

Journal of Organometallic Chemistry, 162 (1978) 45–56
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

TRIMETHYLPHOSPHAN-DERIVATE VON CYCLOPENTADIENYL- UND INDENYL-METALL-TRICARBONYL-METHYL-KOMPLEXEN DES TYP $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ UND $\text{IndM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

HELMUT G. ALT und JOSEF A. SCHWÄRZLE

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lothstr. 17, D 8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 31. Mai 1978)

Summary

By photolysis of the cyclopentadienyl complexes $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in pentane solution in the presence of trimethylphosphane (L) both monosubstituted and disubstituted derivatives, $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{L})\text{CH}_3$ and $\text{CpM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{CH}_3$ can be synthesized, respectively. In a side reaction, binuclear, asymmetrically substituted complexes $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})_2\text{M}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$ are formed which are diamagnetic and contain a metal–metal bond. In the series of the indenyl complexes $\text{IndM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$, only the Mo and W compounds undergo the analogous photosubstitution of one or two CO-ligands, while $\text{IndCr}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ reacts with $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ to give *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}_4$ exclusively. The disubstituted complexes $\text{CpM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) and $\text{IndM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) react rapidly with chloroform on a silica column, being converted to the chloro derivatives $\text{CpM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{Cl}$ and $\text{IndM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{Cl}$. Preparation and characterization of the various complexes are discussed.

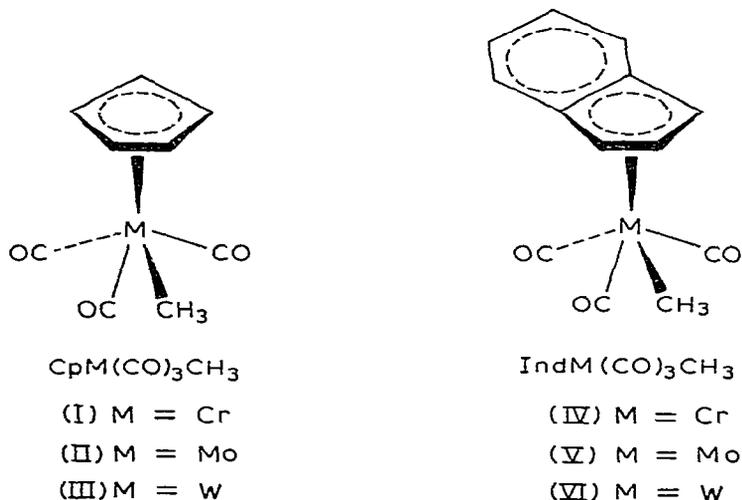
Zusammenfassung

Durch Photolyse der Cyclopentadienyl-Komplexe $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in Pentanlösung in Gegenwart von Trimethylphosphan (L) können sowohl Monosubstitutionsprodukte $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{L})\text{CH}_3$ als auch Disubstitutionsprodukte $\text{CpM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) dargestellt werden. In einer Nebenreaktion entstehen zweikernige, asymmetrisch substituierte Komplexe $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})_2\text{M}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$, die diamagnetisch sind und eine Metall–Metall-Bindung enthalten. In der Reihe der Indenylkomplexe $\text{IndM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ verläuft die Photosubstitution eines oder zweier CO-Liganden durch $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ nur im Falle $\text{M} = \text{Mo}$ oder W analog; dagegen reagiert $\text{IndCr}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ausschliesslich zu *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}_4$. Die disubstituierten Komplexe $\text{CpM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und $\text{IndM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) setzen sich auf einer mit Kieselgel beschichteten Säule spontan mit Chloroform um, wobei die Chloroderivate

$\text{CpM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{Cl}$ und $\text{IndM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{Cl}$ gebildet werden. Darstellung und Charakterisierung der verschiedenen Komplexe werden diskutiert.

Einleitung

Thermische und photoinduzierte Umsetzungen von Übergangsmetall-carbonyl-Verbindungen des Typs $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \sigma$ -gebundener Eielektronenligand wie z.B. $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SnCl}_3, \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$) mit phosphorhaltigen Liganden sind bekannt, vgl. [1–4]. Es existieren jedoch kaum systematische Untersuchungen, bei denen das Zentralatom über alle Metalle einer Nebengruppe variiert wurde; auch analoge Indenyl-Komplexe wurden bisher nicht untersucht. Wir wählten für eine vergleichende Studie den Verbindungstyp $(\eta^5\text{-A})\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ($\eta^5\text{-A} = \text{Cyclopentadienyl (Cp), Indenyl (Ind)}$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), an dem sich einerseits der *pentahapto*-gebundene Aromatligand, andererseits das Zentralmetall systematisch variieren lassen, und setzten ihn unter Bestrahlung mit Trimethylphosphan um. Die beiden bislang noch unbekanntenen Ausgangsverbindungen $\text{IndCr}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ und $\text{IndW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ wurden hierfür nach einer kürzlich für letzteren Komplex beschriebenen Methode [5] dargestellt.

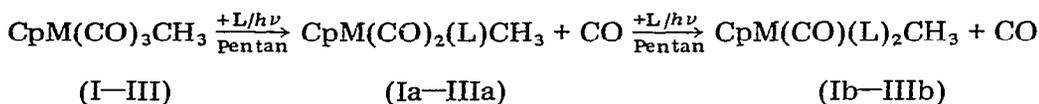


Diskussion der Ergebnisse

(a) *Photoinduzierte Umsetzungen von $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ in Lösung*

