

## ALTERNATIV-LIGANDEN

### XII\*. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON M(CO)<sub>n</sub> L-KOMPLEXEN (M = Cr, Mo, W) DER CHELATLIGANDEN Me<sub>2</sub>XGeMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X'Me<sub>2</sub> (Me = CH<sub>3</sub>; X, X' = N, P, As)

K. BETKA und J. GROBE \*

*Eduard Zintl-Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,  
Hochschulstrasse 4, D-6100 Darmstadt (West-Germany)*

(Eingegangen den 13 Oktober 1980)

#### Summary

The reaction of M(CO)<sub>4</sub>(NBD) (NBD = norbornadiene; M = Cr, Mo, W) with the ligands Me<sub>2</sub>XGeMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X'Me<sub>2</sub> yields the chelate complexes (CO)<sub>4</sub>M-[Me<sub>2</sub>XGeMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X'Me<sub>2</sub>] for X, X' = P, As, but not for X and/or X' = N. The attempt, to synthesize the compound (CO)<sub>4</sub>W[Me<sub>2</sub>AsGeMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>] by replacement of two *cis*-coordinated piperidine ligands from *cis*-W(CO)<sub>4</sub>(pip)<sub>2</sub>, leads to the formation of the *cis*-disubstituted product W(CO)<sub>4</sub>[Me<sub>2</sub>AsGeMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> with two As donor atoms. The reaction of Cr(CO)<sub>4</sub>(NBD) with Me<sub>2</sub>AsGeVi (Vi = vinyl) gives *cis*-Cr(CO)<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>AsGeMe<sub>2</sub>Vi)<sub>2</sub> and not the possible  $\sigma/\pi$ -chelate Cr(CO)<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>AsGeMe<sub>2</sub>Vi). For comparison the monosubstituted derivatives Cr(CO)<sub>5</sub>L (L = ClGeMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X'Me<sub>2</sub> (X' = P, As); Me<sub>2</sub>AsGeMe<sub>2</sub>Vi) have been prepared from Cr(CO)<sub>5</sub>THF or Cr(CO)<sub>5</sub>Py and the ligand. The complex Cr(CO)<sub>5</sub>(Me<sub>2</sub>NGeMe<sub>2</sub>Vi) is not formed by analogous reactions. The new compounds are characterized by analytical and spectroscopic (IR, NMR, mass spectral) methods.

#### Zusammenfassung

Die Umsetzung von M(CO)<sub>4</sub>(NBD) (NBD = Norbornadien; M = Cr, Mo, W) mit den Liganden Me<sub>2</sub>XGeMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X'Me<sub>2</sub> liefert für X, X' = P, As die Chelatkomplexe (CO)<sub>4</sub>M[Me<sub>2</sub>XGeMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X'Me<sub>2</sub>], nicht jedoch für X und/oder X' = N. Der Versuch, durch Ersatz zweier *cis*-ständiger Piperidinliganden aus *cis*-W(CO)<sub>4</sub>(pip)<sub>2</sub> die Verbindung (CO)<sub>4</sub>W[Me<sub>2</sub>AsGeMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>] zu synthetisieren führt zum *cis*-Disubstitutionsprodukt W(CO)<sub>4</sub>[Me<sub>2</sub>AsGeMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

\* Mitteilung XI s. Lit. 1.

$\text{NMe}_2]_2$  mit zwei As-Donorliganden. Die Umsetzung von  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NBD})$  mit  $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$  ( $\text{Vi} = \text{vinyl}$ ) liefert  $\text{cis-Cr}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi})_2$  und nicht den möglichen  $\sigma/\pi$ -Chelatkomplex  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi})$ . Zum Vergleich werden die monosubstituierten Derivative  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  ( $\text{L} = \text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$  ( $\text{X}' = \text{P}, \text{As}$ );  $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$ ) durch Reaktion der Liganden mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  bzw.  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$  dargestellt. Der Komplex  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$  ist nicht zugänglich. Die neuen Verbindungen werden durch analytische und spektroskopische (IR, NMR, MS) Untersuchungen charakterisiert.

## Einleitung

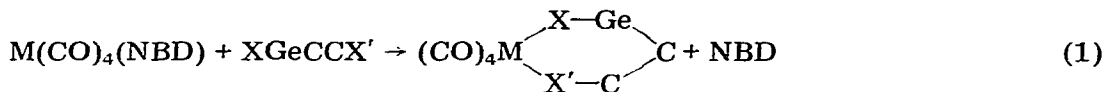
Zur Klärung der Fragen nach Existenz und Ausmass von  $(d-d)\pi$ -Wechselwirkungen in der Übergangsmetall-Ligand-Verknüpfung und  $(p-d)\pi$ -Bindungsanteilen zwischen Elementen der V. und IV. Hauptgruppe des Periodensystems untersuchen wir seit einigen Jahren systematisch das Koordinationsverhalten von "Alternativ-Liganden" des Typs  $\text{Me}_2\text{XM}'\text{Me}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2$  ( $\text{M}' = \text{Si}, \text{Ge}$ ;  $\text{X}, \text{X}' = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ) [2]. Hierbei ergaben sich interessante Aspekte, deren abschliessende Interpretation jedoch ohne zusätzliche Informationen nicht möglich ist. Die vorliegende Arbeit berichtet über neue Metallcarbonylderivate der potentiellen Sechsring-Chelatliganden  $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$  ( $\text{X}, \text{X}' = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ) und ausgewählter Vorstufen dieser Liganden.

Im Folgenden wird als Abkürzung die Atomfolge des Ligandengerüsts verwendet, z.B.  $\text{XGeCCX}'$  und  $\text{M}(\text{CO})_4(\text{XGeCCX}')$ .

## Darstellung der Komplexe

1. *Umsetzung der Chelatliganden mit  $\text{M}(\text{CO})_4(\text{NBD})$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{NBD} = \text{Norbordadien}$ )*

Wie in früheren Arbeiten [3,4] werden zur Darstellung der Chelatkomplexe als Reaktionspartner der Liganden  $\text{XGeCCX}'$  die Norbornadientetracarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs eingesetzt. Der Reaktionsverlauf lässt sich allgemein durch Gl. 1 wiedergeben.



Da die eingesetzten Chelatliganden bessere Donor-Akzeptor-Eigenschaften erwarten lassen als Norbornadien, sollte unter milden Bedingungen ein rascher Austausch erfolgen. Allerdings sind als Funktion der Donoratome X und X' erhebliche Unterschiede in der Bildungstendenz der Komplexe vorherzusagen. So sind Aminliganden wegen der fehlenden Rückbindungsfähigkeit für die Kombination mit  $\text{M}(\text{CO})_n$ -Fragmenten weniger gut geeignet als Phosphan- oder Arsanliganden. Die Koordinationstendenz der Chelatliganden wird ausserdem durch sterische Effekte, bedingt durch die unterschiedliche Grösse der Kettenglieder X, Ge, C und X', bestimmt, so dass wegen des kleineren Chelateffekts für die Sechsringchelate eine geringere Stabilität resultiert als für die früher untersuchten Fünfringsysteme [3].

