

Tricarbonyl(triphenylphosphorin)molybdän(0)

Jürgen Deberitz und Heinrich Nöth*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
D-8000 München 2, Meiserstraße 1

Eingegangen am 16. März 1973

Die Umsetzung von 2,4,6-Triphenylphosphorin mit Tricarbonyl(mesitylen)molybdän(0) liefert bereits bei Raumtemperatur Tricarbonyl(2,4,6-triphenyl-h⁶-phosphorin)molybdän(0). Der π -Komplex bildet sich auch intramolekular aus Pentacarbonyl(2,4,6-triphenylphosphorin)molybdän(0) in siedendem Dibutyläther.

Tricarbonyl(triphenylphosphorine)molybdenum(0)

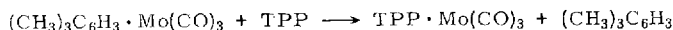
Reaction of 2,4,6-triphenylphosphorine with tricarbonyl(mesitylen)molybdenum(0) yields tricarbonyl(2,4,6-triphenyl-h⁶-phosphorine)molybdenum(0) at room temperature. The π -complex is also formed intramolecularly from pentacarbonyl(2,4,6-triphenylphosphorine)-molybdenum(0) in boiling dibutylether.

2,4,6-Triphenylphosphorin (TPP) besitzt drei verschiedene basische Zentren: das freie Elektronenpaar am Phosphoratom, die sechs π -Elektronen des Phosphorin-Ringsystems sowie die sechs π -Elektronen je Phenylgruppe. Die n-Donorfunktion des Phosphorelektronenpaares wird in den Komplextypen $\text{TPP} \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ und $(\text{TPP})_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) beansprucht¹⁾.

Die Umsetzung von TPP mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in siedendem Dibutyläther liefert $\text{TPP} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ ²⁾, das durch spektroskopische Methoden als Tricarbonyl(2,4,6-triphenyl-h⁶-phosphorin)chrom(0) erkannt²⁾ wurde. Nach der Röntgenstrukturanalyse liegt ein echter π -Heteroaromatenkomplex vor³⁾. Bisher gelang es nicht, die Phenylgruppen des TPP zur Koordination zu bewegen.

Versuche, weitere h⁶-Phosphorinkomplexe von TPP in Analogie zu $\text{TPP} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ darzustellen, führten im Falle der Umsetzung mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in siedendem Dibutyläther nur zu Zersetzungsprodukten (Metallabscheidung). Im Fall von $\text{W}(\text{CO})_6$ ergaben sich zwar keine Anzeichen für die Bildung eines π -Komplexes, aber es ließ sich $(\text{TPP})_2\text{W}(\text{CO})_4$ ¹⁾ im Reaktionsgemisch IR-spektroskopisch nachweisen.

Unter den milderen Bedingungen einer π -Ligandenverdrängung gelingt es, Mesitylen aus Tricarbonyl(mesitylen)molybdän(0) gegen TPP bereits bei Raumtemperatur auszutauschen:



1

¹⁾ J. Deberitz und H. Nöth, J. Organomet. Chem. 49, 453 (1973).

²⁾ J. Deberitz und H. Nöth, Chem. Ber. 103, 2541 (1970).

³⁾ H. Vahrenkamp und H. Nöth, Chem. Ber. 105, 1148 (1972).

Tricarbonyl(mesitylen)wolfram(0) reagiert mit TPP unter gleichen Bedingungen nicht zu $\text{TPP} \cdot \text{W}(\text{CO})_3$; vielmehr entsteht wieder $(\text{TPP})_2\text{W}(\text{CO})_4$.