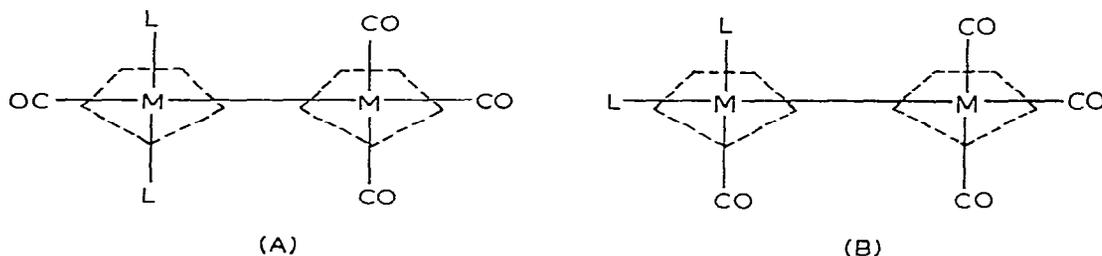
Die gelben Ausgangsverbindungen $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (I, $\text{M} = \text{Cr}$; II, $\text{M} = \text{Mo}$; III, $\text{M} = \text{W}$) reagieren in Pentanlösung unter UV-Bestrahlung bereitwillig mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (L). Der Reaktionsverlauf lässt sich IR-spektroskopisch verfolgen: Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionen zeigen, dass zunächst rasch Monosubstitutionsprodukte des Typs $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{L})\text{CH}_3$ (a) entstehen, während bei weiterer Bestrahlung (20–100 min) die Bildung von Disubstitutionsprodukten der Zusammensetzung $\text{CpM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{CH}_3$ (b) in den Vordergrund tritt, vorausgesetzt, dass freier Ligand L in ausreichender Menge zur Verfügung steht. Die Monosubstitutionsprodukte (a) lassen

sich durch Chromatographie von den Disubstitutionsprodukten (b) abtrennen.



(I, M = Cr; II, M = Mo; III, M = W)

Während der Photoreaktion der Cyclopentadienyl-Komplexe $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ und $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ mit Trimethylphosphan (L) wird zusehends ein gelb bis braun gefärbter Niederschlag gebildet. Die Elementaranalyse dieses Produkts (IIc, IIIc) weist auf einen Komplex der formalen Zusammensetzung $[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{L}]$ (M = Mo, W) hin. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Cyclopentadienylringe; die Komplexe sind also zweikernig. Die beiden Phosphanliganden sind jedoch an dasselbe Metallatom gebunden, denn von den beiden C_5H_5 -Signalen ist eines durch ^{31}P - ^1H -Spin-Spin-Kopplung in ein Triplett aufgespalten, während das andere als Singulett vorliegt. Im IR-Spektrum zeigen die Komplexe IIc und IIIc $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen, die als Überlagerung einer Monocarbonyl- und einer Tricarbonylgruppierung gedeutet werden können. Die Absorptionen der Tricarbonylgruppierungen sind häufig aufgespalten (4 Absorptionen) *, während die Monocarbonylbande verbreitert ist. Dies kann auf die Ausbildung von 2 verschiedenen Isomeren (A und B) zurückgeführt werden (Tab. 1).



(IIc, M = Mo ; IIIc, M = W)

Bezüglich der Bildung der Zweikernkomplexe IIc und IIIc vermuten wir, in Analogie zu einer kürzlich publizierten Arbeit [6], dass sich das Disubstitutionsprodukt b (als Lewis-Base) in einer Konkurrenzreaktion mit einem photolytisch erzeugten $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]$ -Fragment (einer Lewis-Säure) unter CH_3 -Abspaltung umsetzt. Der gaschromatographische Nachweis von Methan im Reaktionsgas stützt diese Annahme. In früheren Arbeiten [7,8] war bereits gezeigt worden, dass in $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (I—III) nicht nur die CO-Liganden, sondern auch die σ -gebundene CH_3 -Gruppe photolabil sind.

(b) Photoinduzierte Umsetzungen von $\text{IndM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (M = Cr, Mo, W) mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ in Lösung

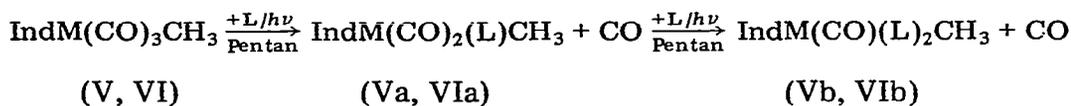
Die Indenylkomplexe V und VI reagieren mit Trimethylphosphan völlig analog wie die entsprechenden Cyclopentadienyllderivate II und III.

* Auch $\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ verhält sich ähnlich wie die Mo- und W-Analoga: Der in Pentan schwerlösliche dunkelbraune Niederschlag zeigt im IR-Spektrum ähnliche Absorptionen wie IIc und IIIc (1919, 1889, 1874, 1837 und 1779 cm^{-1} in THF), doch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur verbreiterte Signale, die auf eine paramagnetische Verbindung hinweisen.

