

Strukturelle und chemische Eigenschaften von Di- μ -jodo-bis(tetracarbonylwolfram)(W – W)

Günter Schmid* und Roland Boese

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn,
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn

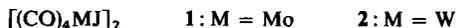
Eingegangen am 22. Oktober 1975

Die Röntgenstrukturanalyse der Titelverbindung $[(\text{CO})_4\text{WJ}]_2$ zeigt, daß beide Wolframatoome oktaedrisch von 4 CO-Gruppen und 2 als Brücken dienenden Jodatomen umgeben sind. Der Diamagnetismus wird durch die Existenz einer Wolfram-Wolfram-Bindung bedingt. Die chemischen Eigenschaften wurden anhand von Substitutionsreaktionen mit Lewis-Basen untersucht. Die Jodbrücken werden leicht aufgespalten unter Bildung der Komplextypen $(\text{CO})_4\text{LWJ}$ bzw. $(\text{CO})_3\text{L}_2\text{WJ}$, wobei $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, NO oder $\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ sein kann.

Structural and Chemical Properties of Di- μ -iodo-bis(tetracarbonyltungsten)(W – W)

It is shown by x-ray analysis that in di- μ -iodo-bis(tetracarbonyltungsten)(W – W), $[(\text{CO})_4\text{WI}]_2$ both tungsten atoms are surrounded octahedrally by four CO groups and two iodine atoms, serving as bridges. The diamagnetism is caused by the existence of a tungsten-tungsten bond. The chemical properties were investigated by substitution reactions with Lewis-bases. One observes an easy cleavage of the iodine bridges and formation of complexes of the types $(\text{CO})_4\text{LWI}$ resp. $(\text{CO})_3\text{L}_2\text{WI}$, where L may be $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, NO or $\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$.

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von Di- μ -jodo-bis(tetracarbonylmolybdän)-(Mo – Mo) (**1**) und -wolfram(W – W) (**2**) sowie über die Röntgenstrukturanalyse von **1**^{1,2}. Wegen der leichteren Darstellbarkeit von **2** haben wir dessen chemische Eigenschaften näher untersucht und ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt, um eventuelle Unterschiede zu **1** zu finden.



Strukturuntersuchung

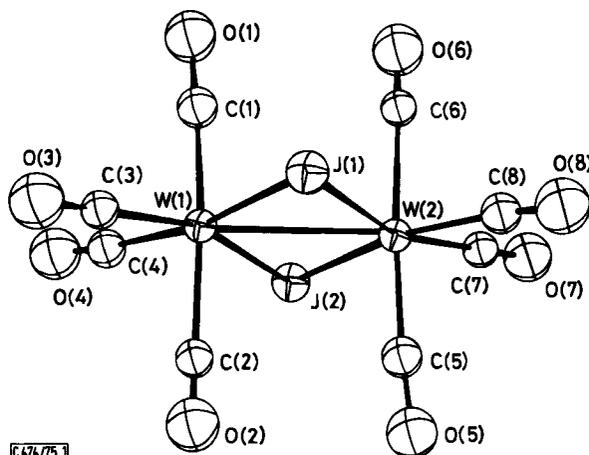
Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **2** ist in der Abb. zusammen mit den wichtigsten Bindungsabständen und -winkeln dargestellt.

Der Vergleich mit **1** zeigt einen ganz analogen Molekülaufbau, d. h. beide Wolframatoome sind verzerrt oktaedrisch von vier CO-Gruppen und zwei Jodatomen umgeben. Außer durch die beiden Jodbrücken sind die Wolframatoome durch eine direkte Bindung verknüpft, die wiederum den Diamagnetismus des Komplexes bewirkt. Entziehen sich die meisten Bindungsabstände und -winkel wegen der unterschiedlichen Standard-

¹ G. Schmid, R. Boese und E. Welz, Chem. Ber. 108, 260 (1975).

