

**PHOTOCHEMISCH INITIIERTE OXIDATIVE SPALTUNG
 VON $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$; EIN EINFACHER ZUGANG ZU KATIONISCHEN
 KOMPLEXEN DES TYPS $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}_2]\text{BF}_4$**

HANS SCHUMANN

*Fachbereich 6-Anorganische Chemie-der Universität (GH) Duisburg, Lotharstrasse 1,
 D-4100 Duisburg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 20. November 1986)

Summary

The Mo–Mo bond in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ is cleaved by ferricenium cations in the presence of additional Group V ligands under photochemical radiation ($\lambda_{\text{max}} > 300$ nm). The mononuclear cationic complexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}_2]\text{BF}_4$ ($\text{L} = \text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{E} = \text{P, As, Sb, Bi}$; $\text{L}_2 = [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2$) are obtained in high yield.

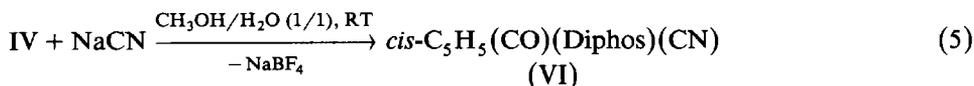
Zusammenfassung

Die Mo–Mo-Bindung in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ wird durch Ferriceniumkationen in Gegenwart zusätzlicher Liganden der V. Hauptgruppe unter photochemischer Bestrahlung ($\lambda_{\text{max}} > 300$ nm) gespalten. Die mononuklearen kationischen Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}_2]\text{BF}_4$ ($\text{L} = \text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{E} = \text{P, As, Sb, Bi}$; $\text{L}_2 = [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2$) werden in hoher Ausbeute erhalten.

Einleitung

Kationische Molybdän-Komplexe des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n]\text{X}$ ($n = 0-4$; $\text{L} =$ Isonitrile und ein- und mehrzählige Liganden mit Donorzentren der V. Hauptgruppe) sind bis heute nur in geringer Zahl beschrieben worden. Die dabei verwendeten Darstellungsmethoden sind vielfältig und zum Teil nur auf bestimmte Ligandsysteme anwendbar [1]. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur oxidativen Spaltung von Metall–Metall-Bindungen berichten wir vor kurzem über die oxidative Spaltung von Cyclopentadienylmolybdäntricarbonyl-Dimer durch Ferriceniumkationen in Gegenwart von Trimethylphosphin [2]. Da dieses Verfahren auf starke Donorliganden wie Trialkylphosphane beschränkt ist [3], berichten wir nachfolgend über die Erweiterung dieses Verfahrens auf schwächere Donorliganden.

(1/1) erhält man hingegen unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen den Monocarbonylkomplex VI (Gl. 5).



Spektroskopische Daten belegen für den Komplex VI eine zweizählige Koordinierung des Diphosliganden.

Qualitative Untersuchungen über den Mechanismus dieser Reaktion belegen eine zweistufige Reaktion:

(1) Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ mit 2 L unter Bildung des am metallischem Zentrum elektronenreicheren Komplexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}]_2$. Die Bildung dieses Komplexes erfolgt mit $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ bereits freiwillig bei Raumtemperatur, während mit $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 0.5 h stündige Bestrahlung notwendig ist. Dies erklärt die spontane oxidative Spaltung von I in Gegenwart starker Donorliganden durch II gemäss Gl. 1, da diese Liganden bereits ohne thermische oder photochemische Anregung zur Substitution zweier CO-Gruppe in I in der Lage sind. Die substituierten Zwischenstufen sind isolierbar bzw. wurden spektroskopisch in Lösung nachgewiesen [3].

(2) Oxidative Spaltung der Mo–Mo-Bindung durch Elektronentransfer zwischen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}]_2$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ (II) unter Bildung des Komplexfragmentes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{LBF}_4$, das mit $\text{L} = \text{CO}$ isoliert werden konnte [7] *. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BF}_4$ enthält eine über Fluorid koordinierte BF_4 -Gruppe und reagiert mit Donorliganden unter Additionsreaktion und Bildung von Komplexen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}]\text{BF}_4$.