1.1. *Reaktion von  $\text{NGeCCX}'$  ( $X' = \text{N, P, As}$ ) und  $\text{XGeCCN}$  ( $X = \text{P, As}$ ) mit  $\text{M}(\text{CO})_4(\text{NBD})$  ( $M = \text{Cr, Mo, W}$ ). Die vor einiger Zeit beschriebenen Umsetzungen der Silyl-Liganden  $\text{Me}_2\text{NSiMe}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2$  mit  $\text{M}(\text{CO})_4(\text{NBD})$  [4,5] führen erwartungsgemäss nicht zu den angestrebten Chelatkomplexen. Die ( $p-d$ ) $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Silicium setzt die Donorstärke des N so weit herab, dass das  $\text{SiNMe}_2$ -Ende dieser Chelatliganden nicht mehr zur Koordination befähigt ist. Die Umsetzungen der analogen Germaniumliganden  $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{X}'\text{Me}_2$  mit  $\text{M}(\text{CO})_4(\text{NBD})$  liefern dagegen in allen Fällen die erwarteten Chelatkomplexe [3]. Die thermische Belastbarkeit der erhaltenen Verbindungen ist jedoch erstaunlich gering. So zersetzt sich das  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  in Cyclohexan bereits bei Raumtemperatur. Auch die Derivate  $\text{M}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  ( $X = \text{P, As}$ ) weisen nur geringe thermische Stabilität auf. Dies ist wahrscheinlich eine Folge der grossen, sterisch bedingten Spannung im Fünfringchelatkomplex.*

Die vorliegenden Erkenntnisse lassen für die Reaktionen der Chelatliganden  $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$  mit  $\text{M}(\text{CO})_4(\text{NBD})$  ähnliche Schwierigkeiten erwarten. In Übereinstimmung damit gelingt die Bildung und Isolierung der Chelatkomplexe in keinem Fall. Die Untersuchung der Reaktionsgemische liefert Hinweise auf die Bildung von Monosubstitutionsprodukten, die sich allerdings bei den Operationen zur Reinisolierung zersetzen.

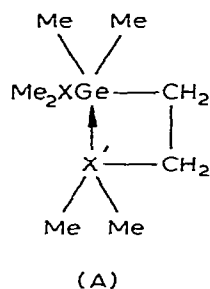
Für die im Vergleich zu den Fünfringchelatkomplexen verringerte Stabilität der Sechsringchelate sind mehrere Gründe erkennbar. Die mit steigender Ringgrösse beobachtete Abnahme des Chelateffekts [6] gibt den Donor-Akzeptor-Eigenschaften, die für beide Ligandentypen in erster Näherung gleich sind, grösseres Gewicht. Daher bedarf die experimentell nachgewiesene Instabilität der Sechsringchelate  $\text{MNMe}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$  und  $\text{MXMe}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  im Vergleich zu dem in der Literatur [7] beschriebenen stabilen Komplex  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$  einer zusätzlichen Begründung. Die Liganden unterscheiden sich in zwei wesentlichen Parametern: die "Alternativ-Liganden" enthalten GeX- bzw. GeN-Donorgruppen anstelle der CP- bzw. CN-Donatoren der Verbindung  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ , und der Raumbedarf der  $\text{GeMe}_2$ -Gruppierung ist weit grösser als der einer  $\text{CH}_2$ -Brücke.

Die bessere Donorqualität der  $\text{CXR}_2$ -Gruppen steht im Widerspruch zu der Elektronegativitätsabstufung. Unterstützt durch den +I-Effekt der beiden Methylgruppen, ist für  $\text{GeXMe}_2$ -Liganden wegen der geringeren Elektronegativität des Germaniums eine grössere Donorstärke als für  $\text{CXMe}_2$ -Gruppen zu erwarten. Die tatsächlich beobachtete geringere Basizität der  $\text{GeXMe}_2$ -Donatoren lässt sich durch  $\text{X} \rightarrow \text{Ge}$  ( $p-d$ ) $\pi$ -Wechselwirkungen erklären.

Dass auch der Raumbedarf der  $\text{GeMe}_2$ -Gruppe einen destabilisierenden Effekt ausübt, lässt sich an massstabgerechten, unter Verwendung der kovalenten Radien und der Annahme angenähert tetraedrischer Umgebung der Ligandenatome konstruierten Molekülmodellen nachweisen.

Einen gewissen Beitrag zur beobachteten Instabilität leistet wahrscheinlich auch die intramolekulare Wechselwirkung in den freien Liganden (Formel A) [1]. Sie macht die thermodynamische Gesamtbilanz bei der Bildung der Chelatkomplexe etwas ungünstiger.

1.2. *Reaktionen der  $\text{XGeCCX}'$ -Liganden ( $X, X' = \text{P, As}$ ) mit  $\text{M}(\text{CO})_4(\text{NBD})$  ( $M = \text{Cr, Mo, W}$ ). Die gute Koordinationsfähigkeit der Phosphane und Arsane,*



die der Möglichkeit zur Ausbildung von ( $d-d$ ) $\pi$ -Rückbindungen zwischen Metallzentrum und Phosphor bzw. Arsen zugeschrieben wird, ermöglicht die glatte und schonende Darstellung der Chelatkomplexe  $M(\text{CO})_4(\text{XGeCCX}')$  ( $M = \text{Cr, Mo, W}$ ;  $\text{X, X}' = \text{P, As}$ ) aus  $M(\text{CO})_4(\text{NBD})$  und  $\text{XGeCCX}'$ . Die Umsetzungen laufen in absolutem Cyclohexan oder ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden ab und liefern die Produkte in Ausbeuten von 24 bis 66%. Wegen der sehr guten Löslichkeit in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln fallen die gewünschten Verbindungen in Cyclohexan gelöst an und können von den schwer löslichen polymeren Nebenprodukten durch Filtration getrennt werden. Die Abtrennung geringer Mengen löslicher Verunreinigungen gelingt durch eine Kombination von Sublimations- und Extraktionsschritten. Die thermische Belastbarkeit der farbigen wachsartigen oder kristallinen Verbindungen ist gering; oberhalb  $80^\circ\text{C}$  tritt Zersetzung ein. Die Blockierung der freien Elektronenpaare der Donoratome im Komplex führt zu einer im Vergleich zu den freien Liganden erhöhten Stabilität gegenüber Luft-sauerstoff. Die Zusammensetzung der Chelatkomplexe wird analytisch und spektroskopisch gesichert.

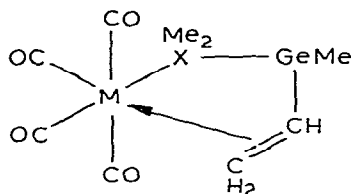
Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen zeigen die typische Hochfeldverschiebung der  $\text{Me}_2\text{Ge}$ -Protonenresonanzen und weisen damit auf eine im Vergleich zu den freien Liganden erhöhte Elektronendichte dieser Protonen hin. Die Signale der  $\text{Me}_2\text{XGe}$ - und der  $\text{Me}_2\text{X}'\text{C}$ -Protonen sind gegenüber denen der freien Liganden zu tiefem Feld verschoben. Dies führt im Fall der  $\text{PGeCCP}$ -Komplexe zur Überlagerung, für  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PGeCCP})$  sogar zu exakt gleicher Lage der  $\text{Me}_2\text{P}$ -Signalgruppen. Durch Doppelresonanzexperimente, d.h. gezielte Entkoppelung des einen oder anderen  $^{31}\text{P}$ -Kerns, wird eine eindeutige Zuordnung der Signale möglich.

