

Siebenfach koordinierte Carbonylkomplexe des Molybdäns und Wolframs, I

Die Komplexe $W\text{Hal}_2(\text{CO})_4\text{L}$

Peter Umland und Heinrich Vahrenkamp *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 1. März 1982

Durch oxidative Addition der Halogene Brom und Iod an die Komplexe $W(\text{CO})_5\text{L}$ sind die Verbindungen $W\text{I}_2(\text{CO})_4\text{L}$ (**2**, $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{AsMe}_3, \text{SbMe}_3$) und $W\text{Br}_2(\text{CO})_4\text{L}$ (**3**, $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{AsMe}_3$) isolierbar und die Verbindungen $W\text{I}_2(\text{CO})_4\text{L}$ (**2**, $\text{L} = \text{PBu}_3, \text{NMe}_3, \text{NEt}_3, \text{SMe}_2$) spektroskopisch nachweisbar. Die Bromkomplexe wandeln sich durch CO-Abspaltung reversibel in die Komplexe $[W\text{Br}_2(\text{CO})_3\text{L}]_2$ (**4**, $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{AsMe}_3$) um. Mit Chlor lassen sich nur die Dimeren $[W\text{Cl}_2(\text{CO})_3\text{L}]_2$ (**6**, $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{AsMe}_3$) isolieren. Gemische von $W\text{I}_2(\text{CO})_4\text{L}$ und $W\text{Br}_2(\text{CO})_4\text{L}$ unterliegen einem Halogenaustausch. Die Koordinationsgeometrie von $W\text{I}_2(\text{CO})_4\text{PMe}_3$ (**2a**) im Kristall ist die eines überkappten Oktaeders mit einem CO-Liganden in der Kappenposition und facialer Anordnung der Iod- und PR_3 -Liganden.

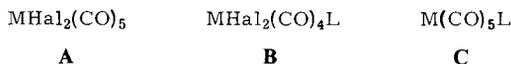
Carbonyl Complexes of Molybdenum and Tungsten of Coordination Number Seven, I The Complexes $W\text{Hal}_2(\text{CO})_4\text{L}$

By oxidative addition of the halogens bromine and iodine to the complexes $W(\text{CO})_5\text{L}$ the compounds $W\text{I}_2(\text{CO})_4\text{L}$ (**2**, $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{AsMe}_3, \text{SbMe}_3$) and $W\text{Br}_2(\text{CO})_4\text{L}$ (**3**, $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{AsMe}_3$) are isolated and the compounds $W\text{I}_2(\text{CO})_4\text{L}$ (**2**, $\text{L} = \text{PBu}_3, \text{NMe}_3, \text{NEt}_3, \text{SMe}_2$) can be spectroscopically identified. The bromo complexes are reversibly converted by CO elimination to the complexes $[W\text{Br}_2(\text{CO})_3\text{L}]_2$ (**4**, $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{AsMe}_3$). With chlorine only the dimers $[W\text{Cl}_2(\text{CO})_3\text{L}]_2$ (**6**, $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{AsMe}_3$) can be isolated. Mixtures of $W\text{I}_2(\text{CO})_4\text{L}$ and $W\text{Br}_2(\text{CO})_4\text{L}$ undergo halogen exchange. The coordination geometry of $W\text{I}_2(\text{CO})_4\text{PMe}_3$ (**2a**) in the crystal is that of a capped octahedron with a CO ligand in the capping position and facial arrangement of the iodine and PR_3 ligands.

Metallorganische Molybdän- und Wolframkomplexe der Koordinationszahl 7 werden seit 1960 hergestellt und seit 1970 kristallographisch untersucht¹⁻⁴). Sie unterscheiden sich von den Komplexen der Koordinationszahl 6 durch ihre größere Labilität und die Vielfalt ihrer Strukturen. Bei den meisten von ihnen handelt es sich um Halogenide der allgemeinen Formel $M\text{Hal}_2\text{L}_5$.

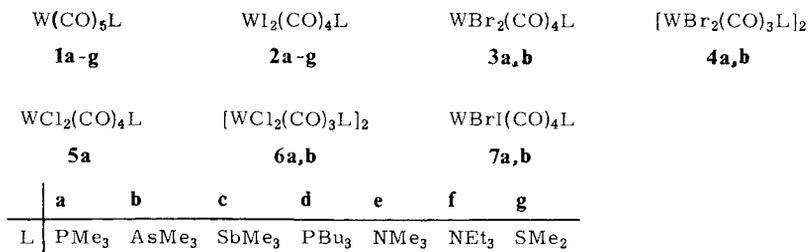
Solche Verbindungen sollten in mehrfacher Hinsicht als Synthesebausteine nutzbar sein. Der leichte Austausch einzelner Liganden L sollte eine Derivatchemie und katalytische Anwendungen ermöglichen. Mit den Halogenliganden sollten nucleophile Substitutionen und Redoxreaktionen durchführbar sein. Und durch Verminderung der Ligandenzahl sollten sich Wege in den Zwischenbereich zwischen den metallorganischen und den durch $W\text{Hal}_2$ exemplifizierten rein anorganischen Clustern eröffnen.

