

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE VB ELEMENTSYSTEME

XIV*. LIGANDENAUSTAUSCHPROZESSE AN ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN MIT TERMINALER UND VERBRÜCKENDER DIMETHYL-ARSENIDO FUNKTION

W. MALISCH*, H. RÖSSNER, K. KELLER und R. JANTA

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, 8700 Würzburg, Am Hubland (Deutschland)

(Eingegangen den 12. April 1977)

Summary

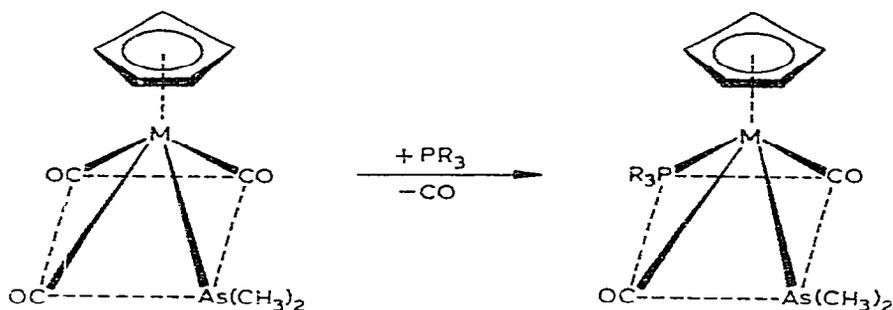
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MAs}(\text{CH}_3)_2$ (M = Mo, W) reacts with phosphines to give *trans*- $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{LMAs}(\text{CH}_3)_2$ (L = $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$). $\text{CH}_3\text{I}(\text{Cr}(\text{CO})_5)$ converts the new transition metal arsines to [*trans*- $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{LMAs}(\text{CH}_3)_3$]⁺ I⁻ (*trans*- $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{LMAs}(\text{CH}_3)_2\text{Cr}(\text{CO})_5$). In the case of L = $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ the cations readily form phosphonate complexes via CH_3I -elimination. Ligand exchange at $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MAs}(\text{CH}_3)_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ can be achieved with $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, while $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ in addition causes Michaelis—Arbuzov analogous cleavage of the substitution product.

Die Aggregationstendenz übergangsmetallierter Basen des Typs $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{ME}(\text{CH}_3)_2$ (M = Mo, W; E = P, As, Sb) wird in der Hauptsache von der Basizität des VB Elementatoms bestimmt. Trotz einer vergleichbaren Substituierbarkeit der CO-Liganden neigen von diesen Systemen nur die Phosphorderivate zur spontanen Cyclenbildung unter CO-Verlust [2, 3], während ein analoges Verhalten im Falle der Arsen- und Antimonbasen eine erhebliche thermische oder chemische Aktivierung voraussetzt [3, 4]. Aus diesen Befunden leitet sich für die Wechselwirkung bestimmter Phosphor(III)donatoren mit den isolierbaren Übergangsmetallarsinen(-stibinen) die Möglichkeit eines definierten CO-Ersatzes ab.

Wir haben daher $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoAs}(\text{CH}_3)_2$ und die Wolfram-analoge Spezies mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in Benzol zur Reaktion gebracht.

Spektroskopische Reaktionskontrolle (IR, NMR) zeigt bei Raumtemperatur be-

*Für XIII. Mitteilung siehe Ref. 1.



	M	PR ₃	Schmp. (°C)
(I)	W	P(CH ₃) ₃	98 – 100
(IIa)	Mo	P(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	99 – 101 (Zers.)
(IIb)	W	P(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	108 – 110 (Zers.)
(IIIa)	Mo	P(OCH ₃) ₃	68 – 70
(IIIb)	W	P(OCH ₃) ₃	80 – 82

reits innerhalb von 30 min [P(OCH₃)₃/Mo and W] bzw. 40 min [P(CH₃)₂C₆H₅/Mo und P(CH₃)₃/W] quantitativen Umsatz an, der im Reaktandensystem P(CH₃)₂-C₆H₅/W erst unter wesentlich schärferen Bedingungen erzielt werden kann (60°C/90 min). P(C₆H₅)₃ ist gegenüber den metallierten Phosphinen in seiner