² R. Boese und U. Müller, Acta Crystallogr. B 32, 582 (1976).

abweichungen in den Strukturen von **1** und **2** einer genaueren Analyse, so scheint dies bezüglich des Metall-Metall-Abstandes möglich zu sein. Die Metall-Metall-Abstände in **1** (3.164(5) Å) und **2** (3.155(5) Å) haben dieselben Standardabweichungen und unterscheiden sich um etwa 0.01 Å. Die Deutung, den Wolframradius geringfügig kleiner anzunehmen als den Radius des Molybdäns, scheint möglich, doch fehlen ausreichende Vergleichsmöglichkeiten mit anderen isostrukturellen Molybdän- und Wolframkomplexen.



Abstände (Å)

Winkel (°)

W(1)–J(1)	2.778	W(1)–J(1)–W(2)	69.3
W(1)–J(2)	2.774	J(1)–W(1)–J(2)	110.7
W(1)–W(2)	3.155	J(2)–W(1)–C(3)	164
W(1)–C(1)	2.08	J(1)–W(1)–C(4)	165
W(1)–C(2)	2.01	W(2)–W(1)–C(1)	92
W(1)–C(3)	1.97	W(2)–W(1)–C(2)	91
W(1)–C(4)	1.98	W(1)–C(1)–O(1)	172
C(1)–O(1)	1.06	W(1)–C(2)–O(2)	174
C(2)–O(2)	1.11	W(1)–C(3)–O(3)	176
C(3)–O(3)	1.18	W(1)–C(4)–O(4)	177
C(4)–O(4)	1.20	C(1)–W(1)–C(2)	177
		C(3)–W(1)–C(4)	82

Abb. Molekülstruktur von $[(\text{CO})_4\text{WJ}]_2$ (**2**) mit den wichtigsten Bindungsabständen und -winkeln ^{*)}

Chemische Eigenschaften

Nach Kenntnis der Strukturen von **1** und **2** zielten unsere Versuche darauf ab, durch Lösen der Jodbrücken mittels stärkerer Liganden zu monomeren Derivaten zu gelangen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Reaktionspartner und -produkte zusammengestellt.

^{*)} Eine detaillierte Strukturbeschreibung erfolgt an anderer Stelle.

Tab.: Übersicht über die Reaktionen von $[(\text{CO})_4\text{WJ}]_2$ (**2**) mit verschiedenen Liganden sowie Angabe der νCO -Banden im IR-Spektrum

Reaktionspartner	Reaktionsprodukte	$\nu(\text{CO})$ -Schwingungen (cm^{-1} , Nujol-Verreib.)
2	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$(\text{CO})_7\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{W}_2\text{J}_2$ 3
		$(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{WJ}$ 4
		$(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{WJ}$ 5
2	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	$(\text{CO})_7\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{W}_2\text{J}_2$ 6
		$(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{WJ}$ 7
		$(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\text{WJ}$ 8
2	NO	$(\text{CO})_4(\text{NO})\text{WJ}$ 9
2	$\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	$(\text{CO})_3[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_2\text{WJ}$ 10
2	$\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	$(\text{CO})_3\{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_2\text{WJ}$ 11
2	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$(\text{CO})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_2\text{WJ}$ 12

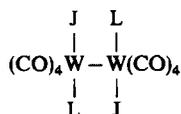
Läßt man **2** in Petrolätherlösung mit einem großen Überschuß an $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ reagieren, bildet sich neben **4** der einfach substituierte dimere Komplex **3** in sehr geringen Mengen, die neben **4** nur massenspektroskopisch nachweisbar sind. Eine präparative Isolierung scheint nicht möglich zu sein. **2** reagiert dagegen mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ im Molverhältnis 1:2 in 30proz. Ausbeute zu **4**, einem in Petroläther schwerlöslichen, lichtempfindlichen, gelben Festprodukt. **5** erhält man, wenn **2** mit einem großen Überschuß an $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ umgesetzt wird. Die Bildung von **5** beruht auf einer CO-Substitution des im ersten Reaktionsschritt gebildeten **4** durch Triphenylphosphin.

