

Siebenfach koordinierte Carbonylkomplexe des Molybdäns und Wolframs, II<sup>1)</sup>

## Die Komplexe $M\text{Hal}_2(\text{CO})_3\text{L}_2$ und $M\text{Hal}_2(\text{CO})_2\text{L}_3$

Peter Umland und Heinrich Vahrenkamp \*

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

Eingegangen am 1. März 1982

Die Komplexe  $\text{WHal}_2(\text{CO})_4\text{L}$  (**3–5**, Hal = I, Br, Cl; L =  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{AsMe}_3$ ,  $\text{SbMe}_3$ ) unterliegen sehr leicht einer CO-Substitution. Dadurch lassen sich aus ihnen die Komplexe  $\text{WHal}_2(\text{CO})_3\text{LL}'$  (**7–13**, **24**, L' =  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{AsMe}_3$ ,  $\text{SbMe}_3$ ,  $\text{AsMe}_2\text{H}$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{PPh}_3$ , Py, I) darstellen. Verbindungen dieses Typs sind auch aus  $[\text{WHal}_2(\text{CO})_4]_2$  mit  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{AsMe}_3$  und  $\text{SbMe}_3$  sowie aus  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  bzw.  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit  $\text{AsMe}_3\text{Hal}_2$  zugänglich. Folgereaktionen solcher Umsetzungen sind die Abspaltung von CO sowie weitere Substitution zu den Komplexen  $M\text{Hal}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**25**, **26**, M = Mo, W; Hal = I, Br, Cl).

### Carbonyl Complexes of Molybdenum and Tungsten of Coordination Number Seven, II<sup>1)</sup>

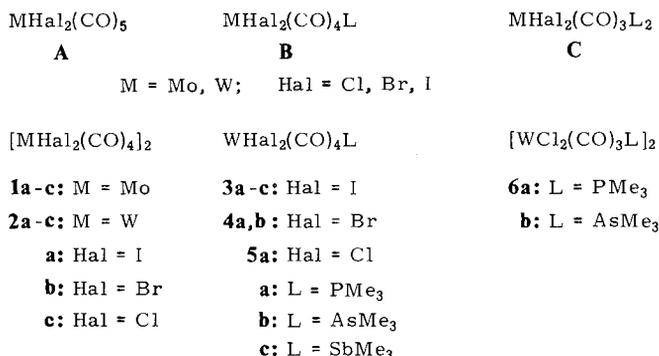
#### The Complexes $M\text{Hal}_2(\text{CO})_3\text{L}_2$ and $M\text{Hal}_2(\text{CO})_2\text{L}_3$

The complexes  $\text{WHal}_2(\text{CO})_4\text{L}$  (**3–5**, Hal = I, Br, Cl; L =  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{AsMe}_3$ ,  $\text{SbMe}_3$ ) readily undergo CO substitution. Thereby the complexes  $\text{WHal}_2(\text{CO})_3\text{LL}'$  (**7–13**, **24**, L' =  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{AsMe}_3$ ,  $\text{SbMe}_3$ ,  $\text{AsMe}_2\text{H}$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{PPh}_3$ , Py, I) can be prepared. Compounds of this type are also accessible from  $[\text{WHal}_2(\text{CO})_4]_2$  with  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{AsMe}_3$ , or  $\text{SbMe}_3$  as well as from  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  and  $\text{W}(\text{CO})_6$  resp., with  $\text{AsMe}_3\text{Hal}_2$ . Subsequent reactions of such interconversions are the elimination of CO and further substitution yielding the complexes  $M\text{Hal}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3$  (**25**, **26**, M = Mo, W; Hal = I, Br, Cl).

Von den Carbonyl-Halogeno-Komplexen des Molybdäns und Wolframs waren die einfachsten Vertreter des Typs **A** bis jetzt nicht isolierbar<sup>2,3)</sup> und deren monosubstituierte Abkömmlinge des Typs **B** bis vor kurzem unbekannt<sup>1)</sup>. Erst die Disubstitution mit voluminösen oder zweizähligen Phosphan- oder Arsanliganden schien eine ausreichende Stabilisierung zu gewährleisten, was sich in der relativ großen Zahl bekannter Komplexe des Typs **C** zeigt<sup>4,5)</sup>. Letztere haben sich jedoch wegen ihrer Inertheit als wenig nutzbar für chemische Umsetzungen erwiesen<sup>4,5)</sup>, während umgekehrt die Verbindungen des Typs **A** so labil sind, daß an ihrer Stelle nur ihre halogenverbrückten Aggregationsprodukte **1** und **2** isoliert werden können<sup>2,3,6,7)</sup>. Eine Mittelstellung nehmen hier die vorstehend von uns beschriebenen Komplexe **3–5** des Typs **B** ein<sup>1)</sup>, die einerseits relativ leicht darstellbar und handhabbar sind, ihre Reaktivität aber andererseits durch ihre Aggregationsneigung, z. B. zu den Komplexen **6**, zu erkennen geben.

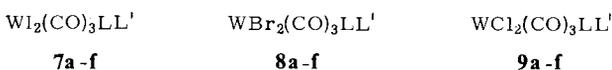
Die Verbindungen **3–5** sind damit geeignete Ausgangsmaterialien zur Entwicklung einer Derivatchemie der Carbonyl-Halogeno-Komplexe des Molybdäns und Wolframs. Von den drei naheliegenden Möglichkeiten (CO-Substitution, Halogensubstitution,

Reduktion) haben wir uns zunächst der CO-Substitution durch anorganische und organische Donorsysteme zugewandt. In diesem Zusammenhang beschreibt die vorliegende Arbeit Verbindungen, die auf den Ersatz von CO-Liganden durch Donorliganden aus der fünften Hauptgruppe zurückgehen.

