

## PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN AN CYCLOPENTADIENYL- TRICARBONYL-METHYL-VERBINDUNGEN DES CHROMS UND WOLFRAMS

HELMUT G. ALT

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, D8 München 2,  
 Arcisstr. 21 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. Juni 1976)

### Summary

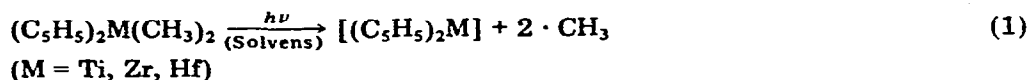
The photolysis of  $C_5H_5Cr(CO)_3CH_3$  in pentane solution leads mainly to the binuclear complexes  $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$  and  $[C_5H_5Cr(CO)_2]_2$ . In the presence of ligands L (L =  $P(OCH_3)_3$ ,  $P(C_6H_5)_3$ ) one or two CO groups in  $C_5H_5M(CO)_3CH_3$  (M = Cr, W) are replaced under photochemical conditions, and photostable methyl complexes of the type  $C_5H_5M(CO)_2(L)CH_3$  and  $C_5H_5M(CO)L_2CH_3$  are formed. The photoreaction also leads to acetyl complexes  $C_5H_5M(CO)_2(L)(COCH_3)$ . The preparation and properties of these chromium and tungsten compounds of formal coordination number 7 are described.

### Zusammenfassung

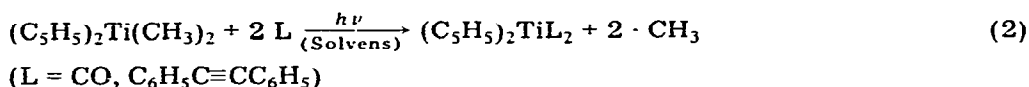
Die Photolyse von  $C_5H_5Cr(CO)_3CH_3$  in Pentanlösung verläuft hauptsächlich unter Bildung der zweikernigen Komplexe  $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$  und  $[C_5H_5Cr(CO)_2]_2$ . In Gegenwart von Liganden L (L =  $P(OCH_3)_3$ ,  $P(C_6H_5)_3$ ) werden jedoch ein oder zwei CO-Gruppen in  $C_5H_5M(CO)_3CH_3$  (M = Cr, W) substituiert, wobei photostabile Methyl-Verbindungen des Typs  $C_5H_5M(CO)_2(L)CH_3$  bzw.  $C_5H_5M(CO)L_2CH_3$  entstehen: gleichzeitig können Acetyl-Komplexe  $C_5H_5M(CO)_2(L)(COCH_3)$  erhalten werden. Darstellung und Eigenschaften dieser Chrom- und Wolfram-Verbindungen der formalen Koordinationszahl 7 werden beschrieben.

### Einleitung

Bei der Photolyse der Cyclopentadienyl- und Indenyl-methyl-Komplexe  $(C_5H_5)_2M(CH_3)_2$  bzw.  $(C_9H_7)_2M(CH_3)_2$  (M = Ti, Zr, Hf) in Lösung hatte sich gezeigt, dass unter dem Einfluss des UV-Lichts die  $\sigma$ -gebundenen  $CH_3$ -Liganden bevorzugt abgespalten werden [1] (Gl. 1).



In Gegenwart geeigneter Liganden L (L = Kohlenmonoxid oder Diphenylacetylen) führt die Photoreaktion formal zu einer Substitution der Methyl-Liganden [1,2] (Gl. 2).