Ganz analog stellen sich die Reaktionen von **2** mit Tricyclohexylphosphin dar. Auch hier kann der monosubstituierte dimere Komplex **6** nur in Spuren massenspektroskopisch nachgewiesen werden, während **7** und **8** präparativ isolierbar sind.

Leitet man gasförmiges Stickstoffmonoxid bei Raumtemperatur in eine Pentanlösung von **2**, so bildet sich, ebenfalls unter Öffnung der Jodbrücken, das Nitrosylcarbonyl **9**. Die Verwendung stärkerer Liganden wie Tri-n-butylphosphin, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Pyridin läßt die Isolierung der einfach substituierten Komplexe $(\text{CO})_4\text{LWJ}$ nicht mehr zu, sondern führt sofort zu den zweifach substituierten Komplexen **10**, **11** und **12**, in denen außer dem Jodatome noch je eine CO-Gruppe durch den Liganden ersetzt ist. Die relative Schwerlöslichkeit der Substitutionsprodukte verhinderte zwar kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen, doch kann aufgrund des magnetochemisch und ESR-spektroskopisch bewiesenen Diamagnetismus nur auf die Existenz dimerer Komplexe geschlossen werden, da monomere Verbindungen des Typs $\text{L}(\text{CO})_4\text{WJ}$ oder $\text{L}_2(\text{CO})_3\text{WJ}$ mit Ausnahme von **9** ebenso wie das bekannte $(\text{CO})_5\text{CrJ}^{(3)}$ paramagnetisch sein müßten. Die massenspektroskopischen Untersuchungen der Komplexe **3**

³⁾ H. Behrens und H. Zizlperger, Z. Naturforsch., Teil B **16**, 305 (1961).

bis 12 ergaben zwar für die Verbindungen 3 und 6 einen dimeren Molekülaufbau, dagegen konnten in den übrigen Spektren nur die monomeren Moleküllionen beobachtet werden. Diese Befunde legen in den Verbindungen 4, 5, 7, 8, 10, 11 und 12 die Existenz von Metall-Metall-Bindungen nahe, die allerdings unter massenspektroskopischen Bedingungen leicht aufspalten. Die Substitution von 2 durch die beschriebenen Lewis-Basen führt somit zwar zu einer Öffnung der Jodbrücken, jedoch wird die W-W-Bindung der Ausgangssubstanz beibehalten:



Die Röntgenstrukturanalyse einer dieser Verbindungen soll Aufschluß über die W-W-Bindungslänge erbringen, was vor allem im Hinblick auf den W-W-Abstand in der Ausgangsverbindung 2 von Interesse ist.

Experimenteller Teil

Alle nachfolgend beschriebenen Versuche wurden in herkömmlichen Schlißapparaturen in absoluten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln und unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. Die Analysen fertigte die Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie, der Universität Marburg, sowie die Firma A. Bernhard, Elbach. IR-Spektren: Gitterspektrometer 225 und 457 von Perkin-Elmer, Massenspektren: MAT 711 der Firma Varian. Die magnetischen Messungen erfolgten an einer Magnetwaage, die nach der Gouy-Methode arbeitet.

$[(\text{CO})_4\text{WJ}]_2$ wurde nach der von Schmid, Boese und Welz angegebenen Methode dargestellt¹⁾. Die für die chemischen Reaktionen benötigten Substanzen wurden käuflich erworben und nach Umkristallisation bzw. Destillation eingesetzt.