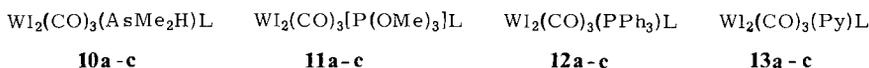


### Darstellung der Komplexe $MHal_2(CO)_3L_2$

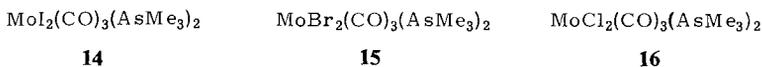
Ausgehend von den Komplexen **3** ließen sich durch stöchiometrische Zugabe von PMe<sub>3</sub>, AsMe<sub>3</sub> bzw. SbMe<sub>3</sub> unter milden Bedingungen die Komplexe **7** mit allen sechs Kombinationen von L und L' darstellen. Die gleiche Reaktion ausgehend von **4** wurde für **8a, b, d** und **e** verwirklicht. **8f** konnte wegen der Unzugänglichkeit von **4c** so nicht gewonnen werden; es wurde jedoch wie auch **8c** auf einem anderen Wege dargestellt, s. u. Als Ausgangsmaterial für **9a, b, d** und **e** dienten die Zweikernkomplexe **6** in analogen Umsetzungen. Die Nichtexistenz des Trimethylstibankomplexes **6** verlangte auch hier nach einem anderen Weg zu **9f**. Die Schwierigkeiten<sup>1)</sup> bei der Darstellung der Trimethylstibanverbindungen **3–6** zeigten sich auch hier darin, daß bei Zugabe von SbMe<sub>3</sub> wieder die Nebenprodukte SbMe<sub>3</sub>Hal<sub>2</sub> entstanden, die z. T. nur schwer abzutrennen waren, wodurch z. B. **9e** nicht analysenrein zu erhalten war.



	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>
L	PMe <sub>3</sub>	PMe <sub>3</sub>	AsMe <sub>3</sub>	PMe <sub>3</sub>	AsMe <sub>3</sub>	SbMe <sub>3</sub>
L'	PMe <sub>3</sub>	AsMe <sub>3</sub>	AsMe <sub>3</sub>	SbMe <sub>3</sub>	SbMe <sub>3</sub>	SbMe <sub>3</sub>



	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
L	PMe <sub>3</sub>	AsMe <sub>3</sub>	SbMe <sub>3</sub>



An den am besten zugänglichen Ausgangskomplexen **3** wurden weitere Substitutionsreaktionen vorgenommen. Mit dem funktionellen Arsan  $\text{AsMe}_2\text{H}$  bildeten sie die mäßig stabilen Produkte **10a–c**, mit Trimethylphosphit erwartungsgemäß **11a–c**. Auch der sperrige Ligand Triphenylphosphan ließ sich zu **12a–c** einführen, und die Stickstoffbase Pyridin reagierte problemlos zu **13a–c**. Für alle diese Komplexe mit zwei verschiedenen Donorliganden gab es bisher kein Darstellungsverfahren, jedoch sind Verbindungen des Typs **C** mit zwei gleichen Liganden L, z. B.  $\text{Wl}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ <sup>7)</sup> und  $\text{Wl}_2(\text{CO})_3(\text{Py})_2$ <sup>8)</sup> bekannt.

Der Syntheseweg für letztere Verbindungen ging von den zweikernigen Carbonylwolframhalogeniden **2** aus. Entsprechende Umsetzungen von **2a–c** mit der doppelt molaren Menge von  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{AsMe}_3$  bzw.  $\text{SbMe}_3$  ließen sich auch hier zur Gewinnung von **7a** und **c**, **8a** und **f** sowie **9f** nutzen, von denen **8f** und **9f** nur auf diesem Wege zugänglich waren. Neben **8f** und **9f** bildeten sich wieder die Halogenide  $\text{SbMe}_3\text{Hal}_2$ , die die Reinisolierung der beiden Komplexe erschwerten.

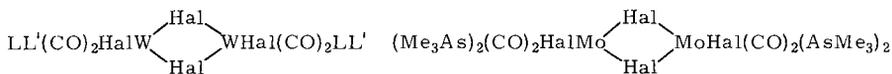
Eine weitere Möglichkeit zur Bildung des Komplextyps **C** ergab sich in Analogie zu einem der Synthesewege für den Typ **B**<sup>1)</sup>. Wir hatten gefunden, daß UV-Bestrahlung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  in Gegenwart von  $\text{SbMe}_3\text{I}_2$  auch zu **3c** führt. Mit den drei Arsen-Halogenverbindungen  $\text{AsMe}_3\text{Hal}_2$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  führte diese Umsetzung nun einen Schritt weiter, so daß nicht die Komplexe **3b**, **4b**, **5b** oder **6b**, sondern ihre  $\text{AsMe}_3$ -Substitutionsprodukte **7c**, **8c** und **9c** erhalten wurden. Diese ungewöhnliche Reaktion ließ sich auch auf  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  übertragen, wobei mit **14–16** die drei einzigen von uns erhaltenen Molybdänkomplexe dieses Typs gebildet wurden, deren Labilität deutlich über der entsprechenden Wolframkomplexe liegt.

