

Preliminary communication

PHOSPHINSUBSTITUIERTE CHELATLIGANDEN

XIII*. PHOTOCHEMISCHE SUBSTITUTION VON METALLHEXA-CARBONYLEN MIT PHOSPHINTHIOFORMAMID-LIGANDEN

U. KUNZE* und H. JAWAD

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
D-7400 Tübingen (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. September 1984)

Summary

Neutral complexes with mono- and di-coordinated phosphinothioformamide ligands are obtained by photochemical substitution of the metal hexacarbonyls $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) in tetrahydrofuran or cyclohexane solution. The photosubstitution requires specific conditions due to the pronounced thermal and photolytic lability of the new compounds.

Phosphinothioformamide haben sich als vielseitige, ambidente Komplexliganden erwiesen [2]. Die Schwerpunkte der Untersuchungen lagen bisher in der VI. [3,4], VII. [5,6] und VIII. Nebengruppe [7,8]. Als Ausgangsverbindungen fanden ausschliesslich Metallhalogenide Verwendung (vgl. Lit. 9). Wir berichten erstmals über die Darstellung neutraler Phosphinothioformamid-Komplexe durch photochemische Substitution von Metallhexacarbonylen. Von besonderem Interesse sind Komplexe mit sekundären und *N*-silylierten Thioamid-Liganden, die noch über ein reaktives Zentrum verfügen. Dadurch sollten prinzipiell Folgereaktionen wie oxidativer Abbau und Aufbau von Mehrkern-Komplexen möglich sein.

Die ein- und zweizählig koordinierten Phosphinothioformamid-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs erweisen sich in der Regel als thermisch und photolytisch labil, so dass die üblichen Methoden zur CO-Substitution von Metallhexacarbonylen I [10] nur bedingt anwendbar sind. Der Syntheseweg muss daher je nach Löslichkeit der gesuchten Verbindung von der Tieftemperatur-Photolyse in Tetrahydrofuran (Methode A) oder der Bestrahlung bei Raumtemperatur in Cyclohexan-Lösung (Methode B) ausgehen.

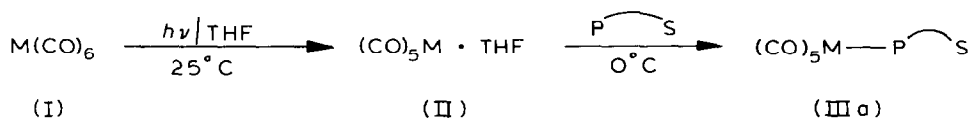
*XII. Mitteilung siehe Lit. 1.

TABELLE 1

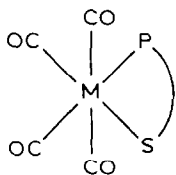
AUSBEUTEN, IR- UND ANALYSENDATEN DER CHROM-, MOLYBDÄN- UND WOLFRAM-KOMPLEXE IIIa, IVa-IVd, Vb

