

## Notizen

### Zur Darstellung von $\mu$ -(Dihalogengermylen)-bis(pentacarbonyl-wolfram)-Komplexen

Peter Jutzi\* und Klaus Stroppel

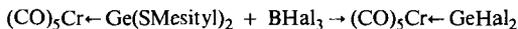
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 22. April 1980

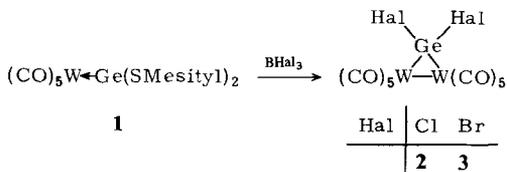
#### Synthesis of $\mu$ -(Dihalogenogermylene)-bis(pentacarbonyl tungsten) Complexes

The reaction of [bis(mesitylthio)germylene]pentacarbonyl tungsten(0) (**1**) with boron trichloride and tribromide leads to the  $\mu$ -(dihalogenogermylene)-bis(pentacarbonyl tungsten) complexes **2** and **3**. A reaction mechanism is discussed.

Vor kurzem ist es uns gelungen, durch Umsetzung von [Bis(mesitylthio)germylen]pentacarbonylchrom(0) mit Bortrihalogeniden Dihalogengermylen-Komplexe darzustellen<sup>1,2)</sup>:



Bei Versuchen zur Synthese analoger Wolframkomplexe haben wir nun überraschenderweise einen andersartigen Reaktionsverlauf beobachtet. So führt die Umsetzung von [Bis(mesitylthio)germylen]pentacarbonylwolfram(0) (**1**)<sup>2)</sup> mit Bortrichlorid bzw. -tribromid unabhängig von der Stöchiometrie und der Art der Reaktionsführung jeweils zu den  $\mu$ -(Dihalogengermylen)-bis(pentacarbonylwolfram)-Komplexen **2** bzw. **3**.



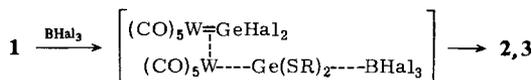
Die besten Ausbeuten an **2** bzw. **3** erhält man bei Verwendung eines großen Überschusses an Bortrihalogenid. Die Komplexe fallen als dunkelrote, luftstabile Kristalle an, die in unpolaren Solventien gut löslich sind. Von **3** ist mittlerweile eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt worden<sup>3)</sup>.

Bei der Umsetzung von **1** mit Bortrifluorid tritt keine Reaktion ein; der bei der Umsetzung mit Bortriiodid entstehende Komplex zersetzt sich unter Iod-Abspaltung.

Die Ringsysteme **2** und **3** können auch ausgehend vom [Bis(diphenylamino)germylen]pentacarbonylwolfram(0)<sup>2)</sup> dargestellt werden.

Den komplexen Reaktionsverlauf kann man sich wie folgt vorstellen: Bei der Umsetzung von **1** mit den Bortrihalogeniden kommt es wie beim Germylen-Chromkomplex zum Ligandenaustausch und zur Bildung der entsprechenden Dihalogengermylen-Komplexe. Hiermit konkurriert

nun allerdings eine Reaktion, in der eine  $BHal_3$ -Species die  $W(CO)_5$ -Einheit am Germylen verdrängt. Synchron dazu stabilisiert sich die Metallcarbonyl-Einheit durch Wechselwirkung mit dem Dihalogengermylen-Komplex zu den Dreiringsystemen **2** und **3**.



Stone und Mitarb.<sup>4,5</sup>) ist es kürzlich gelungen, durch Umsetzung von Carben-Komplexen mit Platin(0)-Verbindungen Dimetallacyclopropan-Derivate herzustellen. Schon früher hatten Fischer und Mitarb.<sup>6,7</sup>) einen  $\mu$ -Carben-bis(tetracarbonyleisen)-Komplex beschrieben, dessen Entstehung aus einem Carben-Komplex und einer intermediären  $Fe(CO)_4$ -Einheit ganz analog vorstellbar ist. Somit zeigen Carben- und Germylen-Komplexe gegenüber reaktiven Metall(0)-Verbindungen ein formal gleichartiges Reaktionsverhalten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – Massenspektren: Varian MAT-SM1-BH. – Halogenanalysen: nach Schöniger. – Wolframanalysen: Röntgenfluoreszenz. – C-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg.

$\mu$ -(Dichlorgermylen)-bis(pentacarbonylwolfram)(W–W) (**2**) und  $\mu$ -(Dibromgermylen)-bis(pentacarbonylwolfram)(W–W) (**3**): Das durch Umkondensation gereinigte Bortrihalogenid wird in ca. zehnfachem Überschuß vorgelegt. Dazu tropft man innerhalb von 30 min bei 0°C eine Lösung von 8.00 g (11.44 mmol) [Bis(mesitylthio)germylen]pentacarbonylwolfram(0) (**1**)<sup>2</sup>) in 200 ml heißem Petrolether (Siedebereich 50–70°C). An der Eintropfstelle färbt sich die Reaktionslösung sofort rot. Nach dem Zutropfen rührt man noch 1 h und entfernt anschließend das Lösungsmittel sowie die überschüssigen Borhalogenide im Vakuum. Der feste gelbrote Rückstand wird mit 180 ml siedendem Petrolether (50–70°C) extrahiert. Über Nacht fallen aus der weinroten Mutterlauge die dunkelroten Komplexe aus, welche aber noch mit den ebenfalls entstandenen Thioborsäure-mesitylestern verunreinigt sind. Nach Umkristallisieren aus Petrolether erhält man die analysenreinen Komplexe **2** und **3**.