Di- μ -jodo-heptacarbonyl(triphenylphosphin)diwolfram(W-W) (3): Zu einer Lösung von 0,5 g (0,59 mmol) 2 in 100 ml Petroläther werden 0,05 g (0,19 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, gelöst in 100 ml Petroläther, im Verlaufe von 4 h bei Raumtemp. und unter Lichtausschluß zugegeben. Nach weiterem 6stdg. Rühren wird der ausgeschiedene, hellgelbe Niederschlag abgefrittet, mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Er besteht nach der massenspektroskopischen Untersuchung hauptsächlich aus $(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{W}_2\text{J}_2^+$ (4) mit geringen Mengen an 3, das durch die Massen bei $m/e = 1080$ ($(\text{CO})_7\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{W}_2\text{J}_2^+$), 1052 ($(\text{CO})_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{W}_2\text{J}_2^+$), 1024 ($(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{W}_2\text{J}_2^+$), 996 ($(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{W}_2\text{J}_2^+$), 968 ($(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{W}_2\text{J}_2^+$), 940 ($(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{W}_2\text{J}_2^+$), 912 ($(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{W}_2\text{J}_2^+$) und 884 ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{W}_2\text{J}_2^+$) charakterisiert werden konnte^{*)}.

Tetracarbonyl(triphenylphosphin)wolframjodid (4)^{**)}: Eine Lösung von 0,50 g (0,59 mmol) 2 in 50 ml Petroläther wird im Verlaufe von 4 h unter Lichtausschluß mit 0,31 g (1,18 mol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, gelöst in 100 ml Petroläther, versetzt. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 10 h wird vom gelben, lichtempfindlichen Niederschlag abgefrittet und dieser mehrmals mit Petroläther gewaschen. Man nimmt anschließend in 5 ml Chloroform auf und fällt 4 durch Zugabe von 50 ml Petroläther aus. Nach dem Abfritten und Trocknen i. Vak. erhält man 0,25 g (31%) gelbes 4, das sich bei Lichtzutritt schnell rotbraun färbt.

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{JO}_4\text{PW}$ (684,8) Ber. C 38,55 H 2,21 J 18,53 P 4,52

Gef. C 38,59 H 2,45 J 19,2 P 4,59 Mol.-Masse 685 (MS)

^{*)} Zur Berechnung dieser sowie der nachfolgenden Massen wurde nur das Isotop ^{184}W benutzt.

^{**)} Da Molekulargewichtsbestimmungen nicht durchgeführt werden konnten, wird im folgenden nur mit den massenspektroskopisch ermittelten Mol.-Massen gerechnet.

Tricarbonylbis(triphenylphosphin)wolframjodid (5): Eine Lösung von 0.50 g (0.59 mmol) **2** in 100 ml Petroläther wird mit einer Lösung von 1.3 g (5 mmol) $P(C_6H_5)_3$ in 50 ml Petroläther versetzt und unter Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt. Danach wird der gelb-grüne Niederschlag an **5** abgetrennt, mit Petroläther gewaschen und nach dem Trocknen in 4 ml Chloroform gelöst. Zugabe von 200 ml Petroläther liefert 0.30 g gelb-grünes **5** (55%, bezogen auf eingesetztes **2**).

$C_{39}H_{30}JO_3P_2W$ (918.9) Ber. C 50.93 H 3.29 J 13.81
Gef. C 49.04 H 3.22 J 14.95 Mol.-Masse 919 (MS)

Di- μ -jodo-heptacarbonyl(tricyclohexylphosphin)diwolfram(W-W) (6): Die Darstellung folgt derjenigen von **3**. Bei der Umsetzung derselben Molmengen erhält man ein Gemisch aus **6** und $(CO)_4P(C_6H_{11})_3WJ$ (**7**). Die Identifizierung geringer Mengen **6** neben **7** gelingt massenspektroskopisch durch Signale bei $m/e = 1070$ ($P(C_6H_{11})_3(CO)_6W_2J_2^+$), 1042, 1017, 986, 958, 930 und 902, die auf die Fragmente mit 5, 4, 3, 2, 1 und 0 CO-Gruppen zurückzuführen sind.

Tetracarbonyl(tricyclohexylphosphin)wolframjodid (7): Darstellung analog zu **4**. Gleichzeitig wird allerdings auch $[(C_6H_{11})_3P]_2(CO)_3WJ$ (**8**) gebildet, das durch seine Schwerlöslichkeit in Benzol gut von **7** abzutrennen ist. Die Ausbeuten an **7** betragen nur zwischen 5 und 10%.