Verbindung	Methode (Ausb. (%))	Zeit (h)	IR, $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) (fest, KBr; in Klammern; Lösungsmittelspektrum)	Analysen (Gef. (ber.)(%))				Molmasse ^a (Gef. (ber.))
				C	H	N	S	
IIIa	Cr A (80)	8	2056m, 1980m, 1953m, 1933vs, 1908vs (2064m, 1992w, 1950sh, 1942vs (CCl ₄))	(56.14)	(3.14)	(2.73)	(6.24)	(513.43)
	Mo A (60)	8	2072m, 1992m, 1962vs, 1937vs, 1918s (2074w, 1997w, 1953sh, 1945vs (CCl ₄))	(50.86)	(4.15)	(2.22)	(4.70)	(557.37)
	W A (72)	10	2072m, 1991w, 1944sh, 1924s,b (2073w, 1990w, 1950sh, 1940vs (CCl ₄))	(44.67)	(2.50)	(2.17)	(4.97)	(646.32)
IVa	Cr A (85)	6	2012s, 1913vs, 1889vs, 1854 vs (2001m, 1904sh, 1895vs, 1862s (THF))	(56.91)	(3.32)	(2.88)	(6.60)	(485.42)
	Mo A (78)	6	2021s, 1904vs, 1892vs, 1845vs (2013m, 1905vs, 1863s, (THF))	(56.17)	(4.50)	(2.42)	(4.37)	(529)
	W A (92)	8	2024s, 1921vs, 1907vs, 1874vs (2008m, 1940s, 1893vs, 1861s (THF))	(44.75)	(3.90)	(2.05)	(5.06)	(617)
IVb	Cr A (80)	5	2003s, 1910vs, 1866vs, 1847vs (2013m, 1925sh, 1900vs, 1862s (THF))	(53.95)	(4.74)	(3.10)	(7.00)	(428)
	Mo A (64)	7	2013s, 1898vs, 1892sh, 1849s (2015s, 1900vs, 1898sh, 1851s (THF))	(45.74)	(3.48)	(2.80)	(6.17)	(467)
	W A (75)	7	2020m, 1900vs, 1875vs, 1830s, 1820s (2014s, 1903sh, 1896vs, 1851s (THF))	(38.83)	(2.55)	(2.36)	(5.64)	(555)
IVc	Cr A (95)	8	2002s, 1905s, 1874vs, 1842s (2005m, 1907s, 1893vs, 1862s (THF))	(52.24)	(3.78)	(3.15)	(7.37)	(437)
	MoA A (90)	8	2013s, 1907vs, 1881vs, 1844vs (2016m, 1912vs, 1902sh, 1859s (THF))	(48.60)	(3.71)	(2.94)	(5.27)	(481)
	W A (92)	8	2008s, 1903vs, 1869vs, 1837vs (2010m, 1900sh, 1890vs, 1856s (THF))	(41.20)	(3.21)	(2.41)	(5.27)	(571)
IVd	Cr B (60)	10	2005s, 1912vs, 1887vs, 1854vs (2007s, 1907sh, 1898vs, 1864s (THF))	(52.00)	(4.23)	(2.26)	(5.51)	(557)
	Mo B (50)	10	2020s, 1907vs, 1893vs, 1842s (2020s, 1949s, 1914vs, 1862m (CH ₂ Cl ₂))	(56.02)	(4.34)	(2.52)	(5.75)	(557.52)
	W B (65)	8	2015s, 1895vs, 1884vs, 1841s (2015s, 1934sh, 1908vs, 1857m (CHCl ₃))	(51.93)	(4.07)	(2.20)	(5.51)	(601.46)
Vb	Mo B (~10)	8	2023m, 1933vs, 1910vs, 1872vs	(44.92)	(3.14)	(1.84)	(4.85)	(689.37)
	W B (~5)	8	2024m, 1934s, 1912vs, 1873vs	(44.26)	(3.48)	(2.03)	(4.66)	(689.37)

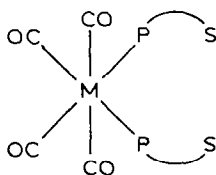
^a Massenspektroskopisch (FD-Methode, 8 kV; ber. für ⁵²Cr, ⁹⁶Mo, ¹⁸⁴W).



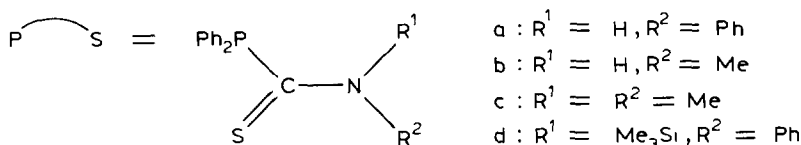
(M = Cr, Mo, W)



(IVa-IV d)



(Vb)



Durch Umsetzung der THF-Addukte II in einer Dunkelreaktion bei 0°C erhält man in guter Ausbeute die gelben, *P*-koordinierten Pentacarbonylkomplexe IIIa, die sich unter Lichteinwirkung leicht zu den Chelatkomplexen IVa zersetzen. Der Übergang lässt sich IR-spektroskopisch an der kurzwelligen Verschiebung der Thioamid-B-Bande des Liganden verfolgen [6].

Die gezielte Darstellung der dunkelroten bzw. rotviolettten, *P,S*-koordinierten Chelatkomplexe IVa–IVc erfolgt durch Tieftemperatur-Photoreaktion der THF-Addukte II mit den entsprechenden Liganden. IVa–IVc sind in festem Zustand luftstabil; in Lösung tritt bei Raumtemperatur rasche Zersetzung ein. Bei der Einwirkung von Triphenylphosphin und -stibin auf IVb (THF, -30°C) findet eine reversible Spaltung der Metall–Schwefel-Bindung ohne CO-Substitution statt.

