

Trimethylphosphan- und Carbonyl-hydrid-Halbsandwichkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs: $C_5H_5^-$, $C_5Me_5^-$ und ein isoelektronischer $6e^-$ -Sauerstoff-Tripodligand im Vergleich

Helmut G. Alt*, Heidi E. Engelhardt,

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30,
D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

Wolfgang Kläui* und Arnold Müller

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Templergraben 55,
D-5100 Aachen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. Februar 1987)

Abstract

Tricarbonylhydrido complexes of the type $LM(CO)_3H$ ($L^- = \eta^5-C_5H_5^-$, $\eta^5-C_5Me_5^-$, $[C_5H_5Co\{P(O)(OEt)_2\}_3]^-$; $M = Cr, Mo, W$) react thermally or photochemically with PMe_3 in solution to form the monosubstitution products $LM(CO)_2(PMe_3)H$, and the disubstitution products $LM(CO)(PMe_3)_2H$. The C_5R_5 derivatives ($R = H, Me$) of the monosubstitution products consist of *cis* and *trans* isomers. The tripod analogs, however, give only the more stable *cis* isomer. In all cases, the disubstitution products showed only one isomer, probably the *trans* form. The energy barrier for the pseudo-rotation of the carbonyl and hydrido ligands in the starting materials and the substitution products is higher for the C_5R_5 derivatives than for the compounds with O_3 -tripod ligands. The dinuclear complexes $L(CO)(PMe_3)_2M-M(CO)_3L$ could be detected as by-products from photoinduced reactions.

Zusammenfassung

Tricarbonyl-Hydridkomplexe des Typs $LM(CO)_3H$ ($L^- = \eta^5-C_5H_5^-$, $\eta^5-C_5Me_5^-$, $[C_5H_5Co\{P(O)(OEt)_2\}_3]^-$; $M = Cr, Mo, W$) lassen sich thermisch bzw. photochemisch mit PMe_3 in Lösung zu den Monosubstitutionsprodukten $LM(CO)_2(PMe_3)H$ und den Disubstitutionsprodukten $LM(CO)(PMe_3)_2H$ umsetzen. Während die C_5R_5 -Derivate ($R = H, Me$) der Monosubstitutionsprodukte *cis/trans*-Isomerie

zeigen, liegt beim Tripodkomplex nur die stabilere *cis*-Form vor. Die Disubstitutionsprodukte hingegen bestehen in allen Fällen aus nur einem Isomeren, das wahrscheinlich das *trans*-Isomere darstellt. Die Energiebarriere für die Pseudorotation der Carbonyl- und Hydridoliganden in den Ausgangsverbindungen und den Substitutionsprodukten ist bei den C_5R_5 -Derivaten höher als bei den Komplexen mit einem O_3 -Tripodliganden. Als Nebenprodukte lassen sich bei den photoinduzierten Umsetzungen auch die zweikernigen Komplexe $L(CO)(PMe_3)_2M-M(CO)_3L$ nachweisen.

Einleitung

Wir haben kürzlich erstmals eine Klasse von mono-anionischen dreizähligen Sauerstoff-Liganden mit C_{3v} -Symmetrie ("Tripod"-Liganden) beschrieben [1]. Diese Liganden sind selbst metallorganische Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[(C_5H_5)Co\{P(O)R_2\}_3]^-$. Ihre Struktur ist in Fig. 1 skizziert.

Über die drei P=O-Sauerstoff-Funktionen reagieren sie als facial koordinierende Liganden mit praktisch allen Metallionen [2]. Überraschenderweise bilden sie auch mit Übergangsmetallen in niedrigen Wertigkeitsstufen sehr stabile Metallcarbonyl- [3], Olefin- [4], Nitrosyl- und Hydridkomplexe [5]. Die Anionen verhalten sich dabei formal wie die isoelektronischen Cyclopentadienyl-Anionen als $6e^-$ -Liganden. Wir interessierten uns daher für die Frage, inwieweit die metallorganische Chemie solcher Sauerstoff-Tripodliganden mehr als nur formale Ähnlichkeit mit der Chemie von Cyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexen hat.