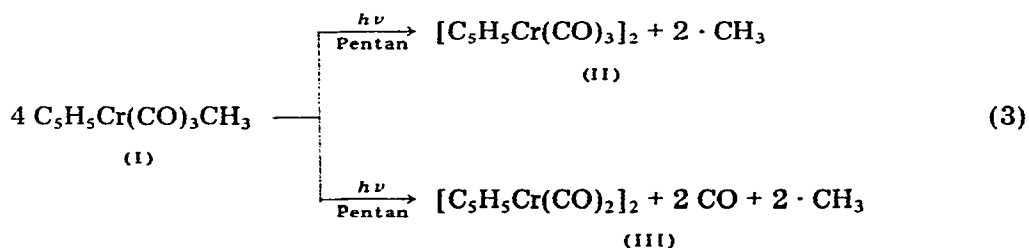
Nach dieser Methode sind die Carbonyl-titan-Komplexe (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub> und (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub> durch photochemische Carbonylierung der entsprechenden Dimethyl-Verbindungen leicht zugänglich geworden [2]. Mit Diphenylacetylen (Tolan) können die formalen Substitutionsprodukte (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>M(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub> (M = Ti, Zr, Hf) in guten Ausbeuten dargestellt [1] und als metallocyclische Verbindungen röntgenographisch charakterisiert werden [3].

In Fortführung dieser Arbeiten wurde nun die Photolyse von Cyclopentadienyl-tricarbonyl-methyl-chrom (I) näher untersucht, weil in diesem Komplex neben einem photolabilen σ-Methyl-Liganden auch photolabile Carbonyl-Liganden vorliegen und ein Vergleich der Reaktivität dieser beiden Liganden unter UV-Bestrahlung interessant erschien. Weiterhin wurde die photochemische Reaktion von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>-Komplexen (M = Cr, W) mit potentiellen Liganden untersucht.

### Diskussion der Ergebnisse

#### (a) Photolyse von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> in Pentanlösung

Bei der Bestrahlung einer Pentanlösung des gelben Komplexes C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (I) mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (λ > 300 nm) färbt sich die Lösung unter Gasentwicklung und Bildung eines dunkelbraunen Niederschlags intensiv grün. Aus der grünen Lösung können durch Chromatographie an Kieselsigel die dimeren Verbindungen [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (II) und [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cr(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (III) im ungefähren Verhältnis 1 : 1 isoliert werden (Gl. 3).



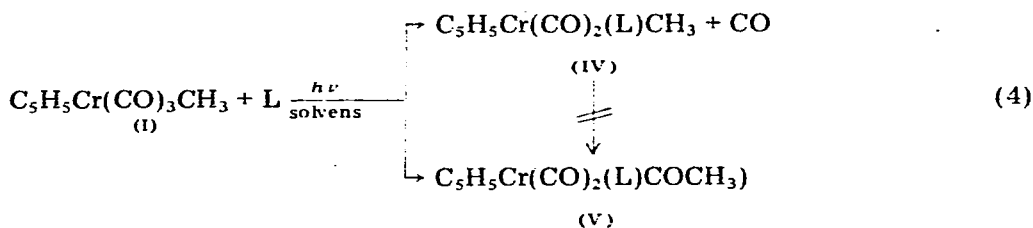
Während II schon geraume Zeit bekannt ist [4–8], konnte III erst in jüngster Zeit aus II auf thermischen Weg dargestellt werden [9]. In Analogie zur pentamethyl-substituierten Cyclopentadienyl-Verbindung [C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cr(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [10], für die eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde [11], sollte es sich bei III ebenfalls um einen Komplex mit einer Cr≡Cr-Dreifachbindung handeln. Die Bildung von II bei der Photolyse von I in Pentanlösung kann nahezu völlig unterdrückt werden, wenn zusätzlich Wasserstoffgas durch die Reaktionslösung geleitet wird.

Der diamagnetische Komplex III zeigt im IR-Lösungsspektrum zwei gleich intensive  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen bei 1903 und 1883  $\text{cm}^{-1}$  (in Pentan) und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei  $\delta$  4.36 ppm (in Benzol- $d_6$ ). Im Massenspektrum der bei 80°C flüchtigen Verbindung werden sowohl der Molekülpeak ( $m/e$  346) als auch alle übrigen Fragmente beobachtet, die durch sukzessive Abspaltung der Liganden CO bzw.  $\text{C}_5\text{H}_5$  entstehen.

