

### Trimethylphosphan-stabilisierte Monocyclopentadienylkomplexe des Niobs(III) und Tantals(III)

Trimethylphosphine Stabilized Monocyclopentadienyl Complexes of Niobium(III) and Tantalum(III)

H. G. Alt\* und H. E. Engelhardt

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Z. Naturforsch. **44b**, 367–369 (1989); eingegangen am 28. Oktober 1988

Niobium, Tantalum, Trimethylphosphine, Monocyclopentadienyl Complexes

The reduction of  $\text{Cp}'\text{MCl}_4$  complexes ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ) in the presence of excess  $\text{PMe}_3$  leads to the highly reactive products  $\text{Cp}'\text{M}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}_2$ . One or two  $\text{PMe}_3$  ligands of these compounds can be substituted by CO or  $\text{CO}_2$  to yield  $\text{Cp}'\text{M}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cp}'\text{M}(\text{PMe}_3)(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  and an oxo complex.

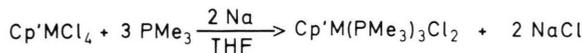
#### Einleitung

Wir haben kürzlich gezeigt, daß bei der Reduktion von Metallocendihalogeniden des Typs  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ) mit Magnesium das Metallocenfragment  $\text{Cp}_2\text{M}$  durch  $\text{PMe}_3$  stabilisiert werden kann [1, 2]. Insbesondere  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  erwies sich als sehr vielseitig verwendbares Ausgangsmaterial zur Darstellung alter und neuer Titanocenderivate, weil sich in dieser Verbindung einer oder beide  $\text{PMe}_3$ -Liganden unter sehr schonenden Reaktionsbedingungen substituieren lassen [2–4]. Wir haben dieses Reaktionsprinzip auch auf andere metallorganische Halogen-Komplexverbindungen ausgedehnt und berichten in dieser Arbeit über die Reduktion von  $\text{Cp}'\text{MCl}_4$ -Komplexen ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ) in Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphan.

#### Reduktion von $\text{Cp}'\text{MCl}_4$ mit Natriumstaub in Tetrahydrofuranlösung

Der Versuch  $\text{Cp}'\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ) mit Hilfe von Magnesiumspänen in Tetrahydrofuranlösung zu reduzieren führt nur zur Substitution eines einzigen Cl-Liganden durch zwei  $\text{PMe}_3$ -Gruppen (vgl. [5]). Derartige Niob(IV)-Komplexe des Typs  $\text{Cp}'\text{Nb}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_3$  können auch mit phosphorhaltigen Chelatliganden, wie z. B. 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe),

dargestellt werden [6–8]. Stärkere Reduktionsmittel wie Natrium oder Kalium hingegen vermögen ein weiteres Halogen zu abstrahieren:



**1** ( $\text{M} = \text{Nb}$ )

**2** ( $\text{M} = \text{Ta}$ )

**3** ( $\text{M} = \text{Nb}$ )

**4** ( $\text{M} = \text{Ta}$ )

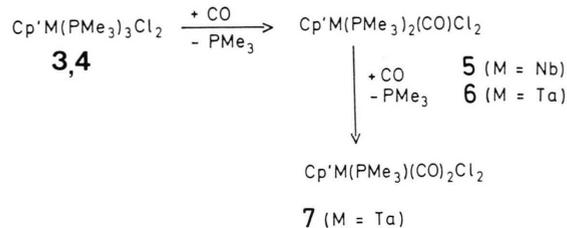
$\text{Cp}'$  ( $a = \text{C}_5\text{H}_5$ ,  
 $b = \text{C}_5\text{Me}_5$ )

Die Produkte **3** und **4** sind extrem luft- und wasserempfindlich und im Hochvakuum nicht unzersetzt flüchtig.