Die Zuordnung der sehr nahe beieinanderliegenden  $\text{Me}_2\text{As}$ -Protonensignale der  $M(\text{CO})_4(\text{AsGeCCAs})$ -Komplexe basiert auf der Annahme, dass beide Signale durch die Koordination eine Tieffeldverschiebung erfahren, und wird gestützt durch die Beobachtung entsprechender Koordinationsverschiebungen bei den Chelatkomplexen  $M(\text{CO})_4(\text{AsGeCCP})$  und  $M(\text{CO})_4(\text{PGeCCAs})$ . Besonders einfach wird die Zuordnung der Signale im Fall der phosphorhaltigen Verbindungen durch das Auftreten der  $J(\text{PH})$ -Kopplungen. In den Massenspektren wird in allen Fällen der Molekülpeak beobachtet und das für  $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Verbindungen charakteristische Fragmentierungsmuster gefunden.

## 2. Umsetzung der Halbliganden $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{Vi}$ ( $\text{X} = \text{N, As}$ ) mit $M(\text{CO})_4(\text{NBD})$

Die Umsetzungen der Verbindungen  $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{Vi}$  mit  $M(\text{CO})_4(\text{NBD})$

dienten der Überprüfung der Frage, ob sie unter Beteiligung der Vinylgruppe entsprechend Formel B als  $\sigma/\pi$ -Chelatliganden fungieren können oder nicht.



(B)

Als Konkurrenzreaktion zur Chelatbindung ist die Koordination von zwei Liganden an ein Metallzentrum unter Bildung von *cis*- oder *trans*- $M(\text{CO})_4\text{L}_2$  zu erwarten, eine Austauschreaktion, die mit einzähnigen Phosphanliganden nach Arbeiten von Schumann und Mitarbeitern [8] möglich ist.

Die Untersuchungen ergeben, dass in keinem Fall die Chelatkomplexe gebildet werden. Die Reaktionen von  $M(\text{CO})_4(\text{NBD})$  mit  $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$  liefern Produktgemische, aus denen sich weder durch Kristallisation noch durch Sublimation Reinsubstanzen isolieren lassen. Dagegen führt die gute Koordinationsfähigkeit der  $\text{Me}_2\text{AsGe}$ -Gruppe bei der Umsetzung von  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NBD})$  mit  $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$  im Molverhältnis 1/1 zur Koordination von zwei Liganden unter Bildung des Komplexes *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi})_2$ .

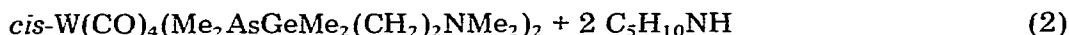
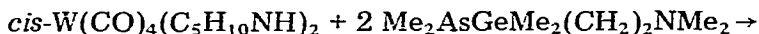
Die Identität der Verbindung wird analytisch und spektroskopisch gesichert. Die Koordination zweier  $\text{Me}_2\text{AsGe}$ -Gruppen in *cis*-Position führt zu einer grösseren Tieffeldverschiebung der  $\text{Me}_2\text{As}$ -Protonensignale als im Fall des Chelatkomplexes  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{AsGeCCAs})$ . Im Gegensatz zu der für die Chelatliganden  $\text{XGeCCX}'$  beobachteten Hochfeldverschiebung der  $\text{GeMe}_2$ -Signale resultiert bei der Koordination zweier  $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$ -Liganden eine Verschiebung der  $\text{GeMe}_2$ -Resonanzen zu tiefem Feld.

### 3. Umsetzung von $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ mit *cis*- $M(\text{CO})_4(\text{pip})_2$ ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ; *pip* = Piperidin)

Wie bereits in Abschnitt 1.1 diskutiert, führen die Umsetzungen von  $M(\text{CO})_4(\text{NBD})$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) mit dem Liganden  $\text{AsGeCCN}$  nicht zu den gewünschten Chelatkomplexen. Ein Grund für diesen Befund dürfte in der geringen Grösse des Chelateffektes für die Bildung der Sechsringchelate zu suchen sein. Die als Austauschsysteme vorgegebenen  $M(\text{CO})_4(\text{NBD})$ -Verbindungen stellen selbst bereits *cis*-Chelatkomplexe dar und sind deshalb im Hinblick auf die Grösse des Chelateffektes ungünstiger als zweifach substituierte *cis*- $M(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Derivate. Von Darensbourg et al. [9] werden die *cis*- $M(\text{CO})_4(\text{pip})_2$ -Komplexe ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ; *pip* =  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ ) als Ausgangsverbindungen für die schonende Einführung von Phosphanliganden genutzt.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen von *cis*- $M(\text{CO})_4(\text{pip})_2$  mit  $\text{AsGeCCN}$  im Molverhältnis 1/1 wird in keinem Fall Chelatbildung beobachtet. Es liegen jedoch eindeutige Hinweise auf die Bildung von Mono- und Disubstitutionsprodukten mit Arsen als Donoratom vor. So lässt sich als Produkt der Umsetzung von *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4(\text{pip})_2$  mit  $\text{AsGeCCN}$  in absolutem Benzol ein braunes Öl isolieren, das nach spektroskopischen Untersuchungen als Hauptbestandteil

die Verbindung  $cis\text{-W}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2$  enthält, die entsprechend Gl. 2 gebildet wird. Das IR-Spektrum im CO-Valenzschwingungsbereich zeigt



charakteristische Banden für ein Gemisch aus Mono- und Disubstitutionsprodukt. Die Lage der Banden und die daraus nach Cotton und Kraihanzel [13] berechneten Kraftkonstanten (Tab. 6) weisen das Arsen als das Donoratom aus.

Die als Regression bezeichnete Erniedrigung des Substitutionsgrades wurde auch von Schumann et al. [8] bei der Darstellung von *cis*-Disubstitutionsprodukten mit voluminösen Liganden, z.B. bei der Synthese der Verbindungen  $cis\text{-M}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{GeR}_3)_5]_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) nachgewiesen. Die Reinisolierung dieser Komplexe schlug fehl, weil bei Erhöhung der Konzentration durch Abziehen des Lösungsmittels Regression und *cis*–*trans*-Isomerisierung erfolgt.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des  $\text{W}(\text{CO})_4(\text{AsGeCCN})_2$  sind die Signale der  $\text{Me}_2\text{Ge}$ - und der  $\text{Me}_2\text{AsGe}$ -Protonen im Vergleich zum freien Liganden zu tieferem Feld verschoben. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Koordinationseffekten, die bei der Bildung des Komplexes  $cis\text{-Cr}(\text{CO})_4(\text{AsGeVi})_2$  beobachtet werden. Der praktisch unveränderte  $\delta$ -Wert für die  $\text{Me}_2\text{NC}$ -Protonen lässt erkennen, dass die  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe im Komplex unkoordiniert vorliegt.

#### 4. Darstellung von Monosubstitutionsprodukten $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$

In Abschnitt 1.1 wurde zur Deutung der Instabilität der Chelatkomplexe  $\text{M}(\text{CO})_4(\text{XGeCCX}')$  mit  $\text{X}$  oder  $\text{X}' = \text{N}$  u.a. eine intramolekulare  $\text{X}' \rightarrow \text{Ge}$ -Wechselwirkung in den freien Liganden in Betracht gezogen. Weitere Informationen zu diesem Problem sollten sich aus den Koordinationseffekten bei der Bildung von Monosubstitutionsprodukten  $\text{M}(\text{CO})_5(\text{X}'\text{CCGeX})$  ableiten lassen. Bei Aufhebung der intramolekularen Wechselwirkung sind signifikante Änderungen der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der  $\text{GeMe}_2\text{XMe}_2$ -Gruppierung zu erwarten. Die Komplexe  $\text{M}(\text{CO})_5(\text{X}'\text{CCGeX})$  sind ausserdem als Zwischenstufen für die Darstellung der Zweikernsysteme  $(\text{CO})_5\text{MX}'\text{CCGeXM}'(\text{CO})_5$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) von Interesse.