Alle Komplexe **7–16** sind gelb bis orangefarben, im festen Zustand an der Luft handhabbar und thermisch deutlich stabiler als ihre Vorläufer **3–6**. Sie schmelzen jedoch unter Zersetzung, und deutlich unterhalb des Schmelzpunkts zeigen sich chemische Umwandlungen durch Farbvertiefung an (s. u.). Ihre thermische Empfindlichkeit folgt bezüglich der Metallatome der Sequenz  $\text{W} < \text{Mo}$  und bezüglich der Liganden der Sequenz  $\text{PMe}_3 < \text{AsMe}_3 < \text{SbMe}_3$  bzw.  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ .

## Weitere Reaktionen

Die vor dem Schmelzen der Komplexe des Typs **C** eintretende Umwandlung geht mit der Abspaltung von CO einher. Sie entspricht in der Mehrzahl der Fälle einer vollständigen Zersetzung, für einige Komplexe ließ sie sich jedoch als reversible CO-Eliminierung identifizieren. Wurden z. B. die Verbindungen **7** im Hochvakuum auf über  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, so ließen sich in allen sechs Fällen aus den Rückständen mit Cyclohexan Substanzen extrahieren, die statt drei nur noch zwei CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum zeigten und die nach dem Durchleiten von CO-Gas wieder die ursprünglichen IR-Absorptionen von **7a–f** ergaben. Eine entsprechende CO-Abspaltung zeigten **8c**, **9c**, **14** und **15** beim Erwärmen in Lösung und **7c**, **8c**, **9c** und **14–16** bei der UV-Bestrahlung in Lösung. Die auftretenden IR-Banden waren in allen Fällen vergleichbar, und stets waren die Umwandlungen nicht vollständig. Nur in einem Falle war die Isolierung eines einheitlichen Produkts möglich: Aus **16**, dem labilsten der Typ-C-Komplexe, bildete sich der Zweikernkomplex **22**. Die einheitlichen Farben und IR-Spektren der

übrigen CO-Eliminierungsprodukte veranlassen uns aber, ihnen die entsprechenden Zusammensetzungen **17**–**21** zuzuordnen.



**17a-f**: Hal = I

**18c**: Hal = Br

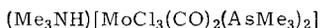
**19c**: Hal = Cl

**20**: Hal = I

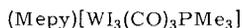
**21**: Hal = Br

**22**: Hal = Cl

bezüglich L und L' (**a-f**)s, o.



**23**



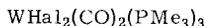
**24**



**25a**: Hal = I

**b**: Hal = Br

**c**: Hal = Cl



**26a**: Hal = I

**b**: Hal = Br

**c**: Hal = Cl

Es sind einige Komplexe des Molybdäns und Wolframs beschrieben, die in ihrer Zusammensetzung den Verbindungen **17**–**22** entsprechen<sup>3,9,10</sup>. Infolge des Vorliegens sperriger Phosphan- bzw. Arsanliganden sind diese jedoch blau, einkernig und koordinativ ungesättigt und zeigen andere IR-Spektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich. Der geringe Raumbedarf der hier verwendeten  $\text{EMe}_3$ -Liganden erlaubt dagegen die Absättigung durch Halogenverbrückung<sup>9</sup>. Die am einfachsten erfolgende Umwandlung **16** → **22** sowie die am schwersten eintretenden und leicht umkehrbaren Umwandlungen **7** → **17** zeigen dabei, daß hier ganz ähnliche Verhältnisse herrschen wie zwischen den Komplexen des Typs **B** und ihren CO-Abspaltungsprodukten  $[\text{MHal}_2(\text{CO})_3\text{L}]_2$ <sup>1</sup>.

Die Halogenbrücken in **22** sind durch Donorliganden zu öffnen, was sich auch schon an der CO-Anlagerung an **17a–f** zeigte. So reagierte **22** mit Trimethylammoniumchlorid zu der Ionenverbindung **23**. Das Anion von **23** repräsentiert die Alternative  $\text{MA}_3\text{B}_2\text{C}_2$  für siebenfach koordinierte Metallkomplexe, für die es unseres Wissens bisher keine Beispiele gibt<sup>5,11</sup>, abgesehen davon, daß die unmittelbare Koordination der Metallatome in **22** und **23** die gleiche ist. **23** geht formal auch durch CO-Substitution aus einem bisher unbekanntem Komplex mit dem Anion  $\text{MoCl}_3(\text{CO})_3\text{AsMe}_3^-$  hervor, das dem bekannten Komplex  $[\text{MHal}_3(\text{CO})_3\text{L}]^-$  angehört<sup>12,13</sup>. Letzterer ist wiederum leicht aus dem neuen Komplex **B** zu erhalten: **3a** und 1-Methylpyridinium-iodid liefern glatt die Ionenverbindung **24**, die sich auch als eine Variante des Komplex **C** klassifizieren läßt.

