

Wolfgang Beck, Helmut Werner, Horst Engelmann und Halvor S. Smedal

## Darstellung und Mechanismus der Bildung von Isocyanatopentacarbonylmetallaten des Chroms, Molybdäns und Wolframs<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 22. Dezember 1967)

Bei der Umsetzung der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram mit dem Azidion in Diäthylenglykol-dimethyläther oder THF entstehen die Isocyanatopentacarbonylmetallat-Anionen  $[\text{Me}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$  ( $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ), die auch direkt aus  $\text{Me}(\text{CO})_6$  und Kaliumcyanat zugänglich sind. Kinetische Untersuchungen — am Beispiel der Reaktion von  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_3$  in Aceton-Lösung — sind mit einem primären nucleophilen Angriff des Azid-Ions am C-Atom einer CO-Gruppe vereinbar; die Umlagerung zum Isocyanat und Abspaltung von Stickstoff dürfte analog wie beim Carbonsäureazidabbau nach Curtius synchron erfolgen.

In der letzten Zeit sind eine Reihe von Umsetzungen der Metallcarbonyle bekannt geworden, bei denen offenbar ein Angriff eines nucleophilen Agens am komplexgebundenen CO-Liganden erfolgt. So bildet eine große Anzahl von kationischen Kohlenoxid-Metallkomplexen mit Alkoxiden Carboalkoxocarbonyle mit der Gruppierung  $\text{Me}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OR} \end{matrix}$ <sup>2)</sup>. Die Umsetzungen der Metallhexacarbonyle mit Carbanionen verlaufen ohne Eliminierung von CO unter Bildung von Anionen  $[\text{Me}(\text{CO})_5\text{COR}]^-$  ( $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ), die nach Alkylierung Metallcarben-Komplexe lieferten<sup>3)</sup>. Auch bei der „Basenreaktion“<sup>4)</sup> (Reaktion mit Hydroxid) sowie bei der Reaktion einiger Metallcarbonyle mit  $\text{NH}_3$  und Aminen<sup>5)</sup> ist für den Primärschritt ein Angriff der Base am C-Atom einer CO-Gruppe anzunehmen. Von Interesse ist weiterhin die Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mit Natriumbis(trimethylsilyl)-amid, die zu Cyanocarbonylmetallaten führt<sup>6)</sup>. Manuel<sup>7)</sup> fand bei der

<sup>1)</sup> XXV. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XXIV. Mitteil.: *W. Beck, O. Johansen und W. P. Fehlhammer, Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck. Zugleich VI. Mitteil. über „Kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an Metallkomplexen“; V. Mitteil.: *H. Werner und R. Prinz, Z. Naturforsch.* **22b**, 260 (1967).

<sup>2)</sup> *Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber.* **97**, 1693 (1964); *W. Hieber, V. Frey und P. John, ebenda* **100**, 1961 (1967), und frühere Abhandlungen.

<sup>3)</sup> *E. O. Fischer und A. Maasböl, Angew. Chem.* **76**, 645 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 580 (1964); *Chem. Ber.* **100**, 2445 (1967).

<sup>4)</sup> *Th. Kruck, M. Höfler und M. Noack, Chem. Ber.* **99**, 1153 (1966).

<sup>5)</sup> *H. Behrens, E. Ruyter und H. Wakamatsu, Z. anorg. allg. Chem.* **349**, 241 (1967); *W. F. Edgell und B. J. Bulkin, J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4839 (1966).

<sup>6)</sup> *U. Wannagat und H. Seyffert, Angew. Chem.* **77**, 457 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 438 (1965).

<sup>7)</sup> *T. A. Manuel, Inorg. Chem.* **3**, 1703 (1964); *Advances in Organometal. Chem.* **3**, 233 (1965).

Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$  mit Phenylazid und Phenylisocyanat jeweils die gleiche Verbindung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$ , die nach neueren Untersuchungen<sup>8)</sup> die als Brücke fungierende Gruppierung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCONC}_6\text{H}_5$  enthält.

Die Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram reagieren mit Halogeniden und den Pseudohalogeniden  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{C}(\text{CN})_3^-$  unter Freisetzung von CO und Bildung der Pentacarbonylmetallate(0)  $[\text{Me}(\text{CO})_5\text{X}]^-$  (Me = Cr, Mo, W; X = Cl, Br, J, SCN,  $\text{C}(\text{CN})_3$ )<sup>9)</sup>. Wie bereits kurz berichtet, verläuft die Umsetzung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit dem Azid-Ion jedoch nicht wie erwartet unter Substitution von CO durch Azid, vielmehr entsteht in guter Ausbeute Isocyanatopentacarbonylwolframat(0),  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$ <sup>10)</sup>. Nach Untersuchungen von Collmann und Mitarbb.<sup>11)</sup> bilden die Iridium- und Rhodium(I)-Komplexe des Typs  $\text{Me}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  mit Acyl- und Arylaziden organische Isocyanat- oder Stickstoff-Metallkomplexe.