Die rotbraunen *N*-Silylthioformamid-Komplexe IVd lassen sich photochemisch in Cyclohexan-Lösung ($30\text{--}40^\circ\text{C}$) oder durch Ligandenaustausch der *cis*-LM(CO)₄-Vorstufen (L = Norbornadien, 2 Acetonitril) [10] darstellen. Analoge Pentacarbonylkomplexe sind zwar zugänglich, aber recht instabil.

Durch photochemische Umsetzung der Liganden mit Metallhexacarbonylen im Molverhältnis 2/1 (Cyclohexan-Lösung) erhält man in geringer Ausbeute die gelben, einzähnig koordinierten Tetracarbonyl-Komplexe Vb (M = Mo, W). Wegen der hohen Tendenz zur Chelatbildung zersetzen sich die Lösungen von Vb (DMSO, THF) nach kurzer Zeit, lassen sich aber spektroskopisch hinreichend charakterisieren.

Analysenwerte und $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt; weitere spektroskopische Daten werden in einer

späteren Arbeit mitgeteilt. Die Komplexe mit sekundären Thioamid-Liganden (IIIa, IVa, IVb) neigen hartnäckig zum Einschluss von THF, und die gefundenen C,H-Werte weichen teilweise von den berechneten ab.

Experimenteller Teil

Für sämtliche Umsetzungen verwendeten wir getrocknete, frisch über Natriumhydrid destillierte, argongesättigte Lösungsmittel. Die Liganden wurden nach Literaturverfahren [6,11,12] hergestellt.

Methode A. Zur Darstellung der Pentacarbonylkomplexe IIIa werden die THF-Addukte II der Metallhexacarbonyle $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; 10 mmol in 120 ml THF) [10] bei 0°C unter Lichtausschluss mit dem Liganden umgesetzt, die Lösungen eingengt und die Produkte mit n-Hexan ausgefällt. Die Chelatkomplexe IVa–IVc erhält man aus II nach Zugabe des betreffenden Liganden und 3 h Bestrahlen (Hg-Hochdrucklampe Hanau TQ 150) bei -50°C . Nach Beendigung der CO-Entwicklung wird die dunkelrote Lösung eingengt, mit n-Hexan überschichtet und IVa–IVc bei -20°C auskristallisiert. Reaktionszeiten und Ausbeuten siehe Tab. 1.

Methode B. Die Darstellung der N-Silylthioformamid- und Bis(thioformamid)-Komplexe IVd und Vb erfolgt durch direkte Photosubstitution. 3–5 mmol Metallhexacarbonyl werden mit der äquivalenten Menge Ligand in ca. 65 ml Cyclohexan vorgelegt und das Gemisch 4 h unter Durchleiten eines Argonstroms bei 40°C mit der UV-Lampe bestrahlt. Das ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt, zweimal mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 U. Kunze und A. Bruns, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 2 A. Antoniadis, U. Kunze und M. Moll, *J. Organomet. Chem.*, **235** (1982) 177 und dort zitierte Literatur.
- 3 H.P.M.M. Ambrosius, A.H.I.M. van der Linden und J.J. Steggerda, *J. Organomet. Chem.*, **204** (1980) 211.
- 4 H.P.M.M. Ambrosius, W.P. Bosman und J.A. Cras, *J. Organomet. Chem.*, **215** (1981) 201.
- 5 K.G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, *J. Organomet. Chem.*, **209** (1981) 355.
- 6 U. Kunze, A. Antoniadis und M. Moll, *J. Organomet. Chem.*, **215** (1981) 187.
- 7 D.H.M.W. Thewissen und H.L.M. van Gaal, *J. Organomet. Chem.*, **172** (1979) 69; D.H.M.W. Thewissen, *ibid.*, **188** (1980) 211.
- 8 D.H.M.W. Thewissen, H.P.M.M. Ambrosius, H.L.M. van Gaal und J.J. Steggerda, *J. Organomet. Chem.*, **192** (1980) 101; D.H.M.W. Thewissen, *ibid.*, **192** (1980) 115.
- 9 H.P.M.M. Ambrosius, Dissertation, Univ. Nijmegen, 1981.
- 10 *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Herausg. G. Brauer), Band III, 3. Aufl., Ferd. Enke Verlag, Stuttgart, 1981.
- 11 A. Antoniadis, A. Bruns und U. Kunze, *Phosphorus Sulfur*, **15** (1983) 317.
- 12 U. Kunze und A. Antoniadis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **456** (1979) 155.