Zur schonenden Darstellung der Komplexe  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  bietet sich das von Strohmeier und Müller [10] beschriebene photochemische Verfahren an, das in zwei Varianten Anwendung findet: (a) Bestrahlung eines Lösungsgemisches aus Hexacarbonyl und Ligand ("direktes" Verfahren [11]). (b) Bildung des labilen Komplexes  $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$  durch Bestrahlung des in Tetrahydrofuran gelösten Hexacarbonyls und anschliessender Austausch von THF gegen  $\text{L}$  in einer Dunkelreaktion ("indirektes" Verfahren [12]). Das Verfahren b ist vor allem für Liganden geeignet, bei denen eine Beteiligung an der Photoreaktion nicht auszuschliessen ist.

Zur Einführung von Liganden mit ausreichender thermischer Stabilität sind als Reaktionspartner auch weniger reaktive Monosubstitutionsprodukte wie  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$  oder  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{pip})$  geeignet. Der Austausch der N-Liganden gegen Phosphan- oder Arsanliganden erfordert Temperaturen von  $70\text{--}80^\circ\text{C}$ .

4.1. Reaktion von  $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{X}'\text{Me}_2$  ( $\text{X}' = \text{P}, \text{As}$ ) mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ . Bei der Reaktion von  $\text{ClGeCCX}'$  mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  entsprechend dem indirekten photochemischen Verfahren [12] bilden sich bereits bei Raumtemperatur die  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{X}'(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$ -Komplexe. Die Verbindungen sind auch, ausgehend

von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$ , zugänglich. Zum Austausch muss hier allerdings in benzolischer Lösung auf ca.  $70^\circ\text{C}$  erhitzt werden.

In beiden Fällen liefert die Kurzwegdestillation im Vakuum bei  $120\text{--}140^\circ\text{C}$  die reinen Verbindungen als farbige zähflüssige Öle in ca. 50%iger Ausbeute. Analytische und spektroskopische Untersuchungen bestätigen die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindungen.

Die Signale der  $\text{Me}_2\text{X}'$ -Protonen, die bei der Koordination der Chelatliganden generell eine Tieffeldverschiebung erfahren, sind für  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}'\text{CCGeCl}$  im Vergleich zum freien Liganden nicht (bei  $\text{X}' = \text{P}$ ) oder geringfügig zu höherem Feld (bei  $\text{X}' = \text{As}$ ) verschoben. Ausserdem ist im Komplex die im freien Liganden beobachtete  $^5J(\text{PCCGeCH})$ -Kopplung nicht mehr nachzuweisen. Diese Befunde lassen sich deuten, wenn man in den freien Liganden eine schwache intramolekulare  $\text{X}' \rightarrow \text{Ge}$ -Wechselwirkung entsprechend Formel A (s. 1.1) annimmt, die durch Koordination der  $\text{Me}_2\text{X}'$ -Gruppe an das Übergangsmetall aufgehoben wird.

**4.2. Reaktion von  $\text{Me}_2\text{XGeMe}_2\text{Vi}$  ( $\text{X} = \text{N}, \text{As}$ ) mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ .** Aus der Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$  mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  nach der indirekten photochemischen Methode von Strohmeier et al. [12] lässt sich das gewünschte Monosubstitutionsprodukt  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{NGeMe}_2\text{Vi}$  nicht isolieren. Die geringe Stabilität dieser Verbindung, eine Folge der schlechten Donor—Akzeptor-Eigenschaften der  $\text{Me}_2\text{NGe}$ -Gruppe, führt bereits bei Raumtemperatur zur Bildung von Zersetzungsprodukten.

Setzt man dagegen die analoge Arsenverbindung  $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$  mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$  in siedendem Benzol um, so bildet sich der stabile Komplex  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$ . Die Verbindung fällt als rotbraunes leichtbewegliches Öl an und lässt sich durch Kurzwegdestillation im Vakuum bei  $120\text{--}145^\circ\text{C}$  rein gewinnen. Das IR-Spektrum im CO-Valenzbereich (Tab. 7) und die Protonenresonanzdaten (Tab. 1) bestätigen das Vorliegen des Monosubstitutionsproduktes mit As als Donoratom.

## Spektroskopische Untersuchungen

Die spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen werden an dieser Stelle nur in Tabellen gesammelt. Sie haben wesentlichen Anteil an der eindeutigen Charakterisierung der Verbindungen, sollen darüber hinaus jedoch als Basis für die Diskussion von Ligandeneigenschaften und Bindungsfragen dienen. Ihre Interpretation wird Inhalt der nachfolgenden Arbeit sein.

### 1. Kernresonanzspektren

Die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengefasst. Sie bestätigen in allen Einzelheiten die in den Komplexen vorliegenden Gruppierungen und deren Verknüpfung. Die beobachteten Unterschiede in den chemischen Verschiebungen und den Kopplungskonstanten der freien und koordinierten Liganden geben Aufschluss über die an das Metallatom gebundenen Donoratome. Die angegebenen  $\delta$ -Werte für die  $\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{X}'$ - und  $\text{GeCH}=\text{CH}_2$ -Protonen beziehen sich jeweils auf die Mitte der komplexen Signalgruppe. Die Spektren werden in deuterobenzolischer Lösung ( $^1\text{H} = 0.1\text{ M}$ ;  $^{31}\text{P} = 0.5\text{ M}$ ) mit TMS bzw.  $\text{P}(\text{OMe})_3$  als innerem Standard registriert.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN ( $\delta$ ) DER DARGESTELLTEN KOMPLEXE  $L_nCr(CO)_{6-n}$  IM  $^1H$ -NMR-SPEKTRUM <sup>a</sup>

Komplex	$\delta$ (H) (ppm)				
	Me <sub>2</sub> XGe	GeMe <sub>2</sub>	GeCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> X'	GeVi	CX'Me <sub>2</sub>
(CO) <sub>5</sub> CrMe <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> GeMe <sub>2</sub> Cl	—	0.35	1.28(m)	—	0.78(d)
(CO) <sub>5</sub> CrMe <sub>2</sub> As(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> GeMe <sub>2</sub> Cl	—	0.36	1.26(m)	—	0.72
(CO) <sub>5</sub> CrMe <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> Vi	0.92	0.23	—	5.77(m)	—
(CO) <sub>4</sub> Cr(Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> Vi) <sub>2</sub>	1.06	0.44	—	6.00(m)	—
(CO) <sub>4</sub> CrL					
L = Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	1.07(d)	0.04(d)	0.89(m)	—	1.07(d)
L = Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	1.07(d)	0.03(d)	0.91(m)	—	0.96
L = Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	1.02	0.06	0.83(m)	—	0.98
L = Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	1.01	0.07	0.93(m)	—	1.09(d)

<sup>a</sup> Lösungsmittel: Deuterobenzol 0.1 molar, Innerer Standard: TMS  $\delta$  0.00 ppm).