Ähnliche M(III)-Komplexe werden auch bei der Reduktion von  $\text{Cp}'\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ) mit Aluminiumstaub in Gegenwart von Kohlenmonoxid beobachtet, bei der die Zweikernkomplexe  $\text{Cp}'_2\text{M}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2$  entstehen [9]. In Gegenwart eines Alkins führt diese Reaktion zu den monomeren Alkin-Komplexen  $\text{Cp}'\text{M}(\text{alkin})\text{Cl}_2$  [9, 10]. Die Identität der Komplexe **3** und **4** ergibt sich aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (vgl. Tab. I) und der Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber Kohlenmonoxid.

#### Umsetzung der Komplexe $\text{Cp}'\text{M}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}_2$ mit Kohlenmonoxid und Kohlendioxid

Von den drei  $\text{PMe}_3$ -Liganden der Komplexe **3** läßt sich unter Normaldruck nur einer durch CO substituieren; der Tantal-Komplex **4b** hingegen läßt eine Zweifachsubstitution zu. Z. B.



Die spektroskopische Charakterisierung der Monocarbonylkomplexe **5** und **6** (vgl. Tab. I) spricht für eine *trans*-Anordnung der beiden  $\text{PMe}_3$ -Liganden in einem pseudo-oktaedrisch gebauten Komplex und deckt sich größtenteils mit den Literaturangaben der bekannten Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Nb}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}_2$  [11]. Die übrigen Trimethylphosphan-Carbonylkomplexe wurden bislang noch nicht beschrieben, es existieren allerdings Mono- und Dicarbonylkomplexe

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. G. Alt.

Tab. I. IR- und NMR-Daten der Komplexe 3–7.

Komplex	IR <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>		<sup>13</sup> C-NMR <sup>b</sup>			<sup>31</sup> P-NMR <sup>c</sup>
		$\delta(\text{Cp}')$ [J(P,H) in Hz]	$\delta(\text{PMe}_3)$ [J(P,H) in Hz]	$\delta(\text{Cp}')$	$\delta(\text{PMe}_3)$ [J(P,C) in Hz]	$\delta(\text{CO})$ [J(P,C) in Hz]	$\delta(\text{PMe}_3)$
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Nb(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>3a</b> )		4,18 (m) [3,2]	1,10 (m)	90,7 <sup>d</sup>	16,9 (vt) [18,8] <sup>d</sup>		5,5 (br)/-6,4
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Ta(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>4a</b> )		4,03 (m) [4,6]	1,14 (m)	86,6	16,4 (vt) [17,0]		n. e.
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Nb(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO)Cl <sub>2</sub> ( <b>5a</b> )	1922	4,49 (t) [2,4]	1,12 (vt) [7,8]	92,5	15,6 (vt) [22,4]	228,9	-11,9 (br)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Ta(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO)Cl <sub>2</sub> ( <b>6a</b> )	1907	4,39 (t) [2,4]	1,17 (vt) [7,8]	89,6	15,7 (vt) [23,4]	247,2	-23,6
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> Ta(PMe <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>7b</b> )	1985/1880	1,75	1,27 (d) [9,8]	104,5/11,2	14,8 (d) [27,3]	237,6 [10,7]	-22,1

<sup>a</sup> In THF-Lösung; <sup>b</sup> in Toluol-d<sub>8</sub>-Lösung, bei -20 °C,  $\delta$  (ppm) (rel. Lösungsmittelsignal); <sup>c</sup> in Toluol-d<sub>8</sub>-Lösung, bei -20 °C,  $\delta$  (ppm) rel. e. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O; <sup>d</sup> in THF-d<sub>8</sub>; m = Multiplett, d = Dublett, t = Triplett, vt = virtuelles Triplett, br = breit, n. e. = nicht eindeutig.

vom Typ 5–7, die anstelle von PMe<sub>3</sub> andere Phosphane, wie PPh<sub>3</sub> oder dmpe, als Liganden enthalten (vgl. [12]) und durch die photoinduzierte Umsetzung von Cp'M(CO)<sub>4</sub> mit diesen Phosphanen zugänglich sind.