Unter diesen Umständen ist es erstaunlich, daß bisher praktisch nur Darstellungen und Strukturuntersuchungen solcher Komplexe beschrieben wurden, wobei neben CO-Liganden fast ausschließlich mehrzählige Phosphan- oder Arsanliganden eingesetzt wurden¹⁻⁴. Von den einfachen Verbindungen sind die Grundkörper **A** anscheinend instabil, und bei den monosubstituierten Vertretern **B** ist nur ein ungewöhnliches Beispiel beschrieben⁵. Wir wendeten uns den Komplexen des Typs **B** zu, von denen wir neben dem Vorteil ihrer Einfachheit den der Reaktivität erwarteten. Zu ihrer Darstellung wendeten wir die bei den anderen Komplexen dieser Art erprobte oxidative Addition von Halogenen an geeignete Vorläufer, hier die Komplexe des Typs **C**, an.



Darstellungen und Umwandlungen

Die Stabilität höherer Oxidationsstufen in Komplexen nimmt vom Chrom zum Wolfram zu, und von den metallorganischen Komplexen sind Iodide stabiler als Bromide oder Chloride. Die günstigsten Voraussetzungen zum Erhalt der Verbindungen des Typs **B** waren also beim Vorliegen von Wolfram und Iod gegeben. Dies bestätigte sich bei den Versuchen.



Von den Pentacarbonylwolfram-Komplexen **1** reagierten **1a** und **b** oberhalb von 0°C mit Iod in dem gewünschten Sinne zu **2a** und **b**, die sich kristallin isolieren ließen. Doch schon mit dem labileren Trimethylstibankomplex **1c** trat zunächst eine Ausweichreaktion ein, bei der das Iod sowohl am Liganden unter Bildung von SbMe₃I₂ als auch am Zentralatom unter Bildung von [WI₂(CO)₄]₂¹⁾ angriff, was bei stöchiometrischer Reaktionsführung einen nur 50proz. Verbrauch der Ausgangsverbindung bedeutete. Durch anschließende UV-Bestrahlung des Reaktionsgemisches ließ sich jedoch eine Umwandlung in **2c** erzielen. Eine Vermeidung der unerwünschten Nebenreaktion war nicht möglich, da unterhalb von 0°C das Iod nicht mit den Komplexen **1** reagiert. Aus diesem Grund konnten auch keine weiteren reinen Verbindungen **2** erhalten werden. **2d** war nur in unreiner Form isolierbar, **2e-g** konnten nur IR-spektroskopisch neben [WI₂(CO)₄]₂ und anderen Zersetzungsprodukten in Lösung nachgewiesen werden. Für

2d und **2g** beruht dies wohl auf der Oxidationsempfindlichkeit der Liganden PBU_3 und SMe_2 , für **2e** und **2f** wohl auf der vom mangelnden Akzeptorvermögen der Liganden NMe_3 und NEt_3 herrührenden Labilität der Komplexe.

Bei den Umsetzungen der Komplexe **1** mit Brom mußte zur Vermeidung einer oxidativen Zerstörung unterhalb von 0°C und mit verdünnten Lösungen des Oxidationsmittels gearbeitet werden. Trotzdem war nur mit **1a** und **b** eine Reaktion im gewünschten Sinne zu beobachten. Sie führte zu den zu **2** analogen Bromokomplexen **3a** und **b**. **1c** wurde durch Brom wiederum zu SbMe_3Br_2 und $[\text{WBr}_2(\text{CO})_4]_2$ ¹⁾ zerlegt, aus denen aber nicht wie oben unter Bestrahlung ein Komplex **3** entstand.

3a und **b** konnten nur analysenrein erhalten werden, wenn sie durch Verblasen ihres Lösungsmittels mit CO kristallisiert wurden. Wurden sie im Vakuum getrocknet, vertiefte sich ihre Farbe, und ihre Löslichkeit wurde geringer. Osmometrische Molmassebestimmungen an Lösungen solcher längere Zeit im Vakuum getrockneter Proben ergaben etwa das Doppelte der geforderten Werte. Dies läßt auf eine Umwandlung unter CO-Abspaltung zu den Zweikernkomplexen **4a** und **b** schließen, von denen allerdings nur für **4a** befriedigende Analysenwerte erhalten werden konnten.

Die Komplexe **4** stehen zu **3** in derselben Beziehung wie die stabilen Zweikernkomplexe $[\text{WHal}_2(\text{CO})_4]_2$ zu den instabilen Komplexen $\text{WHal}_2(\text{CO})_5$ ¹⁾. **4a** und **b** entstanden auch beim Einleiten von Stickstoff zur Vertreibung von CO in Lösungen von **3a** und **b**. Und umgekehrt hellten sich die Farben dieser Lösungen auf und z. T. ausgefallenes **4a** und **b** lösten sich wieder auf, wenn man anschließend wieder einen kräftigen CO-Strom durchleitete. Bei entsprechenden Versuchen mit den Iodokomplexen **2** konnten außer geringfügigen Farbveränderungen keine Umwandlungen beobachtet werden.