Das im Rahmen dieser Arbeit postulierte Intermediat $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{LBF}_4$ reagiert in Lösung mit überschüssigem L zu den Komplexen III. Eine Diskussion der Abhängigkeit des *cis/trans* Verhältnisses der Komplexe III von L ist an dieser Stelle nicht möglich. Erst weitere Untersuchungen können Klarheit in dieser Frage geben.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in Schlenkgefässen unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden gereinigt, absolutiert und unter Argon gelagert.

Die Ausgangsverbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (I) [8] und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ (II) [9] wurden gemäss der Literatur dargestellt. Alle weiteren Ausgangsverbindungen wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

Verwendete Geräte. $^1\text{H-NMR}$: JEOL PMX 60 Si (60 MHz) und Bruker AM 400 (400 MHz). $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker AM 400 (100.6 MHz). $^{31}\text{P-NMR}$: Bruker WP 80 WP (32 MHz). Alle Messungen wurden in CD_3NO_2 als Lösungsmittel vorgenommen. Verwendete Abkürzungen: d Dublett; m Multiplett; s Singulett; br breit; kpl komplex; J(PC) in Hz. IR: Perkin–Elmer 397; vermessen als 1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_4$ -Film zwischen NaCl-Fenstern. Reproduzierbarkeit $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

* Anmerkung bei der Korrektur: Entsprechende Komplexe mit $\text{L} = \text{PR}_3$ wurden vor kurzem dargestellt und spektroskopisch charakterisiert, vergl. M. Appel und W. Beck, J. Organomet. Chem., 319 (1987) Cl.

Als Lichtquelle diente ein Hg-Hochdruckbrenner (Hanau-Heraeus 36 E 80); der Abstand der Reaktionsgefäße zur Lichtquelle betrug ca. 12 cm.

1. $[C_5H_5Mo(CO)_2L_2]BF_4$ (III)

Zu einer Lösung von 1.0 g (2.0 mmol) I in 20 ml CH_2Cl_2 werden nacheinander 1.1 g (4.0 mmol) II und 5 mmol $E(C_6H_5)_3$ (E = P, As, Sb, Bi) gegeben. Diese Lösung wird anschliessend bis zum Farbumschlag von rot (I) zu gelbbraun (III) bestrahlt. Nach Filtration wird die Lösung auf ein Drittel eingengt und III durch Zugabe von Ether ausgefällt. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether (1/2) und Trocknung im Hochvakuum werden die Komplexe analysenrein erhalten.

Ausbeuten: $[C_5H_5Mo(CO)_2(E(C_6H_5)_3)_2]BF_4$ 79% (E = P), 87% (E = As), 89% (E = Sb), 86% (E = Bi).

E = P (IIIa). Brauner Feststoff; 1H -NMR: $\delta(C_5H_5)$ 5.86 (s); $\delta(C_6H_5)$ 7.40–7.93 (m); ^{13}C -NMR: $\delta(C_5H_5)$ 97.18 (s); $\delta(C(1))$ 130.43 (kpl.m); $\delta(o-C)$ 134.48 (d; *J* 10.7); $\delta(m-C)$ 130.98 (d; *J* 11.1); $\delta(p-C)$ 133.78 (d; *J* 2.3); $\delta(CO)$ 226.49 (d; *J* 28.1); ^{31}P -NMR: +47.8; IR ($\nu(CO)$) 1895m-s, 1970s. Gef.: C, 62.89; H, 4.49; $C_{43}H_{35}BF_4MoO_2P_2$ (826) ber.: C, 62.47; H, 4.24%.

E = As (IIIb). Gelbbrauner Feststoff; 1H -NMR: $\delta(C_5H_5)$ 5.40/5.93 (Int. Verh. 1/1.6); $\delta(C_6H_5)$ 7.38–7.84 (m;br); ^{13}C -NMR: $\delta(C_5H_5)$ 94.84/96.26; $\delta(C(1))$ 134.56; $\delta(o-C)$ 133.91; $\delta(m-C)$ 130.99; $\delta(p-C)$ 132.82; $\delta(CO)$ 227.18; IR ($\nu(CO)$) 1895s, 1969m-s. Gef.: C, 56.43; H, 3.85; $C_{43}H_{35}As_2BF_4MoO_2$ (916) ber.: C, 56.33; H, 3.82%.