TABELLE 1. IR-, ¹H-NMR UND ³¹P-NMR-DATEN DER DARGESTELLTEN KOMPLEXVERBINDUNGEN ^a

Nr.	$\nu(\text{C}=\text{O})^b$ (cm^{-1})	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ bzw. $\delta(\text{C}_9\text{H}_7)^c$ (ppm) [$\nu(\text{P},\text{H})$ in Hz]	$\delta(\text{M}-\text{CH}_3)$ (ppm) ^c [$\nu(\text{P},\text{H})$ in Hz]	$\delta[\text{P}(\text{CH}_3)_3]^d$ (ppm) ^c [$\nu(\text{P},\text{H})$ in Hz]	$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm) ^{c, d} [$\nu(\text{W},\text{P})$ in Hz]
I	2012/1938	4.96	0.66		
II	2022/1938	5.51	0.35		
III	2020/1932	5.63	0.41		
IV	2011/1943/1932	7.37(M) 5.75(D) 5.13(T)	-0.20		
V	2020/1942/1936	7.27(M) 5.97(D) 5.57(T)	-0.40		
VI	2014/1928/1923	7.17(M) 5.90(D) 5.47(T)	-0.30		
Ia	1936(sh)/1931/1855	4.42(D) [2.8](c)	0.44(D) [1.8]	1.55(d) [8.8]	58.05
		4.56(D) [1.6](t)	0.10(D) [11.8]	1.39(D) [8.8]	56.30
IIa	1944(sh)/1938/1858	4.96(D) [1.6](c)	0.16(D) [2.8]	1.57(D) [9.2]	25.55
		5.16(S) (c)	-0.13(D) [11.8]	1.39(D) [9.2]	23.37
IIIa ^h	1938(sh)/1934/1851	5.00(D) [1.4](t)	0.24(D) [3.0]	1.65(D) [9.6]	-14.79 [280.6]
		5.25(S) (c)	-0.06(D) [12.7]	1.51(D) [9.6]	-13.65 [n.e.]
Va	1940/1855(t)	7.11(M) 5.66(D) 5.29(T)	-0.89(D) [11.4]	1.19(D) [8.8]	19.77
		7.11(M) 5.66(D) 5.43(T)	-0.20(D) [3.3]	1.59(D) [9.6]	28.98
Vta	1936/1848(c)	7.17(M) 5.70(D) 5.27(T)	-0.73(D) [12.4]	1.30(D) [9.0]	-18.01
		7.17(M) 6.02(D) 5.46(T)	-0.23(D) [12.4]	1.74(D) [9.6]	-12.82
Ib	1791(t)	4.17(T) [1.8]	-0.54(T) [13.0]	1.30(D) [7.4]	61.24
IIb	1800(c)	4.27(T) [1.8]	-0.54(T) [13.0]	1.37(D) [8.0]	62.41
IIIb	1787	4.89(T) [0.8]	-0.62(T) [12.8]	1.36(D) [8.0]	35.10
Vb	1779	4.87(T) [0.8]	-0.32(T) [13.5]	1.46(D) [9.0]	-5.53 [283.8]
Vtb	1781	7.03(M) 5.24(Q) 5.04(T)	-1.43(T) [12.4]	1.27(D) [8.4]	24.29
Vtc	1778	7.08(M) 5.35(Q) 5.04(T)	-1.15(T) [13.0]	1.35(D) [8.8]	-8.96 [289.9]
	1956/1894/1874	5.67(T) [1.2] 4.97		1.83(D) [10.4]	21.78
	1783(br) ^e				
IIIc	1942/1912/1892	5.78(T) [1.2] 4.96		1.91(D) [8.0]	-14.41 [198.4]
	1858/1787(br) ^e				
Id	1815	4.49(T) [2.0]		1.55(D) [9.2]	48.67
IIId	1803	5.00(T) [1.1]		1.51(D) [9.3]	24.21
IIIId	1791	5.23(T) [1.1]		1.57(D) [9.6]	-9.05 [277.7]
Vd	1804	7.22(M) 5.33(Q) 4.60(T)		1.40(D) [9.0]	20.36
VId	1797	7.18(M) 5.41(Q) 4.84(T)		1.48(D) [9.6]	-10.22
VII ⁱ	1845/1787			1.38(Qi)	^f
VIII ⁱ	1859/1800			1.37(Qi)	-3.43/-13.40 [51.9] ^g
IX ⁱ	1858/1798			1.37(Qi)	^f

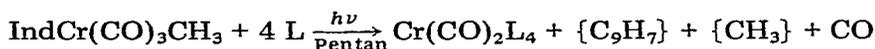
^a Als Abkürzungen werden verwendet: S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, Q = Quartett, Qi = Quintett, M = Multiplett, c = cis, t = trans, sh = Schulter, br = breit, n.e. = nicht eindeutig. ^b In Hexan (Perkin-Elmer, Modell 21, LiF-Optik). ^c in Aceton-*d*₆ (Varian EM 360). ^d Freies P(CH₃)₃: $\delta(\text{CH}_3)$ 0.97(D) [2.6]; $\delta(^{31}\text{P})$ 61 [9] (Bruker HFX 90 - alle Werte rel. H₃PO₄). ^e In Tetrahydrofuran. ^f Nicht gemessen. ^g $J(\text{P},\text{P})$. ^h Lit. [21]. ⁱ Lit. [9].



(V, M = Mo; VI, M = W)

Die Reaktionslösungen von V und VI können bis zu 20 Stunden bestrahlt werden, ohne dass in grösserem Ausmass (<1%) schwerlösliche Produkte gebildet werden, deren IR-spektroskopische Charakterisierung auf Zweikernkomplexe der Zusammensetzung $\text{Ind}(\text{CO})(\text{L})_2\text{M}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Ind}$ hinweist ($\nu(\text{C}=\text{O})$ 1953, 1940, 1897, 1876, 1787 bzw. 1976, 1946, 1866, 1810 und 1779 cm^{-1} in THF).

$\text{IndCr}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (IV) hingegen setzt sich mit $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ bereits im Dunklen langsam, unter UV-Bestrahlung rasch und vollständig zu *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}_4$ um; dabei wird neben einem CO-Liganden und der Methylgruppe auch der *penta-hapto*-gebundene Aromat abgegeben.



Ein entsprechender Reaktionsverlauf lässt sich auch bei der Photolyse der Mo- und W-Komplexe V und VI beobachten, wenn der Ligand L in sehr hohem Überschuss (etwa 1/50) eingesetzt und die Reaktionslösung mindestens 20 h lang bestrahlt wird. Die Derivate $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}_4$ (VIII) und $\text{W}(\text{CO})_2\text{L}_4$ (IX) können dann als Nebenprodukte isoliert werden. Die Komplexe *cis*- $\text{M}(\text{CO})_2\text{L}_4$ (M = Cr, Mo, W) können unter UV-Bestrahlung auch direkt aus $\text{M}(\text{CO})_6$ und $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ in Lösung dargestellt werden [9]. Die photochemische Abspaltung eines *penta-hapto*-gebundenen Indenyl-Liganden ist bislang noch nicht beschrieben worden. Dagegen scheint die photoinduzierte Eliminierung von η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden an einigen Beispielen gesichert zu sein; so führt die Photolyse von Titanocendichlorid, Cp_2TiCl_2 , sowohl in Chloroform [10] als auch in Benzol [11] primär zur Abspaltung eines Cyclopentadienyl-Radikals; im ersteren Fall wird dabei CpTiCl_3 gebildet [10].