Stabile Chlorokomplexe des Typs **B** wurden von uns nicht erhalten. Die Umsetzungen mit Chlor verlangten noch tiefere Temperaturen. Unzerstört isolierbar waren dabei nur die Zweikernkomplexe **6a** und **b**, die aus den entsprechenden Einkernkomplexen **5** hervorgehen sollten. Ein Hinweis auf die Existenz von **5a** ergab sich durch Einleiten von CO in eine Lösung von **6a** und anschließende schnelle IR-Messung. Das Gleichgewicht (1) liegt also für die Iodokomplexe ganz auf der linken und für die Chlorokomplexe ganz auf der rechten Seite, während für die Bromokomplexe beide Spezies (**3** und **4**) zugänglich sind.

Gemischte Bromiodokomplexe **7a** und **b** konnten auf drei Wegen erhalten werden, nämlich durch Oxidation von **1a** bzw. **b** mit Iodbromid oder einem 1:1-Gemisch von Brom und Iod oder durch Äquilibrierung von **2a** bzw. **b** mit **3a** bzw. **b**. In allen drei Fällen entstanden dabei keine reinen Verbindungen, sondern ungefähr 1:2:1-Gemische aus **2**, **7** und **3**. Dies war NMR-spektroskopisch leicht nachzuweisen. Die NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte auch, daß bei der Oxidation mit einem Brom-Iod-Gemisch zunächst die Komplexe **2** und **3** entstehen, die sich dann mit **7** ins Gleichgewicht setzen. Die Neigung von **3a** und **b** zur CO-Abspaltung verlangte, daß diese Umsetzungen unter CO durchgeführt werden mußten. Sie gibt auch einen Hinweis auf einen möglichen Reaktionsmechanismus, denn ein Halogenaustausch ist in intermediären Bromo-iodo-Zweikernkomplexen wie **4** leicht zu vollziehen. Die Äquilibrierungsreaktion ist in Chloroform bei Raumtemperatur in etwa einer Stunde beendet.

Zur Darstellung von Molybdän- und Chromkomplexen des Typs **B** wurde hier nur je ein Versuch unternommen. Bei der Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{AsMe}_3$ mit Iod konnte nur

Zersetzung beobachtet werden, und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsMe}_3$ und Iod reagierten bei Raumtemperatur in Benzol nicht miteinander. Dies entspricht der allgemein geringeren Stabilität von Halogenmolybdänkomplexen im Vergleich zu entsprechenden Wolframverbindungen²⁾ und der geringen Neigung des Chroms zur Ausbildung positiver Oxidationsstufen in Carbonylkomplexen^{1,3)}.

Spektren und Struktur

Für die Komplexe **2** – **7** der Koordinationszahl 7 ist eine Vielzahl von Isomeren denkbar, die sich in ihrer Energie wenig unterscheiden dürften⁴⁾. Es war deshalb keine a priori-Aussage zur Anordnung der sieben Liganden möglich, es mußte mit dem gleichzeitigen Auftreten mehrerer Isomere für den gleichen Komplex und mit Fluktuationen in der Ligandensphäre gerechnet werden. Die IR- und ¹H-NMR-Daten (Tab. 1) erlauben es nicht Isomerengemische nachzuweisen. Es wird keine Aufspaltung der NMR-Signale beobachtet, und es treten die erwarteten drei bzw. vier CO-Valenzschwingungsbanden auf. Auch eine Tieftemperatur-¹H-NMR-Untersuchung bis -95°C von **3a** in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ änderte dieses Bild nicht. Es trat nur eine Verschärfung der Signale um -25°C und eine Wiederverbreiterung unterhalb von -70°C ein. Bezüglich der nicht in reiner Form isolierten Verbindungen bestätigten die Spektren ihre Zugehörigkeit zu der angenommenen Verbindungsklasse. Der Einfluß der Halogenliganden zeigt sich auf zweierlei Weise. Ihr Elektronegativitätseinfluß macht sich in den IR-Spektren durch eine allgemeine Erhöhung der Wellenzahl-Werte in den Reihen **2** < **7** < **3** < **5** und **4** < **6** und in den NMR-Spektren durch eine Tieffeldverschiebung der EMe_3 -Signallagen gegenüber denen der Ausgangskomplexe **1** bemerkbar. Innerhalb eines Verbindungstyps (**2, 3, 7** bzw. **4, 6**) laufen die EMe_3 -NMR-Signale jedoch entgegen dem Elektronegativitätseinfluß der Halogene, was sich auf den magnetischen Anisotropieeffekt derselben

Tab. 1. ¹H-NMR- (Benzol, int. TMS, δ -Werte, J in Hz) und IR-Daten (CHCl_3 , cm^{-1}) der Komplexe **2** – **7**