Kürzlich haben wir beobachtet, dass bei der Photolyse der Hydridkomplexe $C_5R_5M(CO)_3H$ ($R = H, Me; M = Cr, Mo, W$) in Lösung oder in einer Matrix der chemische Primärschritt in der Eliminierung eines CO-Liganden [6,7] und nicht in der Homolyse der Metall-Wasserstoff-Bindung besteht [8]. Das photochemisch erzeugte 16-Elektronenfragment $C_5R_5M(CO)_2H$ lässt sich durch geeignete Zweielektronenliganden wie N_2 , C_2H_4 oder THF, stabilisieren [7] oder es bildet die Zweikernkomplexe $[C_5R_5W(CO)_2H]_2$, $[C_5R_5M(CO)_3]_2$ und $[C_5R_5M(CO)_2]_2$ ($M = Cr, Mo, W$). In der vorliegenden Arbeit berichten wir nun über die thermische und photoinduzierte Umsetzung der Hydridkomplexe $LM(CO)_3H$ mit Trimethylphosphan, wobei als $6e^-$ -Ligand L^- der η^5 -gebundene $C_5H_5^-$ (L^1), $C_5Me_5^-$ (L^2) oder der Sauerstoff-Tripodligand $[C_5H_5Co\{P(O)(OEt)_2\}_3]^-$ (L^3) fungieren kann.

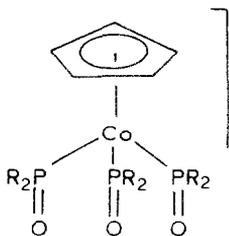


Fig. 1. Schematische Struktur der Sauerstoff-Tripodliganden.

Tabelle 1

IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ - und massenspektroskopische Charakterisierung der Komplexe I-III (Abkürzungen: d = Dublett, t = Triplet, m = Multipl. br = breit, n = nicht bestimmt, f = M^+ nicht eindeutig bestimmbar)

Komplexe ^a	IR ^b $\nu(\text{CO})$	$^1\text{H-NMR}$ ^c		$^{31}\text{P-NMR}$ ^c		MS ^d [M^+]	Fp. ($^{\circ}\text{C}$) (Zers.)
		$\delta(\text{L})$ [$^3\text{J}(\text{PMH})$]	$\delta(\text{PMe}_3)$ [$^2\text{J}(\text{PCH})$]	$\delta(\text{M-H})$ [$^2\text{J}(\text{PMH})$]	$\delta(\text{PMe}_3)$ [$^1\text{J}(\text{WP})$]		
$\text{L}^1\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$	2018, 1947, 1938	5.13	—	—5.72	—	n	n
$\text{L}^1\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$	2022, 1944	5.60	—	—5.63	—	n	n
$\text{L}^1\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$	2022, 1938	5.75	—	—7.35 [38.0] ^e	—	n	n
$\text{L}^2\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$	1999, 1925, 1920	1.93	—	—5.84	—	n	n
$\text{L}^2\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$	2015, 1929	2.09	—	—5.41	—	n	n
$\text{L}^2\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$	2014, 1922	2.21	—	—6.95 [39.3] ^e	—	n	n
$\text{L}^3\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$	2004, 1908, 1886	^x	—	—4.00 ^h	—	718	n
$\text{L}^3\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$	1990, 1892, 1855	ⁱ	—	—3.04 [12.2]	—	804	n
$\text{L}^1\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$ (<i>cis</i>) (<i>trans</i>)	1940, 1870 1930, 1858	4.76	1.45 [9.3]	—7.98 [89.6]	52.9	250	83
$\text{L}^1\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$ (<i>cis</i>) (vgl. [8]) (<i>trans</i>)	1948, 1865 1939, 1865	5.38	1.54 [9.3]	—6.31 [23.4]	19.9	294	73
$\text{L}^1\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$ (<i>cis</i>) (vgl. [8]) (<i>trans</i>)	1940, 1855	5.21(d) [1.2] 5.42(d) [0.7]	1.48 [9.8] 1.66 [9.5]	—6.54 [65.0] —7.83 [24.2] [49.1] ^e	25.2 —12.9 [278.0]	382	79

