

Journal of Organometallic Chemistry, 139 (1977) C63–C67
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

SUBSTITUIERTE HALOGENCARBONYLMETALLATE DES CHROMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

II*. PHOTOCHEMISCHE PHOSPHIN-ABSPALTUNG, EIN NEUER WEG ZU METALL (VI A) CARBONYLDERIVATEN

WOLFDIETER A. SCHENK

*Institut für anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-87 Würzburg, Am Hubland
 (B.R.D.)*

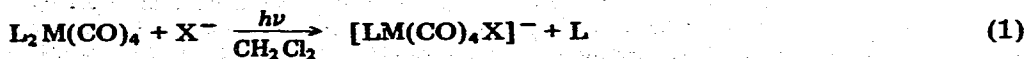
(Eingegangen den 14. Juli 1977)

Summary

Irradiation of bis(phosphine) tetracarbonyl complexes $L_2M(CO)_4$ ($M = Cr, Mo, W$) in the presence of donor ligands (amine, nitrile, halide ion) leads, via loss of one phosphine ligand, to neutral ($LL'M(CO)_4$) or ionic ($[LM(CO)_4X]^-$) metal carbonyl compounds. The use of this reaction as the first step in a general synthesis of unsymmetrically disubstituted derivatives of Group VIA hexacarbonyls is discussed.

Die photochemische Abspaltung von Kohlenmonoxid aus Metallcarbonylkomplexen ist ein Standardverfahren zur Darstellung substituierter Metallcarbonylderivate [1–4]. Der Austausch anderer Liganden als CO wurde ebenfalls beobachtet [5–8], verlief aber nicht spezifisch und fand daher nur in wenigen Ausnahmefällen präparative Anwendung [9–11].

Unter geeigneten Bedingungen wird die photochemische Abspaltung von Phosphinliganden aus Metallcarbonyl-Phosphinkomplexen zur Hauptreaktion und eröffnet damit einen neuen Weg zu Substitutionsprodukten der Metall(VIA)-hexacarbonyle. So entstehen bei der Bestrahlung von *cis*- oder *trans*-Bis(phosphin)-tetracarbonylkomplexen des Chroms, Molybdäns oder Wolframs in Gegenwart eines Überschusses Tetraäthylammoniumhalogenid komplexe Anionen des Typs *cis*- $[LM(CO)_4X]^-$ (Gl. 1). Reaktion 1 verläuft ohne erkennbare Bildung von



($L = (C_6H_5)_n(i-C_3H_7)_{3-n}P$, $n = 0, 2, 3$; $M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, J$)

*Teil I siehe Ref. 12.

Nebenprodukten, ist jedoch im Dunkeln mit in den Reihen $W < Mo < Cr$ und $Cl < Br < J$ zunehmender Geschwindigkeit rückläufig.

Die neuen Verbindungen wurden als Tetraäthylammoniumsalze isoliert. Sie sind, wie die bereits bekannten Vertreter dieser Klasse [12], gelbe kristalline, grösstenteils luftstabile Festkörper, gut löslich in stark polaren organischen Solventzien. Ihre Infrarotspektren bestehen im Carbonylbereich aus vier Absorptionen, deren Frequenzen erwartungsgemäss mit zunehmendem Donor-Akzeptor-Verhältnis des Phosphins abnehmen (Tab. 1).