Die Bereitschaft von III zur Addition von Liganden zeigt sich in der raschen Aufnahme von gasförmigem Stickstoffmonoxid, wobei in benzolischer Lösung als Hauptprodukt  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$  gebildet wird. Bei NO-Überschuss entsteht weiterhin das Isomerengemisch  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{NO}_2$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{ONO}$ , das auch durch Photonitrosylierung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$  in THF-Lösung erhalten werden kann [12]. Über ähnliche Additionsreaktionen an III und am homologen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  wurde auch von anderer Seite berichtet, so dass der Dreifachbindungscharakter dieser Metall-Metall-Bindungen heute als gesichert angesehen werden kann [vgl. 13,14].

(b) Photochemische Umsetzungen von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  mit Triphenylphosphan und Trimethylphosphit

Während I bei der Photolyse in Pentanlösung sowohl die Methylgruppe als auch Kohlenmonoxid-Liganden abspaltet, wird in Gegenwart von Triphenylphosphan unter UV-Bestrahlung ein CO-Ligand substituiert. Dabei entstehen nebeneinander die beiden Komplexe IV und V (Gl. 4).



L =  $\text{PPh}_3$

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Methyl-Komplexes IV (in Aceton- $d_6$ ) beobachtet man ein Signal bei  $\delta$  0.71 ppm, das den stark abgeschirmten Protonen des Methyl-Liganden zuzuordnen ist. Durch Kopplung mit dem P-Atom des Triphenylphosphan-Liganden wird dieses Methylsignal in ein Dublett ( $J(\text{H,P})$  1.5 Hz) aufgespalten. Auch das Signal der Cyclopentadienyl-Ringprotonen von IV erscheint wegen der Kopplung des aromatischen Fünfrings mit dem phosphorhaltigen Liganden als Dublett ( $\delta$  4.48 ppm,  $J(\text{H,P})$  2.2 Hz). Die drei Phenylreste des  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden in IV ergeben ein Multiplett bei  $\delta$  7.60 ppm.

Der bei der Umsetzung von I mit Triphenylphosphan neben IV gebildete Acetyl-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{COCH}_3)$  (V) liegt offenbar in zwei isomeren Formen (*cis* und *trans*) vor. Die beiden Spezies von V zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in Aceton- $d_6$ ) für den  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ring ein Dublett bei  $\delta$  4.60 ppm ( $J(\text{H,P})$  1.5 Hz) bzw.  $\delta$  4.71 ppm ( $J(\text{H,P})$  2.5 Hz) und für die Acetylgruppe ein Singulett bei  $\delta$  3.19 bzw. 2.56 ppm. *cis/trans*-Isomere an analogen Mo-Komplexen des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})(\text{COCH}_3)$  wurden bereits früher beschrieben (vgl. 15,16). Die Bildung von V kann nur unter photochemischen Bedingungen beobachtet

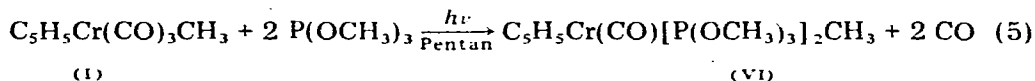
TABELLE 1  
 IR- UND <sup>1</sup>H-NMR-DATEN EINIGER CHROM- UND WOLFRAM-KOMPLEXE DER ZUSAMMENSETZUNG C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>2</sub>(L)CH<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> UND C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>2</sub>(L)(COCH<sub>3</sub>) (M = Cr, W)