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN ( $\delta$ ) DER DARGESTELLTEN KOMPLEXE  $L_nMo(CO)_4$  UND  $L_nW(CO)_4$  IM  $^1H$ -NMR-SPEKTRUM <sup>a</sup>

Komplex (CO) <sub>4</sub> ML <sub>n</sub>		$\delta$ (H) (ppm)			
M	L	Me <sub>2</sub> XGe	GeMe <sub>2</sub>	GeCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> X'	CX'Me <sub>2</sub>
Mo	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	1.07(d)	0.02(d)	0.83(m)	1.04(d)
W	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	1.22(d)	0.02(d)	0.86(m)	1.18(d)
Mo	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	1.07(d)	0.01(d)	0.82(m)	0.95
W	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	1.23(d)	0.01(d)	0.96(m)	1.06
Mo	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	1.02	0.08	0.92(m)	0.98
W	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	1.15	0.08	0.92(m)	1.09
Mo	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	1.01	0.07	0.89(m)	1.06(d)
W	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	1.11	0.04	0.87(m)	1.19(d)
W	(Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1.25	0.43	1.70(m)	2.03(d)

<sup>a</sup> Lösungsmittel: Deuterobenzol 0.1 molar, innerer Standard: TMS ( $\delta$  0.00 ppm).

TABELLE 3

KOPPLUNGSKONSTANTEN  $J$ (PH) (Hz) DER KOMPLEXE

Komplex		$^2J$ (Me <sub>2</sub> PGe)	$^3J$ (PGeMe <sub>2</sub> )	$^2J$ (CPMe <sub>2</sub> )
(CO) <sub>5</sub> CrMe <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> GeMe <sub>2</sub> Cl		—	—	7.5
(CO) <sub>4</sub> ML				
M	L			
Cr	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	7.0	4.0	7.0
Mo	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	6.5	4.3	6.5
W	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	7.0	4.5	7.0
Cr	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	6.8	4.3	—
Mo	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	6.5	4.3	—
W	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	7.0	4.5	—
Cr	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	—	—	6.8
Mo	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	—	—	6.3
W	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	—	—	7.0



TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN ( $\delta$ ) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN ( $J(\text{PMP})$ ) DER HERGESTELLTEN KOMPLEXE IM  $^{31}\text{P}$ -NMR-SPEKTRUM

Komplex $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}$		$\delta(\text{P})$ (ppm)		$J(\text{PP})$ (Hz)
M	L	GePMe <sub>2</sub>	CPMe <sub>2</sub>	
Cr	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	-59.9(d)	13.1(d)	29.3
Mo	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	-84.6(d)	-11.0(d)	22.0
W	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	-110.0	-34.5	—
Cr	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	-61.5	—	—
Mo	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	-85.6	—	—
W	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	-111.4	—	—
Cr	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	—	12.9	—
Mo	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	—	-10.9	—
W	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	—	-34.2	—
Cr	$(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$	—	20.0	—

Lösungsmittel: Deuterobenzol 0.5 molar. Innerer Standard: P(OMe)<sub>3</sub> [ $\delta = +140$  ppm, rel. zu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%)].

## 2. Massenspektren

Die Massenspektren werden vornehmlich zur Bestätigung der Molekülgröße aufgenommen. Mit Ausnahme des  $\text{W}(\text{CO})_4[\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]_2$  zeigen alle Komplexe den Molekülpeak. Charakteristisch ist die sukzessive Abspaltung der CO-Liganden bis zum stabilen Bruchstückion  $\text{ML}^+$ . In einigen Fällen ist dieses Fragment aus Metallatom und Ligand der Basispeak. Die Spektren zeigen in charakteristischer Weise die natürlich vorkommenden Isotope des Germaniums, Chroms, Molybdäns und Wolframs. In Tab. 5 sind die Massen und die relativen Häufigkeiten der wichtigsten Bruchstückionen zusammengestellt.

## 3. Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der neuen Komplexe werden im Bereich von 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  in benzolischer Lösung registriert. Beim Vergleich der Spektren mit denen der freien Liganden fallen Unterschiede vor allem im Carbonylbereich zwischen 2100 und 1500  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ) und zwischen 800 und 400  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{MC})$ ;  $\delta(\text{MCO})$ ) auf. Da die CO-Valenzschwingungen für Aussagen über die Ligandeneigenschaften herangezogen werden, wird dieser Bereich des Spektrums zusätzlich in Cyclohexan als Lösungsmittel registriert. Die  $\nu(\text{CO})$ -Daten sind in Tab. 6 und 7 zusammengefasst. In Fig. 1 sind die IR-Spektren der Chromkomplexe abgebildet. Die Spektren der analogen Molybdän- und Wolframverbindungen weichen von den abgebildeten nur in den Bereichen der CO-Valenz- und MCO-Deformationsschwingungen deutlich ab.

## Experimentelles

### 1. Allgemeine Arbeitsmethoden

Hinsichtlich der allgemeinen Methoden sei auf die vorausgehende Arbeit verwiesen [1]. Die experimentellen Parameter der Umsetzungen finden sich in Tab. 8, die analytischen Daten in Tab. 9.

TABELLE 5  
RELATIVE HÄUFIGKEIT<sup>a</sup> EINIGER IONEN IN DEN MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE

Komplex	M(CO) <sub>5</sub> L <sup>+</sup>		M(CO) <sub>4</sub> L <sup>+</sup>		M(CO) <sub>3</sub> L <sup>+</sup>		M(CO) <sub>2</sub> L <sup>+</sup>		M(CO)L <sup>+</sup>		ML <sup>+</sup>	
	m/e	%	m/e	%	m/e	%	m/e	%	m/e	%	m/e	%
(CO) <sub>5</sub> CrMe <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> GeMe <sub>2</sub> Cl	420	6	392	—	364	—	336	1	308	7	280	37
(CO) <sub>5</sub> CrMe <sub>2</sub> As(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> GeMe <sub>2</sub> Cl	464	11	436	1	408	1	380	3	352	30	324	100
(CO) <sub>5</sub> CrMe <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	428	7	400	—	372	2	344	3	316	11	288	38
(CO) <sub>4</sub> Cr(Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	636	10	608	2	580	2	552	1	524	80
(CO) <sub>4</sub> ML												
M												
L												
Cr	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	—	418	10	390	1	362	2	334	16	306	100
Mo	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	—	464	34	436	41	408	40	380	83	352	75
W	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	—	550	70	522	50	494	21	466	39	438	30
Cr	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	—	462	18	434	1	406	2	378	19	350	100
Mo	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	—	508	61	480	50	452	50	424	75	396	100
W	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	—	594	66	566	31	538	49	510	24	482	14
Cr	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	—	506	8	478	—	450	1	422	8	394	42
Mo	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	—	552	52	524	50	496	28	468	62	440	45
W	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	—	638	9	610	3	582	4	554	5	526	3
Cr	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	—	462	9	434	—	406	1	378	12	350	64
Mo	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	—	508	52	480	45	452	28	424	74	396	47
W	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	—	594	64	566	33	538	11	510	21	482	22

<sup>a</sup> Die Prozentangaben beziehen sich auf den stärksten Massenpeak mit 100% und gelten für die Isotope <sup>74</sup>Ge, <sup>52</sup>Cr, <sup>98</sup>Mo und <sup>184</sup>W.