In der vorliegenden Arbeit werden die Umsetzungen der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram mit dem Azid-Ion beschrieben. Mit Hilfe kinetischer Untersuchungen wird versucht, einen Einblick in den Mechanismus dieser Reaktionen zu gewinnen.

## I. Präparative Ergebnisse

Wolframhexacarbonyl reagiert mit Natriumazid in Diäthylenglykol-dimethyläther (diglym) bereits bei Raumtemperatur langsam unter Gelbfärbung der Lösung. Zur präparativen Darstellung des gelben  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]$  wird  $\text{W}(\text{CO})_6$  und  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_3$  im Molverhältnis 1.5 : 1 in diglym bei 80–90° umgesetzt. Das überschüssige  $\text{W}(\text{CO})_6$  kann anschließend durch Waschen des Reaktionsproduktes mit Petroläther entfernt werden, während eine Abtrennung von nicht umgesetztem Azid nicht ohne weiteres möglich ist. In analoger Reaktion werden zitronengelbes  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCO}]$  und gelbes  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NCO}]$  erhalten (Me = Cr, Mo, W):



Leitfähigkeitsmessungen in Aceton oder Nitrobenzol beweisen den ionogenen Bau der erwartungsgemäß diamagnetischen Verbindungen.

Durch Umsetzung von  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]$  mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Äthanol kann das Komplex-Anion als  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]$  gefällt werden; letzteres Salz ist nach Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol weitgehend dissoziiert.

Von den Carbonylverbindungen der Elemente der 6. Nebengruppe nehmen diejenigen des Molybdäns eine gewisse Sonderstellung ein. So reagiert  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  beson-

<sup>8)</sup> W. T. Flannigan, G. R. Knox und P. L. Pauson, Chem. and Ind. 1967, 1094.

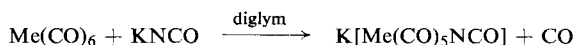
<sup>9)</sup> E. O. Fischer und K. Öfele, Chem. Ber. 93, 1156 (1960); E. W. Abel, I. S. Butler und J. G. Reid, J. chem. Soc. [London] 1963, 2068; A. Wojcicki und M. F. Farona, J. inorg. nuclear Chem. 26, 2289 (1964); W. Beck, R. E. Nitzschmann und H. S. Smedal, J. Organometal. Chem. 8, 547 (1967). Die Cyanokomplexe  $[\text{Me}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$  wurden nicht direkt aus  $\text{Me}(\text{CO})_6$  dargestellt: H. Behrens und J. Köhler, Z. Naturforsch. 14b, 463 (1959); Z. anorg. allg. Chem. 306, 94 (1960); J. F. Guttenberger, Chem. Ber. 101, 403 (1968).

<sup>10)</sup> W. Beck und H. S. Smedal, Angew. Chem. 78, 267 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 253 (1966).

<sup>11)</sup> J. P. Collmann, M. Kubota, J. Y. Sun und F. Vastine, J. Amer. chem. Soc. 89, 169 (1967).

ders leicht mit  $n$ - oder  $\pi$ -Donatoren unter Substitution einer oder mehrerer CO-Gruppen; die Stabilität der gebildeten Komplexe ist im allgemeinen merklich geringer als die der entsprechenden Chrom- oder Wolfram-Verbindungen. Aus diesen Gründen wird es verständlich, daß zur Darstellung von  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NCO}]$  milde Reaktionsbedingungen (30–40° in THF, Molverhältnis  $\text{Mo}(\text{CO})_6 : \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_3 = 4 : 1$ ) nötig sind. Die Substanz zeigt im IR-Spektrum neben den Absorptionen des  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$ -Anions (Tab. 1) noch eine schwache Bande bei 2036/cm ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3?$ ), die vermutlich dem  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$ -Anion zuzuschreiben ist, das durch Substitution des komplexgebundenen Isocyanats durch Azid entstehen kann. Bei Variation der Reaktionsbedingungen (Molverhältnis, Temperatur) bildet sich eine weitere, stickstoffreichere Verbindung, die z. Zt. noch näher untersucht wird.

Die Isocyanatopentacarbonylmetallate können auch direkt aus den Hexacarbonylen und Kaliumcyanat gemäß ( $\text{Me} = \text{Cr, Mo, W}$ )



dargestellt werden. Wie bei Carbonylmetallaten häufig beobachtet, enthalten die Kaliumsalze stets diglym und sind als  $[\text{K}(\text{diglym})_x][\text{Me}(\text{CO})_5\text{NCO}]$  zu formulieren; in wäßriger Lösung zersetzen sie sich rasch. Die mit Azid oder Cyanat dargestellten Verbindungen sind völlig identisch, wie die IR-Spektren, die Analysen sowie die Röntgenbeugungsdiagramme der  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]$ -Salze<sup>12)</sup> beweisen. *Behrens* und *Herrmann*<sup>13)</sup> konnten vor kurzem Isocyanatopentacarbonylchromat aus  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$  und Kaliumcyanat erhalten.