E = Sb (IIIc). Gelbbrauner Feststoff; 1H -NMR: $\delta(C_5H_5)$ 5.75/6.06 (Int. Verh. 2.9/1); $\delta(C_6H_5)$ 7.65 (s;br); ^{13}C -NMR: $\delta(C_5H_5)$ 91.32/94.68; $\delta(C(1))$ 130.06/131.86; $\delta(o-C)$ 136.39; $\delta(m-C)$ 131.52; $\delta(p-C)$ 133.11; $\delta(CO)$ 230.85. IR ($\nu(CO)$) 1885s, 1958m-s. Gef.: 51.41; H, 3.63; $C_{43}H_{35}BF_4MoO_2Sb_2$ (1010) ber.: C, 51.09; H, 3.47%.

E = Bi (III d). Hellbrauner Feststoff; 1H -NMR: $\delta(C_5H_5)$ 5.98/6.33 (Int. Verh. 1/2.6); $\delta(C_6H_5)$ 7.65/7.76/7.91 (m); ^{13}C -NMR: $\delta(C_5H_5)$ 95.17/95.29; $\delta(o-C)$ 137.45; $\delta(m-C)$ 132.99; $\delta(p-C)$ 132.81; $\delta(CO)$ 226.34/224.85; IR ($\nu(CO)$) 1960br. Gef.: C, 44.02; H, 3.02; $C_{43}H_{35}MoBBi_2F_4MoO_2$ (1184) ber.: C, 43.58; H, 2.96%.

2. $[C_5H_5Mo(CO)_2(P,P-L-L)]BF_4$ (IV; $L-L = [(C_6H_5)_2PCH_2]_2$)

Eine Lösung von 1.0 g (2 mmol) I und 1.60 g (4 mmol) L–L in 40 ml CH_2Cl_2 wird mit 1.1 g (4 mmol) II versetzt und kurz bestrahlt (max. 15 min). Zur weiteren Aufarbeitung wird die Lösung filtriert, auf ein Drittel eingengt und mit Pentan gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird durch Umkristallisation aus CH_3CN /Ether 1/3 gereinigt und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz bei 50 °C getrocknet. Ausbeute: 2.25 g (3.2 mmol; 80%) gelboranges Kristallpulver. 1H -NMR: $\delta(C_2H_4)$ 2.81 (m;br); $\delta(C_5H_5)$ 5.65 (s); $\delta(C_6H_5)$ 7.48/7.66/7.74 (m;br); ^{13}C -NMR: $\delta(C_2H_4)$ 28.92 (m;br); $\delta(C_5H_5)$ 97.15; $\delta(C(1))$ 134.50 (kpl.m); 133.60 (t; *J* 9.6); $\delta(m-C)$ 131.40 (t; *J* 10.6); $\delta(p-C)$ 134.27 (s); $\delta(CO)$ nicht lokalisiert; ^{31}P -NMR: +46.6; IR ($\nu(CO)$) 1963s, 1995m-s. Gef.: C, 56.44; H, 4.15; $C_{33}H_{29}BF_4MoO_2P_2$ (702) ber.: C, 56.41; H, 4.15%.

3. $C_5H_5Mo(CO)_2(P-L-L)CN$ (V; $L-L = [(C_6H_5)_2PCH_2]_2$)

1.0 g (1.4 mmol) IV werden in 20 ml Aceton/Wasser (1/1) gelöst, mit 0.15 g (3 mmol) NaCN versetzt und 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der

Rückstand dreimal mit je 15 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf ein Viertel eingengt, mit 10 ml Pentan versetzt und über Nacht bei -78°C gelagert. V kristallisiert dabei aus und wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.44 g (0.69 mmol; 49%) orange Kristalle. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): $\delta(\text{C}_2\text{H}_4)$ 2.50/3.30 (m;br); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.50 (d; $J(\text{PH})$ 2); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.33/7.52 (m;br); $^{31}\text{P-NMR}$: -9.1 (nicht koord. P); $+35.6$ (koord. P); IR ($\nu(\text{CO})$) 1890s/1973s; ($\nu(\text{CN})$) 2103w. Gef.: C, 56.68; H, 4.15. $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{MoNO}_2\text{P}_2$ (728) ber.: C, 56.04; H, 3.98%.

4. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})(\text{P},\text{P-L-L})\text{CN}$ (VI; $\text{L-L} = [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2$)

1.0 g (1.4 mmol) IV werden in 20 ml Methanol/Wasser (1/1) gelöst, mit 0.15 g (3 mmol) NaCN versetzt und 12 h gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt entsprechend 3.

Ausbeute: 0.56 g (0.91 mmol; 65%) gelbes Pulver. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_2\text{CH}_2)$ 2.35/3.03 (m; je 2H); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.91 (s); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})$ 7.30–7.55/7.66–7.81 (m;br); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_2\text{CH}_2)$ 30.46 (t; J 21.5); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 96.14 (s); $\delta(\text{C}(1))$ 137.91 (t; J 24.1); $\delta(o\text{-C})$ 134.54/130.38 (quasi-t; J 5.5/ J 5.3); $\delta(m\text{-C})$ 131.70/130.89 (quasi-t; J 4.5/ J 5); $\delta(p\text{-C})$ 133.41/132.57 (s); $\delta(\text{CN})$ nicht lokalisiert; $\delta(\text{CO})$ 239.17 (t; J 13.6) $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): $+85.5$ (s); IR ($\nu(\text{CO})$) 1980s; ($\nu(\text{CN})$) 2115w. Gef. C, 65.07; H, 4.97. $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{MoNOP}_2$ (613) ber.: C, 64.60; H, 4.73%.

Dank

Prof. Dr. P. Sartori und Prof. Dr. N. Kuhn danke ich für die gewährte Unterstützung und für ihr Interesse an dieser Arbeit. Herrn Dipl.-Ing. W. Riemer und Herrn J. Bitter (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie; Mülheim/Ruhr) bin ich für die Messung eines Teils der NMR-Spektren zu Dank verpflichtet. Der Studienstiftung des Deutschen Volkes danke ich für ein Stipendium.

Literatur

- 1 Übersichtsartikel: (a) K.W. Barnett und D.W. Slocum, *J. Organomet. Chem.*, 44 (1972) 1; (b) A. Segnitz, Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Organo-Molybdän-Verbindungen; in Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl) Band XIII/7; G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1975; (c) R. Davies und L.A.P. Kane-Maguire; in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), Molybdenum Compounds with $\eta^2\text{-}\eta^8$ Carbon Ligands; Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 3; Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 2 H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 341.
- 3 Z.B. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta(\text{PMe})$ 1.78 (br); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.09/5.51 (br); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta(\text{PMe})$ 20.64 (AA'XX'); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 87.66/93.93 (s); $\delta(\text{CO})$ 234.80/237.22; $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $+24.5$ ppm und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]_2$: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta(\text{PMe})$ 1.78 (quasi-d; J 10.0); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.53 (s); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta(\text{PMe})$ 20.66 (AA'XX'); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 93.99 (s); $\delta(\text{CO})$ nicht lokalisiert; $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3Cl_2): $+20.6$ ppm.
- 4 N. Kuhn, H. Schumann und E. Zauder, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5 P.M. Treichel, K.W. Barnett und R.L. Shubkin, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 449.
- 6 J.W. Faller und A.S. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5852.
- 7 W. Beck und K. Schlöter, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1214.
- 8 (a) R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1031; (b) R. Birdwhistell, P. Hackett und A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 239.
- 9 (a) H. Schumann, *Chem.-Ztg.*, 107 (1983) 65; (b) H. Schumann, *Chem.-Ztg.*, 108 (1984) 289.