Das dunkelrote, gut kristallisierende **1** ist relativ luftstabil; in Lösung zersetzt es sich bei Luftzutritt langsam. Im IR-Spektrum beobachtet man wie bei der analogen Chromverbindung drei CO-Valenzschwingungen (1996, 1942, 1933 cm^{-1} in Cyclohexan). Üblicherweise erkennt man eine $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe mit lokaler C_{3v} -Symmetrie an zwei IR-aktiven CO-Schwingungen der Rasse A_1 und E. Durch den TPP-Liganden kommt dem Molekül jedoch nur C_1 -Symmetrie zu³⁾. Dies hat zur Folge, daß für den $\text{M}(\text{CO})_3$ -Molekülteil die lokale C_{3v} -Symmetrie nicht mehr approximiert wird und deshalb ist die Entartung der starken E-Schwingung aufgehoben.

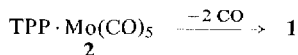
Die CO-Valenzschwingungen von **1** liegen um $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$ kürzerwellig als bei $\text{TPP} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$. Diesen Gang in Abhängigkeit vom Metall findet man auch bei anderen Aromatenmetalltricarbonylen des Chroms und Molybdäns⁴⁾.

Die chemische Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ (-3.4 ppm , 85proz. Phosphorsäure, ext. Standard) von **1** entspricht einer Koordinationsverschiebung von $+174.8 \text{ ppm}$ und übertrifft jene von $\text{TPP} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ um 0.9 ppm . Sie belegt damit die Bindung der $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Gruppe an den Phosphorinring. Das Protonenresonanzspektrum bestätigt diese Folgerung. Die β -Protonen des Phosphorinrings zeigen die erwartete Hochfeldverschiebung. Sie finden sich als Dublett bei $\tau 3.515$, $J_{\text{PH}} 4.0 \text{ Hz}$ (in Tetrahydrofuran). Wiederum²⁾ ist die Kopplungskonstante J_{PH} geringer als im freien Liganden.

Der Vergleich des Massenspektrums von **1** (Abb. 1) mit dem des $\text{TPP} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ lehrt 1. daß die Abspaltung von CO-Gruppen schrittweise über alle Stufen hin bis zu $\text{TPP} \cdot \text{Mo}^+$ erfolgt und im Gegensatz zur Fragmentierung des Chromkomplexes auch das Fragment $\text{TPP} \cdot \text{Mo}(\text{CO})_2^+$ eine relativ hohe Stabilität besitzt sowie 2. daß zahlreiche Bruchstücke entstehen, in denen das Metall an Teile des Liganden gebunden ist, d. h. daß die Bindung des Molybdäns an den Liganden unter den Versuchsbedingungen fester ist als die des Chroms.

Nach den spektroskopischen Daten ist **1** somit das Elementhomologe von Tricarbonyl(triphenyl- h^6 -phosphorin)chrom(0).

Da sich Pentacarbonyl(triphenylphosphorin)metall-Komplexe¹⁾ leicht bilden, schien es möglich, daß die π -Heteroaromaten-Komplexe $\text{TPP} \cdot \text{M}(\text{CO})_3$ über die η -Komplexe entstehen. Diese Überlegung wurde durch das Experiment bestätigt. $\text{TPP} \cdot \text{Mo}(\text{CO})_5$ (**2**) geht in siedendem Dibutyläther unter CO-Verlust in **1** über. Die Reaktion läßt sich im ^1H -NMR-Spektrum gut verfolgen. Abb. 2 zeigt, daß sich bereits nach 15 min mehr als die Hälfte von **2** in **1** umgewandelt hat. Nach 30 min liegt bereits fast nur mehr **1** vor.



Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von TPP, **2** und **1** lehrt, daß bei der thermischen Überführung von **2** in **1** freies TPP nicht in nachweisbarer Konzentration entsteht. Dies werten wir als starken Hinweis für die Bildung von **1** durch einen

⁴⁾ R. D. Fischer, Chem. Ber. **93**, 165 (1960).