Tab. 1. IR-Absorptionen von Isocyanatopentacarbonylmetallaten  $[\text{Me}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$  ( $\text{Me} = \text{Cr, Mo, W}$ ;  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ -Salze)<sup>a)</sup>

$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$	$[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$	$[\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$	Zuordnung
2224 mb <sup>b)</sup>	2220 s – mb <sup>b)</sup>	2230 mb <sup>b)</sup>	$\nu_{\text{as}}\text{NCO}$
2057 s	2065 s	2062 s	$\nu\text{CO} (\text{A}_1)$
1923 sst	1928 sst	1915 sst	$\nu\text{CO} (\text{E})$
1856 m – st	1855 st	1854 m – st	$\nu\text{CO} (\text{A}_1)$
1288 s – m <sup>c)</sup>	1302 s – m <sup>c)</sup>	1320 s <sup>c)</sup>	$\nu_{\text{s}}\text{NCO}$
681 m <sup>d)</sup>		605 m <sup>d)</sup>	$\delta\text{MeCO}$
656 m(b)			$\delta\text{MeCO}$
595 s		592 m	$\delta\text{NCO}?$
554 m – st		566 s – m	$\delta\text{MeCO}$
464 s		482 s	} $\nu\text{MeC}$
432 st		421 s	
412 st		355 st	
280 m		292 m	$\nu\text{MeN}$

a) Aufgenommen mit einem Perkin-Elmer Spektrographen Mod. 21 (NaCl- und LiF-Prisma) sowie einem Beckman Gerät IR 11; s = schwach, m = mittel, st = stark, b = breit.

b) Lösung in Aceton.

c) Fest in KBr.

d) Fest in Nujol.

Die IR-Spektren (Lösung in Aceton) der Isocyanatopentacarbonylmetallate zeigen die für oktaedrische Struktur (Punktgruppe  $\text{C}_{4v}$ ) zu erwartenden drei  $\nu\text{CO}$ -Banden

12) Aufgenommen an den Pulversubstanzen mit einem Zählrohrgoniometer. Herrn Dipl.-Chem. *W. Mann*, Institut für Mineralogie der Technischen Hochschule München, danken wir für diese Messungen.

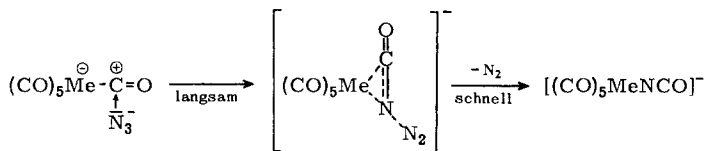
13) *H. Behrens* und *D. Herrmann*, *Z. anorg. allg. Chem.* **351**, 225 (1967).

der Rassen 2 A<sub>1</sub> und E, wobei die intensivste Absorption der E-Schwingung zuzuschreiben ist (Tab. 1). Die CO-Banden entsprechen in ihren Wellenzahlen und Intensitäten denen der analogen Verbindungen [Me(CO)<sub>5</sub>X]<sup>-</sup> (X = Halogen, CN, SCN, C(CN)<sub>3</sub><sup>9, 14</sup>). Eine bei 1970/cm auftretende Schulter (z. B. [As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>][W(CO)<sub>5</sub>NCO], Lösung in Aceton) kann der an sich verbotenen B<sub>1</sub>-CO-Valenzschwingung zugeordnet werden. Diese Bande wurde auch bei [Ni(*o*-phenanthrolin)<sub>3</sub>][Cr(CO)<sub>5</sub>NCO]<sub>2</sub><sup>13</sup> beobachtet und ist möglicherweise auf Symmetrierniedrigung durch eine gewinkelte Me-NCO-Gruppe zurückzuführen. Die kurzweilige Lage der antisymmetrischen NCO-Valenzschwingung läßt darauf schließen, daß die NCO-Gruppe über den Stickstoff an das Metall gebunden ist<sup>15</sup>. Die IR-Spektren der Pentacarbonylchromat(0)-Anionen [Cr(CO)<sub>5</sub>X]<sup>-</sup> (X = CN, SCN, J) sind kürzlich speziell im längerwelligen IR-Bereich eingehend untersucht worden<sup>14</sup>. Auf Grund des Vergleichs mit diesen Verbindungen lassen sich die im Gebiet unterhalb 700/cm auftretenden Absorptionen der Isocyanato-Komplexe zuordnen.