	δ	J	$\nu(\text{CO})$			
2a	1.19	10.0	2086 m	2028 sst	1984 st	1958 m
2b	1.13		2080 m	2021 sst	1992 st	1967 m
2c	0.89		2080 m	2019 sst	1982 st	1962 m
2d	–		2080 m	2022 sst	1980 st	1954 st
2e	–		2078 m	2016 sst	1978 m	1957 m
2f	–		2077 m	2018 sst	1983 st	1956 m
2g	–		2081 m	2023 sst	1980 m	1955 s
3a	1.05	9.6	2104 m	2035 sst	1985 st	1957 m
3b	0.99		2102 m	2035 sst	1991 st	1960 m
4a	1.31	9.9	2025 st	1939 sst	1921 st	
4b	1.22		2022 st	1936 sst	1919 st	
5a	–		2110 m	2035 sst	1990 st	1956 st
6a	1.24	11.4	2024 st	1936 sst	1920 st	
6b	1.16		2023 st	1938 sst	1910 Sch	
7a	1.11	10.1	2094 s	2026 sst	1983 m	1957 st
7b	1.07		2090 m	2027 sst	1993 st	1965 m

zurückführen läßt⁶). Die ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Äquilibrierung von **2a** mit **3a** ließ nur die Entstehung von **7a**, aber keine möglichen Zwischenprodukte erkennen.

Zur Absicherung der neuen Substanzklasse **B** wurde eine Kristallstrukturanalyse von **2a** durchgeführt, die auch genauere Aussagen zur Molekülgeometrie erlauben sollte. Deren Details sind im experimentellen Teil, ihre Ergebnisse in Tab. 2 und Abb. 1 zusammengefaßt. Im Kristall werden die Moleküle von **2a** von einer Spiegelebene durchschnitten, in der die Atome W, P, C2, O2, C3, O3 und C4 liegen. Dadurch und durch die *all-cis*-Anordnung der Carbonylliganden ergibt sich eine sehr symmetrische Molekülgeometrie, die die Diskussion erleichtert.

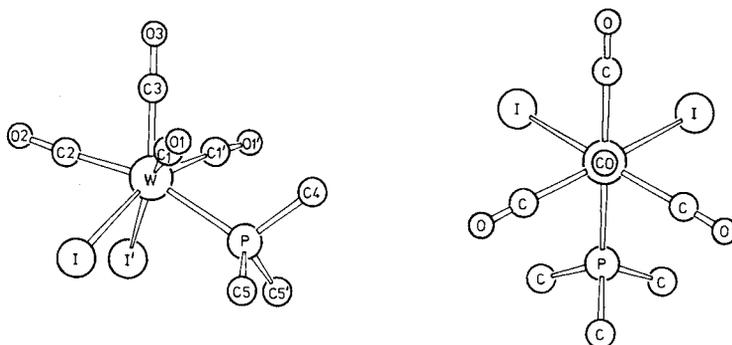


Abb. 1. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von **2a**

Tab. 2. Bindungsabstände (pm) und -winkel (Grad) in **2a**

Bindung		Winkel		Winkel	
W - I	284.5 (2)	I - W - I'	86.51 (5)	C1 - W - C2	111.4 (6)
W - P	256.4 (6)	I - W - P	90.5 (1)	C1 - W - C3 ^{b)}	73.4 (6)
W - C1	205 (2)	I - W - C1	158.3 (6)	C2 - W - C3 ^{b)}	75.9 (9)
W - C2	206 (2)	I - W - C2	77.4 (6)	W - C1 - O1	175.5 (1.9)
W - C3	198 (3)	I - W - C3 ^{a)}	128.3 (3)	W - C2 - O2	176.8 (2.8)
		I - W - C1'	76.6 (5)	W - C3 - O3	179.9 (1.9)
P - C4	185 (4)			W - P - C4	112.1 (1.5)
P - C5	175 (4)	P - W - C1	76.3 (5)	W - P - C5	119.9 (1.0)
		P - W - C2	163.2 (8)		
C1 - O1	108 (2)	P - W - C3 ^{a)}	120.9 (7)		
C2 - O2	112 (3)			C4 - P - C5	101.4 (1.4)
C3 - O3	116 (3)	C1 - W - C1'	115.8 (9)	C5 - P - C5'	99.1 (1.7)

a) Diese Winkel konstituieren Φ_E . - b) Diese Winkel konstituieren Φ_B .

Die Koordinationsgeometrie von **2a** ist die eines überkappten Oktaeders. Der Komplex besitzt damit eine der vier am häufigsten diskutierten Ligandenanordnungen für die Koordinationszahl 7 (überkapptes Oktaeder, überkapptes trigonales Prisma, pentagonale Bipyramide, „Klavierstuhl“-Anordnung)^{3,4,7,8}). Die Carbonylgruppe C3 - O3 besetzt die Kapfenposition, die drei anderen Carbonylgruppen definieren die über-

kappte Fläche und die Iodo- bzw. Phosphanliganden die gegenüberliegende „Oktaederfläche“. Die Geometrie eines idealen überkappten Oktaeders läßt sich durch zwei Winkel charakterisieren^{3,4)}, deren einer Schenkel jeweils die Bindung vom Metall zu dem Kappenliganden ist: der Winkel Φ_B hat als anderen Schenkel die Bindungen zu den drei Liganden der überkappten Fläche, der Winkel Φ_E zu den drei gegenüberliegenden Liganden. Die Idealwerte sind für Φ_B 75° und für Φ_E 130°. In **2a**, wo die W – C3-Bindung jeweils einen Schenkel dieser Winkel bildet, betragen die Durchschnittswerte für Φ_B 74° und für Φ_E 126°; sie kommen damit den Idealwerten recht nahe. Dies zeigt sich auch in der Abbildung, die auf der rechten Seite die Verwandtschaft zur Oktaedergeometrie betont und auf der linken Seite deutlich macht, wie die zur Kappenposition *cis*-ständigen Liganden auseinandergerückt sind.