**2**: Zers.-P. 128°C; Ausb. 1.00 g (22%). – IR im  $\nu_{CO}$ -Bereich (Cyclohexan): 2067 (m); 2021 (w); 2001 (s); 1995 (s); 1982 (m); 1949  $cm^{-1}$  (m). – MS (70 eV):  $m/e = 792$  (2%,  $W_2(CO)_{10}GeCl_2^+$ ), 757 (1,  $W_2(CO)_{10}GeCl^+$ ), 708 (1,  $W_2(CO)_7GeCl_2^+$ ), 680 (2,  $W_2(CO)_6GeCl_2^+$ ), 652 (2,  $W_2(CO)_5GeCl_2^+$ ), 624 (3,  $W_2(CO)_4GeCl_2^+$ ), 596 (3,  $W_2(CO)_3GeCl_2^+$ ), 568 (3,  $W_2(CO)_2GeCl^+$ ), 540 (4,  $W_2(CO)GeCl_2^+$ ), 512 (5,  $W_2GeCl_2^+$ ), 477 (3,  $W_2GeCl^+$ ), 442 (2,  $W_2Ge^+$ ), 433 (3,  $W(CO)_5GeCl^+$ ), 405 (4,  $W(CO)_4GeCl^+$ ), 377 (4,  $W(CO)_3GeCl^+$ ), 368 (4,  $W_2^+$ ), 268 (6,  $W(CO)_3^+$ ), 240 (3,  $W(CO)_2^+$ ), 212 (3,  $W(CO)^+$ ), 184 (4,  $W^+$ ), 144 (24,  $GeCl_2^+$ ), 109 (3,  $GeCl^+$ ), 74 (6,  $Ge^+$ ), 36 (100,  $HCl^+$ ).

$C_{10}Cl_2GeO_{10}W_2$  (791.3) Ber. C 15.17 Cl 8.96 W 46.46  
Gef. C 15.32 Cl 8.8 W 46.2

**3**: Zers.-P. 124°C; Ausb. 4.03 g (80%). – IR im  $\nu_{CO}$ -Bereich (Cyclohexan): 2066 (m); 2020 (w); 2000 (s); 1994 (s); 1982 (m); 1951  $cm^{-1}$  (m). – MS (70 eV):  $m/e = 880$  (3%,  $W_2(CO)_{10}GeBr_2^+$ ), 796 (1,  $W_2(CO)_7GeBr_2^+$ ), 768 (1,  $W_2(CO)_6GeBr_2^+$ ), 740 (2,  $W_2(CO)_5GeBr_2^+$ ),

712 (4,  $W_2(CO)_4GeBr_2^+$ ), 684 (4,  $W_2(CO)_3GeBr_2^+$ ), 656 (4,  $W_2(CO)_2GeBr_2^+$ ), 628 (5,  $W_2(CO)GeBr_2^+$ ), 600 (6,  $W_2GeBr_2^+$ ), 577 (1,  $W_2(CO)_2GeBr^+$ ), 556 (1,  $W(CO)_5GeBr_2^+$ ), 549 (1,  $W_2(CO)GeBr^+$ ), 521 (5,  $W_2GeBr^+$ ), 500 (2,  $W(CO)_3GeBr_2^+$ ), 477 (11,  $W(CO)_5GeBr^+$ ), 449 (6,  $W(CO)_4GeBr^+$ ), 442 (4,  $W_2Ge^+$ ), 421 (6,  $W(CO)_3GeBr^+$ ), 393 (2,  $W(CO)_2GeBr^+$ ), 368 (3,  $W_2^+$ ), 352 (4,  $W(CO)_6^+$ ), 324 (1,  $W(CO)_5^+$ ), 296 (3,  $W(CO)_4^+$ ), 268 (10,  $W(CO)_3^+$ ), 240 (5,  $W(CO)_2^+$ ), 232 (87,  $GeBr_2^+$ ), 212 (5,  $W(CO)^+$ ), 184 (6,  $W^+$ ), 153 (100,  $GeBr^+$ ).

$C_{10}Br_2GeO_{10}W_2$  (880.2) Ber. C 13.64 Br 17.97 W 41.77

Gef. C 13.65 Br 17.6 W 41.3

## Literatur

- 1) P. Jutzi und W. Steiner, *Angew. Chem.* **88**, 720 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 684 (1976).
- 2) P. Jutzi, W. Steiner und K. Stroppel, *Chem. Ber.* **113**, 3357 (1980), vorstehend.
- 3) Ch. Burschka, K. Stroppel und P. Jutzi, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- 4) T. V. Ashworth, J. A. K. Howard und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 42.
- 5) T. V. Ashworth, M. Berry, J. A. K. Howard, M. Laguna und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 43.
- 6) E. O. Fischer und V. Kiener, *J. Organomet. Chem.* **23**, 215 (1970).
- 7) E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, *Chem. Ber.* **105**, 162 (1972).

[128/80]