Weder bei den photoinduzierten Umsetzungen der Cyclopentadienyl-Komplexe I–III noch bei den Reaktionen der Indenyl-Komplexe IV–VI mit Trimethylphosphan konnten Acetyl-Verbindungen des Typs $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{L})(\text{COCH}_3)$ bzw. $\text{IndM}(\text{CO})_2(\text{L})(\text{COCH}_3)$ nachgewiesen werden. Derartige Additionsprodukte werden jedoch bei der Umsetzung mit anderen phosphorhaltigen Liganden wie etwa Trimethylphosphit, Triphenylphosphit oder Triphenylphosphan gebildet [2,7,12].

(c) Darstellung der disubstituierten Komplexe $\text{CpM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{Cl}$ (M = Cr, Mo, W) und $\text{IndM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{Cl}$ (M = Mo, W)

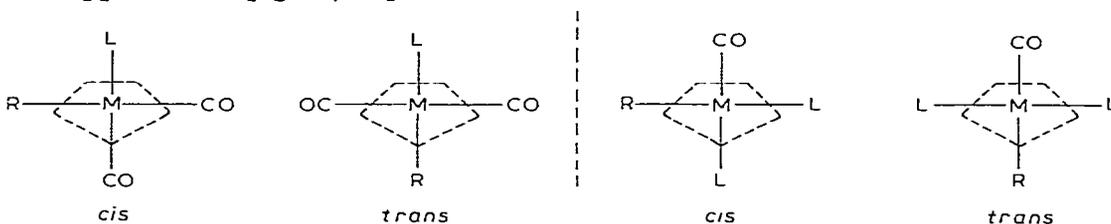
Bei der Bestrahlung der Cyclopentadienyl- und Indenyl-Komplexe (I–III bzw. V, VI) in Gegenwart von Trimethylphosphan (L) entstehen nebeneinander Monosubstitutionsprodukte (a) und Disubstitutionsprodukte (b). Die monosubstituierten Komplexe $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{L})\text{CH}_3$ (Ia–IIIa) und $\text{IndM}(\text{CO})_2(\text{L})\text{CH}_3$ (Va, VIa) lassen sich bei der Chromatographie der Reaktionslösungen an Kieselgel mit Benzol in reiner Form eluieren. Es gelingt allerdings nicht, auch die disubstituierten Derivate (b) unzersetzt von der Säule zu eluieren, selbst wenn

diese mit nur sehr wenig (ca 1 cm hoch) Kieselgel beschichtet ist. Mit Chloroform als mobiler Phase können jedoch Eluate gewonnen werden, welche die Chloro-Derivate $\text{CpM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; Id–IIIId) und $\text{IndM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; Vd, VIId) enthalten; diese Komplexe können durch Kristallisation aus Pentan bei -78° zusätzlich gereinigt werden. Der Mechanismus dieser Chlorierungsreaktion ist noch unklar. Die Chloro-Komplexe (Id–IIIId, Vd, VIId) lassen sich nämlich weder thermisch noch photochemisch aus den entsprechenden Methyl-Komplexen (Ib–IIIb, Vb, VIb) und Chloroform erhalten, noch entstehen sie bei der direkten photochemischen Umsetzung der Ausgangsverbindungen I–III und V, VI in Gegenwart von L in CHCl_3 -Lösung. Anscheinend ist für die Einführung des Chloroliganden eine Kieselgel/Chloroform-Grenzschicht notwendig.

Bemerkenswert ist die Lichtempfindlichkeit von $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{L})_2\text{Cl}$ (Id): Obwohl der Komplex sowohl in festem Zustand als auch in Lösung im Dunkeln unverändert bleibt, zersetzt er sich bereits am Tageslicht zu einem blauen Produkt, bei dem es sich wohl um Cyclopentadienyl-chrom-dichlorid, $(\text{CpCrCl}_2)_2$, handeln dürfte. Es ist bekannt, dass sowohl die dimeren Carbonyl-Komplexe $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$ und $[\text{CpCr}(\text{CO})_2]_2$ als auch die Methyl-Verbindung $\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (I) in chlorhaltigen Solvenzien photochemisch sehr leicht in das blaue $(\text{CpCrCl}_2)_2$ überführt werden können [8,13].

(d) Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe

IR-Spektren. Die IR-Lösungsspektren der Substitutionsprodukte des Typs a–d (Tab. 1) zeigen entweder Dicarboxyl- oder Monocarboxyl-Strukturen, wobei sich die Anzahl der jeweiligen Absorptionen infolge von *cis/trans*-Isomerie verdoppeln kann [vgl. 7, 14]. Wenn das Intensitätsverhältnis von 2 $\text{C}=\text{O}$ -Valenz-



($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Cl}$)

absorptionen in einem tetragonal-pyramidal gebauten Dicarboxyl-Komplex 1 beträgt, deutet dies auf *cis*-ständige Carbonylgruppen hin [15]. Als Beispiel hierfür können die metallocyclischen Alkenylketon-Komplexe $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{RC}=\text{CR}'\text{COCH}_3)$ und $\text{IndM}(\text{CO})_2(\text{RC}=\text{CR}'\text{COCH}_3)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) gelten, in denen die beiden terminalen CO-Liganden *cis*-ständige Positionen einnehmen [16]. Bei *trans*-ständigen CO-Liganden sind die beiden CO-Banden in ihrer Intensität dagegen deutlich unterschieden, wie die Ethylenkomplexe $\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}_3$ und $\text{IndW}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}_3$ zeigen: In beiden Verbindungen ist die *trans*-Anordnung der CO-Liganden nicht nur IR-spektroskopisch, sondern vor allem auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eindeutig gesichert [17]. Ein Vergleich der relativen Bandenintensitäten in den Dicarboxyl-Komplexen des Typs a ergibt, dass offenbar stets die *trans*-Form begünstigt wird.