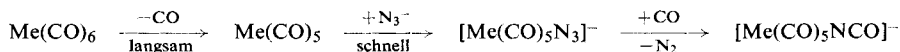
## II. Kinetische Untersuchungen

Für den Mechanismus der Reaktion der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram mit dem Azid-Ion sind vor allem zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

a) ein direkter nucleophiler Angriff des N<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions am Kohlenstoffatom einer CO-Gruppe mit anschließender Stickstoffabspaltung und Umlagerung zum stabilen Isocyanat (analog zum Säureazidabbau nach Curtius):



b) eine primäre Dissoziation des Metallhexacarbonyls mit nachfolgender Addition des Azids an die Koordinationslücke des Me(CO)<sub>5</sub>-Bruchstücks, sowie anschließende Reaktion des intermediär gebildeten [Me(CO)<sub>5</sub>N<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anions mit freiem CO unter Freisetzung von N<sub>2</sub>:



Denkbar erscheint ein solcher Reaktionsablauf insofern, als die Metallhexacarbonyle mit n-Donatoren wie z. B. Phosphinen und Aminen in einem weiten Konzentrationsbereich nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung reagieren; die Abspaltung einer CO-Gruppe ist hier geschwindigkeitsbestimmend<sup>16</sup>. Auch die Umwandlung des nach b) als Zwischenstufe anzunehmenden Azido-Komplexes [W(CO)<sub>5</sub>N<sub>3</sub>]<sup>-</sup> in die entsprechende Isocyanato-Verbindung bei Anwesenheit von freiem CO dürfte grundsätzlich möglich sein. Eine Reihe von komplexen Metallaziden wie z. B. L<sub>3</sub>RhN<sub>3</sub>,

<sup>14</sup> E. Lindner und H. Behrens, Spectrochim. Acta [London] **23A**, 3025 (1967).

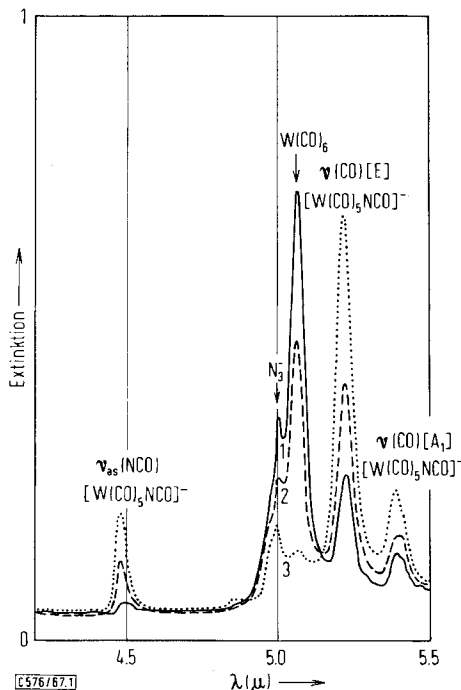
<sup>15</sup> D. Forster und D. M. L. Goodgame, J. chem. Soc. [London] **1965**, 262.

<sup>16</sup> H. Werner und R. Prinz, Chem. Ber. **99**, 3582 (1966); J. Organometal. Chem. **5**, 79 (1966).

$L_2Ir(CO)N_3$ ,  $L_2Me(N_3)_2$  ( $Me = Pd, Pt$ ;  $L = P(C_6H_5)_3$ ) bilden mit gasförmigem Kohlenmonoxid unter milden Bedingungen die entsprechenden Isocyanato-Komplexe<sup>17, 18)</sup>.

Mit Hilfe kinetischer Untersuchungen sollte am Beispiel der Reaktion von  $W(CO)_6$  mit  $N(C_2H_5)_4N_3$  zwischen den genannten Möglichkeiten entschieden werden können. Unter der Annahme, daß der Primärschritt geschwindigkeitsbestimmend ist – dies trifft im allgemeinen für Substitutionsreaktionen der Metallcarbonyle zu –, müßte im Fall a) die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Ordnung sowohl von der Konzentration an  $W(CO)_6$  wie auch an Azid abhängen, im Fall b) dagegen von der Azid-Ion-Konzentration unabhängig sein.

Als Lösungsmittel für die Umsetzung von  $W(CO)_6$  mit  $N(C_2H_5)_4N_3$  wurde Aceton gewählt, da in diesem Solvens die Reaktion bei Raumtemperatur genügend rasch verläuft und die Reaktanden wie auch das gebildete  $[N(C_2H_5)_4][W(CO)_5NCO]$  gut löslich sind. Die Konzentrationsänderungen während der Reaktion wurden durch Messung der Intensitätszu- bzw. -abnahme der  $\nu_{CO}$ -Banden des  $W(CO)_6$  und des  $[W(CO)_5NCO]^-$ -Anions sowie der  $\nu_{as}NCO$ -Absorption ermittelt (vgl. Abbild. 1).



Abbild. 1. IR-Spektren der Reaktionslösung von  $W(CO)_6$  und  $N(C_2H_5)_4N_3$  in Aceton (Molverh. 1 : 2;  $28.2 \pm 0.3^\circ$ ); Probe 1 bei  $t = 120$  sec, Probe 2 bei  $t = 560$  sec, Probe 3 bei  $t = 5090$  sec

<sup>17)</sup> W. Beck und W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **79**, 146 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 169 (1967); W. Beck, M. Bander, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, *Inorg. nuclear Chem. Letters* **4**, 143 (1968).