Komplex	Ligand L	Nr	$\nu(\text{CO})(\text{cm}^{-1})^a$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ (ppm) <sup>b</sup> (J(H,P) (Hz))	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm) <sup>b</sup> (J(H,P) (Hz))	weitere $\delta$ -Werte (ppm) <sup>b</sup> (J(H,P) (Hz))
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> [vgl. 8] [C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [4-8] [C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [9] C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>2</sub> (L)CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>2</sub> (L)(COCH <sub>3</sub> )		I	2012/1938	5,09	0,68	—
		II	2007/1934	5,21	—	—
		III	1903/1883	4,88	—	—
		IV	1938/1865	4,48 (2,2)	0,71 (1,5)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 7,60 (M) (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 7,60 (M)
		V	1931/1857 (n.c.) 1937/1865/1653	4,71 (2,5) 4,60 (1,5)	2,86 3,19	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 7,60 (M)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	VI	1835s 1850w	4,53 (1,5)	-0,19 (10,2)	(OCH <sub>3</sub> ) 3,70 (10,2)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>2</sub> (L)CH <sub>3</sub>	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	VII	1946/1876	4,71 (2,3)	0,55 (1,5)	(OCH <sub>3</sub> ) 3,72 (9,6)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>2</sub> (L)(COCH <sub>3</sub> )	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	VIII	1938/1866/1637 1946/1874/1657	4,90 (2,3) 4,82 (1,5)	1,31 2,69	(OCH <sub>3</sub> ) 3,69 (11,2) (OCH <sub>3</sub> ) 3,63 (11,2)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> [vgl. 8]		IX	2020/1932	5,72	0,42	—
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>2</sub> (L)CH <sub>3</sub> [18]	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	X	1935/1858	5,00 (1,5)	0,47 (3,0)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 7,65 (M)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>2</sub> (L)(COCH <sub>3</sub> ) [19]	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	XI	1908/1818/1605 <sup>c</sup> 1927/1845/1605	5,25 (1,5) 5,49	2,55 2,85	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 7,60 (M) (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 7,60 (M)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	XII	1833 (br)	5,27	-0,07 (11,5)	(OCH <sub>3</sub> ) 3,62 (11,3) <sup>d</sup>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>2</sub> (L)CH <sub>3</sub> [20]	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	XIII	1944/1869	5,32 (1,5)	0,35 (3,8)	(OCH <sub>3</sub> ) 3,69 (11,7)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>2</sub> (L)(COCH <sub>3</sub> )	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	XIV	1947/1869 <sup>e</sup>	5,50 (0,5)	2,83	(OCH <sub>3</sub> ) 3,78 (12,0)

<sup>a</sup> In Pentan (Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21). <sup>b</sup> In Aceton-d<sub>6</sub> (Jede C-60 HL-Spektrometer), alle Werte unkorrigiert. <sup>c</sup> In THF. <sup>d</sup> Freier Ligand:  $\delta(\text{OCH}_3)$  3,54 ppm,  $\delta(\text{H,P})$  10,7 Hz). <sup>e</sup> Nicht eindeutig in Pentanlösung (Werte in Benzol: 1938/1855/1613), n.e., nicht eindeutig; s. stark, w, schwach; (br), breit.

werden, die Ausbeute an V lässt sich nicht durch Photocarbonylierung von IV steigern. Es ist daher wahrscheinlich, dass V durch intermediäre Wanderung einer photochemisch aktivierten Methylgruppe an einen benachbarten CO-Liganden erfolgt und nicht durch die Insertion eines photochemisch abgespaltenen CO-Liganden in eine Cr-CH<sub>3</sub>-Bindung.

Bei der photochemischen Umsetzung von I mit überschüssigem Trimethylphosphit in Pentanlösung entsteht als Hauptprodukt das disubstituierte Derivat C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cr(CO)[P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (VI) in etwa 60%-iger Ausbeute (Gl. 5).



Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von VI (in Aceton-d<sub>6</sub>) findet man die Protonen des CH<sub>3</sub>-Liganden bei sehr hohem Feld (δ -0.19 ppm). Sie werden durch Kopplung mit zwei P-Atomen der P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Liganden in ein Triplet aufgespalten (*J*(H,P) 10.2 Hz). Auch das C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Signal erscheint als Triplet (δ 4.53 ppm; *J*(H,P) 1.5 Hz). Die CH<sub>3</sub>O-Gruppen der P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Liganden in VI zeigen bei δ 3.70 ppm ein Dublett (*J*(H,P) 10.2 Hz). Sie sind gegenüber freiem Trimethylphosphit (δ 3.54 ppm; *J*(H,P) 10.7 Hz) nach niederem Feld verschoben. Wenn I mit P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> im Verhältnis 1 : 1 umgesetzt wird, lassen sich auch die Monosubstitutionsprodukte C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cr(CO)<sub>2</sub>[P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]CH<sub>3</sub> (VII) und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cr(CO)<sub>2</sub>[P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](COCH<sub>3</sub>) (VIII) IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen. Allerdings ist auch die Bildung von VI bereits bedeutend; bei längerem Stehen der Reaktionslösung nimmt die Konzentration an VI weiter zu.