Die drastische Verschiebung der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionen nach niedrigeren Frequenzen, die besonders in den disubstituierten Methylderivaten des Typs b deut-

lich wird (bis 1778 cm^{-1}) und fast schon in den Bereich organischer Ketogruppen fällt, weist auf den starken Elektronenschub der neu eintretenden $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden und somit auf eine sehr starke Rückbindung $\text{M}\rightarrow\text{CO}$ hin. Das Ansteigen der Elektronendichte am Zentralmetall in $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Metallkomplexen ist auch an vielen anderen Beispielen beobachtet worden [18,19]. Aus einem Vergleich der CO-Valenzfrequenzen kann gefolgert werden, dass die Elektronendichte am Metall in den disubstituierten Methylkomplexen (b) grösser ist als in den entsprechenden Chloro-Komplexen (d).

$^1\text{H-NMR-Spektren}$. Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der Substitutionsprodukte a–d haben grosse Aussagekraft, weil sowohl der *pentahapto*-gebundene Aromat-, der Trimethylphosphan- und gegebenenfalls auch der terminale Methyl-Ligand als Sonden wichtige Rückschlüsse über den Molekülbau erlauben. Die CH_3 -Protonen des terminalen Methyl-Liganden in den Ausgangsverbindungen I–VI treten als Singulett im Tetramethylsilan-Bereich auf ($\delta +0.66$ bis -0.40 ppm). Der Ersatz einer CO-Gruppe durch $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ bewirkt eine Verschiebung der CH_3 -Resonanz nach höherem Feld ($\delta +0.09$ bis -0.89 ppm), gleichzeitig wird das Signal infolge der Kopplung mit dem P-Atom des neu eingetretenen Liganden in ein Dublett aufgespalten. Die Koordination eines zweiten $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden erhöht die Abschirmung der metallorganischen CH_3 -Gruppe weiter, so dass die CH_3 -Resonanzen in den Komplexen des Typs b zwischen $\delta +0.32$ und -1.43 ppm beobachtet werden; die Kopplungskonstante des durch $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Spin–Spin-Kopplung entstehenden Triplets ($J(\text{P,H})$ 12.5–13.5 Hz) ist beachtlich. Aus der chemischen Verschiebung der Methylprotonen kann gefolgert werden, dass der Indenyl-Ligand stärker abschirmend auf die CH_3 -Gruppen wirkt als der Cyclopentadienyl-Ligand. Ähnliche Effekte werden auch bei den Cyclopentadienyl- und Indenyl-Komplexen $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Ind}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) beobachtet bei denen zusätzlich die Grösse des Zentralmetalls die Abschirmung der CH_3 -Protonen beeinflusst [20].

Auch die Signale der C_5H_5 - und C_9H_7 -Ringliganden lassen anhand ihrer Multiplizität sofort erkennen, wieviele $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden an das Zentralmetall koordiniert sind. Allerdings sind die $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplungen hier wesentlich kleiner (1–2 Hz) als im Fall der metallorganischen CH_3 -Gruppen.

Die $^1\text{H-NMR-Signale}$ der $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden schliesslich zeigen in den Komplexen des Typs a–d stets Dublettstruktur. Die Protonen sind im Komplex stärker entschirmt als in freiem $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ und weisen eine ausgeprägtere Wechselwirkung mit dem P-Atom auf (Tab. 1). Dieser Befund steht in Einklang mit dem starken Donorcharakter von Trimethylphosphan.

Bei den Substitutionsprodukten des Typs a und b lassen sich zuweilen auch $^1\text{H-NMR-spektroskopisch}$ *cis/trans*-Isomere nachweisen. In Anlehnung an die IR-spektroskopischen Untersuchungen werden die jeweils intensiveren Signale der *trans*-Form zugeschrieben.

$^{31}\text{P-NMR-Spektren}$. In fast allen $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Komplexen, deren $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ aufgenommen wurde, liegen die ^{31}P -Resonanzen bei niedrigerem Feld als in freiem Trimethylphosphan (Tab. 1). Die Komplexe des Typs a mit nur einem $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden im Molekül besitzen stärker abgeschirmte Phosphorkerne als die Komplexe des Typs b und c mit je zwei P-Atomen. Dieser Trend wurde auch in anderen, mehrfach substituierten Trimethylphosphan-Komplexen beobachtet [9].

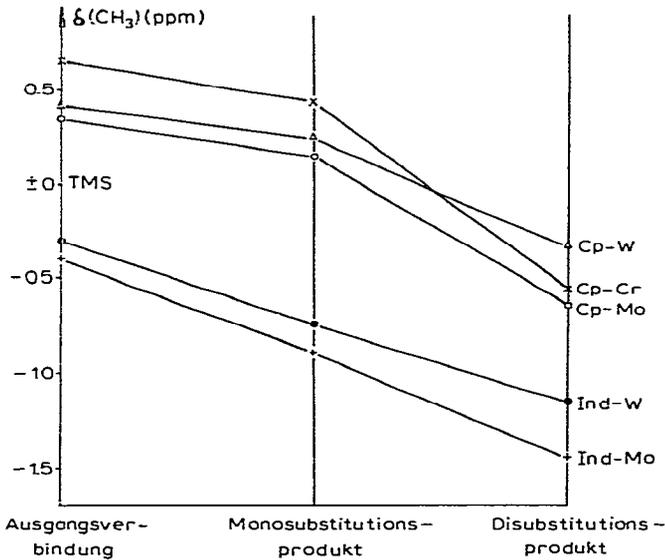


Fig. 1. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der CH_3 -Protonensignale $\delta(\text{M}-\text{CH}_3)$ vom Substitutionsgrad.