Die W – I-Bindungen in **2a** sind mit 284.5 pm im unteren Bereich der bekannten W – I-Abstände (283 – 288 pm) angesiedelt^{3,8,9)}, der W – P-Abstand liegt mit 256 pm etwa in der Mitte des bekannten W – P-Bindungslängenbereichs (249 – 261 pm)^{3,4,9)}. Bei den Carbonylliganden zeigt sich für die W – C3-Bindung der größte Rückbindungsanteil, der sich in ihrer deutlichen Verkürzung und der dementsprechend verlängerten C3 – O3-Bindung äußert. Die Tatsache, daß zu der Carbonylgruppe C3 – O3 als einziger kein *trans*-ständiger Ligand existiert, macht sich also klar bemerkbar. Die Rückbindungseffekte scheinen auch der Schlüssel zum Verständnis der Ligandenanordnung von **2a** (und damit des Typs **B** allgemein) zu sein. Denn die Carbonylliganden als die besten π -Akzeptoren sollten sowohl alle *cis*-ständig zueinander sein als auch die bevorzugte Kappenposition besetzen^{3,4,10)}, was sich in der beobachteten Weise am einfachsten realisieren läßt. Auch der am nächsten mit **2a** verwandte bisher kristallographisch untersuchte Komplex, das Anion $WBr_3(CO)_4^-$, zeigt diese Ligandenanordnung¹¹⁾. Die Struktur der Komplexe des Typs **B** zeigt also wie ihre Synthese keinerlei Besonderheiten.

Die Einfachheit und leichte Zugänglichkeit der Komplexe des Typs **B** sollte ihre Entsprechung in einer einfachen Reaktionschemie finden. Über einige Untersuchungen dazu berichten die nachstehenden Arbeiten¹²⁾.

Diese Arbeiten wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für das Massenspektrum und Herrn A. Hasenhindl vom hiesigen Institut für Makromolekulare Chemie für die Tieftemperatur-NMR-Messung.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben¹³⁾. Die beschriebenen Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Zu Bestrahlungen diente ein Hanau-TQ 150-Hg-Hochdruckbrenner. Die kristallographische Datensammlung erfolgte mit einem Nonius CAD4-Diffraktometer. Alle neuen Komplexe sind in Tab. 4 charakterisiert.

Die drei noch nicht beschriebenen Ausgangsverbindungen $W(CO)_5AsMe_3$ (**1b**), $W(CO)_5SbMe_3$ (**1c**) und $Mo(CO)_5AsMe_3$ wurden nach dem indirekten photochemischen Verfahren¹⁴⁾ gewonnen. Dazu wurden jeweils 10 mmol des entsprechenden Metallhexacarbonyls in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 9 mmol CO-Gas bestrahlt, dann mit 10 mmol $AsMe_3$ bzw. $SbMe_3$ in Form einer 1 M Lösung in Hexan versetzt, 1 h gerührt, i. Vak. zur Trockne eingeengt und zur Entfernung

Tab. 3. Darstellung von 2a, b, 3a, b, 6a, b, 7a, b

	W(CO) ₅ L [g]	W(CO) ₅ L [mmol]	Lsgm.	[ml]	Halogen [g]	Halogen [mmol]	Lsgm.	[ml]	Reaktions- zeit [min]	temp. [°C]	Trock- nungs- dauer [min]	Ausbeute [g]	Ausbeute [%]
2a	0.35	0.88	Hexan	20	0.22	0.88	Benzol	20	60	20	180	0.45	82
2b	1.49	3.35	Hexan	60	0.85	3.35	Benol	50	60	20	180	2.06	92
3a	0.07	0.18	Hexan	20	0.03	0.18	CCl ₄	5	15	-20	-	0.08	83
3b	0.13	0.29	Hexan	20	0.05	0.29	CCl ₄	10	30	-20	-	0.16	93
6a	0.11	0.28	Hexan	20	0.02	0.28	CCl ₄	10	30	-25	10	0.10	43
6b	0.09	0.20	Hexan	20	0.01	0.20	CCl ₄	7	20	-25	10	0.08	44
7a	0.34	0.85	Benzol	20	0.18 ^{a)}	0.85	Benzol	9	30	20	60	0.47	95
7a	0.39	0.97	Benzol	20	0.20 ^{b)}	0.97	Benzol	20	30	20	60	0.51	90
7b	0.32	0.72	Benzol	20	0.15 ^{a)}	0.72	Benzol	7	20	20	60	0.35	85
7b	1.50	3.38	Benzol	50	0.70 ^{b)}	3.38	Benzol	30	140	5	60	1.83	87

a) 1:1-Gemisch von Iod und Brom. - b) Iodbromid.