(<i>trans</i>)	1932, 1862	5.22(d) [1.2]	1.63 [9.8]	-7.99 [67.6] [50.6] ^e	-9.6 [229.5]	
L ² Cr(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ H (<i>cis</i>)	1925, 1858	1.85	1.34 [8.8]	-6.52 [98.4]	47.5	320 (63)
L ² Mo(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ H (<i>cis</i>)	1938, 1860	1.98	1.39 [9.0]	-6.15 [70.8]	23.7	364 (70)
(<i>trans</i>)	1926, 1852					
L ² W(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ H (<i>cis</i>) ^f	1930, 1853	2.11	1.53 [9.0]	-7.42 [70.6]	-12.6 [250.3]	452 (84)
(<i>trans</i>)	1820, 1843			[51.8] ^e		
L ³ W(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ H (<i>cis</i>)	1912, 1793	^k	1.50 [9.5]	-3.98 [85.0]	12.2 [263.7]	f (85)
				(23.2) ^e		
L ¹ Cr(CO)(PMe ₃) ₂ H (<i>trans</i>)	1806	4.33(t) [1.5]	1.35 [8.3]	-8.19 [112.3]	62.1	f n
L ¹ Mo(CO)(PMe ₃) ₂ H (<i>trans</i>)	1801	5.00(t) [0.9]	1.39 [9.0]	-7.04 [73.5]	38.0	344 (125)
L ¹ W(CO)(PMe ₃) ₂ H (<i>trans</i>)	1791	5.05(t) [1.0]	1.54 [9.0]	-7.91 [68.8]	-2.6 [275.9]	452 (136)
				[51.5] ^e		
L ² Cr(CO)(PMe ₃) ₂ H (<i>trans</i>)	1794	1.77	1.31 [8.1]	-7.78 [121.8]	60.0	f n
L ² Mo(CO)(PMe ₃) ₂ H (<i>trans</i>)	1793	1.88	1.31 [8.1]	-6.99 [78.2]	35.0	412 n
L ² W(CO)(PMe ₃) ₂ H (<i>trans</i>)	1790	1.99	1.47 [8.1]	-7.76 [71.6]	-4.4 [275.9]	500 n
				[50.0] ^e		
L ³ W(CO)(PMe ₃) ₂ H (<i>trans</i>)	1800	^l	1.45 [8.5]	-4.25 [89.8]	19.9	f (108)

^a L¹ = C₅H₅, L² = C₅H₅Co[P(O)(OEt)₂]₃, ^b cm⁻¹, in Pentanlösung. ^c δ-Werte in ppm, ^d J in Hz, in Aceton-d₆, bei -30 °C. ^d Molmasse bezogen auf ⁵²Cr, bzw. ⁹⁶Mo, bzw. ¹⁸⁴W. ^e ¹J(WH) in Hz. ^f ³J(PCoCH) 0.5 Hz, 5H, C₅H₅, 4.10 (sym. m, 13 Linien, 12H, OCH₂), 1.30 (t, ³J(HCCCH) 7.0 Hz, 18H, CH₃). ^g In CD₂Cl₂ (wegen raschem H/D-Austausch in Aceton-d₆). ^h 5.06 (s, ³J(PCoCH) 0.5 Hz, 5H, C₅H₅), 4.10 (sym. m, 13 Linien, 12H, OCH₂), 1.30 (t, ³J(HCCCH) 7.0 Hz, 18H, CH₃). ⁱ ΔG[‡] für *cis/trans*-Isomerisierung: 66.1 kJ/Mol. ^k 5.04 (m, br, 5H, C₅H₅), 4.05 (sym. m, 13 Linien, 12H, OCH₂), 1.25 (t, ³J(HCCCH) 7.1 Hz, 18 H, CH₃). ^l 4.98 (m, br, 5H, C₅H₅), 4.06 (sym. m, 13 Linien, 12H, OCH₂), 1.25 (t, ³J(HCCCH) 7.2 Hz, 18 H, CH₃).

plexe mit ähnlich hoher Elektronendichte am Metall sind die analogen $C_5H_5M(CO)(PMe_3)_2Me$ -Verbindungen [10].

1H -NMR-Spektren

Mit Hilfe der 1H -NMR-Spektren lassen sich die Hydridkomplexe II und III eindeutig identifizieren: das Signal des Hydridliganden ist bei den Monosubstitutionsprodukten zu einem Dublett, bei den Disubstitutionsprodukten in ein Triplet aufgespalten. Die Grösse der P-H-Kopplung erlaubt den Schluss, ob der PMe_3 -Ligand und der Hydridligand zueinander *cis*- oder *trans*-Positionen einnehmen [12]. Im Falle einer *cis*-Anordnung ist die $^2J(PMH)$ -Kopplung deutlich kleiner als im *trans*-Fall. Eine analoge Multiplizität wird bei den C_5H_5 -Derivaten auch für die C_5H_5 -Signale gefunden. Die Substitution von CO- durch PMe_3 -Liganden bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall und somit eine verstärkte Abschirmung des Hydrid- und des Cyclopentadienylliganden. Die PMe_3 -Liganden sind in den Monosubstitutionsprodukten II als Dublett, in den Disubstitutionsprodukten III als virtuelles Triplet erkennbar.