<sup>18)</sup> Bei der Umsetzung von  $N(C_2H_5)_4N_3$  mit CO-Gas (in diglym, 1 atm.) läßt sich hingegen kein Cyanat nachweisen. Die Umwandlung  $N_3^- \rightarrow NCO^-$  gelingt aber in Gegenwart von  $Pd^{2+}$ -Salzen bzw. Pd-Metall<sup>17)</sup>.

Wie die Ergebnisse zeigen, ist die Geschwindigkeit der Reaktion von  $W(CO)_6$  und  $N(C_2H_5)_4N_3$  ganz entscheidend von der Azid-Ion-Konzentration abhängig. Damit ist die oben diskutierte Möglichkeit der Dissoziation einer  $W-CO$ -Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auszuschließen. Die streng lineare Abhängigkeit von  $\log \frac{[N(C_2H_5)_4N_3]_t}{[W(CO)_6]_t}$  gegen  $t$  (siehe Abbild. 2) sowie die sehr gute Übereinstimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung bei Variation des Molverhältnisses  $W(CO)_6 : N(C_2H_5)_4N_3$  (vgl. Tab. 2) belegen vielmehr, daß ein bimolekularer Reaktionsschritt die Geschwindigkeit bestimmt. Dieser kann nicht in einer Addition des Azid-Ions an ein  $W(CO)_5$ -Fragment gemäß Vorschlag b) bestehen, da die Geschwindigkeit der dann anzunehmenden primären Dissoziation gemäß  $W(CO)_6 \rightarrow W(CO)_5 + CO$  bei Raumtemperatur unmeßbar klein ist. Die Aktivierungsenergie für die Dissoziation beträgt 40.4 kcal/Mol<sup>16)</sup>.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion  $W(CO)_6 + N(C_2H_5)_4N_3 \rightarrow [N(C_2H_5)_4][W(CO)_5NCO] + N_2$  in Aceton bei  $28.2 \pm 0.3^\circ$

$W(CO)_6$ [mMol/l]	$N(C_2H_5)_4N_3$ [mMol/l]	Molverh. $W(CO)_6 : N(C_2H_5)_4N_3$	$k$ [l/Mol·sec]
6.08	6.08	1 : 1	$0.83 \cdot 10^{-1}$
6.08	12.16	1 : 2	$0.81 \cdot 10^{-1}$
6.08	12.16	1 : 2	$0.85 \cdot 10^{-1}$
6.08	18.22	1 : 3	$0.82 \cdot 10^{-1}$
6.08	30.34	1 : 5	$0.71 \cdot 10^{-1}$
3.04	30.34	1 : 10	$0.82 \cdot 10^{-1}$

Damit verbleibt als Möglichkeit für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nur der direkte Angriff des Azid-Ions auf das Metallhexacarbonyl, wobei sich dieser sowohl auf das Metallatom als auch auf das Kohlenstoffatom einer  $CO$ -Gruppe richten könnte. Eine Attacke auf das Metallatom würde zur Bildung eines aktivierten Komplexes bzw. einer Zwischenverbindung mit siebenfach koordiniertem Wolfram führen, was insofern durchaus möglich erscheint, als nach Arbeiten von King<sup>19)</sup> die Existenz eines  $[W(CO)_4J_3]^-$ -Anions gesichert ist. Weiterhin wird auf Grund von kinetischen Untersuchungen der Reaktion von  $W(CO)_6$  mit Phosphinen bei großem  $PR_3$ -Überschuß die Bildung eines aktivierten Komplexes  $W(CO)_6PR_3$  diskutiert<sup>20)</sup>.

Im Gegensatz zu dieser Argumentation erscheint jedoch für die Reaktion von  $W(CO)_6$  und  $N(C_2H_5)_4N_3$  der schon früher postulierte<sup>10)</sup> Angriff des Azid-Ions auf eines der C-Atome der  $CO$ -Gruppen wahrscheinlicher. Hierfür sprechen vor allem zwei Gründe:

1) Azid-Ionen reagieren mit  $W(CO)_6$  unter praktisch den gleichen Bedingungen wie Carbanionen; in diesem Fall ist eine nucleophile Addition des Restes  $R^-$  an das Kohlenstoffatom einer der Carbonylgruppen durch die Isolierung des entstehenden  $[W(CO)_5COR]^-$ -Anions gesichert<sup>3)</sup>.

<sup>19)</sup> R. B. King, Inorg. Chem. 3, 1039 (1964).

<sup>20)</sup> J. R. Graham und R. J. Angelici, Inorg. Chem. 6, 2082 (1967).

2) In Aceton-Lösung entsteht aus  $W(CO)_6$  und  $N_3^-$  praktisch quantitativ das Komplex-Anion  $[W(CO)_5NCO]^-$ ; die Bildung von  $[W(CO)_5N_3^-]$  konnte nicht beobachtet werden, wie man bei einem direkten Angriff des Azids auf das Metallatom erwarten sollte. Die sehr geringe CO-Konzentration in der Reaktionsphase (pro  $W(CO)_6$ -Molekül wird nur ein CO entbunden!) spricht zudem gegen eine quantitative Umwandlung gemäß b). Der Hinweis erscheint bemerkenswert, daß auch beim Durchleiten von Stickstoff durch die Reaktionslösung von  $Mo(CO)_6$  und  $N_3^-$  das Anion  $[Mo(CO)_5NCO]^-$  entsteht.