TABELLE 1
INFRAROTSPEKTREN IM CARBONYLBEREICH

Nr.	Substanz	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$	Lösungsm.
I	$\text{Et}_4\text{N}[\text{Ph}_3\text{PCr}(\text{CO})_4\text{Cl}]^a$	2000 1890 1872 1815	THF
II	$\text{Et}_4\text{N}[\text{Ph}_3\text{RPMo}(\text{CO})_4\text{Cl}]$	2007 1891 1868 1816	THF
III	$\text{Et}_4\text{N}[\text{Ph}_3\text{RPMo}(\text{CO})_4\text{Br}]$	2007 1895 1869 1818	THF
IV	$\text{Et}_4\text{N}[\text{R}_3\text{PMo}(\text{CO})_4\text{Cl}]$	2002 1880 1862 1810	THF
V	$\text{Et}_4\text{N}[\text{Ph}_3\text{RPW}(\text{CO})_4\text{Cl}]$	2000 1887 1863 1811	THF
VI	$\text{Et}_4\text{N}[\text{Ph}_3\text{RPW}(\text{CO})_4\text{Br}]$	2002 1883 1864 1814	THF
VII	$\text{Et}_4\text{N}[\text{Ph}_3\text{RPW}(\text{CO})_4\text{J}]$	2004 1887 1868 1817	THF
VIII	$\text{Et}_4\text{N}[\text{R}_3\text{PW}(\text{CO})_4\text{Cl}]$	1996 1867 1855 1806	THF
IX	$\text{Et}_4\text{N}[\text{R}_3\text{PW}(\text{CO})_4\text{J}]$	1997 1874 1860 1811	THF
X	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NPh}_3\text{PW}(\text{CO})_4$	2013 1911 1890 1874	Hexan ^b
XI	$\text{CH}_3\text{CNR}_3\text{PW}(\text{CO})_4$	2015 1910 1894 1875	Hexan
XII	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{Ph}_3\text{RPMo}(\text{CO})_4$	2013 1891 1880 1845	THF ^c
XIII	<i>cis</i> - $\text{Ph}_3\text{PR}_3\text{PW}(\text{CO})_4$	2012 1905 1888 1867	Chloroform
XIV	<i>trans</i> - $\text{Ph}_3\text{PR}_3\text{PW}(\text{CO})_4$	1886	Hexan

^a Et = Äthyl, R = Isopropyl, Ph = Phenyl, THF = Tetrahydrofuran. ^b In Chloroform 2012.1; 1901.1; 1880.8; 1846.7 [13]. ^c Reaktionslösung.

Bei Bestrahlung der Bis(phosphin)tetracarbonylmetallkomplexe in Gegenwart von Aminen oder Nitrilen bilden sich, neben geringen Mengen CO-ärmerer Produkte, analog unter Verlust eines Phosphinliganden gemischt substituierte Verbindungen (Gl. 2).



($\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, $\text{L}' = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{M} = \text{W}$; $\text{L} = (\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$, $\text{L}' = \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{M} = \text{W}$; $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{P}$, $\text{L}' = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$, $\text{M} = \text{Mo}$)

Unabhängig von der Geometrie der Ausgangskomplexe besitzen die Produkte $\text{LL}'\text{M}(\text{CO})_4$ *cis*-Konfiguration, ersichtlich aus den vier intensiven CO-Valenzschwingungsabsorptionen (Tab. 1).

Stickstoffliganden lassen sich in Carbonylkomplexen leicht gegen andere Lewis-Basen austauschen [14–18]. So reagierte Cyclohexylamin-diphenylisopropylphosphin-tetracarbonylmolybdän rasch mit dem freigesetzten Phosphin zur Ausgangsverbindung zurück und wurde daher nicht isoliert. Aus Triisopropylphosphin-acetonitril-tetracarbonylwolfram und Triphenylphosphin erhält man bei 20°C binnen weniger Stunden in hoher Ausbeute *cis*-Triisopropylphosphin-triphenylphosphin-tetracarbonylwolfram, sowie eine geringe Menge des *trans*-

Isomeren. Da auch an den ionischen Komplexen der Halogenidligand in Gegenwart von Silberionen leicht gegen andere Donatoren ausgetauscht werden kann [19], stehen damit mehrere sich ergänzende Verfahren zum stufenweisen Aufbau unsymmetrisch disubstituierter Derivate der Metall(VIA)-hexacarbonyl zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff in entgastem wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät 283 aufgenommen, das oberhalb 2000 cm^{-1} mit Kohlenmonoxid und unterhalb 2000 cm^{-1} mit Wasserdampf kalibriert worden war. ^{31}P -NMR-Spektren wurden an $5 \times 10^{-2}\text{ M}$ Lösungen in CDCl_3 mit einem Gerät Bruker WH 90 aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind bezogen auf ext. H_3PO_4 , positiv nach tiefem Feld. *trans*-Bis(triphenylphosphin)tetracarbonylchrom und -wolfram wurden nach Chatt [20] dargestellt. Analog wurden die übrigen in der Literatur noch nicht beschriebenen *cis*- oder *trans*-Bis(phosphin)tetracarbonylkomplexe erhalten, über die in anderem Zusammenhang berichtet werden wird.