Die chemische Verschiebung $\delta(M-H)$ und die Kopplungskonstanten $^1J(WH)$ und $^2J(PMH)$ belegen, dass die Protonierung der Sauerstoff-Tripodkomplexe $L^3M(CO)_3^-$ ($M = Mo, W$) wie bei $L^1M(CO)_3^-$ und $L^2M(CO)_3^-$ zur Ausbildung einer direkten Metall-Wasserstoff-Bindung führt. Die Kopplungskonstante $^1J(WH)$ nimmt in den L^3 -Komplexen bei CO/ PMe_3 -Substitution von 12 auf 23 Hz zu. Ähnlich stark ändert sich diese Kopplungskonstante auch bei den L^1 - und L^2 -Komplexen, ist aber insgesamt doppelt so hoch.

Die Sauerstoff-Tripodkomplexe des Typs I, II und III besitzen alle eine nicht-starre Geometrie. Man kann zwei Arten von Gerüstumlagerungen unterscheiden: 1. Eine Rotation des Tripodliganden gegen das $ML'L''L''$ -Gerüst (s. Fig. 2a). 2. Eine Pseudorotation des $ML'L''L''$ -Gerüsts via 3/3/1-Konfiguration 2(b) (s. Fig. 2: $a \rightarrow b \rightarrow c$). Diese Umlagerung kann man wie die Permutation von Substituenten in quadratisch-pyramidalen Verbindungen als Berry-Pseudorotation betrachten. Sie ist auch bei Cyclopentadienylkomplexen des Typs $C_5H_5M(CO)_3R$ ($R = H, \text{ Alkyl, Halogenid}$) bekannt [13–19]. Die NMR-Spektren zeigen, dass beide Prozesse ablauf-

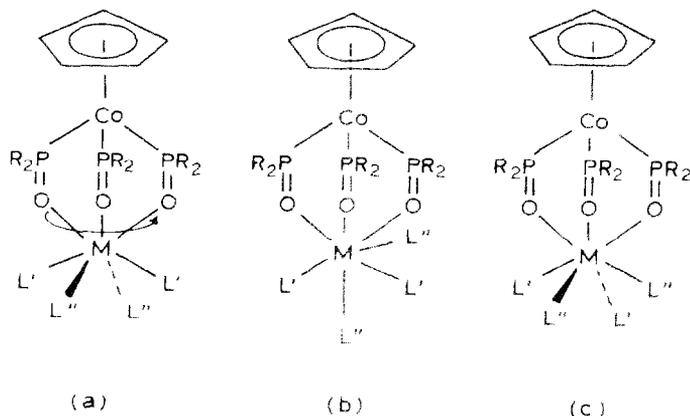


Fig. 2. Skizze zu den Gerüstumlagerungen der Sauerstoff-Tripodkomplexe vom Typ I, II und III. $R = OEt$; $L', L'' = H, CO, PMe_3$.

fen. So beobachtet man bei den Tripod-Komplexen vom Typ II und III Isochronie der NMR-Signale der P(O)(OEt)₂-“Beine” als Folge der raschen Rotation der Tripodliganden. Lediglich bei den Komplexen vom Typ I führen sowohl die Rotation als auch die Pseudorotation zur Äquivalenz der drei P(O)(OEt)₂-Fragmente. Bei den Sauerstoff-Tripodkomplexen II und III kann die Pseudorotation die beobachtete C_{3v}-Symmetrie des Tripodliganden nicht erklären. Dass die Pseudorotation bei *cis*-L³W(CO)₂(PMe₃)H aber tatsächlich abläuft, belegt das ¹³C-NMR-Spektrum (s.u.).

¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe II und III zeigen anhand der Multiplizität der CO- und PMe₃-Signale, ob sich ein oder zwei PMe₃-Liganden im Komplex befinden (siehe Tab. 2). Die Substitution von CO-Liganden bewirkt eine Hochfeld-

Tabelle 2

¹³C{¹H}-NMR ^a-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe I–III (Abkürzungen: d = Dublett, dd = Doppeldublett, q = Quartett, m = Multipllett, vt = virtuelles Tripllett)

Komplexe ^b	δ(L)	δ(M–CO) [² J(PC)]	δ(PMe ₃) [¹ J(PC)]	Messtemp. (° C)
L ¹ Cr(CO) ₃ H	87.4	242.0/233.5	–	–80
L ¹ Mo(CO) ₃ H	91.3	235.1/225.6 ^c	–	–70
L ¹ W(CO) ₃ H	89.8	225.7/215.5 ^d	–	–70
L ² Cr(CO) ₃ H	100.7/10.6	222.8	–	–60
L ² Mo(CO) ₃ H	105.7/10.6	231.4	–	–20
L ² W(CO) ₃ H	104.5/11.5	222.5 [145.2] ^e	–	–20
L ³ W(CO) ₃ H	^g	223.7 [147.9] ^e	–	–30
L ¹ Cr(CO) ₂ (PMe ₃)H (<i>cis</i>)	85.6	251.8(d) [43.9]	22.7 [31.3]	–80
(<i>trans</i>)		244.0(d) [5.9]		
L ¹ Mo(CO) ₂ (PMe ₃)H (<i>cis</i>) [11]	88.3	246.4 [25.6] 239.0	21.4 [31.0]	–50
(<i>trans</i>)	90.6	234.1 [22.2]	24.0 [33.0]	
L ¹ W(CO) ₂ (PMe ₃)H (<i>cis</i>) [11]	86.5	239.3 [27.5] 230.9	22.1 [34.2]	–50
(<i>trans</i>)	88.6	225.9 [15.4]	25.0 [35.9]	
L ² Cr(CO) ₂ (PMe ₃)H ^h	97.8/11.1	254.4 [44.0] 264.2 [5.9]	22.6 [28.3]	–30
L ² Mo(CO) ₂ (PMe ₃)H ^h	102.9/11.8	249.0 [26.5] 240.8	22.4 [30.8]	–50
L ² W(CO) ₂ (PMe ₃)H ^h	101.9/11.9	243.1 [19.5] 233.6 [2.0]	23.7 [35.2]	–20
L ³ W(CO) ₂ (PMe ₃)H (<i>cis</i>)	ⁱ	234.4 [12.8]	20.3 [33.3]	–30
L ¹ Cr(CO)(PMe ₃) ₂ H (<i>trans</i>)	83.8	256.8 [48.0]	24.4 [12.7]	–40
L ¹ Mo(CO)(PMe ₃) ₂ H (<i>trans</i>)	87.9	248.8 [27.4]	25.7 [30.8]	–30
L ¹ W(CO)(PMe ₃) ₂ H (<i>trans</i>)	86.0	241.3 [20.5]	26.8 [34.2]	–10
L ² Cr(CO)(PMe ₃) ₂ H (<i>trans</i>)	95.4/11.8	260.7 [50.8]	25.1 [10.7]	–20
L ² Mo(CO)(PMe ₃) ₂ H (<i>trans</i>)	100.8/12.4	253.7 [29.3]	24.9 [28.3]	–20
L ² W(CO)(PMe ₃) ₂ H (<i>trans</i>)	99.4/12.6	247.2 [21.4]	25.5 [32.5]	–20
L ³ W(CO)(PMe ₃) ₂ H (<i>trans</i>)	^j	228.1 [17.1]	21.9 (vt)	–20

^a δ-Werte in ppm, in Aceton-*d*₆ (i. Standard: 29.75 ppm). ^b L¹, L², L³: siehe Tab. 1. ^c ΔG[‡] für die Pseudorotation: 38 kJ/Mol. ^d ΔG[‡] für die Pseudorotation: 42 kJ/Mol. ^e ¹J(WC) in Hz. ^g 90.0 (q, ²J(PCoC) 1.7 Hz, C₅H₅), 61.9 (virt. q, ²J(POC) 9 Hz, POCH₂CH₃), 16.9 (virt. q, ³J(POCC) 6 Hz, POCH₂CH₃). ^h Ausgemittelttes Spektrum der *cis*- und *trans*-Form. ⁱ 89.4 (q, ¹J(PCoC) 1.7 Hz, C₅H₅), 60.5 (virt. q, ²J(POC) 2.5 Hz, POCH₂CH₃), 16.8 (virt. q, ³J(POCC), 1.7 Hz, POCH₂CH₃). ^j 89.3 (q, ²J(PCoC) 1.7 Hz, C₅H₅), 60.9 (virt. q, ²J(POC) 3.4 Hz, POCH₂CH₃), 16.8 (virt. q, ³J(POCC) 2.5 Hz, POCH₂CH₃).