TABELLE 1

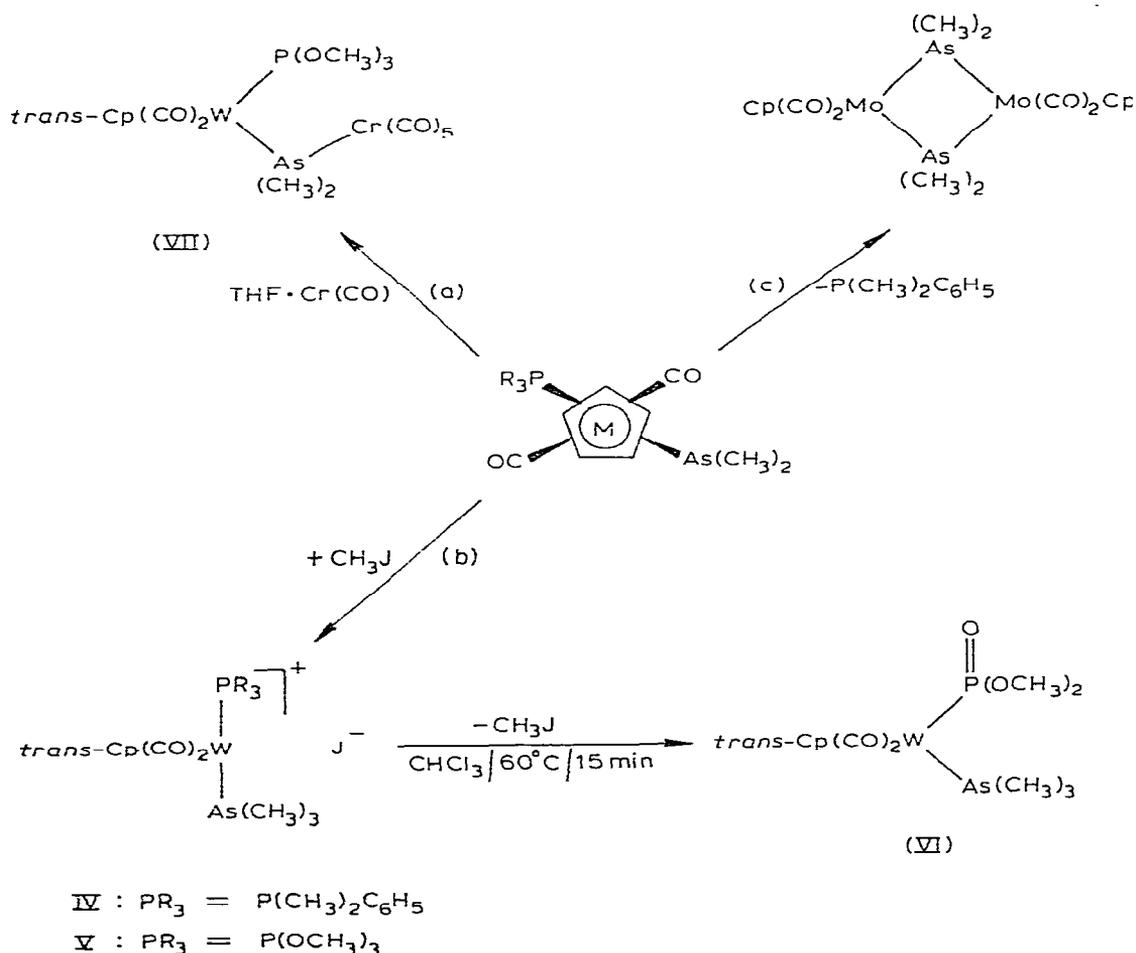
SPEKTROSKOPISCHE UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I–IV UND VII

	¹ H-NMR ^{a,c}			³¹ P-NMR ^{b,c} δ(³¹ P) (ppm) ¹ J(³¹ P ¹³³ W)	ν(CO) ^d (cm ⁻¹)		Analyse (Gef. (ber.)%)	
	δ(C ₅ H ₅) (d, 5H) (ppm) ³ J(HP)	δ(CH ₃ P) (d, 6H) bzw. δ(CH ₃ OP) (d, 9H) (ppm)	δ(CH ₃ As) (s, 6H) (ppm)		(st)	(sst)	C	H
I	4.70 1.6	1.24 9.5	1.63	+14.8 278	1900	1830	29.68 (29.65)	4.08 (4.15)
IIa	4.59 1.6	1.47 9.0	1.67	-34.9	1903	1837	44.30 (44.37)	4.79 (4.82)
IIb	4.57 1.6	1.65 10.0	1.70	+2.0 248	1898	1833	37.42 (37.25)	4.28 (4.05)
IIIa	4.77 1.1	3.32 12.0	1.47	-196	1922	1857	32.01 (32.31)	4.44 (4.52)
IIIb	4.84 1.4	3.37 12.0	1.56	-160 460	1927	1850	27.09 (26.99)	3.68 (3.77)
IV	5.28 1.5	2.01 9.6	1.71	-24.6	1955	1881	35.42 (35.90)	4.3 (4.18)
VII	4.39 1.4	2.6 12.0	1.3	-152 418	2050 1945	1965 1929	27.70 (28.12)	2.90 (2.78)

^aChemische Verschiebungen (ppm) zu niederen Feldstärken rel. TMS int.; δ(C₅H₅) (m, 5H): (IIa und IIb) 7.3–7.7; (IV) 6.5–7.3 ppm. ^b¹H-entkoppelt (H₃PO₄ ext.); Hochfeld (+), Niederfeld (-). ^cLösungsmittel: C₆D₆ (I, IIa, IIb); C₆H₆ (IIIa, IIIb, VII); CDCl₃ (IV); Kopplungskonstanten in Hz. ^d0.1-mm-NaCl-Flüssigkeitsküvetten. I–III, VII in Cyclohexan, IV in THF; st, stark; sst, sehr stark.

Donatorfähigkeit schon zu stark reduziert, um Kohlenmonoxid am gelösten Komplex zu substituieren.