Damit bestätigt sich insgesamt für den Mechanismus der Reaktion von  $W(CO)_6$  und  $N_3^-$  das unter a) skizzierte Bild. Offen bleibt die Frage, ob die Stickstoffabspaltung und die Umlagerung zur Isocyanat-Gruppe nacheinander oder in einem gemeinsamen Reaktionsschritt erfolgen. Beim thermischen Abbau von Carbonsäureaziden nach Curtius ist die gleichzeitige Bindungsbildung vom  $\alpha$ -N-Atom zum Rest R und die Abspaltung von  $N_2$  gesichert<sup>21)</sup>.

Der Komplex  $[N(C_2H_5)_4][W(CO)_5NCO]$  reagiert im Gegensatz zu den organischen Isocyanaten RNCO mit Alkoholen nicht ohne weiteres zu einem Urethanderivat; auch bei der Umsetzung von  $W(CO)_6$  und  $N(C_2H_5)_4N_3$  in siedendem Äthanol bildet sich Isocyanat. In einigen Fällen wurde im IR-Spektrum der Reaktionslösung eine schwache Absorption bei 1715/cm beobachtet.

Über die Ergebnisse weiterer präparativer und kinetischer Untersuchungen der Reaktionen von Metallcarbonylverbindungen mit Aziden<sup>22)</sup>, Halogeniden und Pseudohalogeniden werden wir demnächst an anderer Stelle berichten.

Herrn Professor Dr. E. O. Fischer danken wir herzlich für die Unterstützung durch Institutsmittel, Herrn Dr. W. Pfab, Ludwigshafen, für wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu besonderem Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und  $N_2$ -gesättigt.

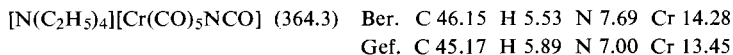
1. a) Tetraäthylammonium-isocyanatopentacarbonylchromat(0) aus  $Cr(CO)_6$  und  $N_3^-$ : 1.96 g (8.9 mMol)  $Cr(CO)_6$  werden in einem Kölbchen mit Rückflußkühler und seitlichem Hahn in 20 ccm diglym mit 0.97 g (5.6 mMol)  $N(C_2H_5)_4N_3$ <sup>23)</sup> 7 Stdn. unter Rühren auf 100° erhitzt, wobei sich die farblose Suspension schnell gelb, nach mehreren Stdn. grün färbt. Nach beendeter Gasentwicklung wird abgekühlt und von überschüssigem  $Cr(CO)_6$  und dunkelgrünen Zersetzungsprodukten abfiltriert. Bei Zugabe von hochsiedendem Petroläther zu dem eingeeengten, hellgelben Filtrat scheidet sich ein gelbbraunes Öl ab; nach mehrmaligem Umfällen aus THF/Äther werden gelbe Nadeln erhalten, die in Äthanol, Aceton und THF leicht,

<sup>21)</sup> W. Lwowski, *Angew. Chem.* **79**, 922 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 897 (1967). — Dagegen bilden sich bei der Photolyse von Carbonylaziden Nitrene. Photochemische Untersuchungen der Reaktionen von Metallcarbonylen mit Azid — in Gegenwart verschiedener Substrate — sind im Gang.

<sup>22)</sup> So wurde bei der Umsetzung von  $Re(CO)_5Cl$  mit  $NaN_3$  in Tetrahydrofuran das Anion  $[Re(CO)_3(NCO)N_3]^-$  als  $N(C_2H_5)_4$ -Salz isoliert. H. Engelmann, Dissertat., Technische Hochschule München 1967.

<sup>23)</sup> V. Gutmann, G. Hampel und O. Leitmann, *Mh. Chem.* **95**, 1034 (1964).

in Äther und Petroläther schwer löslich sind. Die Verbindung ist stark hygroskopisch; wie sich aus den zu niedrig gefundenen N-, C- und Cr-Werten und dem zu großen H-Gehalt ergibt, konnte sie nur unter Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zur Analyse gebracht werden. IR-Spektroskopisch kann die aus Wasser und Isocyanat grundsätzlich mögliche Bildung von Carbaminat<sup>24</sup> ausgeschlossen werden. Ausb. 64%.