Tab. 4. Charakterisierung der neuen Komplexe 1-7

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	M	X
1b	Pentacarbonyl(trimethylarsan)wolfram	farblos	61 - 62	C ₈ H ₉ AsO ₅ W (443.9)	Ber. 21.65 Gef. 21.62	2.04 2.01	W 41.42 W 40.83	
1c	Pentacarbonyl(trimethylstriban)wolfram	blaußgelb	84 - 85	C ₈ H ₉ O ₅ SbW (490.8)	Ber. 19.58 Gef. 19.77	1.85 1.69	W 37.46 W 37.35	
-	Pentacarbonyl(trimethylarsan)molybdän	farblos	46 - 47	C ₈ H ₉ AsMoO ₅ (356.0)	Ber. 26.99 Gef. 26.29	2.55 2.33	Mo 26.95 Mo 27.09	
2a	Tetracarbonyldiiodo(trimethylphosphan)- wolfram	gelb	134 - 136 (Zers.)	C ₇ H ₉ I ₂ O ₄ PW (625.8)	Ber. 13.49 Gef. 13.44	1.34 1.45	W 29.38 W 29.45	Molmasse 625 (FD-MIS)

Tab. 4 (Fortsetzung)

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	M	X
2b	Tetracarbonyldiiodo(trimethylarsan)- wolfram	gelb	121 – 124 (Zers.)	$C_7H_9AsI_2O_4W$ (669.7)	Ber. 12.55 Gef. 12.62	1.35 1.36	W 27.45 W 27.27	I 37.90 I 37.69
2c	Tetracarbonyldiiodo(trimethylstibban)- wolfram	gelb	106 – 108 (Zers.)	$C_7H_9I_2O_4SbW$ (716.5)	Ber. 11.73 Gef. 11.90	1.27 1.22	W 25.66 W 25.45	
					Molmasse 670 (FD-MS) Molmasse 797 (dampfdruck- osmometr.)			
3a	Dibromotetracarbonyl(trimethylphos- phan)wolfram	gelb	160 – 162 (Zers.)	$C_7H_9Br_2O_4PW$ (531.8)	Ber. 15.81 Gef. 15.73	1.71 1.72	W 34.57 W 34.99	Br 30.05 Br 30.25
3b	Dibromotetracarbonyl(trimethylarsan)- wolfram	gelb	149 – 150 (Zers.)	$C_7H_9AsBr_2O_4W$ (575.7)	Ber. 14.60 Gef. 14.72	1.58 1.61	W 31.93 W 32.53	Br 27.76 Br 27.53
4a	Di- μ -bromo-bis[bromotricarbonyl- (trimethylphosphan)wolfram]	dunkelgelb	165 – 170 (Zers.)	$C_{12}H_{18}Br_4O_6P_2W_2$ (1007.5)	Ber. 14.31 Gef. 13.95	1.80 1.88	W 36.50 W 35.85	
					Molmasse 1109 (dampfdruck- osmometr.)			
4b	Di- μ -bromo-bis[bromotricarbonyl- (trimethylarsan)wolfram]	dunkelgelb	155 – 159 (Zers.)	$C_{12}H_{18}As_2Br_4O_6W_2$ (1095.4)	Ber. 13.16 Gef. 12.24	1.66 1.38	W 33.57 W 35.22	
					Molmasse 1086 (dampfdruck- osmometr.)			
6a	Di- μ -chloro-bis[tricarbonylchloro(tri- methylphosphan)wolfram]	blaußgelb	206 – 210 (Zers.)	$C_{12}H_{18}Cl_4O_6P_2W_2$ (829.7)	Ber. 17.37 Gef. 16.50	2.19 2.13	W 44.32 W 44.82	Cl 17.09 Cl 16.54
6b	Di- μ -chloro-bis[tricarbonylchloro(tri- methylarsan)wolfram]	blaußgelb	134 – 135 (Zers.)	$C_{12}H_{18}As_2Cl_4O_6W_2$ (917.6)	Ber. 15.71 Gef. 13.53	1.98 2.10	W 40.07 W 40.16	Cl 15.45 Cl 15.05
7a	Bromotetracarbonyliodo(trimethyl- phosphan)wolfram	gelb	139 – 141 (Zers.)	$C_7H_9BrIO_4PW$ (578.8)	Ber. 14.53 Gef. 15.62	1.57 1.67	W 31.77 W 32.49	Br 13.81 Br 13.72
7b	Bromotetracarbonyliodo(trimethyl- arsan)wolfram	gelb	100 – 103 (Zers.)	$C_7H_9AsBrIO_4W$ (622.7)	Ber. 13.50 Gef. 13.09	1.46 1.31	W 29.52 W 29.15	

überschüssiger Reaktanten 3 h i. Hochvak. belassen, dann der Rückstand in möglichst wenig Hexan gelöst und bei -30°C kristallisiert. Es wurden erhalten: **1b** (3.45 g, 78%), IR: 2073 s, 1951 sst, $^1\text{H-NMR}$: 0.78; **1c** (3.52 g, 72%), IR: 2070 m, 1938 sst, $^1\text{H-NMR}$: 0.66; $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{AsMe}_3$ (2.32 g, 65%), IR: 2072 s, 1946 sst, $^1\text{H-NMR}$: 0.73 (IR jeweils in Cyclohexan, cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ jeweils in Benzol, int. TMS, δ -Werte).