Die leuchtend gelben, gut kristallisierenden Arsine (I—III) entstehen gemäss den $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopischen Befunden von Tab. 1 (Aufspaltung der Cyclopentadienylprotonen infolge Kopplung mit dem Ligandphosphor, magnetische Äquivalenz der Methylprotonen des Liganden $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, Intensität $\nu(\text{CO}_{\text{asym}})/\nu(\text{CO}_{\text{sym}}) > 1$) ausnahmslos in der *trans*-Form. Diese Konfiguration bleibt bei der Quartärisierung bzw. koordinativen Beanspruchung des Arsenatoms und der sich b anschliessenden Phosphit/Phosphonat-Umwandlung vollständig erhalten (Schema 1). (a) und (b) verlaufen im Vergleich zu entsprechenden Reaktionen der Ausgangskomplexe deutlich rascher. Cyclenbildung erfolgt unter Phosphineliminierung und ist nur noch äusserst schwierig realisierbar (Toluol/ $110^\circ\text{C}/7$ d). Als Folge des geringeren π -Säurecharakters der eingeführten Phosphine lässt sich somit an I—III neben der gesteigerten Aktivität des basischen

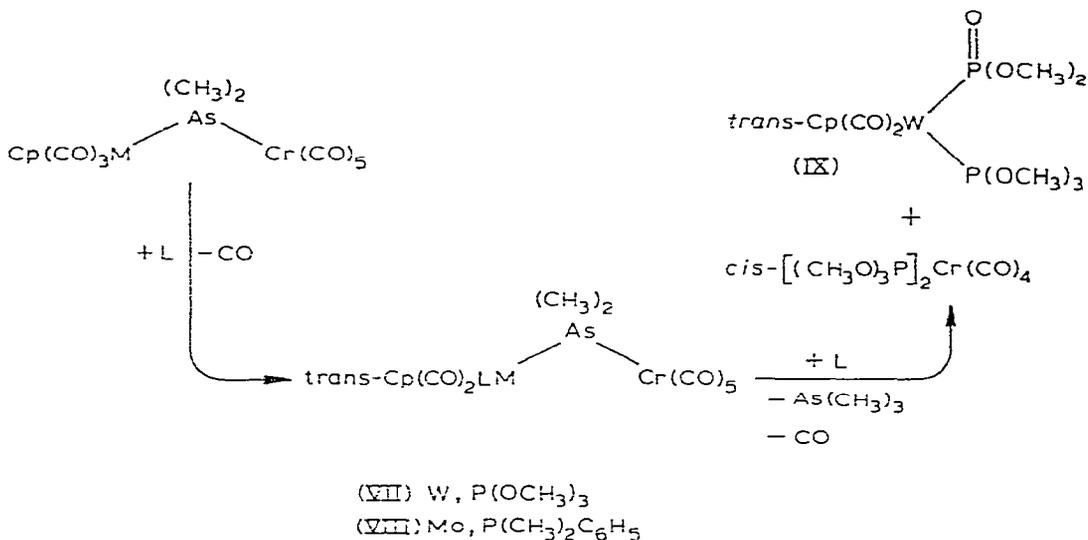


SCHEMA 1. C/H Analysen. V: Gef. C, 23.18; H, 3.48. Ber. C, 23.10; H, 3.43. VI: Gef. C, 26.65; H, 3.69. Ber. C, 26.98; H, 3.7%.

Zentrums vor allem eine intensive Koordination der noch verbleibenden CO-Liganden feststellen.

Substitutionen an komplex gebundene Übergangsmetallarsine sind aus sterischen Gründen ganz erheblich erschwert. Sie verlangen erhöhte Temperaturen und einen starken Überschuss an Ligand ($\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$; 5 d/ 60°C /6-facher Überschuss; $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$: 4 d/ 100°C /100-facher Überschuss).

VII unterliegt unmittelbar einer Fragmentierung vom Michaelis–Arbuzov-Typ. Die Isolierung identischer Spaltprodukte, ausgehend von VII, beweist seine intermediäre Bildung durch Ligandaustausch.



SCHEMA 2. VIII: Gef. C, 40.32; H, 3.47. Ber. C, 40.51; H, 3.40. IX: Gef. C, 27.14; H, 4.21. Ber. C, 27.14; H, 3.74%.

Präparative Vorschrift

3–7 mg (0.72 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WAs}(\text{CH}_3)_2$ werden in 10 ml Benzol gelöst und mit 55 mg (0.72 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ versetzt. Die rotbraune Reaktionslösung entfärbt sich rasch unter Schäumen. Nach 40-minütigem Rühren wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der trockene Rückstand mehrmals mit je 15 ml Pentan extrahiert. Ausfrieren bei -78°C ergibt 298 mg (84.6%) I.

Die anderen Verbindungen werden auf ähnliche Weise erhalten.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren Prof. Dr. M. Schmidt und Prof. Dr. H. Werner danken wir für die grosszügige Überlassung von Institutsmitteln.

Literatur

- 1 W. Malisch und P. Panster, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 618.
- 2 R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1031.
- 3 W. Malisch und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, eingereicht.
- 4 P. Panster und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3842.