Massenspektren. Von fast allen untersuchten Substitutionsprodukten können Massenspektren erhalten werden, die stets das Molekülion zeigen und somit zusammen mit osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen den monomeren Charakter der Verbindungen des Typs a, b und d bestätigen. Die Fragmentierungsmuster lassen erkennen, dass zunächst die CO- und CH_3 -Liganden

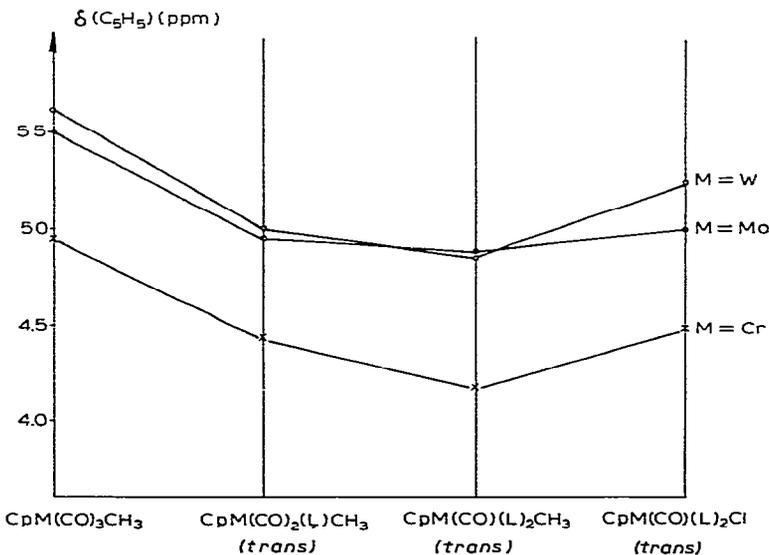


Fig. 2. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Cp-Protonensignale $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ von $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ - und Cl-Substituenten.

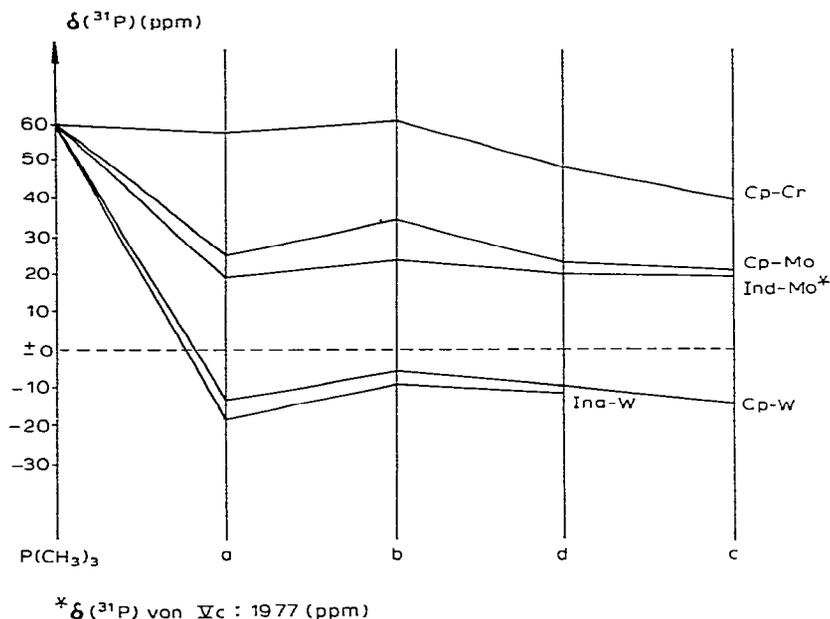


Fig. 3. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der ^{31}P -Resonanz-signale vom Komplextyp a, b, d und c.

abgespalten werden, bevor der Aromat- und gegebenenfalls der Chloro-Ligand eliminiert werden.

Experimentelles

Alle Operationen wurden unter Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und frisch destilliert, das verwendete Kieselgel (Merck, Kieselgel 60, Korngrösse 0.063–0.200 mm) wurde i. Hochvak. entgast, dann mit Argon gesättigt und unter Argon aufbewahrt. Für die Photoreaktionen wurde ein Quecksilberhochdruckbrenner, Hanovia L - 450 W, verwendet, der zusammen mit der Reaktionslösung in einem wassergekühlten Becherglas untergebracht war. Die Gasanalysen wurden mit einem Gaschromatographen Perkin—Elmer 900 durchgeführt, der mit einer 1.8 m langen Porapak Q-Säule (1/8") und einem Flammenionisationsdetektor ausgerüstet ist. Die Ausgangsverbindungen I–III und V wurden nach bekannten Methoden [22–24], IV und VI nach einem modifizierten Verfahren [5] dargestellt.

Durchführung der Photolysen. Allgemeine Vorschrift

0.003 Mol Ausgangsmaterial (I–VI) werden in 300 ml Pentan gelöst. Die gelbe Lösung (IV ergibt eine olivgrüne Lösung) wird mit 0.03 Mol Trimethylphosphan versetzt und unter gleichzeitigem Rühren mit dem Quecksilberhochdruckbrenner bestrahlt. Bereits nach kurzer Zeit beobachtet man eine Farbvertiefung nach rotbraun und gleichzeitige Gasentwicklung.

Tabelle 2 enthält die komplexcharakterisierenden Daten.

(a) *Darstellung der Monosubstitutionsprodukte (Ia–IIIa, Va, VIa).* Um die Monosubstitutionsprodukte des Typs a aus dem Reaktionsgemisch mit guten Ausbeuten zu isolieren, empfiehlt es sich, entweder von einem stöchiometrischen Verhältnis Ausgangsmaterial/Ligand (1/1) auszugehen, oder die Bestrahlung dann abzubrechen, wenn die Konzentration des Dicarbonyls laut IR-Spektrum (nach etwa 20 min) ein Maximum erreicht. Die Reaktionslösung wird dann auf eine Fritte gegeben, die 2 cm hoch mit Kieselgel beschichtet ist. Mit Hexan wird zunächst wenig unverändertes Ausgangsmaterial (I–III, V, VI) ausgewaschen, mit Benzol lässt sich anschliessend das (meist gelb bis orange gefärbte) Monosubstitutionsprodukt eluieren. Die benzolische Lösung wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Pentan aufgenommen, über eine Fritte mit Filterflocken filtriert und die klare Lösung über Nacht auf Trockeneis aufbewahrt. Dabei bilden sich Kristalle, die nach dem Dekantieren der Lösung i. Hochvak. getrocknet werden.