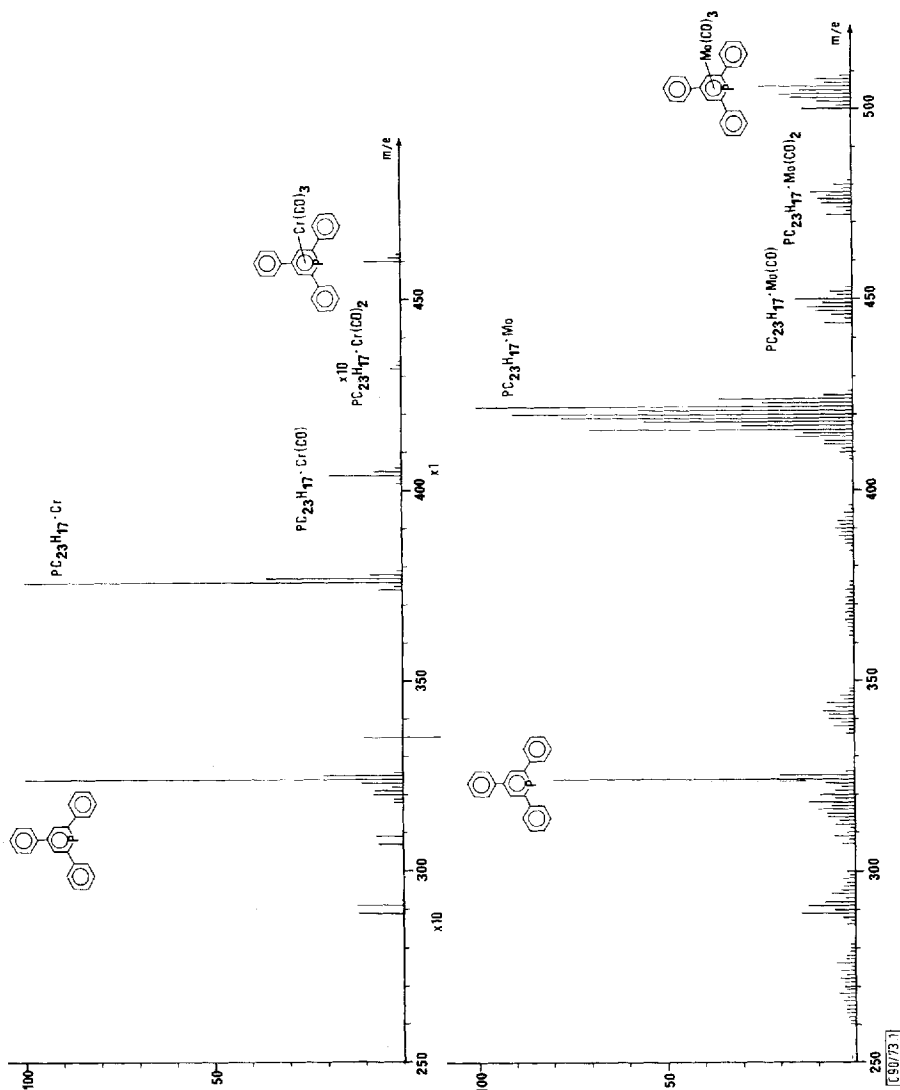


Abb. 1. Massenspektren der Tricarbonyl(2,4,6-triphenylphosphorin)metall-Komplexe a) des Chroms, b) des Molybdäns bei 70 eV Elektronenenergie

intramolekularen Prozeß. Nach unserer Vorstellung dissoziiert CO aus **1** durch thermische Anregung ab und das π -gebundene TPP besetzt die freigewordenen Koordinationsstellen durch Umklappen zum π -Komplex^{*)}. Das Ergebnis der Überführung von **2** in **1** ist erstaunlich, da es nicht gelang, **1** aus TPP und $Mo(CO)_6$ in siedendem Dibutyläther darzustellen. Wir erklären diese scheinbare Diskrepanz

^{*)} Vgl. hierzu H. Vahrenkamp und H. Nöth, Chem. Ber. **106**, 2227 (1973), nachstehend.

durch eine raschere Zersetzung der aus Mo(CO)_6 entstehenden aktiven Teilchen in Metall und CO, im Vergleich zu einer Addition von TPP an diese unter Bildung von **2**.

