

# REINHARD NAST und HARALD KÖHL

## Alkinylverbindungen von Übergangsmetallen, XXIII<sup>1)</sup>

### Trialkynyltricarbylkomplexe von Molybdän(0) und Wolfram(0)

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Anorganische Chemie der  
Universität Hamburg

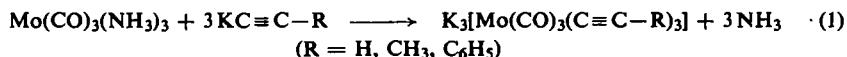
(Eingegangen am 12. September 1963)

Durch Reaktion von  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$  in flüssigem Ammoniak mit den Kaliumsalzen von Acetylen, Propin und Phenylacetylen werden die in Ammoniak mehr oder weniger schwerlöslichen gelbgrünen bis orangefarbenen kristallinen Kalium-trialkynyltricarbylmolybdate(0)  $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_3]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) erhalten. Durch analoge Umsetzungen werden aus  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$  bzw.  $\text{W}(\text{CO})_4(\text{en})$  die entsprechenden gelb- bis orangefarbenen Wolframate(0)  $\text{K}_3[\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{R})_3]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) hergestellt. — Die diamagnetischen Komplexe sind nicht explosiv, jedoch mehr oder weniger luft- und feuchtigkeitsempfindlich, z. T. pyrophor. Ihre IR-Spektren werden diskutiert.

Kürzlich konnte gezeigt werden<sup>2)</sup>, daß Alkynylionen im  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$  Ammoniak zu substituieren vermögen und hierbei Trialkynyltricarbylchromate(0) des Typs  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_3]$  entstehen. Es wurden nun entsprechende Umsetzungen an amminsubstituierten Hexacarbonylen des Molybdäns und Wolframs durchgeführt.

#### 1. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON KALIUM-TRIALKYNYLTRICARBONYLMOLYBDATEN(0)

Wie sich zeigte, ist das schon bekannte<sup>3)</sup>, in flüssigem Ammoniak mit blaßgelber Farbe leichtlösliche  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$  als Ausgangsmaterial geeignet. Beim Versetzen solcher Lösungen mit den Kaliumsalzen des Acetylens, Propins bzw. Phenylacetylens fallen nach der Gleichung



beim Aufsieden die entsprechenden Trialkynyltricarbylmolybdate(0) kristallin aus und sind durch Filtrieren und Waschen mit flüssigem Ammoniak rein erhältlich. Die Äthynylverbindung ist gelb, der Propinyl- bzw. der Phenyläthynylkomplex gelbgrün bzw. gelborange.

Der am  $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  experimentell festgestellte Diamagnetismus charakterisiert diese Komplexe als echte Substitutionsprodukte von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

Sie sind alle luft- und feuchtigkeitsempfindlich, vor allem der pyrophore Phenyläthynylkomplex; am beständigsten ist die Propinylverbindung, die sich erst im Laufe mehrerer Stunden

<sup>1)</sup> XXII. Mittel.: R. NAST, P. G. KIRST, G. BECK und J. GREMM, Chem. Ber. **96**, 3302 [1963].

<sup>2)</sup> R. NAST und H. KÖHL, Z. anorg. allg. Chem. **320**, 135 [1963].

<sup>3)</sup> W. HIEBER, K. ENGLERT und K. RIEGER, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 295 [1959].

an feuchter Luft unter Braunfärbung zersetzt. In Äthanol und Aceton sind die Komplexe unlöslich, in Methanol nur wenig löslich. Durch Wasser oder verdünnte Mineralsäuren wird der Äthynyl- und der Propinylkomplex unter Gasentwicklung und Bildung einer braunen Lösung, der Phenyläthynylkomplex unter Abscheidung brauner Flocken zersetzt. Hierbei entstehen durch Dismutation reichliche Mengen von flüchtigem  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Dieses wurde durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und IR-spektroskopisch identifiziert. Die Bildung von in Wasser schwerlöslichem, hellgelbem  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3\text{H}_3]^{3-}$  wurde hierbei nicht beobachtet. Eine gaschromatographische Untersuchung des bei der Zersetzung von  $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_3)]$  mit  $2n \text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelten Gasgemisches zeigte, daß dieses aus praktisch reinem  $\text{C}_2\text{H}_2$  besteht, weder Wasserstoff noch Hydrierungsprodukte des Acetylens und nur spurenweise CO enthält. Somit scheint das gesamte CO des Komplexes in Hexacarbonyl übergeführt zu werden.