Auch mit Trimethylphosphan reagierte der Zweikernkomplex **22** unter Spaltung. Bei stöchiometrischer Reaktionsführung resultierten Gemische von Komplexen unterschiedlichen  $\text{PMe}_3$ - und  $\text{AsMe}_3$ -Gehalts. Mit einem  $\text{PMe}_3$ -Überschuß wurden jedoch auch alle  $\text{AsMe}_3$ -Liganden substituiert und es bildete sich **25c**. **25c** gehört dem bereits beschriebenen Komplex  $[\text{MHal}_2(\text{CO})_2\text{L}_3]$  an<sup>9,11,14,15</sup>, von dem es stabile Vertreter nur

mit wenig raumerfüllenden und guten  $\pi$ -Akzeptorliganden L gibt. Dies bestätigte sich hier bei den Versuchen, weitere derartige Komplexe zu erhalten. Ausgehend von **1a** – **c** konnten nur mit Trimethylphosphan im Überschuß solche Verbindungen, nämlich **25a** – **c**, dargestellt werden. Die Annahme, daß dabei Komplexe der Typen **B**, **C** oder  $[\text{MHal}_2(\text{CO})_3\text{L}]_2$  als Zwischenstufen durchlaufen werden, ließ sich durch Einsatz entsprechender Wolframverbindungen stützen. So entstanden aus **3a** bzw. **4a** mit überschüssigem  $\text{PMe}_3$  die Tris-Phosphan-Komplexe **26a** und **b**, aus **6b** bildete sich unter  $\text{AsMe}_3$ -Verdrängung **26c**, und **8b** lieferte ebenfalls unter  $\text{AsMe}_3$ -Verdrängung **26b**. Mit Trimethylarsan konnte auch unter drastischen Reaktionsbedingungen keine weitere Substitution an den Komplexen **7** – **9** erzielt werden, und auch die Einführung eines vierten  $\text{PMe}_3$ -Liganden gelang ausgehend von den Komplexen **26** nicht.

Die Einfachheit der eingesetzten Liganden und die Reaktivität der Ausgangskomplexe **3** – **6** haben somit eine Erweiterung des relativ gut untersuchten Gebiets dieser siebenfach koordinierten Metallkomplexe<sup>4,5,11,14</sup> ermöglicht. Mit funktionellen anorganischen oder organischen Liganden sollte ausgehend von **3** – **6** auch eine Erschließung der praktisch unbekanntenen Reaktionschemie solcher Verbindungen möglich sein.

## Spektren

Für die Koordinationszahl sieben gibt es mehrere Komplexgeometrien vergleichbarer Stabilität<sup>5,11</sup>). Dazu sind für die hier gegebenen Zusammensetzungen stets zahlreiche Isomere denkbar. Vor diesem Hintergrund sind die Spektren der Komplexe **7** – **26**, deren relevante Daten in Tab. 1

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR- (Benzol, int. TMS,  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz) und IR-Daten (Cyclohexan,  $\text{cm}^{-1}$ ) der neuen Komplexe

	$\delta/J$ (L)	$\delta/J$ (L')		$\nu(\text{CO})$	
<b>7a</b>	1.54/8.6 <sup>a)</sup>		2017 st	1945 sst	1908 st
<b>7b</b>	1.59/10.3	1.43	2022 st	1943 sst	1903 m
<b>7c</b>	1.42		2010 st	1942 sst	1906 m
<b>7d</b>	1.56/9.7	1.16	2014 st	1939 sst	1904 m
<b>7e</b>	1.44	1.17	2014 st	1938 sst	1903 m
<b>7f</b>	1.14		2013 st	1938 sst	1904 m
<b>8a</b>	1.33/9.0 <sup>a)</sup>		2029 st	1941 sst	1904 st
<b>8b</b>	1.34/10.0	1.23	2028 st	1944 sst	1901 st
<b>8c</b>	1.27		2017 st	1943 sst	1905 st
<b>8d</b>	1.38/9.8	1.03	2018 st	1939 sst	1902 st
<b>8e</b>	1.26	1.02	2018 st	1938 sst	1904 st
<b>8f</b>	1.02		2018 st	1936 sst	1903 st
<b>9a</b>	1.24/8.6 <sup>a)</sup>		2022 st	1938 sst	1900 m
<b>9b</b>	1.27/9.4	1.19	2022 st	1937 sst	1899 m
<b>9c</b>	1.19		2016 st	1940 sst	1902 m
<b>9d</b>	1.28/9.8	0.99	2018 st	1935 sst	1898 m
<b>9e</b>	1.17	0.93	2020 st	1937 sst	1900 m
<b>9f</b>	0.92		2015 st	1933 sst	1900 m
<b>10a</b>	1.56/10.2	1.32/5.4 <sup>b)</sup>	2020 st	1950 sst	1910 m
<b>10b</b>	1.41	1.31/5.2 <sup>b)</sup>	2018 st	1948 sst	1911 m
<b>10c</b>	1.14	1.32/5.2 <sup>b)</sup>	2015 st	1945 sst	1911 m

Tab. 1 (Fortsetzung)