(b) *Darstellung der disubstituierten Methyl-Komplexe (Ib–IIIb, Vb, VIb).* Um möglichst reines Disubstitutionsprodukt des Typs b zu erhalten ist es vorteilhaft, die Lösungen von I–III, V, VI und Trimethylphosphan so lange zu bestrahlen, bis das IR-Spektrum nur noch die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bande des jeweiligen Monocarbonyls anzeigt. Die Photoreaktion verläuft bei den Indenyl-Verbindungen V und VI nahezu selektiv und man kann die Bestrahlungsdauer auf mehrere Stunden ausdehnen, ohne dass die Bildung von Zweikern-Komplexen des Typs $\text{Ind}(\text{CO})(\text{L})_2\text{M}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Ind}$ störend wird. Im Fall der Cyclopentadienyl-Komplexe II und III hingegen werden bereits von Photolysebeginn an in einer Konkurrenzreaktion die Zweikern-Komplexe $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})_2\text{M}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (IIc, IIIc) gebildet, so dass die Photolyse (nach etwa 2 h) abgebrochen werden sollte, sobald in der Reaktionslösung nur mehr Monosubstitutionsprodukt vorliegt. Man filtriert die Reaktionslösung über Filterflocken, wobei feste Produkte zurückgehalten werden, engt die Lösung auf ca. 40 ml ein und stellt sie über Nacht auf Trockeneis. Es fallen orange bis braune Kristalle aus, die nach dem Dekantieren der Mutterlauge i. Hochvak. getrocknet werden. Eine säulenchromatographische Reinigung lässt sich nicht durchführen.

(c) *Darstellung der Zweikern-Komplexe $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})_2\text{M}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (IIc, IIIc) und $\text{Ind}(\text{CO})(\text{L})_2\text{M}-\text{M}(\text{CO})_3\text{Ind}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$).* Die Ausgangsverbindungen $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (II, III) und $\text{IndM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (V, VI) werden, wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben, in Gegenwart von Trimethylphosphan bestrahlt; die Bestrahlungsdauer wird jedoch bei den Cyclopentadienylverbindungen auf mindestens 3 h, bei den Indenyl-Verbindungen auf 20 h ausgedehnt. Zu diesem Zeitpunkt liegt ein in Pentan unlöslicher, beige bis braun gefärbter Niederschlag vor. Die Reaktionslösung wird abdekantiert, der Rückstand zweimal mit je 50 ml Pentan gewaschen und schliesslich i. Hochvak. getrocknet.

(d) *Darstellung der disubstituierten Chloro-Komplexe $\text{CpM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{Cl}$ (Id–IIIId) und $\text{IndM}(\text{CO})(\text{L})_2\text{Cl}$ (IVd, Vd).* Eine Reaktionslösung, die vorwiegend den jeweiligen Komplex vom Typ b in Pentan enthält, wird auf eine 2 cm hoch mit Kieselgel beschichtete Fritte aufgebracht. Nachdem das Monosubstitutionsprodukt a mit Benzol eluiert worden ist, wird mit Chloroform der Chloro-Komplex des Typs d ausgewaschen. Das Solvens Chloroform wird abgezogen und der Chloro-Komplex aus Pentan umkristallisiert.

(e) *Darstellung von $\text{cis-M}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$ (VII, $M = \text{Cr}$; VIII, $M = \text{Mo}$; IX, $M =$*