## 2. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER TRIALKINYLTRICARBONYLWOLFRAMATE(0)

In analoger Weise wurde nun versucht, aus Lösungen von  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3^{4)}$  bzw.  $\text{W}(\text{CO})_4(\text{en})^{5)}$  in flüssigem Ammoniak durch Umsetzung mit Acetyliden  $\text{KC}\equiv\text{C}-\text{R}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) Trialkinyltricarboxylwolframate(0) darzustellen.

Hierbei ließ sich nach der Gleichung



das gelborangefarbene, röntgenamorphe Kalium-tripropinyltricarboxylwolframat(0) ausfallen. Entsprechende Umsetzungen mit  $\text{KC}\equiv\text{CH}$  bzw.  $\text{KC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  führten nur zur Bildung einer gelben bzw. tiefroten Lösung.

Ein gelbgrüner, kristalliner Triäthynylkomplex ist jedoch aus dem in flüssigem Ammoniak leichtlöslichen  $\text{W}(\text{CO})_4(\text{en})$  nach



erhältlich. Hierbei wird neben dem Äthylendiamin auch ein CO-Ligand eliminiert, auf Grund der Tatsache, daß in einem pseudooktaedrischen Komplex des Typs  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CR})_3]^{3-}$  nur drei starke  $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ -Bindungen zwischen Metall und CO-Liganden ausgebildet werden können<sup>2)</sup>.

Analog Gl. (3) ist auch der Propinylkomplex  $\text{K}_3[\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_3]$  darstellbar, der IR-spektroskopisch mit den nach Gl. (2) erhaltenen Präparaten identisch ist.

Der Äthynyl- und der Propinylkomplex werden erst durch länger dauernde Einwirkung von feuchter Luft unter Braunfärbung zersetzt. Die Komplexe sind nicht berührungsempfindlich, werden jedoch durch Wasser und verdünnte Säuren unter Gasentwicklung und Bildung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  zu braunen Lösungen zersetzt. In den meisten organischen Lösungsmitteln (z. B. Aceton, Dimethylformamid, Äther, Tetrahydrofuran und Petroläther) sind die Komplexe unlöslich.

## 3. IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

In den Tabellen 1 und 2 sind alle beobachteten IR-Frequenzen der Trialkinyltricarboxylmolybdate(0) und -wolframate(0) aufgeführt und mit denen der Ausgangssubstanzen verglichen.

<sup>4)</sup> W. HIEBER, K. ENGLERT und K. RIEGER, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 304 [1959].

<sup>5)</sup> C. S. KRAIHANZEL und F. A. COTTON, Inorg. Chem. **2**, 533 [1963].

Tab. 1. IR-Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von Molybdäntricarbonyltriammin und Kalium-tricarbonyltrialkylalkinylmolybdaten(0)  
(Aufgenommen als KBr-Preßlinge mit Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21 bzw. 221, von Dr. J. GREMM)

Frequenz	$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$	$\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$	$\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{CH}_3)_3]$	$\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]$
$\nu\text{OH}(\text{Hydr.})$	—	3500 m	3500 m	—
$\nu\text{NH}_2$	3390 st, 3000 st	—	—	—
$\nu\equiv\text{CH}$	—	3233 st	—	3060 m
$\nu\text{CH}$ aromatisch	—	—	2940 m, 2870 m	—
$\nu\text{CH}_2$	—	—	2062 st	2190 m
$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	—	2187 st	1875 st, 1730–1600 st	2035 m, 1860 st, 1700–1600 m
$\nu\text{C}=\text{O}$	1885 st, 1800–1600 st	2050 st, 1905 sch, 1890 s, 1835 st, 1800–1600 st	1445 m, 1380 m, 1310 s	—
$\delta\text{CH}_2$	—	—	—	1483 st, 1440 m, 1400–1000
$\omega\text{CC}$	—	—	—	—
$\delta\text{CH}$ aromatisch	—	—	—	—
$\delta\text{NH}_2$	1212 st	—	—	—
$\gamma\text{CH}$	—	—	—	755 st, 690 st

$\omega\text{CC}$  teilweise von  $\nu\text{C}=\text{O}$  überlagert

Tab. 2. IR-Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von Wolframtricarbonyltriammin, Wolframtriacarbonyl-äthylendiamin und der Tricarbonyltrialkylalkinylwolframate(0)  
(Aufgenommen als KBr-Preßlinge mit Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21 bzw. 221, von Dr. J. GREMM)