Die Ta-Verbindungen **4a** und **4b** reagieren mit CO<sub>2</sub> zu C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ta(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl<sub>2</sub> (**6a**) bzw. C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Ta(PMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**7b**). Im Festkörper-IR-Spektrum der Reaktionsprodukte erkennt man außerdem eine zweite Spezies, der eine intensive Bande bei 961 cm<sup>-1</sup> zugeordnet werden kann, die auf eine Ta=O-Gruppierung hinweist. Der vermutete Oxokomplex C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Ta(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O)Cl<sub>2</sub> (**8**) ließ sich allerdings nicht als Reinstoff isolieren.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren über Natrium/Kaliumlegierung getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Die IR-Spektren wurden an einem Spektrometer Perkin-Elmer Modell 983 G, die NMR-Spektren an einem FT-NMR-Spektrometer Jeol FX 90 Q aufgenommen. Die Ausgangsverbindungen Cp'MCl<sub>4</sub> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt [13].

#### Darstellung der Komplexe Cp'M(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (**3** und **4**)

Allgemeine Vorschrift: Es werden etwa 2 g des jeweiligen Komplexes Cp'MCl<sub>4</sub> in 200 ml Toluol gelöst. Dann wird Natriumstaub im Überschuß zur gelb gefärbten Lösung gegeben und unter kräftigem Rühren Trimethylphosphan im Überschuß dazugemischt. Die Suspension wird 20 h lang bei R. T. gerührt, wobei ein Farbwechsel von gelb nach grün und

violett bis nach rotbraun beobachtet werden kann. Die rotbraune Reaktionslösung wird über eine feinporige Fritte filtriert und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Ausbeuten: **3a**: 66% (Zers. 147 °C). **4a**: 47%.

#### Darstellung der Komplexe Cp'M(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl<sub>2</sub> (**5** und **6**) und Cp'M(PMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**7**)

Allgemeine Vorschrift: Es werden etwa 200 mg des jeweiligen Komplexes Cp'M(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung auf etwa -20 °C abgekühlt. Anschließend wird der verbliebene Gasraum kurzzeitig evakuiert und dann mit CO-Gas gefüllt. Die Reaktionslösung färbt sich bei Bildung der Komplexe Cp'M(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl<sub>2</sub> rot und bei der Entstehung des Komplexes C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Ta(PMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> violett. Die Reaktionslösung wird über eine Fritte filtriert und das Filtrat im Hochvakuum zur Trockne gebracht.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Nb(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl<sub>2</sub> (**5a**): Ausbeute: 95%.

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>OPNb (409,08)

Ber. C 35,23 H 5,67 Cl 17,33,

Gef. C 35,50 H 5,77 Cl 16,16.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ta(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl<sub>2</sub> (**6a**): Ausbeute: 33% (Zers. 167 °C).

C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Ta(PMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**7b**): Ausbeute: 55% (Zers. 120 °C).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und der Firma Hoechst/Knapsack für Trimethylphosphoniumchlorid.

- [1] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt und B. Wolf, *Angew. Chem.* **97**, 425 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 394 (1985).
- [2] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt und B. Honold, *J. Organomet. Chem.* **320**, 37 (1987).
- [3] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, M. D. Rausch und L. B. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3717 (1985).
- [4] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt und B. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 408.
- [5] V. C. Gibson, J. E. Bercaw, W. J. Bruton (Jr.) und R. D. Sanner, *Organometallics* **5**, 976 (1986).
- [6] J.-C. Daran, K. Prout, A. De Cian, M. L. H. Green und N. Sigantoria, *J. Organomet. Chem.* **136**, C4 (1977).
- [7] M. J. Bunker, M. L. H. Green, C. Couldwell und K. Prout, *J. Organomet. Chem.* **192**, C6 (1980).
- [8] M. J. Bunker und M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 85.
- [9] M. D. Curtis und J. Real, *Organometallics* **4**, 940 (1985).
- [10] G. Smith, R. R. Schrock, M. R. Churchill und W. J. Youngs, *Inorg. Chem.* **20**, 387 (1981).
- [11] R. J. Burt und G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **148**, C19 (1978).
- [12] G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press **3**, 711 (1982).
- [13] Vgl. [12], S. 763.