verschiebung der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome und eine Niedrigfeldverschiebung der CO-Kohlenstoffatome. Während die Cyclopentadienylkomplexe $C_5R_5M(CO)_3H$ ($R = H, Me$) bei Raumtemperatur nur ein einziges CO-Signal und beim Abkühlen zwei CO-Signale zeigen, was auf ein fluktuierendes Verhalten dieser Komplexe hinweist, findet man bei den analogen Tripodkomplexen keine Anzeichen für ein Ausfrieren der Pseudorotation. Diese Befunde decken sich mit den Ergebnissen der 1H -NMR-Spektroskopie. Die Pseudorotation führt bei den L^1 - und L^2 -Komplexen zur *cis-trans*-Äquilibrierung. Beim Tripodkomplex $L^3W(CO)_2(PMe_3)H$ findet man nur das *cis*-Isomere. Die Pseudorotation verläuft aber auch hier rasch, wie man am Auftreten von nur einem CO-Signal mit ausgemittelter Kopplung (*cis*- und *trans*- $^2J(PWC)$) erkennt. Bei allen Disubstitutionsprodukten vom Typ II beobachtet man nur ein Isomeres.

^{31}P -NMR-Spektren

Alle gemessenen PMe_3 -Komplexe zeigen Resonanzsignale, die bei niedrigerem Feld liegen als das Signal von freiem PMe_3 (Tab. 1). Das Auftreten nur eines Signals bei den Disubstitutionsprodukten III weist auf eine *trans*-ständige Anordnung der beiden PMe_3 -Liganden hin. Allerdings ist anzunehmen, dass auch bei den Disubstitutionsprodukten III die Pseudorotation rasch ist. Dann ist aber auch bei einer *cis*-Konfiguration von $LM(CO)(PMe_3)_2H$ wegen der Phosphor-Phosphor-Kopplung ein virtuelles Triplett beim Metall-Hydrid-Signal zu erwarten (Abstand der beiden äusseren Linien *cis*- $^2J(PMH) + trans$ - $^2J(PMH)$). Auch die 1H - und ^{13}C -NMR-Signale der PMe_3 -Liganden sind dann bei *cis*- und *trans*-Konfiguration als Triplets zu erwarten. So bleibt die Zuordnung unsicher; die ähnliche Grösse der Kopplungskonstante $^2J(PMH)$ spricht aber für eine *trans*-Konfiguration bei den Komplexen III. Die Pseudorotation manifestiert sich aus Symmetriegründen nicht, denn es ist nur eine isomere Form messbar populiert und es liegt C_s -Symmetrie bei *trans*-Anordnung vor.

Schlussbemerkung

Es ist auf den ersten Blick erstaunlich, dass bei den L^3 -Komplexen I, II und III die Pseudorotation rascher abläuft als bei den isoelektronischen L^1 - und L^2 -Komplexen. Es wäre naheliegend, aus den durchwegs tieferen $\nu(CO)$ -Frequenzen in den IR-Spektren der L^3 -Komplexe, die auf eine stärkere $M \rightarrow CO$ -Rückbindung hinweisen, auf eine starrere "piano-stool"-Konfiguration zu schliessen. Dies ist aber nur ein scheinbarer Widerspruch. R. Hoffmann hat in einer theoretischen Arbeit über "four-legged piano-stool" Komplexe gezeigt, dass mit zunehmender σ - und π -Donorfähigkeit die 3/3/1-Geometrie (Fig. 2b) relativ zur 3/4-Geometrie (Fig. 2a) energetisch günstiger wird und damit die Aktivierungsbarriere für die Pseudorotation sinkt [20]. Der Sauerstoff-Tripodligand L^3 ist in der Tat ein starker π -Donor (vgl. [5]). Möglicherweise verursacht er die gleiche relative Stabilisierung der 3/3/1-Geometrie wie L' in den von Hoffmann diskutierten Verbindungen $CpML_3L'$. Damit liesse sich die auffällig niedrige Aktivierungsbarriere für die Pseudorotation in den Komplexen I, II und III mit dem Tripodliganden L^3 zwanglos erklären.