Frequenz	$\text{W}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$	$\text{W}(\text{CO})_4(\text{en})$	$\text{K}_3[\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$	$\text{K}_3[\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{CH}_3)_3]$
$\nu\text{OH}(\text{Hydr.})$	—	—	3500 m	3500 m
$\nu\text{NH}_2$	3340 s, 3280 s	3280 st	—	—
$\nu\equiv\text{CH}$	—	—	3225 st	—
$\nu\text{CH}$ aromatisch	—	—	—	2900 m
$\nu\text{CH}_2$	—	2938 st, 2875 sch	—	2060 st
$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	—	—	2168 sch	1835 st, 1725–1600 st
$\nu\text{C}=\text{O}$	1870 st, 1800–1600 st	2000 st, 1800–1600 st	1980 st, 1835 st, 1800–1600 st	1375 m, 1440 s
$\delta\text{CH}_2$	—	—	—	—
$\omega\text{CC}$	—	—	—	—
$\delta\text{CH}$ aromatisch	—	—	—	—
$\delta\text{NH}_2$	1235 st	1032 st	—	—
$\gamma\text{CH}$	—	—	—	—

$\omega\text{CC}$  teilweise von  $\nu\text{C}=\text{O}$  überlagert

Hieraus ist zu entnehmen, daß die Werte für die  $\nu_{C\equiv C}$ -Frequenzen der Äthynylkomplexe sowohl des Molybdäns als auch des Wolframs auffallend hoch sind. Dieser schon bei den analogen Chromkomplexen<sup>2)</sup> auftretende Befund läßt auf einen fast reinen Dreifachbindungscharakter der  $C\equiv C$ -Bindung sowie auf starke  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen gegenüber den 3 CO-Liganden schließen. Eine Aussage über den Bindungszustand in den Propinyl- und Phenyläthynylkomplexen läßt sich zunächst nicht machen, da der Einfluß der Gruppen  $-\text{CH}_3$  und  $-\text{C}_6\text{H}_5$  auf die  $\nu_{C\equiv C}$ -Frequenz noch nicht abgeschätzt werden kann.

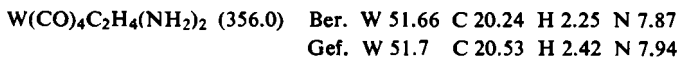
Eine Entscheidung darüber, welche der beiden möglichen, schon früher diskutierten<sup>2)</sup> raumisomeren Strukturen in diesen Komplexen vorliegt, ist zunächst nicht möglich.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, sowie der ETHYL CORPORATION, Detroit, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

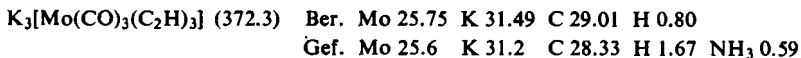
Alle im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden in einer geschlossenen Apparatur unter peinlichem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Zur Analyse der Verbindungen wurden diese mit konz. Salpetersäure aufgeschlossen. Der Aufschluß der Wolframverbindungen erfolgte im Bombenrohr bei 80°. Nach 1maligem Abrauchen mit 70-proz. Perchlorsäure wurden Mo und W als Oxinate gravimetrisch bestimmt. Der Kaliumgehalt wurde flammenphotometrisch oder mit Kalignost ermittelt. Die C,H-Bestimmung erfolgte durch H<sub>2</sub>mikroverbrennung unter Verwendung von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bzw. Vinosit C. Stickstoff wurde nach DUMAS bzw. KJELDAHL bestimmt.

1.  $W(\text{CO})_4(\text{en})$ : Das nach Literaturangaben<sup>5)</sup> erhaltene Produkt wurde aus der Lösung in Äthylendiamin lediglich durch vorsichtige Zugabe von Wasser (ohne Äthanolzusatz) gefällt.



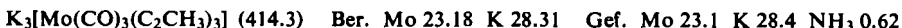
$$\chi_{\text{Mol}} = -175 \cdot 10^{-6} \quad (\text{ber. aus Inkrementen } -109 \cdot 10^{-6})$$

2.  $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H})_3]$ : Zu der gelbgrünen, filtrierten Lösung von 491 mg (2.13 mMol)  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ <sup>3)</sup> in 40 ccm flüss. Ammoniak wird die filtrierte Lösung von 481 mg (7.50 mMol)  $\text{KC}_2\text{H}$  in ca. 60 ccm flüss. Ammoniak gegeben. Nach etwa 1stdg. gelindem Sieden scheidet sich der Komplex als blaßgelber Niederschlag ab. Nach Einengen auf ca. 40 ccm und 12stdg. Kühlen auf  $-78^\circ$  wird die Fällung in der Kälte abfiltriert, 2 mal mit je 20 ccm flüss. Ammoniak gewaschen und 4 Stdn. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. ca. 53% d. Th.