Darstellung von 2a, b, 3a, b, 6a, b und 7a, b: Die Details dieser Darstellungen enthält Tab. 3. Es wurden jeweils die Komplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ in dem angegebenen Lösungsmittel unter CO -Atmosphäre bei der genannten Temperatur vorgelegt und mit einer Lösung des Halogens in dem angeführten Lösungsmittel unter Zutropfen versetzt. Die Reaktionslösung wurde nach der Reaktionszeit i. Vak. auf die Hälfte eingengt, mit CO -Gas gesättigt, etwa 10 ml Hexan pro mmol Ausgangskomplex zugesetzt und zur Kristallisation auf etwa 0°C gekühlt. Die Mutterlauge wurde dekantiert und die zurückbleibenden Kristalle 4–5mal mit jeweils 2 ml Hexan gewaschen (**3a** und **b** wurden weiter in 2 ml Benzol aufgenommen und mit CO -Gas verblasen) und in der angegebenen Trocknungszeit i. Hochvak. gereinigt.

Darstellung von 2c: 4.25 g (8.66 mmol) **1c** in 180 ml Benzol wurden unter gleichzeitiger UV-Strahlung mit 2.20 g (8.67 mmol) Iod versetzt. Es wurde solange bestrahlt, bis der anfangs gebildete Niederschlag von $[\text{Wl}_2(\text{CO})_4]_2$ weitgehend wieder gelöst worden war. Die Reaktionslösung wurde dann auf die Hälfte eingengt und ebensoviel Hexan zugegeben. Der ausfallende Niederschlag, bestehend aus $[\text{Wl}_2(\text{CO})_4]_2$ und SbMe_3I_2 , wurde abfiltriert. Die Lösung wurde danach i. Vak. auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingengt und mit einem CO -Strom zur Trockne verblasen. Das verbliebene **2c** wurde 4–5mal mit jeweils 2 ml Hexan gewaschen und 3 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 3.45 g (56%) **2c**.

Umsetzung von 1d mit Iod: 0.42 g (0.80 mmol) **1d** wurden in 10 ml Benzol bei 20°C mit 0.20 g (0.80 mmol) Iod versetzt. Zum vollständigen Verbrauch von **1d** wurden danach in kleineren Portionen noch 0.14 g (0.56 mmol) Iod zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 20 ml Benzol extrahiert und die erhaltene Lösung durch eine dünne Aktivkohleschicht filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und 0.52 g (93%) **2d** als verunreinigtes gelbes Öl erhalten, das sich bei Versuchen zur weiteren Reinigung zersetzte.

Umsetzungen von 1e–g mit Iod: Jeweils etwa 1.0 mmol dieser Komplexe in 20 ml Benzol wurden bei 10°C mit der äquimolaren Menge Iod versetzt. Dabei trat stärkere CO -Entwicklung als bei den Umsetzungen der anderen Komplexe **1** ein. Durch schnelles Einengen der Reaktionslösungen i. Vak. und Aufnehmen des löslichen Rückstandsteils in Hexan konnten IR-Spektren erhalten werden, die neben $\text{W}(\text{CO})_6$ und $[\text{Wl}_2(\text{CO})_4]_2$ das Vorliegen von **2e–g** anzeigten (vgl. Tab. 1). Versuche zur Aufarbeitung führten zu Gasentwicklung und weiterer Niederschlagsbildung.

Umwandlungen zwischen 3a bzw. b und 4a bzw. b: 40 mg (0.08 mmol) **3a** bzw. 80 mg (0.14 mmol) **3b** wurden 24 h i. Hochvak. belassen. Anschließendes Aufnehmen in möglichst wenig Toluol, Filtration und Kühlung auf -30°C führten zur Kristallisation von 25 mg (66%) reinem **4a** bzw. 60 mg (78%) leicht verunreinigtem **4b**.

IR-spektroskopisch ließ sich diese Umwandlung auch nachweisen, wenn in verdünnte Hexanlösungen von **3a** und **b** für einige Stunden ein langsamer Stickstoffstrom eingeleitet wurde. Dabei vertiefte sich die Farbe der Lösungen nach Bräunlichgelb und **4a** bzw. **b** fielen teilweise aus. Die Umwandlung war jedoch nicht vollständig.

Wurde in diese Lösungen anschließend wieder CO eingeleitet, so lösten sich im Verlauf einiger Stunden die Niederschläge von **4a** und **b** wieder auf, die Lösungen wurden wieder hellgelb, es trat eine geringe Menge eines unlöslichen Niederschlags auf, und in Lösung befanden sich laut IR-Spektrum vorwiegend wieder **3a** und **b**.