Experimenteller Teil

Für die spektroskopische Charakterisierung der Komplexverbindungen wurden folgende Instrumente benützt: IR: Perkin–Elmer 297, NMR: JEOL FX 90Q, MS: Finnigan MAT 312. Alle Operationen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei, mit Stickstoff gesättigt und frisch destilliert. Für die Photoreaktionen wurde ein Quecksilber-Mitteldruckbrenner Hanovia L 450 W eingesetzt.

Die $C_5R_5M(CO)_3H$ -Komplexe [21–23] und $L^3Mo(CO)_3H$ [5] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Die Elementaranalysen wurden in den Analytischen Laboratorien D-5250 Engelskirchen durchgeführt.

Tricarbonyl[(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'']hydridowolfram ($L^3W(CO)_3H$)

7.48 g (13.4 mmol) NaL^3 [1a] und 6.53 g (13.4 mmol) $(DMF)_3W(CO)_3$ [24] werden unter kräftigem Rühren in möglichst wenig destilliertem Wasser gelöst. Es entsteht eine leicht trübe, dunkelrote Lösung, die durch Filtration geklärt wird. Anschliessend wird zur Lösung unter Rühren tropfenweise Essigsäure gegeben, bis kein Hydridkomplex mehr ausfällt.

Der hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Umkristallisation aus Hexanlösung ergibt 8.3 g (10.3 mmol, 77%) $L^3W(CO)_3H$ in Form kleiner gelber Nadeln, die unter Licht- und Luftausschluss bei Raumtemperatur haltbar sind. Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln, ausser Wasser, löslich; sie kann bei etwa $140^\circ C$ im Hochvakuum unter Verlusten sublimiert werden. Gef.: C, 33.20; H, 4.97; Mo, 13.25. $C_{20}H_{36}CoMoO_{12}P_3$ ber.: C, 33.54; H, 5.07; Mo, 13.39%.

Allgemeine Angaben für die Darstellung der Monosubstitutionsprodukte $C_5R_5M(CO)_2(PMe_3)H$ (II)

Zur Darstellung der Monosubstitutionsprodukte II werden etwa 500 mg des jeweiligen Ausgangsmaterials I in ca. 100 ml Pentan gelöst, die Lösung wird mit der 1.2-fachen Menge PMe_3 versetzt und einige Minuten gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Pentan aufgenommen, die Lösung filtriert und die Komplexe II bei $-78^\circ C$ zur Kristallisation gebracht. Die Ausbeute der gelb bis orange gefärbten Verbindungen ist nahezu quantitativ. Die Molmassen und Schmelzpunkte der jeweiligen Komplexe sind in Tabelle 1 angegeben.

Allgemeine Angaben für die Darstellung der Disubstitutionsprodukte $C_5R_5M(CO)(PMe_3)_2H$ (III)

300–400 mg der jeweiligen Ausgangsverbindung I werden in 250 ml Pentan gelöst und die Lösung mit der dreifachen Menge PMe_3 versetzt. Anschliessend wird bei $10^\circ C$ so lange bestrahlt (1–2 h), bis die $\nu(CO)$ -Bande für III ein Maximum erreicht. Während der Bestrahlung werden die luftempfindlichen Zweikernkomplexe $L(CO)(PMe_3)_2M-M(CO)_3L$ in zum Teil guten Ausbeuten als beige gefärbte Niederschläge erhalten. Es lässt sich nicht alles intermediär gebildete II in III umwandeln, ohne dass die Ausbeuten für III drastisch zurückgehen, wenn die Bestrahlungsdauer verlängert wird. Die Pentanlösung, in der sich II und III befinden, wird auf eine Chromatographiesäule aufgebracht, die 10 cm hoch mit

Kieselgel/Pentan beschichtet ist. Beim Eluieren mit einer Pentan/Toluol-Mischung (1/5) werden die Monosubstitutionsprodukte II, mit Ether die Disubstitutionsprodukte III erhalten. Die Chromderivate lassen sich mit dieser Methode nicht sauber voneinander trennen. Die Ausbeuten an II und III sind von der eingesetzten Menge PMe_3 , dem Metall, der Bestrahlungsdauer und der Reaktionstemperatur abhängig. Schmelzpunkte und Molmassen der jeweiligen Verbindungen des Typs III sind in Tab. 1 angegeben. Stellvertretend für den Komplextyp III wurden von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{H}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{H}$ Elementaranalysen durchgeführt: Gef.: C, 42.70; H, 7.10. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{P}_2\text{OMo}$ ber.: C, 42.12; H, 7.07%. Gef.: C, 33.16; H, 5.41; P, 13.20. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{P}_2\text{OW}$ ber.: C, 33.15; H, 5.62; P, 14.40%.