$$\chi_{\text{Mol}} = -166.8 \cdot 10^{-6} \quad (\text{ber. aus Inkrementen } -132.5 \cdot 10^{-6})$$

3.  $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{CH}_3)_3]$ : Zur filtrierten Lösung von 544 mg  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$  (2.36 mMol) in 50 ccm flüss. Ammoniak wird die filtrierte Lösung von 438 mg (5.60 mMol)  $\text{KC}_2\text{CH}_3$  in 150 ccm flüss. Ammoniak gegeben. Nach 1stdg. Sieden fallen blaßgrüne Kristallnadeln aus. Die Suspension wird auf 80 ccm eingeengt, einige Stdn. auf  $-78^\circ$  gekühlt und bei  $-50^\circ$  filtriert. Nach 1maligem Waschen mit 30 ccm flüss. Ammoniak bei  $-50^\circ$  wird der Komplex 2 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet. Ausb. ca. 50% d. Th.



4.  $K_3[Mo(CO)_3(C_2C_6H_5)_3]$ : Zu der filtrierten Lösung von 841 mg  $Mo(CO)_3(NH_3)_3$  (3.64 mMol) in 60 ccm flüss. Ammoniak wird die filtrierte Lösung von 1198 mg (8.55 mMol)  $KC_2C_6H_5$  in 100 ccm flüss. Ammoniak gefügt. Hierbei entsteht sofort eine klare dunkelrote Lösung, aus der nach 1stdg. Sieden ein gelborangefarbener Niederschlag ausfällt. Dieser wird bei  $-50^\circ$  abfiltriert und 2mal mit je 20 ccm flüss. Ammoniak von  $-50^\circ$  gewaschen. Nach 1stdg. Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemperatur wird der pyrophore Komplex in etwa 18-proz. Ausbeute erhalten.

$K_3[Mo(CO)_3(C_2C_6H_5)_3]$  (600.5) Ber. Mo 15.97 K 19.53 Gef. Mo 15.7 K 19.7

5.  $K_3[W(CO)_3(C_2H)_3]$ : Zur filtrierten, goldgelben Lösung von 1765 mg (4.95 mMol)  $W(CO)_4(en)$  in flüss. Ammoniak wird die filtrierte Lösung von 1132 mg (17.70 mMol)  $KC_2H$  in 100 ccm flüss. Ammoniak gegeben. Nach 1stdg. Kochen der tiefgelben Lösung hat sich eine blaßgelbe kristalline Fällung gebildet. Filtrieren, 2maliges Waschen mit je 40 ccm flüss. Ammoniak und  $2\frac{1}{2}$ stdg. Trocknen i. Hochvak. liefern den messinggelben Komplex in ca. 30-proz. Ausbeute.

$K_3[W(CO)_3(C_2H)_3]$  (460.2) Ber. W 39.94 K 25.48 Gef. W 39.9 K 25.6  $NH_3$  0.62

$\chi_{Mol} = -190.3 \cdot 10^{-6}$  (ber. aus Inkrementen  $-147.4 \cdot 10^{-6}$ )

6.  $K_3[W(CO)_3(C_2CH_3)_3]$ : Die filtrierte Lösung von 825 mg (2.59 mMol)  $W(CO)_3(NH_3)_3$  in 150 ccm flüss. Ammoniak wird mit 518 mg (6.64 mMol) festem  $KC_2CH_3$  versetzt. Aus der zunächst klaren Lösung wird nach Einengen auf ca. 100 ccm und 2stdg. Kühlen auf  $-78^\circ$  eine gelbe Fällung erhalten, die nach Filtration, 2maligem Waschen mit je 30 ccm flüss. Ammoniak ( $-50^\circ$ ) und  $1\frac{1}{2}$ stdg. Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemperatur gelborangefarbenes  $K_3[W(CO)_3(C_2CH_3)_3]$  in ca. 22-proz. Ausbeute liefert.

$K_3[W(CO)_3(C_2CH_3)_3]$  (502.3) Ber. W 36.60 K 23.35 Gef. W 36.2 K 23.2  $NH_3$  0.85

Die *magnetischen Messungen* wurden an den frisch dargestellten Substanzen i. Hochvak. nach der Zylindermethode vorgenommen. Die gefundenen Suszeptibilitäten erwiesen sich als unabhängig von Feldstärke und Temperatur.