1. *Tetraäthylammonium-halogenotetracarbonylphosphinmetallate*. In einem 250 ml-Pyrexkolben werden 2 mmol Bis(phosphin)komplex und 10 mmol Tetraäthylammoniumhalogenid, gelöst in 100 ml entgastem Dichlormethan, unter Eiskühlung von aussen bestrahlt (wassergekühlter 150 W Quecksilber-Hochdruckbrenner, Pyrex-Filter), bis im Infrarotspektrum der Reaktionslösung die Banden der Ausgangssubstanz verschwunden sind (ca. 1 bis 5 h). Die Lösung wird anschliessend im Vakuum bei 0°C auf 25 ml eingeeengt und mit 100 ml Hexan versetzt. Das dabei ausgefallene Gemisch aus Produkt und überschüssigem Tetraäthylammoniumhalogenid wird abfiltriert, mit Äther phosphinfrei gewaschen und bei 0°C mit 10 ml-Portionen Tetrahydrofuran extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf 10 ml eingeeengt und das Produkt mit 50 ml Äther gefällt. Einige der Produkte scheiden sich bisweilen als tiefgelbe Öle ab, die bei längerem Stehen bei -20°C durchkristallisieren. Zur weiteren Reinigung wird nochmals aus Tetrahydrofuran/Äther umkristallisiert.

2. *Triphenylphosphin-pyridin-tetracarbonylwolfram*. 1.64 g *trans*-Bis(triphenylphosphin)tetracarbonylwolfram (2 mmol) werden in 4 ml Pyridin (50 mmol) und 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und wie oben sechs Stunden bestrahlt. Im Infrarotspektrum der Reaktionslösung findet man neben den Absorptionen des Produktes die Banden einer CO-ärmeren Spezies (1955vw, 1843m, 1813w cm^{-1}). Die Lösung wird auf 20 ml eingeeengt, mit 10 ml Hexan versetzt und auf -20°C gekühlt, wobei Nebenprodukt und eventuell unumgesetzt gebliebene Ausgangssubstanz ausfallen. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 25 ml Toluol gelöst und filtriert. Nach Zugabe von 25 ml Hexan und Kühlen auf -70°C fällt das Produkt in orangefarbenen Kristallen aus. Durch Einengen auf 5 ml und erneute Zugabe von 25 ml Hexan gewinnt man noch eine zweite Fraktion.

3. *Acetonitril-triisopropylphosphin-tetracarbonylwolfram*. 1.23 g *trans*-Bis(triisopropylphosphin)tetracarbonylwolfram (2 mmol) werden in 20 ml Acetonitril (0.38 mol) und 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und wie oben sechs Stunden bestrahlt. Im Infrarotspektrum der Reaktionslösung findet man neben den Absorp-

tionen des Produktes auch die Banden CO-ärmerer Verbindungen (1930(sh), 1815m, 1795(sh) cm^{-1}). Die Reaktionslösung wird zur Trockne eingedampft und das verbleibende rote Öl in 1 ml Acetonitril aufgenommen. Auf Zugabe von 5 ml Äthanol fallen unumgesetzte Ausgangssubstanz und Nebenprodukte in gelben Kristallen aus. Aus der Mutterlauge erhält man das Produkt nach Zugabe von weiteren 5 ml Äthanol und 2 ml Wasser und Kühlen auf -20°C . Die ausgefallenen gelben Kristalle werden abfiltriert, mit Äthanol/Wasser 2/1 gewaschen und im Vakuum getrocknet.

4. *Triisopropylphosphin-triphenylphosphin-tetracarbonylwolfram*. 0.5 g Acetonitril-trisopropylphosphin-tetracarbonylwolfram (1 mmol) und 1.0 g Triphenylphosphin (4 mmol) werden in 50 ml Hexan über Nacht bei 20°C gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet. ^{31}P -NMR: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$: 18.4 ppm, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$: 33.0 ppm, $^2J(\text{P}-\text{P})$: 24.3 Hz.