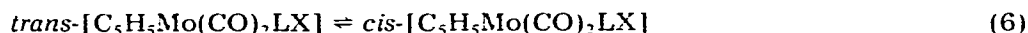
*(c) Photochemische Umsetzung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>W(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> mit Triphenylphosphan und Trimethylphosphit*

Während Substitutionsprodukte von I wegen der thermischen Labilität des Komplexes nur vereinzelt beschrieben worden sind, hat man die höheren Homologen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>W(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (IX) mit einer ganzen Reihe von Liganden thermisch umgesetzt und zahlreiche Substitutionsprodukte erhalten (vgl. [17]). In Erweiterung dieser Arbeiten wurde IX nun unter Bestrahlung mit Liganden zur Reaktion gebracht. Mit P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> bildet IX in Benzollösung sowohl das Monosubstitutionsprodukt C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>W(CO)<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]CH<sub>3</sub> (X), das bereits früher auf thermischem Wege dargestellt worden war [18], als auch die Acetylverbindung C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>W(CO)<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>](COCH<sub>3</sub>) (XI) in allerdings mässigen Ausbeuten [19]. Von beiden Komplexen sind auch die Molybdän-Analogen bekannt [15,18].

Während bei der Reaktion mit P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> die Bildung eines Disubstitutionsprodukts [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>W(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>] nicht festzustellen ist, entsteht im Falle der Umsetzung von IX mit P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> die disubstituierte Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>W(CO)[P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (XII) nahezu ausschliesslich. Die Monosubstitutionsprodukte C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>W(CO)<sub>2</sub>[P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]CH<sub>3</sub> (XIII) [20] und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>W(CO)<sub>2</sub>[P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](COCH<sub>3</sub>) (XIV), deren Molybdän-Analoga bereits beschrieben worden sind [15], lassen sich, wie im Falle der Cr-Verbindung, nur dann nachweisen, wenn mit einem Unterschuss an P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> gearbeitet wird. Die Bildung des disubstituierten Komplexes XII ist aber auch dann noch beträchtlich.

(d) Räumliche Anordnung der Liganden in den Komplexen  $C_5H_5M(CO)_2(L)CH_3$ ,  $C_5H_5M(CO)_2(L)(COCH_3)$  und  $C_5H_5M(CO)L_2CH_3$  ( $M = Cr, W$ )

In allen Komplexen I–XIV ist das Zentralmetall formal siebenfach koordiniert, wenn man davon ausgeht, dass der  $\pi$ -gebundene aromatische Fünfring drei Koordinationsstellen besetzt und die übrigen vier Liganden sich maximal abstossen und eine "Klavierstuhl-Konfiguration" einnehmen. Ordnet man umgekehrt dem  $C_5H_5$ -Liganden nur eine Koordinationsstelle zu, dann würde eine pseudo-tetragonale Struktur resultieren, bei der das Zentralmetall die Koordinationszahl 5 besitzen müsste. Das Auftreten von *cis*- und *trans*-Isomeren am Komplexotyp  $C_5H_5Mo(CO)_2LX$  wurde 1963 von King erstmals beobachtet [21]; später liess sich zeigen, dass die *cis*- und *trans*-Formen dieser Komplexe ineinander umgewandelt werden können [22] (Gl. 6).



Dieselben Möglichkeiten sollten auch für die Komplexotypen  $C_5H_5M(CO)_2(L)CH_3$ ,  $C_5H_5M(CO)_2(L)(COCH_3)$  und  $C_5H_5M(CO)L_2CH_3$  ( $M = Cr, W$ ) in Betracht gezogen werden, z.B.