$C_{22}H_{33}JO_4PW$ (703.0) Ber. C 37.55 H 4.73 Gef. C 38.90 H 5.01 Mol.-Masse 703 (MS)

Tricarbonylbis(tricyclohexylphosphin)wolframjodid (8): Zur Darstellung vgl. Synthese von **5**.

$C_{39}H_{66}JO_3P_2W$ (955.2) Ber. C 48.99 H 6.96 J 13.29
Gef. C 47.60 H 6.71 J 12.9 Mol.-Masse 955 (MS)

Tetracarbonylnitrosylwolframjodid (9): Durch die Lösung von 1.0 g (1.18 mmol) **2** in 400 ml Petroläther leitet man bei Raumtemp. einen Strom von trockenem NO. Spuren von eventuell vorhandenem NO₂ werden durch 2 Kühlfallen (Methanol/Trockeneis) zurückgehalten. Nach 4stdg. Reaktionszeit wird ausgefallenes **9** abgetrennt, mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Charakterisierung durch IR-Vergleich mit einer authentischen Probe (in CH_2Cl_2)⁴⁾, wobei Identität der ν CO-Banden bei 2128, 2046 und 2015 cm^{-1} sowie der ν NO-Bande bei 1710 cm^{-1} festgestellt wurde. Ferner gelang die massenspektroskopische Identifizierung durch das Molekulation bei $m/e = 453$, sowie der Abbauprodukte $(CO)_3(NO)WJ^+$ (425), $(CO)_2(NO)WJ^+$ (397), $(CO)(NO)WJ^+$ (369), $(NO)WJ^+$ (341), WJ^+ (311).

Tricarbonylbis(tri-n-butylphosphin)wolframjodid (10): Löst man 0.49 g (5.8 mmol) **2** in 50 ml Petroläther und tropft langsam eine Lösung von 0.42 g (20.8 mmol) $P(C_4H_9)_3$ in 20 ml Petroläther zu, so beobachtet man eine Verfärbung der Lösung nach Gelb-rot. Nach 6stdg. Reaktionszeit bei Raumtemp. wird alles Flüchtige i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand mit 20 ml Petroläther durch kräftiges Rühren extrahiert. Durch Einengen des Extraktes erhält man einen gelb-roten Kristallbrei, der nochmals in Petroläther aufgenommen und bei $-20^\circ C$ zur Kristallisation stehengelassen wird. Die erhaltenen roten Kristalle von **10** werden abgetrennt und i. Vak. getrocknet.

$C_{27}H_{54}JO_3P_2W$ (799.1) Ber. C 40.54 H 6.81 J 15.88
Gef. C 39.81 H 7.39 J 16.55 Mol.-Masse 799 (MS)

⁴⁾ C. G. Barraclough, J. A. Bowden, R. Colton und C. J. Commons, Aust. J. Chem. **26**, 241 (1973).

Tricarbonylbis(hexamethylphosphorsäuretriamid)wolframjodid (11): Die Umsetzung von **2** mit Hexamethylphosphorsäuretriamid im Molverhältnis 1:10 verläuft wie bei **5** beschrieben. Die Ausb. an **11** beträgt nahezu 100%_o bezogen auf eingesetztes **2**.

C₁₅H₃₆JN₆O₅P₂W (753.1) Ber. C 23.90 H 4.82 J 16.85 N 11.15

Gef. C 22.25 H 4.07 J 18.1 N 9.38 Mol.-Masse 753 (MS)

Tricarbonyldipyridinwolframjodid (12): Wie bei **11** setzt man **2** und Pyridin im Molverhältnis von ca. 1:10 in Petroläther um. Das braune Reaktionsprodukt entsteht nahezu quantitativ, bezogen auf **2**.

C₁₃H₁₀JN₂O₃W (552.9) Ber. C 28.22 H 1.82 J 22.95 N 5.07

Gef. C 28.50 H 1.63 J 21.62 N 4.87 Mol.-Masse 553 (MS)

[474/75]