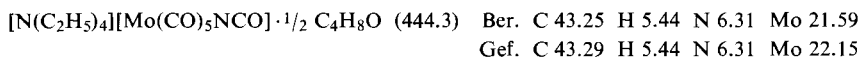


1. b) *Bildung von Kalium-isocyanatopentacarbonylchromat(0) aus Cr(CO)<sub>6</sub> und KOCN*: Eine Suspension von 0.51 g (2.3 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und 0.18 g (2.2 mMol)  $\text{KOCN}$  wird in 25 ccm Lösungsmittel (20 ccm Diglym und 5 ccm Petroläther) unter Rühren bei 110° 7 Stdn. lang zur Reaktion gebracht. Die Zugabe von Petroläther erwies sich als vorteilhaft, um aus der Lösung sublimierendes  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  von der kalten Wand des Rückflußkühlers zu lösen. Nach Filtrieren von einem tiefgrünen Rückstand kann in dem gelben Filtrat durch Vergleich mit dem Lösungsspektrum (in Diglym) von  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCO}]$  (nach 1. a) dargestellt) das  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$ -Anion IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die analytische Bestätigung scheidet an dem undefinierten Äthergehalt des Kaliumsalzes; beim Fällern mit  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}$  oder  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$  in Äthanol/Wasser zersetzt sich das Anion.

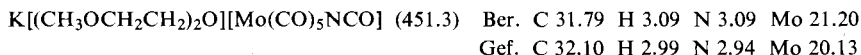
IR (Lösung in Diglym): 2222 m, 2058 ss, 1970 (sch), 1923 sst, 1862 m—st.

2. a) *Tetraäthylammonium-isocyanatopentacarbonylmolybdat(0) aus Mo(CO)<sub>6</sub> und N<sub>3</sub><sup>-</sup>*: 12.2 g (46.2 mMol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und 2.15 g (12.5 mMol)  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_3$  werden in 30 ccm THF unter Rühren 3 Stdn. auf etwa 40° erwärmt, wobei während der Umsetzung ständig  $\text{N}_2$  durch das Reaktionsgemisch geleitet wird. Nach beendeter Gasentwicklung wird von überschüssigem  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sowie dunkel gefärbten Zersetzungsprodukten abfiltriert und das Filtrat mit hochsiedendem Petroläther versetzt. Das anfallende dunkelgelbe Öl kann durch mehrmaliges Umfällen aus THF/Äther zur Kristallisation gebracht werden. Gelbe Nadeln, die auch nach mehrtägigem Trocknen am Hochvak. (20°) nicht völlig von THF befreit werden können und in Äthanol, Aceton und THF leicht löslich sind. Ausb. 1.8 g (32%).

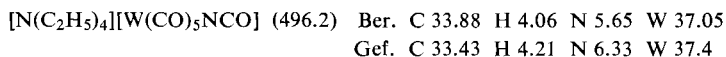
Leitfähigkeit (20°) in Aceton:  $\nu = 222 \text{ l/Mol}$ ;  $\mu = 89 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$ .



2. b) *Kalium-isocyanatopentacarbonylmolybdat(0) aus Mo(CO)<sub>6</sub> und KOCN*: Eine Suspension äquimolarer Mengen  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $\text{KOCN}$  wird in Diglym 6 Stdn. auf 130° erhitzt; wie unter 2. a) beschrieben, werden gelbe, Diglym-haltige Kristalle isoliert, die in Äthanol, Chloroform, THF löslich, in Äther und Petroläther unlöslich sind und am Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet werden.



3. a) *Tetraäthylammonium- und Tetraphenylarsonium-isocyanatopentacarbonylwolfram(0) aus W(CO)<sub>6</sub> und N<sub>3</sub><sup>-</sup>*: 3.20 g (9.0 mMol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  und 1.0 g (6.0 mMol)  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_3$  werden in 25 ccm Diglym unter Rühren 2 Stdn. auf etwa 80° erhitzt. Aufarbeitung wie unter 1. a) beschrieben. Gelbe Nadeln mit den gleichen Löslichkeitseigenschaften wie die analogen Chrom- und Molybdänverbindungen. Ausb. 1.9 g (65%).



<sup>24</sup> M. Linhard und H. Flygare, Z. anorg. allg. Chem. **251**, 25 (1943); M. Linhard und K. Betz, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 177 (1940).



Eine Lösung von 1.0 g (2.0 mMol)  $[N(C_2H_5)_4][W(CO)_5NCO]$  in 5 ccm Äthanol wird mit einer konz. Lösung von 1.2 g (3.0 mMol)  $As(C_6H_5)_4Cl$  versetzt. Bei vorsichtiger Zugabe von Wasser scheiden sich zitronengelbe Kristalle ab, die mehrmals mit Wasser gewaschen und am Hochvak. getrocknet werden. Zers.-P. 157°.



Ber. C 48.08 H 2.69 N 1.87 O 12.81 W 24.54 As 10.00

Gef. C 49.0 H 2.9 N 2.0 O 12.2 W 23.9 As 10.00

Mol.-Gew. gef.: 377 (kryoskop. in Nitrobenzol).

Leitfähigkeit (20°) in Nitrobenzol:  $\nu = 346 \text{ I/Mol}$ ;  $\mu = 55 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$ .