In Tabelle 1 sind die IR- und  $^1H$ -NMR-Daten der Komplexe I–XIV gegenübergestellt. Nach Manning, Kalck und Poilblanc ergibt sich aus Symmetriebetrachtungen und Vergleich der Bindungswinkel, dass in isomeren  $C_5H_5Mo(CO)_2LX$ -Komplexen ( $L = P$ -haltiger Ligand) die  $\nu(C\equiv O)$ -Absorptionen der *cis*-Form bei höheren Frequenzen auftreten als die der *trans*-Form [23,24]. Analog dazu wurde beobachtet, dass im  $^1H$ -NMR-Spektrum die  $C_5H_5$ -Resonanzsignale (Dubletts) bei höherem Feld dem *trans*-Isomeren zukommen, das auch die grössere Kopplungskonstante  $J(H,P)$  besitzt [22]. Dasselbe dürfte auch für die hier beschriebenen Verbindungen zutreffen.

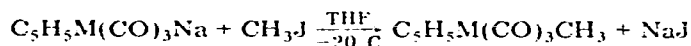
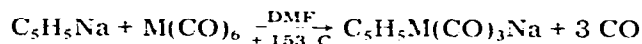
### Experimenteller Teil

Alle Operationen werden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel müssen absolut sein und unter Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden.

(a) Darstellung der Ausgangskomplexe  $C_5H_5M(CO)_3CH_3$  ( $M = Cr, W$ )

Die Darstellung von I und IX lässt sich nach Literaturvorschriften [vgl. 8] durchführen, die jedoch etwas variiert wurden. Zunächst werden 0.1 Mol Metallcarbonyl  $M(CO)_6$  und 0.1 Mol  $NaC_5H_5$  in 150 ml Dimethylformamid (DMF) gelöst und 1–2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Der Verlauf der Reaktion lässt sich anhand der CO-Entwicklung verfolgen. Das Solvens wird anschliessend i. Hochvak. abgezogen, der ölige Rückstand in THF aufgenommen und bei  $-20^\circ C$  mit etwas überschüssigem Methyljodid versetzt. Die Reaktionslösung wird 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen, dann zur Trockne gebracht und der Rückstand

5 mal mit Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wird etwas eingeeengt und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Die gelben Kristalle werden i. Hochvak. kurz getrocknet. Ausbeute: 0.085 Mol (85%).



*(b) Photochemische Darstellung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  (III)*

Eine Lösung von 0.648 g (0.003 Mol) I in 300 ml Pentan wird unter Rühren 30 min lang mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanovia L-450 W) bestrahlt während gleichzeitig ein schwacher  $\text{H}_2$ -Strom durch die Lösung geleitet wird. Bereits nach wenigen Minuten verfärbt sich die Reaktionslösung von gelb nach grün. Das grüne Reaktionsgemisch wird zur Abtrennung eines dunkelbraunen Niederschlags über Filterflocken filtriert. Das dunkelgrüne Filtrat wird zur Trockne gebracht. Spuren von unverändertem I werden bei  $30^{\circ}\text{C}$  i. Hochvak. entfernt, dann kristallisiert man den dunkelgrünen Rückstand bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus Pentanlösung um und trocknet die Kristalle i. Hochvak.. Ausbeute 0.296 g (57%) (Gef.: C, 48.62; H, 3.15; Cr, 29.07; Mol.-Gew. (massenspektroskopisch), 346.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cr}_2$  ber.: C, 48.57; H, 2.91; Cr, 30.04%; Mol.-Gew., 346.22).

*(c) Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CH}_3$  (IV)*

0.648 g (0.003 Mol) I werden zusammen mit 1.572 g (0.006 Mol) Triphenylphosphan in 300 ml eines Benzol/Pentan-Gemisches (1 : 50) gelöst und unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt. Im Verlauf von 20 min verfärbt sich die Lösung nach grün, gleichzeitig bildet sich ein brauner Niederschlag. Nach dem Bestrahlen wird die Reaktionslösung auf eine mit Kieselgel/Hexan gefüllte Chromatographiesäule aufgegeben. Als erste Zone lässt sich zunächst mit Hexan/Benzol (5 : 1) sehr wenig I sowie überschüssiges Triphenylphosphan eluieren. Dann folgt eine gelbgrüne Zone, die IV enthält. Schliesslich werden mit Benzol/Äther (1 : 1) die beiden Komponenten von V ausgewaschen. Verfärbung (Zers.) ab  $110^{\circ}\text{C}$ . Ausbeute 0.075 g (6%). (Gef.: C, 69.16; H, 5.33; P, 7.19; Cr, 11.04.  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{PO}_2\text{Cr}$  ber.: C, 69.33; H, 5.15; P, 6.88, Cr, 11.54%; Mol.-Gew., 450.44).