TABELLE 6

IR-SPEKTREN IM CO-VALENZSCHWINGUNGSBEREICH UND CO-KRAFTKONSTANTEN [13] DER CARBONYLKOMPLEXE  $L_nM(CO)_4$  (M = Cr, Mo, W)

Komplex $(CO)_4ML_n$		$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>		$k$ (10 <sup>2</sup> Nm <sup>-1</sup> )					
M	L	A <sup>(2)</sup>	A <sup>(1)</sup>	A <sup>(1)</sup>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>i</sub>
Cr	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	2000m	1910s	1887vs	1887vs	1887vs	14,73	15,08	0,35
Cr	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	2002m	1911s	1889vs	1889vs	1889vs	14,76	15,11	0,35
Cr	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	2002m	1910s	1890vs	1890vs	1885s	14,71	15,07	0,36
Cr	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	2000m	1911s	1888vs	1888vs	1888vs	14,75	15,11	0,36
Cr	(Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> VI) <sub>2</sub>	1998m	1902s	1888vs	1888vs	1874s	14,54	15,11	0,36
Mo	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	2013m	1920s	1889vs	1889vs	1889vs	14,92	15,28	0,36
Mo	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	2015m	1919s	1902vs	1894s	1894s	14,85	15,35	0,37
Mo	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	2015m	1918s	1902vs	1891s	1891s	14,81	15,35	0,37
Mo	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	2014m	1920s	1900vs	1891s	1891s	14,82	15,34	0,38
W	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	2010m	1913s	1890vs	1890vs	1890vs	14,80	15,18	0,38
W	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	2011m	1913s	1892vs	1892vs	1892vs	14,82	15,20	0,37
W	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	2012m	1911s	1893vs	1885s	1885s	14,73	15,23	0,38
W	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	2011m	1912s	1889vs	1889vs	1889vs	14,79	15,17	0,38
W	(Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2006m	1902s	1889vs	1870s	1870s	14,51	15,19	0,39

<sup>a</sup> Intensitätsangabe: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark. Lösungsmittel: Cyclohexan.

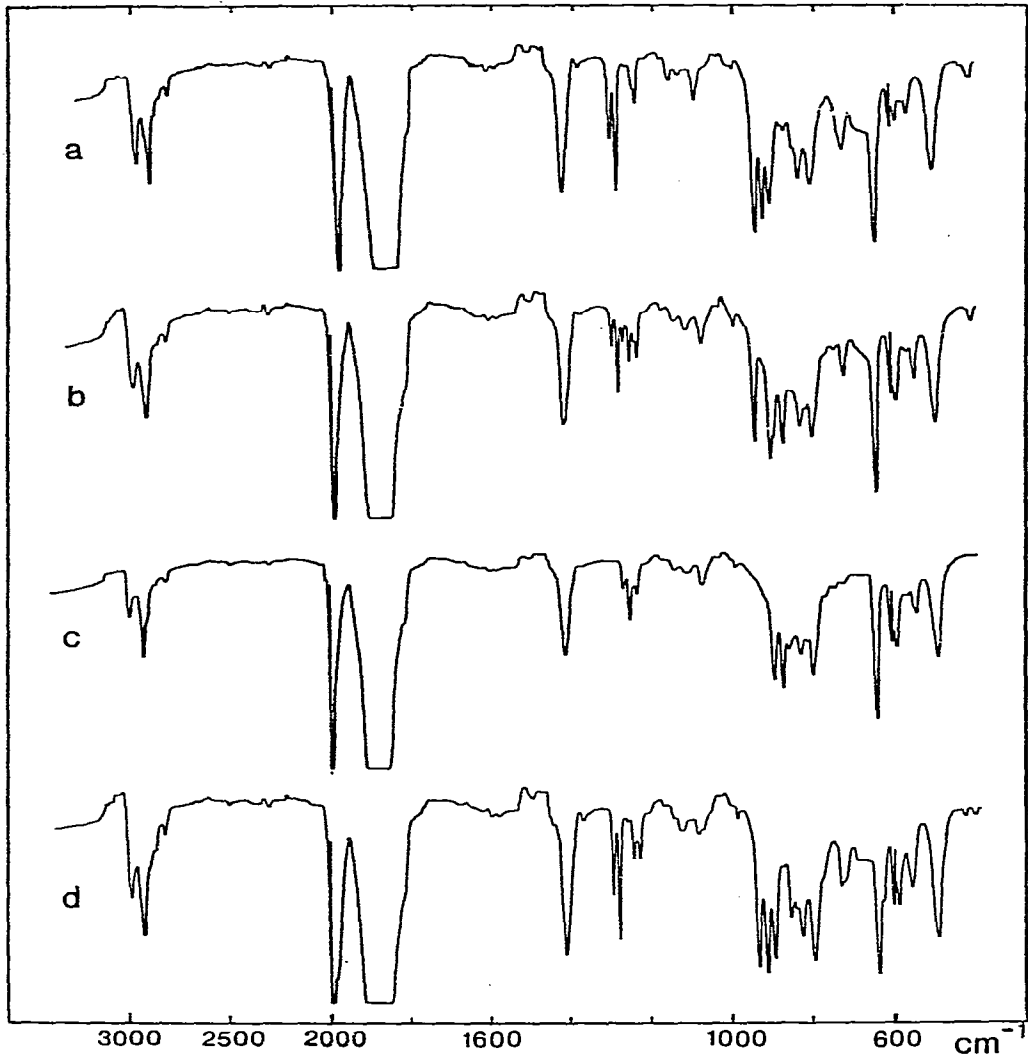


TABELLE 7

IR-SPEKTREN IM CO-VALENZSCHWINGUNGSBEREICH UND CO-KRAFTKONSTANTEN [13] DER CARBONYLKOMPLEXE  $L\text{Cr}(\text{CO})_5$

Komplex $(\text{CO})_5\text{CrL}$	$\nu(\text{cm}^{-1})^a$			$k (10^2 \text{ Nm}^{-1})$		
	$A_1^{(2)}$	$A_1^{(1)}$	$E$	$k_1$	$k_2$	$k_i$
$\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$	2062(w)	1950m	1938vs	15.55	15.77	0.30
$\text{Me}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$	2064(w)	1946s(sh)	1940vs	15.49	15.80	0.30
$\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$	2055(w)	1935vs	1935vs	15.32	15.70	0.29

<sup>a</sup> Intensitätsangabe: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, (sh) = Schulter; Lösungsmittel: Cyclohexan.