	$\delta/J$ (L)	$\delta/J$ (L')	$\nu(\text{CO})$		
<b>11a</b>	1.51/9.4	3.28/12.6 3.34/12.0	2060 Sch 1985 m 1924 m	2037 m 1966 sst 1905 s	2019 m 1942 m 1880 s
<b>11b</b>	1.40	3.27/12.2 3.34/11.8	2059 Sch 1983 m 1931 m	2035 m 1965 sst 1915 Sch	2023 m 1947 m 1880 s
<b>11c</b>	1.14 1.17	3.31/12.4 3.34/12.0	2041 m 1982 m 1937 st 1878 m	2032 m 1962 sst 1930 st	2015 m 1944 sst 1902 m
<b>12a</b>	1.48/9.8	—	2015 st 1902 sst	1951 Sch	1946 st
<b>12b</b>	1.39	—	2015 sst 1918 m	1952 s	1938 st
<b>12c</b>	1.13	—	2012 sst	1934 st	1918 m
<b>13a</b>	1.77/9.8	—	2031 m	1956 st	1895 m
<b>13b</b>	1.43; 1.25; 1.59	—	2017 st	1940 st	1905 m
<b>13c</b>	1.17; 1.24	—	2012 m	1938 st	1904 m
<b>14</b>	1.40	—	2017 st	1960 sst	1918 st
<b>15</b>	1.27	—	2027 st	1957 sst	1912 st
<b>16</b>	1.20	—	2030 st	1947 sst	1912 st
<b>17a<sup>c)</sup></b>	—	—	1933 st	1837 st	
<b>17b<sup>c)</sup></b>	—	—	1933 st	1835 st	
<b>17c<sup>c)</sup></b>	—	—	1931 st	1837 st	
<b>17d<sup>c)</sup></b>	—	—	1930 st	1834 st	
<b>17e<sup>c)</sup></b>	—	—	1929 st	1836 st	
<b>17f<sup>c)</sup></b>	—	—	1928 st	1837 st	
<b>18c<sup>c)</sup></b>	—	—	1943 st	1839 st	
<b>19c<sup>c)</sup></b>	—	—	1942 st	1837 st	
<b>20<sup>e)</sup></b>	—	—	1946 st	1841 st	
<b>21<sup>c)</sup></b>	—	—	1941 st	1837 st	
<b>22</b>	1.24	—	1937 st	1841 st	
<b>23</b>	1.36	—	1940 st	1844 st	
<b>24<sup>d)</sup></b>	1.84/9.8	—	2026 st	1949 sst	1882 m
<b>25a</b>	1.27 – 1.73 <sup>e)</sup>	—	1945 sst	1849 st	1836 m
<b>25b</b>	1.07 – 1.90 <sup>e)</sup>	—	1940 sst	1842 st	1829 m
<b>25c</b>	1.00 – 1.50 <sup>e)</sup>	—	1939 sst	1840 st	1830 st
<b>26a</b>	1.20 – 1.77 <sup>e)</sup>	—	1933 sst	1837 st	1824 st
<b>26b</b>	1.14 – 1.73 <sup>e)</sup>	—	1933 sst	1833 st	1821 st
<b>26c</b>	1.06 – 1.51 <sup>e)</sup>	—	1928 sst	1828 st	1817 sst

a) Pseudotriplett. – b) Das As – H-NMR-Signal wurde nicht beobachtet. – c) Nur IR-spektroskopisch untersucht. – d) IR-Messung in  $\text{CHCl}_3$ . – e) Unsymmetrisches Multiplet.

zusammengefaßt sind, erstaunlich einfach. Mit Ausnahme der Verbindungen **11** und **13** zeigen alle Komplexe, die die Zusammensetzung  $\text{MHal}_2(\text{CO})_3\text{L}_2$  haben (**7** – **16**, **24**), einfache IR-Spektren mit vergleichbarer Bandenlage und -intensität, und sie haben die einfachsten denkbaren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Daraus kann jedoch nicht auf sehr symmetrische Strukturen der entsprechenden

Moleküle geschlossen werden. Denn die beiden Liganden L sollten sich stets in nichtäquivalenten Positionen befinden, und es herrscht wahrscheinlich in allen Fällen Ligandenfluktuation. Dies ergibt sich aus Strukturbestimmungen und allgemeinen Überlegungen<sup>5,11)</sup>, aber nur in Ausnahmefällen ließen sich isomere Komplexe isolieren<sup>16)</sup>. Daß beides auch hier gilt, zeigte sich bei einer <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung von **8a** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CDCl<sub>3</sub> bei variabler Temperatur: oberhalb von Raumtemperatur (gut geprägt ab 45 °C) deutet ein 1:2:1-Pseudotriplett die chemische Äquivalenz der PMe<sub>3</sub>-Gruppen auf der NMR-Zeitskala an; um 0 °C sind zwei breite unstrukturierte Signale zu beobachten; und unterhalb von -20 °C treten zwei breite Dubletts auf, deren Auflösung bei etwa -30 °C am besten ist und bei tiefen Temperaturen (bis -75 °C) schlechter wird. Daraus kann auf den raschen Platzwechsel der PMe<sub>3</sub>-Liganden ohne W-P-Bindungslösung bei Raumtemperatur und auf die Nichtäquivalenz ihrer Positionen geschlossen werden, wie sie auch in der Festkörperstruktur von MoCl<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gegeben ist<sup>17)</sup>.

Hinweise auf das Vorliegen von mehr als einem Isomeren liegen hier für den Komplextyp C nur bei den Verbindungen **11** und **13** vor. Für die EMe<sub>3</sub>-Gruppen von **11c** und **13b** und **c** und für die P(OMe)<sub>3</sub>-Liganden von **11a-c** tritt mehr als ein NMR-Signal auf, wobei das zweite oder dritte der angegebenen Signale etwa 10% der Intensität des ersten aufweisen. Die IR-Spektren von **13a-c** sind einfach und normal, während die von **11a-c** einen bisher für solche Verbindungen nicht beobachteten Bandenreichtum zeigen. In beiden Fällen sind aus den vorhandenen Informationen keine Schlüsse auf die Geometrie möglicher Isomere zu ziehen.

Die Dicarbonylmetall-Einheiten in den angenommenen Verbindungen **17-21** und dem isolierten Komplex **22** geben sich durch zwei ν(CO)-Banden in der erwarteten Lage<sup>9)</sup> zu erkennen. Das einkernige **23** ist hierbei dem zweikernigen **22** sehr ähnlich, was auf Strukturverwandtschaft hindeutet. Im Unterschied dazu zeigen die Dicarbonylkomplexe **25** und **26** drei CO-Valenzschwingungen, deren niedrige Lage dem Vorhandensein der drei starken Donorliganden entspricht und deren Zahl für das gleichzeitige Vorliegen von mindestens zwei Isomeren spricht<sup>18,19)</sup>. Die sehr unregelmäßig strukturierten NMR-Spektren von **25** und **26**, die zwar bei tiefen Temperaturen (bis -90 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ihr Aussehen ändern, aber keine Zuordnung zu Dubletts oder Pseudotripletts erlauben, ergeben keine auswertbare Strukturinformation.