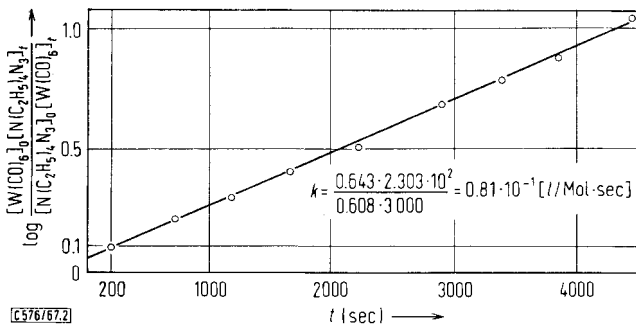
In einem Blindversuch wurde in eine Lösung von 1 g  $N(C_2H_5)_4N_3$  in 20 ccm diglym 4 Std. Kohlenmonoxid eingeleitet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnte im Rückstand IR-spektroskopisch kein Cyanat nachgewiesen werden.

3. b) *Tetraphenylarsonium-isocyanatopentacarbonylwolframat(0) aus  $W(CO)_6$  und  $NCO^-$* : Eine Suspension von 1.76 g (5 mMol)  $W(CO)_6$  und 0.40 g  $KOCN$  in 20 ccm diglym wird 3 Std. unter Rühren bei 100° zur Reaktion gebracht. Das nach Versetzen des hellgelben Filtrats mit Petroläther erhaltene gelbe Öl wird mehrmals mit Petroläther gewaschen, in 5 ccm Äthanol gelöst und mit einer Äthanol-Lösung von  $(C_6H_5)_4AsCl$  vereinigt. Bei vorsichtiger Zugabe von Wasser bilden sich zitronengelbe Schuppen vom Zers.-P. 157°, die mit viel Wasser gewaschen werden.

Gef. C 47.71 H 2.84 N 1.93 W 24.93

IR (fest in KBr; identisch mit der unter 3. a) beschriebenen Verbindung): 2240 m, 2064 s, 1965 (sch), 1909 sst (b), 1848 m—st, 1323 s.

4. *Durchführung der kinetischen Messungen*: Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte bei allen in Tab. 2 angegebenen Versuchen auf IR-spektroskopischem Wege unter Verwendung eines Perkin-Elmer-Gerätes, Modell 21, mit LiF-Optik. Vor den Messungen wur-



Abbild. 2. Graphische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung der Reaktion von  $W(CO)_6$  und  $N(C_2H_5)_4N_3$  im Molverhältnis 1 : 2

den die eingewogenen Mengen der Ausgangsverbindungen  $W(CO)_6$  und  $N(C_2H_5)_4N_3$  in jeweils 25 ccm Aceton in  $N_2$ -Atmosphäre gelöst, danach je 2 ccm dieser Lösungen sehr schnell vereinigt und eine Probe hiervon in eine Küvette von 0.1 mm Schichtdicke gegeben. Die Halterung der Küvette war mit einem Thermostaten verbunden, so daß alle Messungen bei gleicher Temperatur durchgeführt werden konnten. Die Temperaturbestimmung in der Küvette erfolgte mit einem Thermoelement. Die IR-Spektren wurden stets von 4–6  $\mu$  in Extinktion aufgenommen, das Auftreten der Bandenmaxima zeitlich genau notiert und

die Maximalextinktionen gemessen. Folgende Absorptionen wurden für die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen:  $\nu_{\text{CO}}$  von  $\text{W}(\text{CO})_6$  bei 1973/cm,  $\nu_{\text{CO}}$  von  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$  bei 1915 und 1854/cm sowie  $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$  von  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$  bei 2230/cm (Lösungen in Aceton).

Die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung (siehe Tab. 2) wurden sowohl graphisch (Abbild. 2) wie auch rechnerisch nach den Gleichungen

$$\frac{1}{[\text{W}(\text{CO})_6]_t} = \frac{1}{[\text{W}(\text{CO})_6]_0} + k \cdot t \quad (\text{für Molverh. } 1:1) \text{ und}$$

$$\frac{1}{[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_3]_0 - [\text{W}(\text{CO})_6]_0} \log \frac{[\text{W}(\text{CO})_6]_0[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_3]_t}{[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_3]_0[\text{W}(\text{CO})_6]_t} = \frac{k \cdot t}{2.303}$$

(für Molverh. 1 : n, n > 1)

bestimmt.  $[\text{W}(\text{CO})_6]_0$  und  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_3]_0$  bedeuten dabei die molaren Konzentrationen zur Zeit  $t = 0$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_6]_t$  und  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_3]_t$  die molaren Konzentrationen zur Zeit  $t$  während der Reaktion. Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes wurde für die Ausgangsverbindung  $\text{W}(\text{CO})_6$  und für das Reaktionsprodukt  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]$  geprüft und bestätigt gefunden.

Alle Umsetzungen wurden bis zum vollständigen Ablauf verfolgt. Nur bei Verwendung eines Molverhältnisses  $\text{W}(\text{CO})_6 : \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_3 = 1:1$  war gegen Ende der Reaktion eine geringfügige Abnahme der Geschwindigkeit zu beobachten. Die entstehenden Lösungen von  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]$  erwiesen sich auch über Tage als stabil und zeigten keine Intensitätsänderungen der IR-Banden.

[576/67]