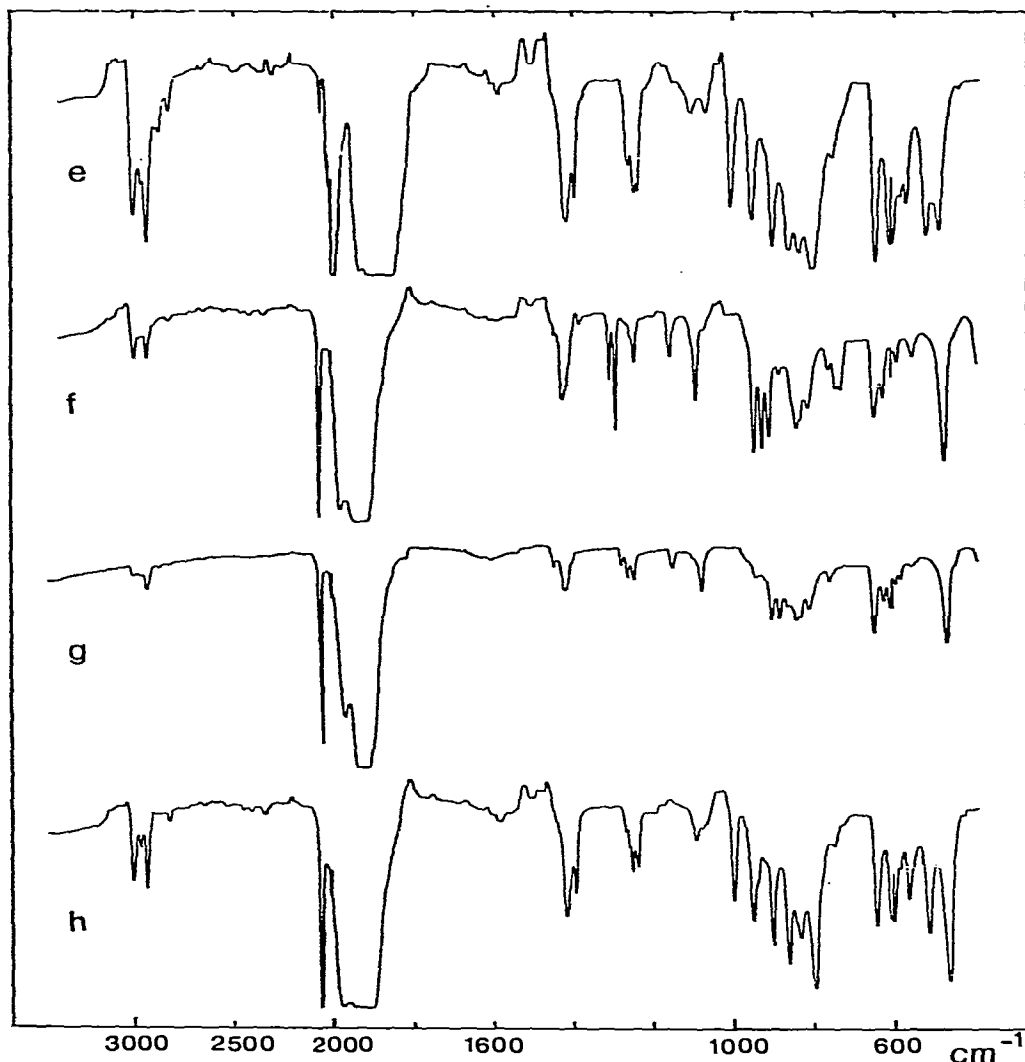


Fig. 1. Infrarot-Spektren der Chromkomplexe: (a)  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PGeCCP}$ , (b)  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PGeCCAs}$ , (c)  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{AsGeCCAs}$ , (d)  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{AsGeCCP}$ , (e)  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi})_2$ , (f)  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$ , (g)  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$ , (h)  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2\text{Vi}$ .

## 2. Ausgangsverbindungen

Die Darstellung der Liganden  $\text{XGeCCX}'$  erfolgt nach früher [1] beschriebenen Verfahren, die der Ausgangskomplexe nach Literaturvorschriften:  $\text{M}(\text{CO})_4\text{-(NBD)}$  [14–16];  $\text{M}(\text{CO})_4(\text{pip})_2$  [9],  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$  [11];  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  [10].

## 3. Darstellung der Komplexe

**3.1. Umsetzungen der Liganden  $\text{XGeCCX}'$  mit  $\text{M}(\text{CO})_4\text{(NBD)}$ .** Am Beispiel des Chelatkomplexes  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PGeCCP})$  wird hier nur das für diese Umsetzungen günstigste Verfahren beschrieben: In einem 50 ml-Kolben mit Rührer werden 0.464 g (1.81 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{(NBD)}$  in 15 ml absolutem und entgastem Cyclo-

TABELLE B  
 EINGESETZTE MENGEN UND AUSBEUTEN DER SYNTHESEREAKTIONEN

Reaktionsprodukt $M(CO)_4L_n$		Ausgangsverbindung $M(CO)_4L_n$		g/mmol	Reaktionspartner	g/mmol	Ausbeute
M	$L_n$	M	$L_n$				g
Cr	$Me_2PGeMe_2(CH_2)_2PMe_2$	Cr	NBD	0.46/1.81	$Me_2PGeMe_2(CH_2)_2PMe_2$	0.43/1.69	0.46/65.6
Mo	$Me_2PGeMe_2(CH_2)_2PMe_2$	Mo	NBD	0.35/1.15	$Me_2PGeMe_2(CH_2)_2PMe_2$	0.30/1.20	0.21/38.5
W	$Me_2PGeMe_2(CH_2)_2PMe_2$	W	NBD	0.39/1.27	$Me_2PGeMe_2(CH_2)_2PMe_2$	0.32/1.27	0.23/33.0
Cr	$Me_2PGeMe_2(CH_2)_2AsMe_2$	Cr	NBD	0.49/1.54	$Me_2PGeMe_2(CH_2)_2AsMe_2$	0.48/1.62	0.29/38.8
Mo	$Me_2PGeMe_2(CH_2)_2AsMe_2$	Mo	NBD	0.41/1.37	$Me_2PGeMe_2(CH_2)_2AsMe_2$	0.40/1.37	0.23/33.4
W	$Me_2PGeMe_2(CH_2)_2AsMe_2$	W	NBD	0.64/1.66	$Me_2PGeMe_2(CH_2)_2AsMe_2$	0.49/1.66	0.42/42.7
Cr	$Me_2AsGeMe_2(CH_2)_2AsMe_2$	Cr	NBD	0.22/0.84	$Me_2AsGeMe_2(CH_2)_2AsMe_2$	0.29/0.84	0.21/50.2
Mo	$Me_2AsGeMe_2(CH_2)_2AsMe_2$	Mo	NBD	0.31/1.05	$Me_2AsGeMe_2(CH_2)_2AsMe_2$	0.36/1.05	0.23/39.9
W	$Me_2AsGeMe_2(CH_2)_2AsMe_2$	W	NBD	0.33/0.86	$Me_2AsGeMe_2(CH_2)_2AsMe_2$	0.29/0.86	0.22/40.2
Cr	$Me_2AsGeMe_2(CH_2)_2PMe_2$	Cr	NBD	0.27/1.12	$Me_2AsGeMe_2(CH_2)_2PMe_2$	0.33/1.12	0.27/51.9
Mo	$Me_2AsGeMe_2(CH_2)_2PMe_2$	Mo	NBD	0.35/1.17	$Me_2AsGeMe_2(CH_2)_2PMe_2$	0.34/1.17	0.19/31.3
W	$Me_2AsGeMe_2(CH_2)_2PMe_2$	W	NBD	0.38/0.97	$Me_2AsGeMe_2(CH_2)_2PMe_2$	0.29/0.97	0.14/24.7
Cr	$(Me_2AsGeMe_2VI)_2$	Cr	NBD	0.33/1.30	$Me_2AsGeMe_2VI$	0.31/1.30	0.18/43.7
W	$(Me_2AsGeMe_2(CH_2)_2NMe_2)_2$	W	(Piperidin) <sub>2</sub>	0.53/1.40	$Me_2AsGeMe_2(CH_2)_2NMe_2$	0.39/1.40	0.25/41.3
$Cr(CO)_5L$		$Cr(CO)_5L$					
L =		L =					
$Me_2P(CH_2)_2GeMe_2Cl$		THF		2.54/10.0	$ClGeMe_2(CH_2)_2PMe_2$	2.27/10.0	1.89/45.1
$Me_2P(CH_2)_2GeMe_2Cl$		Pyridin		0.73/2.71	$ClGeMe_2(CH_2)_2PMe_2$	0.62/2.71	0.58/51
$Me_2As(CH_2)_2GeMe_2Cl$		THF		1.32/5.0	$ClGeMe_2(CH_2)_2AsMe_2$	1.35/5.0	0.85/38.2
$Me_2As(CH_2)_2GeMe_2Cl$		Pyridin		0.50/1.85	$ClGeMe_2(CH_2)_2AsMe_2$	0.55/2.03	0.46/49
$Me_2AsGeMe_2VI$		Pyridin		0.84/3.08	$Me_2AsGeMe_2VI$	0.72/3.08	0.68/52

