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 ANALYSEN DATEN 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))	(51.72)	(2.89)	(2.51)	(5.75)	(645.32)
IVa	Cr A (85)	6	2012s, 1913vs, 1889vs, 1854 vs (2001m, 1904sh, 1895vs, 1862s (THF))	59.22	4.81	2.62	5.25	485
	Mo A (78)	6	2021s, 1904vs, 1892vs, 1845vs (2013m, 1905vs, 1863s, (THF))	(56.91)	(3.32)	(2.88)	(6.60)	(485.42)
	W A (92)	8	2024s, 1921vs, 1907vs, 1874vs (2008m, 1940s, 1893vs, 1861s (THF))	56.17	4.50	2.42	4.37	529
IVb	Cr A (80)	5	2003s, 1910vs, 1866vs, 1847vs (2013m, 1925sh, 1900vs, 1862s (THF))	(52.17)	(3.00)	(2.64)	(6.06)	(529.36)
	Mo A (64)	7	2013s, 1898vs, 1892sh, 1849s (2015s, 1900vs, 1898sh, 1851s (THF))	44.75	3.90	2.05	5.06	617
	W A (75)	7	2020m, 1900vs, 1875vs, 1830s, 1820s (2014s, 1903sh, 1896vs, 1851s (THF))	(44.67)	(2.61)	(2.27)	(5.19)	(617.31)
IVc	Cr A (95)	8	2002s, 1905s, 1874vs, 1842s (2005m, 1907s, 1893vs, 1862s (THF))	53.95	4.74	3.10	7.00	429
	MoA A (90)	8	2013s, 1907vs, 1881vs, 1844vs (2016m, 1912vs, 1902sh, 1859s (THF))	(51.07)	(3.33)	(3.31)	(7.57)	(423.35)
	W A (92)	8	2008s, 1903vs, 1869vs, 1837vs (2010m, 1900sh, 1890vs, 1858s (THF))	45.74	3.48	2.80	6.17	467
IVd	Cr B (60)	10	2005s, 1912vs, 1887vs, 1854vs (2007s, 1907sh, 1898vs, 1864s (THF))	(46.26)	(3.02)	(3.00)	(6.86)	(467.29)
	Mo B (50)	10	2020s, 1907vs, 1893vs, 1842s (2015s, 1905vs, 1893vs, 1851s (THF))	38.83	2.55	2.36	5.64	555
	W B (65)	8	2015s, 1895vs, 1884vs, 1841s (2015s, 1934sh, 1908vs, 1857m (CHCl ₃))	(38.94)	(2.54)	(2.52)	(5.77)	(555.25)
Vb	Mo B (~10)	8	2023m, 1933vs, 1910vs, 1872vs	52.24	3.78	3.15	7.37	437
	W B (~5)	8	2024m, 1934s, 1912vs, 1873vs	(52.17)	(3.69)	(3.20)	(7.33)	(437.37)
				48.60	3.71	2.94	5.27	481
				(47.41)	(3.35)	(2.91)	(6.66)	(481.32)
				41.20	3.21	2.41	5.27	571
				(40.70)	(2.83)	(2.46)	(5.63)	(569.27)
				52.00	4.23	2.26	5.51	557
				(56.02)	(4.34)	(2.52)	(5.75)	(557.52)
				51.77	4.07	2.20	5.51	
				(51.93)	(4.02)	(2.33)	(5.33)	(601.46)
				44.92	3.14	1.84	4.85	
				(44.26)	(3.48)	(2.03)	(4.66)	(689.37)

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

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 $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$; 10 mmol in 120 ml THF) [10] bei $0^\circ C$ 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 $-50^\circ C$. Nach Beendigung der CO-Entwicklung wird die dunkelrote Lösung eingengt, mit n-Hexan überschichtet und IVa–IVc bei $-20^\circ C$ 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 $40^\circ C$ 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.