben.

Umsetzung von $C_7H_8Cr(CO)_4$ mit Tris(trimethylstannyl)phosphin: In einem 10 ml-Kolben mit Anschützaufsatz löst man 50 mg $C_7H_8Cr(CO)_4$ (0.195 mmol) in 1.35 g Tris(trimethylstannyl)phosphin (2.56 mmol) und rührt die entstehende gelbe Lösung bei Raumtemperatur und 1 Torr 1.5 Stdn. Während der Reaktion schäumt die Lösung, verursacht durch gasförmig entweichendes Norbornadien, und färbt sich rot. Nach Beendigung der Reaktion (das IR-Spektrum einer mit Pentan verdünnten Probe der Reaktionslösung zeigt keine, dem eingesetzten Norbornadienkomplex zuzuschreibenden CO-Banden mehr) wird die Lösung bei Raumtemperatur und 10^{-5} Torr soweit eingeeengt, dass gerade noch keine Zersetzung eintritt. Ein Teil des Rückstandes wird im Reaktionskolben raman-spektroskopisch vermessen und die verbleibende Substanz in Pentan gelöst. Von dieser Pentanlösung werden in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen, um an Hand der Veränderungen im IR-Spektrum Isomerisierung und Regression beobachten zu können.

Dank

Unser Dank gilt der Badischen Anilin und Sodafabrik A.G., Ludwigshafen, für kostenlose Überlassung von Molybdänhexacarbonyl, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 G. Booth, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 6 (1964) 1.
- 2 R. Mathieu und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1858.
- 3 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 970; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 8 (1969) 937.
- 4 H. Schumann und W.W. duMont, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1972) C25.
- 5 H. Schumann und J. Kuhlmei, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C57.
- 6 J. Ellerman und K. Dorn, *Z. Naturforsch.*, 23b (1968) 420.
- 7 E.W. Abel, J.P. Crow und S.M. Illingworth, *Chem. Commun.*, (1968) 817.
- 8 E.W. Abel, J.P. Crow und S.M. Illingworth, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 163.
- 9 H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmei und U. Niederreuther, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 993.

- 10 M.A. Bennet, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2037.
- 11 R.B. King und A. Fronzaglia, *Chem. Commun.*, (1965) 547.
- 12 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 13 R. Poitblanc und M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 1301.
- 14 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 936.
- 15 R.B. King und T.F. Korenowski, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1188.
- 16 I. Schumann und H. Blass, *Z. Naturforsch.*, 21b (1966) 1105.
- 17 H. Schumann, P. Schwabe und O. Stelzer, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2900.
- 18 J.J. Eisch und R.B. King (Hrsgbr.), *Organometallic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965, S. 122.
- 19 J.J. Eisch und R.B. King (Hrsgbr.), *Organometallic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965, S. 124.
- 20 D.P. Tate, W.R. Krupple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.