Dicarbonyl[(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'']hydridotrimethylphosphanwolfram ($\text{L}^3\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$)

760 mg (0.95 mmol) $\text{L}^3\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ und 0.15 ml PMe_3 werden in 80 ml Hexan bei 10°C bestrahlt. Nach 4 h hat sich laut IR-Spektrum das Edukt vollständig umgesetzt. Man trennt den dunkelbraunen Niederschlag ab, engt die gelbbraune Hexanlösung ein und chromatographiert die Lösung über eine Säule, die mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{THF}$ beschichtet ist. Mit THF lässt sich eine braune Fraktion eluieren, aus der nach dem Umkristallisieren aus Hexan bei -20°C kleine, nicht ganz reine Kristalle von *cis*- $\text{L}^3\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$ isoliert werden. Ausbeute 80 mg (0.09 mmol, 10%). Gef.: C, 30.17; H, 5.39. $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{CoO}_{11}\text{P}_4\text{W}$ ber.: C, 31.00; H, 5.32%.

Der bei der Photolyse entstandene dunkelbraune Niederschlag enthält zwei weitere carbonylhaltige Verbindungen. Er wird mit Hexan gewaschen, getrocknet und in möglichst wenig warmem THF gelöst. Über Nacht kristallisieren bei -20°C kleine violette Nadeln eines zweikernigen Tripod-Wolfram-Carbonylkomplexes aus. Ausbeute 310 mg. Vermutlich handelt es sich um $\text{L}^3(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{W}-\text{W}(\text{CO})_3\text{L}^3$, ein Komplextyp, dessen Cyclopentadienyl-Analoges bereits bekannt ist. Aus der THF-Mutterlauge erhält man nach der Chromatographie über Al_2O_3 eine braune Fraktion, die beim Einengen $\text{L}^3\text{W}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{H}$ ergibt. Ausbeute 92 mg (0.1 mmol, 10%).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 (a) W. Kläui, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 1403; (b) W. Eberspach, N. El Murr und W. Kläui, Angew. Chem., 94 (1982) 919; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 915.
- 2 W. Kläui, W. Eberspach und R. Schwarz, J. Organomet. Chem., 252 (1983) 347 und dort zitierte Literatur.
- 3 W. Kläui, M. Scotti, M. Valderrama, S. Rojas, G.M. Sheldrick, P.G. Jones und T. Schröder, Angew. Chem., 97 (1985) 697; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 683 und dort zitierte Literatur.
- 4 M. Scotti, M. Valderrama, S. Rojas und W. Kläui, J. Organomet. Chem., 301 (1986) 369.
- 5 W. Kläui, A. Müller und M. Scotti, J. Organomet. Chem., 253 (1983) 45.
- 6 H.G. Alt, K.A. Mahmoud und A.J. Rest, Angew. Chem., 95 (1983) 569; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 544; Angew. Chem. Suppl., (1983) 803.
- 7 K.A. Mahmoud, A.J. Rest und H.G. Alt, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1984) 187.
- 8 N.W. Hoffman und T.L. Brown, Inorg. Chem., 17 (1978) 613.

- 9 P. Kalck und R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) 115.
- 10 H.G. Alt und J.A. Schwärzle, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) 45.
- 11 H.G. Alt und M.E. Eichner, *J. Organomet. Chem.*, 212 (1981) 397.
- 12 J.W. Faller und A.S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1550.
- 13 P. Kalck und R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 445.
- 14 K.W. Barnett und T.G. Pollmann, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 413.
- 15 J.W. Faller, A.S. Anderson und C.C. Chen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 719.
- 16 M.C. McIvor, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) C59.
- 17 D. Bailey, A.D. Buckingham, M.C. McIvor und A.J. Rest, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 311.
- 18 R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 933.
- 19 A. Bainbridge, P.J. Craig und M. Green, *J. Chem. Soc. A* (1968) 2715.
- 20 P. Kubáček, R. Hoffmann und Z. Havlas, *Organometallics*, 1 (1982) 180.
- 21 E.O. Fischer, W. Hafner und H.O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 47.
- 22 E.O. Fischer, *Inorg. Synth.*, 7 (1963) 136.
- 23 R.B. King, *Organomet. Synth.*, 1 (1965) 156.
- 24 A. Salzer, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 79.