*(d) Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2\text{CH}_3$  (VI)*

Eine Lösung von 0.648 g (0.003 Mol) I und 1.241 g (0.01 Mol) Trimethylphosphit werden in 200 ml Pentan 20 min lang bestrahlt. Anschliessend wird das Solvens im Wasserstrahlvakuum abgezogen, der ölige Rückstand mit Benzol aufgenommen und über eine 10 cm hoch mit Kieselgel beschichteten Fritte filtriert. Das gelbgrüne Filtrat wird zur Trockne gebracht und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus Pentan umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Verfärbung (Zers.) ab  $68^{\circ}\text{C}$  an Luft. Ausbeute 0.65 g (63%). (Gef.: C, 38.23; H, 6.40; P, 14.91; Cr, 12.96; Mol.-Gew. (massenspektroskopisch), 408.  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{O}_7\text{Cr}$  ber.: C, 38.24; H, 6.42; P, 15.17; Cr, 12.74%; Mol.-Gew., 408.29).

*(e) Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2\text{CH}_3$  (XII)*

Komplex XII lässt sich in analoger Weise wie die homologe Chromverbindung VI erhalten. Dazu werden 1.044 g (0.003 Mol) IX mit überschüssigem Trimethyl-

phosphit (0.006 Mol) photochemisch in Pentanlösung umgesetzt und wie unter d beschrieben aufgearbeitet. Gelbe Kristalle, Fp. 109°C an Luft. Ausbeute 1.25 g (77%). (Gef.: C, 28.85; H, 4.84; P, 11.72; Mol.-Gew. (massenspektroskopisch), 540. C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>W ber.: C, 28.91; H, 4.85; P, 11.47%; Mol.-Gew., 540.14).

## Dank

Dem Vorstand am Institut, Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Dr. h.c. E.O. Fischer, und Herrn Dozent Dr. M. Herberhold möchte ich für die Bereitstellung wertvoller Mittel und für die Unterstützung der Arbeit meinen Dank aussprechen.

## Literatur

- 1 H. Alt und M.D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5936.
- 2 H.G. Alt und M.D. Rausch, *Z. Naturforsch. B*, 30 (1975) 813.
- 3 J.L. Atwood, W.E. Hunter, H. Alt und M.D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2454.
- 4 E.O. Fischer und W. Hafner, *Z. Naturforsch. B*, 10 (1955) 140.
- 5 E.O. Fischer, W. Hafner und H.O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 47.
- 6 E.O. Fischer und H.P. Fritz, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1 (1959) 55.
- 7 S.A. Keppie und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3216.
- 8 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 9 P. Hackett, P.S. O'Neill und A.R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1625.
- 10 R.B. King und A. Efraty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4950 und 94 (1972) 3773.
- 11 J. Potenza, P. Giordano, D. Mastropaolo und A. Efraty, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2540.
- 12 M. Herberhold und H. Alt, *Liebigs Ann. Chem.*, (1976) 292.
- 13 D.S. Ginley und M.S. Wrighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3533.
- 14 R.J. Klingler, W. Butler und M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3535.
- 15 P.J. Craig und M. Green, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1978; (1969) 157.
- 16 Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 717.
- 17 K.W. Barnett und D.W. Slocum, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 1.
- 18 K.W. Barnett und P.M. Treichel, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 294.
- 19 K.W. Barnett, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin 1967.
- 20 M.J. Mays und S.M. Pearson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2291.
- 21 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 936.
- 22 J.W. Faller und A.S. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5852.
- 23 A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1984; (1968) 651.
- 24 P. Kalck und R. Poilblanc, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 115.