Die spektroskopischen Daten der neuen Komplexe **7-26** entsprechen im wesentlichen denen bekannter analoger Verbindungen. Die nachgewiesene Beweglichkeit in der Ligandensphäre läßt die Frage offen, ob die an exemplarischen Vertretern ermittelten Festkörper-Strukturen auch in Lösung existieren.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. P. Merbach, Erlangen, und Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für die Aufnahme von Massenspektren und Herrn A. Hasenhindl vom hiesigen Institut für Makromolekulare Chemie für die variable-Temperatur-NMR-Messungen.

## Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben<sup>20)</sup>. Bestrahlungen erfolgten in Glasgefäßen mit einem Hanau-TQ 150-Hg-Hochdruckbrenner. Die Ausgangsverbindungen wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften dargestellt.

*Darstellung von 7-16:* Die experimentellen Details hierzu enthält Tab. 2, die Charakterisierung der neuen Komplexe gibt Tab. 3. Die einzelnen Darstellungsmethoden waren dabei wie folgt:

*A-I:* Die angegebene Menge des Ausgangskomplexes **B** wurde in dem aufgeführten Lösungsmittel bei der genannten Reaktionstemperatur mit der betreffenden Lewis-Base L' versetzt. Die Komplexe **3c**, **4a**, **4b**, **6a** und **6b** wurden jeweils frisch hergestellt und ohne weitere Aufarbeitung

Tab. 2. Darstellung der Komplexe 7 – 16

Komplex	Variante	Ausgangsverbindungen			Ligand		Lsgm.	[ml]	[g]	[mmol]	Reaktionszeit [min]	temp. [°C]	Trocknungsdauer [h]	Ausbeute [g]	Ausbeute [%]
		Metallcarbonyl [g]	[mmol]	Lsgm.	[g]	[mmol]									
7a	A-1	3a	0.20	0.32	Hexan	40	0.02	0.32	—	60	20	6	0.15	70	
7a	B	2a	0.83	1.51	Benzol	30	0.23	3.00	—	210	20	6	0.60	30	
7b	A-1	3a	0.39	0.62	Hexan	40	0.09	0.72	—	60	20	6	0.35	78	
7b	A-1	3b	0.30	0.45	Hexan	40	0.03	0.44	—	60	20	6	0.24	75	
7c	A-1	3b	0.31	0.46	Hexan	20	0.24	2.00	Ether	5	60	6	0.10	28	
7c	B	2a	0.74	0.64	Benzol	20	0.34	2.80	Ether	7	180	6	0.88	90	
7c	C	W(CO) <sub>6</sub>	0.35	1.00	Benzol	20	0.37 <sup>a)</sup>	1.00	—	10	40	24	0.13	17 <sup>b)</sup>	
7d	A-1	3a	0.39	0.62	Hexan	40	0.10	0.61	Ether	1	60	6	0.38	80	
7d	A-1	3c	0.29	0.41	Benzol	10	0.03	0.40	Benzol	20	30	6	0.22	71	
7e	A-1	3b	0.94	1.40	Hexan	40	0.33	2.00	Ether	3	60	6	0.97	86	
7e	A-1	3c	0.29	0.41	Benzol	20	0.05	0.41	Ether	2	60	6	0.30	90	
7f	A-1	3c	4.15	5.79	THF	30	1.02	6.10	Ether	10	130	14	4.21	85	
8a	A-1	4a	0.08	0.15	Hexan	10	0.01	0.14	Hexan	10	60	1	0.08	92	
8a	B	2b	1.00	1.00	CHCl <sub>3</sub>	20	0.13	1.80	—	30	20	1	0.42	73	
8b	A-1	4a	0.10	0.18	Hexan	10	0.03	0.24	Ether	1	30	1	0.09	83	
8c	C	W(CO) <sub>6</sub>	1.06	3.00	Benzol	20	0.84 <sup>c)</sup>	3.00	—	30	40	24	0.54	27 <sup>d)</sup>	
8d	A-1	4a	0.66	1.25	Hexan	20	0.53	3.20	Ether	5	30	1	0.54	65	
8e	A-1	4b	0.14	0.25	Hexan	10	0.11	0.64	Ether	1	30	1	0.15	84	
8f	B	2b	1.00	1.00	CHCl <sub>3</sub>	20	0.53	3.20	Ether	5	120	12	0.24	32	
9a	A-1	6a	0.12	0.14	Hexan	10	0.01	0.18	—	30	25	1	0.05	36	
9b	A-1	6a	0.04	0.05	Hexan	10	0.03	0.24	Ether	1	30	1	0.03	60	
9c	C	W(CO) <sub>6</sub>	1.06	3.00	Benzol	20	0.58 <sup>e)</sup>	3.00	—	85	40	24	0.48	28 <sup>f)</sup>	
9d	A-1	6a	0.10	0.12	Hexan	10	0.05	0.32	Ether	0.5	30	1	0.10	76	
9e	A-1	6b	0.12	0.27	Hexan	10	0.21	1.28	Ether	2	30	1	0.04	24	
9f	B	2c	0.52	0.57	Benzol	10	0.21	1.28	Ether	2	120	24	0.11	30	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Komplex	Variante	Ausgangsverbindungen		Ligand		Reaktionszeit [min]	Reaktionstemp. [°C]	Trocknungsdauer [h]	Ausbeute [g]	Ausbeute [%]					
		Metallcarbonyl [g]	[mmol]	Lsgm. [ml]	[g]						[mmol]	Lsgm. [ml]			
10a	A-1	3a	0.46	0.74	Hexan	20	0.08	0.74	Hexan	16	120	20	14	0.42	81
10b	A-1	3b	0.48	0.72	Hexan	20	0.08	0.72	Hexan	16	120	20	14	0.40	74
10c	A-1	3c	0.35	0.49	Hexan	20	0.05	0.49	Hexan	11	120	20	14	0.20	51
11a	A-1	3a	0.32	0.50	Hexan	10	0.06	0.50	Hexan	10	120	20	14	0.29	80
11b	A-1	3b	0.34	0.50	Hexan	10	0.06	0.50	Hexan	10	120	20	14	0.30	78
11c	A-2	3c	0.28	0.39	Hexan	20	0.05	0.40	Hexan	20	60	20	1/6	0.13	41
12a	A-1	3a	0.34	0.52	Hexan	20	0.14	0.52	-	-	120	20	14	0.27	60
12b	A-1	3b	0.32	0.48	Hexan	20	0.13	0.48	-	-	120	20	14	0.16	37
12c	A-1	3c	0.10	0.14	Hexan	20	0.04	0.14	-	-	120	20	14	0.10	75
13a	A-1	3a	0.32	0.50	Toluol	15	0.04	0.50	Toluol	4	120	20	14	0.21	62
13b	A-1	3b	0.34	0.50	Toluol	10	0.04	0.50	Toluol	10	120	20	14	0.18	50
13c	A-2	3c	0.02	0.03	Hexan	10	0.002	0.030	Hexan	5	120	20	1/6	0.02	65
14	C	Mo(CO) <sub>6</sub>	0.80	3.00	Benzol	60	1.12 <sup>a)</sup>	3.00	-	-	140	40	24	0.49	24 <sup>b)</sup>
15	C	Mo(CO) <sub>6</sub>	0.80	3.00	Benzol	60	0.84 <sup>c)</sup>	3.00	-	-	65	40	24	0.44	22 <sup>b)</sup>
16	C	Mo(CO) <sub>6</sub>	0.54	2.00	Benzol	40	0.38 <sup>e)</sup>	2.00	-	-	330	40	24	0.24	26 <sup>i)</sup>