Äquilibrierung von **2a** bzw. **b** mit **3a** bzw. **b**: Jeweils 0.5 ml von 0.1 M Lösungen von **2a** bzw. **b** und **3a** bzw. **b** in Chloroform wurden unter CO vereinigt und die einsetzende Äquilibrierungsreaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach etwa 30 min lagen gleiche Mengen der Komplexe **2**, **3** und **7** vor, nach etwa 1 h änderte sich die Zusammensetzung **2**: **7**: **3** \approx 1:2:1 nicht mehr.

Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{AsMe}_3$ mit Iod: 0.07 g (0.21 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{AsMe}_3$ und 0.05 g (0.21 mmol) Iod wurden in 15 ml Benzol bei 20 °C gerührt. Nach der Zusammengabe begann die Entwicklung von CO-Gas. Die klare, rote Reaktionslösung zeigte nach 6 h keine Veränderung mehr und enthielt $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{AsMe}_3$ als einzigen Carbonylmetallkomplex. Die weitere Zugabe von zweimal 0.03 g (0.12 mmol) Iod innerhalb von 16 h bewirkte die vollständige Zersetzung des Ausgangskomplexes. Die gleiche Umsetzung bei -25 °C verlief langsamer, aber im gleichen Sinne.

Strukturbestimmung von **2a***): Ein Kristall der Größe 0.15 \times 0.20 \times 0.65 mm wurde durch Umkristallisation aus CO-gesättigtem Benzol erhalten: Raumgruppe $P2_1/m$, $Z = 2$, $a = 714.6$, $b = 1117.0$ (1), $c = 929.3$ (2) pm, $\beta = 101.68$ (2)°, $V = 0.7263$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 2.86$, $d_{\text{gef.}} = 2.81$ g \cdot cm⁻³, $\mu = 128$ cm⁻¹, 1882 absorptionskorrigierte unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, Lösung mit Patterson- und Fouriermethoden, $R = 0.063$, Extrema der abschließenden Differenzfouriersynthese $\pm 3 \times 10^{-6}$ e pm⁻³ in der Nähe der Schweratome. Die Atomparameter gibt Tab. 5.

Tab. 5. Atomparameter von **2a**

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
W	0.6546(1)	0.25	0.6433(1)	2.72(4)	2.51(4)	2.60(4)	0.0	0.64(3)	0.0
I	0.3821(2)	0.0755(1)	0.6880(1)	3.90(6)	3.59(7)	5.49(7)	-1.48(5)	1.70(5)	-0.18(5)
P	0.8020(9)	0.25	0.9188(7)	4.9(4)	3.9(3)	2.9(3)	0.0	0.4(3)	0.0
C1	0.811(2)	0.466(2)	0.673(2)	2.3(7)	3.1(8)	6.9(9)	-0.2(6)	0.7(6)	0.7(7)
O1	0.888(2)	0.489(1)	0.697(2)	5.1(7)	3.8(7)	10.0(9)	-0.9(6)	1.7(7)	0.1(7)
C2	0.463(4)	0.25	0.445(3)	6.6(9)	4.3(9)	3.3(9)	0.0	-0.1(9)	0.0
O2	0.366(3)	0.25	0.334(3)	5.4(9)	6.0(9)	7.3(9)	0.0	-1.3(9)	0.0
C3	0.818(3)	0.25	0.495(3)	3.9(9)	4.8(9)	3.6(9)	0.0	1.3(9)	0.0
O3	0.914(3)	0.25	0.408(2)	6.9(9)	8.0(9)	6.3(9)	0.0	2.9(9)	0.0
C4	1.067(5)	0.25	0.954(5)	6.7(1.4)	7.7(1.5)	10.9(2.0)	0.0	-1.0(2.0)	0.0
C5	0.757(4)	0.369(4)	1.029(3)	9.6(1.5)	17.0(2.5)	8.0(1.2)	6.0(1.4)	0.2(9)	-5.5(1.4)

*): Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50157, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) M. W. Anker, R. Colton und I. B. Tomkins, Rev. Pure Appl. Chem. **18**, 23 (1968).
- 2) R. Colton, Coord. Chem. Rev. **6**, 269 (1971).
- 3) M. G. B. Drew, Prog. Inorg. Chem. **23**, 67 (1977).
- 4) D. L. Kepert, Prog. Inorg. Chem. **25**, 41 (1979).
- 5) M. F. Lappert und P. L. Pye, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1283.
- 6) J. Lorberth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **11**, 111 (1968).
- 7) M. G. B. Drew und A. P. Wolters, Acta Crystallogr., Teil B **33**, 1027 (1977).
- 8) E. B. Dreyer, C. T. Lam und S. J. Lippard, Inorg. Chem. **18**, 1904 (1979).
- 9) M. G. B. Drew, J. Organomet. Chem. **102**, 467 (1975).
- 10) R. Hoffmann, B. F. Beier, E. L. Muetterties und A. R. Rossi, Inorg. Chem. **16**, 511 (1977).
- 11) M. G. B. Drew und A. P. Wolters, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 457.
- 12) P. Umland und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 3565, 3580 (1982), nachstehend.
- 13) R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980).
- 14) W. Strohmeier, Angew. Chem. **76**, 873 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 730 (1964).

[57/82]