Aus der Mutterlauge kann durch Chromatographie über Silicagel das *trans*-Isomere isoliert werden. Man eluiert zunächst eine geringe Menge *trans*- $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}]_2\text{W}(\text{CO})_4$ mit Hexan und dann mit Hexan/Chloroform 3/1 den gemischt-substituierten Komplex, der aus Hexan umkristallisiert wird. ^{31}P -NMR: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$: 27.3 ppm, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$: 43.3 ppm, $^2J(\text{P}-\text{P})$: 53.3 Hz.

TABELLE 2

ANALYTISCHE DATEN UND AUSBEUTEN

Nr.	Analysen (Gef. (ber.) (%))			Fp. ($^{\circ}\text{C}$) ^a	Ausbeute (%)
	C	H	N		
I	60.5 (60.9)	5.97 (5.96)	2.08 (2.37)	115 ^b	83
II	53.5 (53.9)	6.34 (6.20)	2.35 (2.33)	110–115	60
III	49.1 (50.2)	5.97 (5.77)	2.38 (2.17)	105	48
IV	46.8 (47.2)	7.70 (7.74)	2.52 (2.62)	218–222	77
V	46.4 (47.0)	5.46 (5.41)	2.05 (2.03)	137–139	64
VI	43.9 (44.2)	5.15 (5.08)	2.03 (1.91)	136–139	72
VII	41.4 (41.5)	4.88 (4.77)	1.72 (1.79)	131–132	69
VIII	40.7 (40.6)	6.81 (6.65)	2.14 (2.25)	205	82
IX	35.5 (35.4)	5.85 (5.79)	1.85 (1.96)	220–222	70
X	51.3 (50.9)	3.42 (3.16)	2.22 (2.20)	149–150 ^c	75
XI	36.8 (36.2)	5.05 (4.87)	2.63 (2.82)	100–101	70
XIII	51.7 (51.9)	5.15 (5.05)		123 ^d	74
XIV	51.7 (51.8)	5.26 (5.05)		154–155	17

^a Schmelzpunkte in geschlossenen Kapillaren unter Stickstoff. Alle Substanzen zersetzen sich beim Schmelzen. ^b Zersetzt sich ohne zu schmelzen. ^c Lit. [13] Fp. 145°C . ^d Bei 134°C Isomerisierung zum *trans*-Komplex (DTA).

Dank

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt und Herrn Prof. Dr. H. Werner, danke ich für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.
- 2 E.A. Koerner von Gustorf und F.W. Grevels, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 13 (1969) 366.
- 3 M.S. Wrighton, *Chem. Rev.*, 74 (1974) 401.
- 4 E.A. Koerner von Gustorf, L.H.G. Leenders, I. Fischler und R.N. Perutz, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 19 (1976) 65.
- 5 W. Strohmeier und D. von Hobe, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2031.
- 6 J.D. Black, M.J. Boylan, P.S. Braterman und W.J. Wallace, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) C21.
- 7 M.S. Wrighton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 905.
- 8 M.S. Wrighton, H.B. Abrahamson und D.L. Morse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4105.
- 9 F. LeMoigne und R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) C14.
- 10 E.A. Koerner von Gustorf et al., unveröffentlicht, zitiert in Ref. 4.
- 11 P.J. Giordano und M.S. Wrighton, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 160.
- 12 W.A. Schenk, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) C97.
- 13 G. Schwenzer, M.Y. Darensbourg und D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1967.
- 14 D.J. Darensbourg und T.L. Brown, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1679.
- 15 R.J. Dennenberg und D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 72.
- 16 W.D. Covey und T.L. Brown, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2820.
- 17 C.L. Hyde und D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1286.
- 18 D.J. Darensbourg, G.R. Dobson und A. Moradi-Araghi, *J. Organometal. Chem.*, 116 (1976) C17.
- 19 W.A. Schenk, in Vorbereitung.
- 20 J. Chatt, G.J. Leigh und N. Thankarajan, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 105.