a) AsMe<sub>3</sub>I<sub>2</sub>, - b) Dazu 0.26 g (25%) [W<sub>12</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und 0.08 g (22%) W(CO)<sub>6</sub>, - c) AsMe<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, - d) Dazu 0.39 g (14%) [WBr<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und 0.24 g (23%) W(CO)<sub>6</sub>, - e) AsMe<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, - f) Dazu 0.54 g (25%) [WCl<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und 0.14 g (13%) W(CO)<sub>6</sub>, - g) Dazu 0.64 g (23%) [Mo<sub>12</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und 0.20 g (25%) Mo(CO)<sub>6</sub>, - h) Dazu 0.40 g (18%) [MoBr<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und 0.24 g (30%) Mo(CO)<sub>6</sub>, - i) Dazu 0.28 g (52%) Mo(CO)<sub>6</sub>.

Tab. 3. Charakterisierung der Komplexe 7–16

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse M	X
7a	Tricarbonyldiiodobis(trimethylphosphan)wolfram	gelb	209–212 (Zers.)	$C_9H_{18}I_2O_3P_2W$ (673.8)	Ber. 16.04 Gef. 15.78	2.69 2.80	W 27.28 W 26.80	Molmasse 667 (dampfdruck-osmometr.)
7b	Tricarbonyldiiodo(trimethylarsan)-(trimethylphosphan)wolfram	gelb	203–205 (Zers.)	$C_9H_{18}AsI_2O_3PW$ (717.8)	Ber. 15.06 Gef. 15.18	2.53 2.48	W 25.61 W 25.52	Molmasse 665 (dampfdruck-osmometr.)
7c	Tricarbonyldiiodobis(trimethylarsan)wolfram	orange	200–203 (Zers.)	$C_9H_{18}As_2I_2O_3W$ (761.7)	Ber. 14.19 Gef. 14.34	2.38 2.46	W 24.14 W 24.06	Molmasse 743 (dampfdruck-osmometr.)
7d	Tricarbonyldiiodo(trimethylphosphan)-(trimethylstibban)wolfram	orange-gelb	184–185 (Zers.)	$C_9H_{18}I_2O_3PSbW$ (764.6)	Ber. 14.14 Gef. 14.31	2.37 2.31	W 24.04 W 24.16	
7e	Tricarbonyldiiodo(trimethylarsan)-(trimethylstibban)wolfram	orange	170–171 (Zers.)	$C_9H_{18}AsI_2O_3SbW$ (808.6)	Ber. 13.37 Gef. 13.44	2.24 2.18	W 22.74 W 22.36	Molmasse 828 (dampfdruck-osmometr.)
7f	Tricarbonyldiiodobis(trimethylstibban)wolfram	orange	191–192 (Zers.)	$C_9H_{18}I_2O_3Sb_2W$ (855.4)	Ber. 12.64 Gef. 12.71	2.12 2.05	W 21.49 W 21.22	Molmasse 820 (dampfdruck-osmometr.)
8a	Dibromotricarbonylbis(trimethylphosphan)wolfram	gelb	141–146 (Zers.)	$C_9H_{18}Br_2O_3P_2W$ (579.9)	Ber. 18.64 Gef. 19.44	3.13 3.35	W 31.71 W 31.75	Br 27.56 Br 28.85
8b	Dibromotricarbonyl(trimethylarsan)-(trimethylphosphan)wolfram	gelb	168–174 (Zers.)	$C_9H_{18}AsBr_2O_3PW$ (623.8)	Ber. 17.33 Gef. 17.54	2.91 2.87	Br 25.62 Br 25.50	
8c	Dibromotricarbonylbis(trimethylarsan)wolfram	gelb	177–178 (Zers.)	$C_9H_{18}As_2Br_2O_3W$ (667.8)	Ber. 16.19 Gef. 16.54	2.72 2.75	Br 23.93 Br 24.24	Molmasse 700 (dampfdruck-osmometr.)
8d	Dibromotricarbonyl(trimethylphosphan)-(trimethylstibban)wolfram	gelb	130–135 (Zers.)	$C_9H_{18}Br_2O_3PSbW$ (670.6)	Ber. 16.12 Gef. 16.27	2.71 2.96	Br 23.83 Br 23.91	
8e	Dibromotricarbonyl(trimethylarsan)-(trimethylstibban)wolfram	gelb	148–150 (Zers.)	$C_9H_{18}AsBr_2O_3SbW$ (714.6)	Ber. 15.13 Gef. 15.38	2.54 2.65	Br 22.37 Br 22.11	