TABELLE 2. CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE

Nr.	Komplex [L = P(CH ₃) ₃]	Farbe	Schmp. (°C) ^a (Zers.)	Ausb. (%) ^b	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse (Gef. (ber.) (%))			
						C	H	P	Cr bzw. Mo
Ib	C ₅ H ₅ Cr(CO)(L) ₂ CH ₃	braun	105	20	C ₁₃ H ₂₆ OP ₂ Cr (312,29)	50,23 (50,00)	8,47 (8,39)	20,83 (19,84)	16,94 (16,65)
Id	C ₅ H ₅ Cr(CO)(L) ₂ Cl	dunkelrot	84	26	C ₁₂ H ₂₃ OClP ₂ Cr (332,71)	44,15 (43,32)	6,89 (6,97)	20,82 (18,62)	16,09 (15,63)
VII	Cr(CO) ₂ L ₄	gelb	(155)	10	C ₁₄ H ₃₆ O ₂ P ₄ Cr (412,33)	41,18 (40,78)	8,69 (8,80)	29,52 (30,05)	12,98 (12,61)
IIa	C ₅ H ₅ Mo(CO) ₂ (L) ₂ CH ₃	gelb	100	23	C ₁₁ H ₁₇ O ₂ PMo (308,17)	43,21 (42,87)	5,58 (5,56)	12,43 (10,05)	30,79 (31,13)
Va	C ₉ H ₇ Mo(CO) ₂ (L) ₂ CH ₃	orange	57	17	C ₁₅ H ₁₉ O ₂ PMo (358,23)	50,10 (50,29)	5,58 (5,35)	10,33 (8,65)	26,88 ^c (26,78)
IIb	C ₅ H ₅ Mo(CO)(L) ₂ CH ₃	gelb	99	15	C ₁₃ H ₂₆ OP ₂ Mo (356,24)	43,74 (43,83)	7,12 (7,36)	17,58 (17,39)	27,19 (26,93)
Vb	C ₉ H ₇ Mo(CO)(L) ₂ CH ₃	rotbraun	110	32	C ₁₇ H ₂₈ OP ₂ Mo (406,30)	50,00 (50,25)	6,84 (6,95)	15,81 (15,25)	23,66 (23,61)
IIc	C ₅ H ₅ (CO)(L) ₂ Mo— Mo(CO) ₃ C ₅ H ₅	cremefarben	(186)	89	C ₂₀ H ₂₈ O ₄ P ₂ Mo ₂ (586,27)	40,85 (40,97)	4,92 (4,81)	10,94 (10,57)	29,92 ^{c, d} (32,73)
IId	C ₅ H ₅ Mo(CO)(L) ₂ Cl	orange	168	11	C ₁₂ H ₂₃ OClP ₂ Mo (376,66)	38,39 (38,27)	6,08 (6,15)	15,70 (16,45)	24,44 ^c (25,47)
Vd	C ₉ H ₇ Mo(CO)(L) ₂ Cl	dunkelrot	181	14	C ₁₆ H ₂₅ OClP ₂ Mo (426,72)	45,96 (45,04)	5,99 (5,90)	16,87 (14,52)	22,68 ^c (22,48)
VIII	Mo(CO) ₂ L ₄	braun	(103)	18	C ₁₄ H ₃₆ O ₂ P ₄ Mo (456,28)	36,19 (36,85)	7,93 (7,95)	27,04 (27,15)	21,21 (21,03)
IIIa	C ₅ H ₅ W(CO) ₂ (L) ₂ CH ₃	gelb	106	26	C ₁₁ H ₁₇ O ₂ PW (396,08)	33,46 (33,36)	4,26 (4,33)	9,20 (7,82)	
VIIa	C ₉ H ₇ W(CO) ₂ (L) ₂ CH ₃	orange	75	18	C ₁₅ H ₁₉ O ₂ PW (446,14)	40,67 (40,38)	4,30 (4,29)	7,10 (6,94)	
IIIb	C ₅ H ₅ W(CO)(L) ₂ CH ₃	gelborange	110	19	C ₁₃ H ₂₆ OP ₂ W (444,15)	35,54 (35,16)	6,00 (5,90)	14,83 (13,95)	
IIIc	C ₅ H ₅ (CO)(L) ₂ W— W(CO) ₃ C ₅ H ₅	cremefarben	(136)	91	C ₂₀ H ₂₈ O ₄ P ₂ W ₂ (762,09)	30,88 (31,52)	3,42 (3,70)	8,67 ^d (8,13)	
IIIId	C ₅ H ₅ W(CO)(L) ₂ Cl	hellrot	176	10	C ₁₂ H ₂₃ OClP ₂ W (464,57)	31,31 (31,03)	5,18 (4,99)	13,39 (13,33)	
VIIb	C ₉ H ₇ W(CO)(L) ₂ CH ₃	rot	108	44	C ₁₇ H ₂₈ OP ₂ W (494,21)	42,06 (41,32)	5,73 (5,71)	12,53 (12,53)	
VIIId	C ₉ H ₇ W(CO)(L) ₂ Cl	dunkelrot	159	13	C ₁₆ H ₂₅ OClP ₂ W (514,63)	38,40 (37,34)	5,18 (4,90)	12,20 (12,04)	

^a Unter Argon, ^b Nicht optimiert, ^c P und Mo können gegenseitig stören, ^d Sehr luftempfindlich.

W). Eine Lösung von 0.003 Mol Indenyl-metall-tricarbonylmethyl (IV, V, VI) und 2.0 ml (0.02 Mol) Trimethylphosphan wird in 300 ml Pentan gelöst und belichtet. Nach einstündiger bzw. 20-stündiger Bestrahlung (V, VI) wird die braune Reaktionslösung auf eine Fritte gegeben, die mit etwa 2 cm Kieselgel/Hexan beschichtet ist. Die Komplexe VII, VIII und IX lassen sich mit Benzol eluieren und nach dem Abziehen des Solvens aus Pentan bei Trockeneistemperatur umkristallisieren.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. Drs. h.c. E.O. Fischer vielmals für die Bereitstellung wichtiger Institutsmittel, Herrn Prof. Dr. M. Herberhold und Herrn Dr. G.A. Süss für hilfreiche Diskussionen und Herrn Dr. F.R. Kreissi für die Aufnahme und Auswertung der ^{31}P -NMR-Spektren.

Literatur

- 1 K.W. Barnett und D.W. Slocum, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 1.
- 2 K.W. Barnett, D.L. Beach und T.G. Pollmann, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9 (1973) 131.
- 3 P. Hackett und A.R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1972) 2434.
- 4 T.A. George und C.D. Turnipseed, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 394.
- 5 H.G. Alt, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1139.
- 6 K. Leonhard und H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 649.
- 7 H.G. Alt, *J. Organometal. Chem.*, 124 (1977) 167.
- 8 M.D. Rausch, T.E. Gismondi, H.G. Alt und J.A. Schwärzle, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 998.
- 9 R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2030.
- 10 R.W. Harrigan, G.S. Hammond und H.B. Gray, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) 79.
- 11 (a) E. Vitz und C.H. Brubaker, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) C16; (b) E. Vitz, P.J. Wagner und C.H. Brubaker, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) 301.
- 12 A.J. Hart-Davis und R.J. Mawby, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2403.
- 13 M. Herberhold, R. Klein und H.G. Alt, *Israel J. Chem.*, 15 (1976/77) 206.
- 14 L. Beach, M. Dattilo und K.W. Barnett, *J. Organometal. Chem.*, 140 (1977) 47.
- 15 F.A. Cotton und C.M. Lukehart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2672.
- 16 H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2862.
- 17 H.G. Alt, J.A. Schwärzle und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, 158 (1978) C7.
- 18 H. Werner und B. Juthani, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) C39.
- 19 H.F. Klein und H.H. Karsch, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 473; *Chem. Ber.*, 108 (1975) 944; *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2515.
- 20 E. Samuel und M.D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6263.
- 21 T.A. George und C.D. Sterner, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 165.
- 22 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 23 A. Davison, J.A. McCleverty und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1133.
- 24 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 475.