TABELLE 9

ANALYSENDATEN DER NEUEN VERBINDUNGEN <sup>a</sup>; WERTE IN ( ) BERECHNET

M(CO) <sub>4</sub> L <sub>n</sub>		C (%)	H (%)
M	L <sub>n</sub>		
Cr	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	35.95 (34.57)	5.53 (5.32)
Mo	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	32.62 (31.28)	4.78 (4.81)
W	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	26.66 (26.27)	4.00 (4.04)
Cr	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	31.96 (31.28)	5.01 (4.81)
Mo	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	30.38 (28.56)	4.33 (4.39)
W	Me <sub>2</sub> PGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	25.27 (24.32)	3.78 (3.74)
Cr	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	29.26 (28.56)	4.28 (4.39)
Mo	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	28.27 (26.27)	4.04 (4.04)
W	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsMe <sub>2</sub>	23.56 (22.64)	3.77 (3.48)
Cr	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	32.80 (31.28)	4.92 (4.81)
Mo	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	29.17 (28.56)	4.45 (4.39)
W	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	24.99 (24.32)	3.89 (3.74)
Cr	(Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> Vi) <sub>2</sub>	33.15 (30.34)	4.97 (4.77)
<hr/>			
Cr(CO) <sub>5</sub> L			
L =			
<hr/>			
	Me <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> GeMe <sub>2</sub> Cl	32.13 (31.51)	3.73 (3.85)
	Me <sub>2</sub> As(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> GeMe <sub>2</sub> Cl	29.33 (28.52)	3.70 (3.48)
	Me <sub>2</sub> AsGeMe <sub>2</sub> Vi	31.00 (30.96)	3.56 (3.54)

<sup>a</sup> Die Komplexe sind, da sie nicht sublimierbar und in Lösung leicht zersetzlich sind, nicht in absoluter Reinheit zugänglich. Spuren von polymerisiertem Norbornadien führen zu etwas über den Sollwerten liegenden Analysendaten.

hexan gelöst. Unter Stickstoff werden 0.427 g (1.69 mmol) Me<sub>2</sub>PGeMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub> zugesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine deutliche Entfärbung der Lösung und die Bildung schwerlöslicher polymerer Produkte zu beobachten sind. Die Reaktionslösung wird unter Stickstoff über eine Glasfritte mit Glaswolle filtriert. Anschliessend wird das Lösungsmittel Cyclohexan abkondensiert. Der Rückstand wird in einen Sublimator überführt, um bei 60°C im Hochvakuum die leichtflüchtigen Verbindungen abzutrennen. Die bei 60°C nicht sublimierbaren Anteile werden in wenig absolutem n-Pentan gelöst und unter Stickstoff erneut über eine mit Glaswolle abgedichtete Glasfritte filtriert. Aus der klaren, hellgelben Lösung erhält man nach dem Abkondensieren des n-Pentans 0.46 g

(65.6% d. Th.)  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Me}_2\text{PGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$  als hellgelbe wachsartige Substanz.

3.2. *Umsetzung von cis-W(CO)<sub>4</sub>(pip)<sub>2</sub> mit Me<sub>2</sub>AsGeMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>.* In einem 50 ml-Kolben mit Rührer und Rückflusskühler werden 0.532 g (1.40 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2$  in 20 ml absolutem Benzol vorgelegt. Unter Stickstoff setzt man 0.392 g (1.40 mmol)  $\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$  zu und erhitzt anschliessend unter Rühren 20 Stunden unter Rückfluss. Hierbei wird eine zunehmende Braunfärbung des Reaktionsgemisches beobachtet. Nach dem Abkühlen wird über eine Schutzgasfritte filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Man erhält ein braunes, sehr leicht zersetzliches Öl, das als Hauptbestandteil den Komplex  $\text{W}(\text{CO})_4[\text{Me}_2\text{AsGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]_2$  enthält. Die geringe Stabilität der Verbindung (Zersetzung bereits bei Raumtemperatur) lässt eine weitere Reinigung nicht zu.

3.3. *Synthese der monosubstituierten Komplexe Cr(CO)<sub>5</sub>L.* Die monosubstituierten Komplexe sind auf zwei Wegen zugänglich, die hier am Beispiel des  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PCCGeCl})$  beschrieben werden:

(a) 2.20 g (10 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , in 250 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst, werden unter Stickstoff in einen Photoreaktor mit Zwangsumlauführung (Firma Otto Fritz GmbH) überführt. Die Umlaufgeschwindigkeit wird so einreguliert, dass im Reaktionsraum ein gleichmässiger, dünner Flüssigkeitsfilm resultiert. Innerhalb von etwa 3 Stunden werden durch Bestrahlen der Lösung mit einer UV-Lampe (Typ TQ 150, Hanau Quarzlampen GmbH) 10 mmol CO abgespalten. Die Abspaltung des Kohlenmonoxids wird mit Hilfe eines Gasometers verfolgt. Während der Bestrahlung werden UV-Lampe und Reaktionslösung durch Wasserkühlung auf etwa 10–15°C gehalten. Die gelbbraune Reaktionslösung wird unter Stickstoff in einen 500 ml-Kolben umgefüllt, dann setzt man 2.27 g (10 mmol)  $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$  zu und rührt 16 Stunden bei Raumtemperatur. Eine deutliche Entfärbung der Lösung zeigt das Ende der Reaktion an. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der ölige Rückstand in eine Apparatur zur "Kurzweg"-Destillation [17] überführt. Die Kurzweg-Destillation bei 130°C im Hochvakuum liefert 1.89 g (45.1% d. Th)  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$ .

(b) In einem 50 ml-Kolben mit Rührer und Rückflusskühler werden 0.734 g (2.71 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  in 10 ml absolutem Benzol gelöst. Unter Stickstoff werden 0.616 g (2.71 mmol)  $\text{ClGeMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$  zugesetzt, man erhitzt 4 Stunden am Rückfluss. Das Benzol wird abkondensiert und das verbleibende Öl in eine Apparatur zur Kurzweg-Destillation überführt. Man erhält bei 130°C im Hochvakuum 0.58 g (51% d. Th.)  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{GeMe}_2\text{Cl}$  als orange-farbenes Öl.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten. Die Durchführung der Elementaranalysen und die Aufnahme der Massenspektren erfolgte im Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt.



## Literatur

- 1 K. Betka und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1981) 19
- 2 J. Grobe, J. Hendriock und G.F. Scheuer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 443 (1978) 97.
- 3 J. Grobe und J. Hendriock, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 443 (1978) 70.
- 4 J. Grobe und G.F. Scheuer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 443 (1978) 83.
- 5 J. Grobe und G. Heyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 414 (1975) 247.
- 6 J.A. Connor, J.P. Day, E.M. Jones und G.K. McEwen, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 347.
- 7 W.J. Knebel und R.J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 713.
- 8 H. Schumann und J. Opitz, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 357.
- 9 D.J. Darensbourg und R.L. Kump, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2680.
- 10 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873.
- 11 K. Gerlach und W. Strohmeier, *Z. Naturforsch. B*, 15 (1960) 413.
- 12 F.J. Müller und W. Strohmeier, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
- 13 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 14 R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1266.
- 15 M.A. Bennett, C. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2037.
- 16 R.B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.
- 17 J. Apel, R. Bacher, J. Grobe und D. Le Van, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 453 (1979) 39.