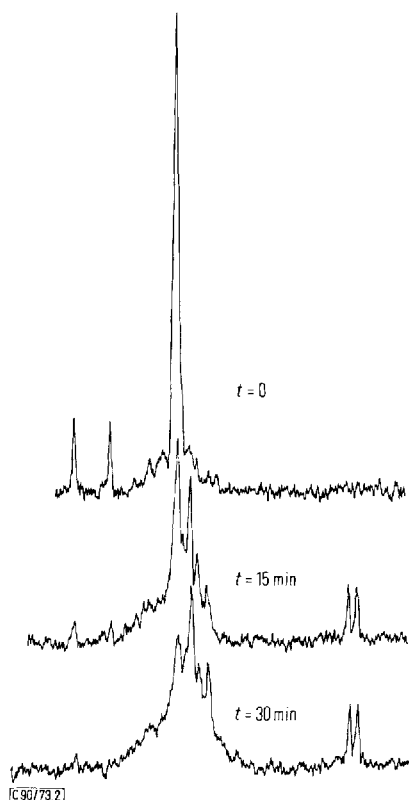


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren der Umwandlung von **2** in **1** (in siedendem Dibutyläther)

Herrn cand. rer. nat. *K. Dirscherl* danken wir für Mitarbeit bei einem Teil der Versuche. Für die Aufnahme der NMR-Spektren wissen wir Fräulein *G. Bienlein*, für die der Massenspektren Herrn Dr. *H. Bachhuber* Dank.

Experimenteller Teil

Spektroskopische Arbeiten wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrometer 21, einem CH7-Massenspektrometer, sowie HA 100- und A 60-Kernresonanzspektrometern der Fa. Varian durchgeführt.

2,4,6-Triphenylphosphorin (TPP) bereiteten wir nach *Märkl*⁵⁾, Mo(CO)_6 war ein Produkt der Pressure Chem. Corp., $\text{TPP} \cdot \text{Mo(CO)}_5$ (**2**) resultierte bei der photochemischen Umsetzung von TPP mit Mo(CO)_6 in Tetrahydrofuran¹⁾, Tricarbonyl(mesitylen)molybdän aus Mesitylen und Mo(CO)_6 ⁶⁾.

⁵⁾ *G. Märkl*, Angew. Chem. **78**, 907 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 846 (1966).

⁶⁾ *B. Nickolls* und *M. C. Whiting*, J. Chem. Soc. **1959**, 551.

Tricarbonyl(2,4,6-triphenyl-h⁶-phosphorin)molybdän(0) (1)

a) Eine Lösung von 500 mg TPP (1.54 mmol) und 463 mg Tricarbonyl(mesitylen)molybdän(0) (1.54 mmol) in 25 ml wasserfr. THF rührte man unter Stickstoff 2 d bei Raumtemp. Danach entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. und löste den Rückstand in 10 ml Toluol. Nach Versetzen mit 10 ml Pentan kristallisierte **1** beim Stehenlassen der Lösung im Kühlschrank langsam aus (2 d). Die mit Pentan gewaschenen dunkelroten Kristalle vom Schmp. 152–153°C wogen 350 mg (45%).

C₂₆H₁₇MoO₃P (504.4) Ber. C 61.92 H 3.40 Mo 19.02 O 9.52 P 6.14

Gef. C 61.88 H 3.33 Mo 19.06 O 9.94 P 6.33

Mol.-Masse 504 (massenspekt.)

b) 150 mg Pentacarbonyl(2,4,6-triphenyl-h⁶-phosphorin)molybdän(0) (**2**) wurden in 5 ml Dibutyläther zum Sieden erhitzt und unmittelbar nach Erreichen der Siedetemperatur, nach 15 und nach 30 min je eine Probe für die ¹H-NMR-Untersuchung entnommen. Nach Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. blieben dunkelrote Kristalle vom Schmp. 133°C (ohne Umkristallisieren) zurück. Nach dem IR-Spektrum bestehen sie zu 90% aus **1**. Sie sind nur mit **2** verunreinigt.

[90/73]