Tab. 3 (Fortsetzung)

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse M	X
<b>8f</b>	Dibromotricarbonylbis(trimethylstibanyl)-wolfram	gelb	107–114 (Zers.)	$C_9H_{18}Br_2O_3Sb_2W$ (761.4)	Ber. 14.20 Gef. 14.40	2.38 2.48	W 24.15 W 23.34	Br 21.03 Br 20.99
<b>9a</b>	Tricarbonyldichlorobis(trimethylphosphanyl)wolfram	gelb	113–116 (Zers.)	$C_9H_{18}Cl_2O_3P_2W$ (490.9)	Ber. 22.02 Gef. 21.61	3.70 4.06	W 37.45 W 38.46	
<b>9b</b>	Tricarbonyldichloro(trimethylarsanyl)-trimethylphosphanylwolfram	gelb	147–148 (Zers.)	$C_9H_{18}AsCl_2O_3PW$ (534.9)	Ber. 20.21 Gef. 20.89	3.39 3.21	3.39 3.21	Cl 13.26 Cl 13.77
<b>9c</b>	Tricarbonyldichlorobis(trimethylarsanyl)-wolfram	gelb	160–163 (Zers.)	$C_9H_{18}As_2Cl_2O_3W$ (578.8)	Ber. 18.68 Gef. 18.75	3.13 3.07	3.13 3.07	Cl 12.25 Cl 12.44
					Molmasse 616 (dampfdruck-osmometr.)			
<b>9d</b>	Tricarbonyldichloro(trimethylphosphanyl)-trimethylstibanylwolfram	gelb	126–128 (Zers.)	$C_9H_{18}Cl_2O_3PSbW$ (581.7)	Ber. 18.58 Gef. 18.65	3.12 3.22	3.12 3.22	Cl 12.19 Cl 12.03
<b>9f</b>	Tricarbonyldichlorobis(trimethylstibanyl)-wolfram	gelb	105–110 (Zers.)	$C_9H_{18}Cl_2O_3Sb_2W$ (672.5)	Ber. 16.07 Gef. 16.31	2.70 2.63	W 24.34 W 23.51	
<b>10a</b>	Tricarbonyl(dimethylarsanyl)diodo(trimethylphosphanyl)wolfram	gelb	103–105 (Zers.)	$C_8H_{16}AsI_2O_3PW$ (703.8)	Ber. 13.65 Gef. 13.78	2.29 2.24	W 26.12 W 25.75	
<b>10b</b>	Tricarbonyl(dimethylarsanyl)diodo(trimethylarsanyl)wolfram	gelb	126–128 (Zers.)	$C_8H_{16}As_2I_2O_3W$ (747.7)	Ber. 12.85 Gef. 12.81	2.16 1.93	W 24.59 W 24.71	
					Molmasse 732 (dampfdruck-osmometr.)			
					748 (EI-MS)			
<b>10c</b>	Tricarbonyl(dimethylarsanyl)diodo(trimethylstibanyl)wolfram	gelb	115–117 (Zers.)	$C_8H_{16}AsI_2O_3SbW$ (794.5)	Ber. 12.09 Gef. 12.10	2.03 2.00	W 23.14 W 23.20	
<b>11a</b>	Tricarbonyldiodo(trimethylphosphanyl)-trimethylphosphit)wolfram	gelb	115–116 (Zers.)	$C_9H_{18}I_2O_6P_2W$ (721.8)	Ber. 14.98 Gef. 14.83	2.53 2.52	W 25.47 W 26.29	
					Molmasse 756 (dampfdruck-osmometr.)			
<b>11b</b>	Tricarbonyldiodo(trimethylarsanyl)-trimethylphosphit)wolfram	gelb	133–134 (Zers.)	$C_9H_{18}AsI_2O_6PW$ (765.8)	Ber. 14.12 Gef. 14.04	2.37 2.35	W 24.01 W 23.89	

Tab. 3 (Fortsetzung)

Komplex	Name	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse M	X
11c	Tricarbonyldiiodo(trimethylphosphit)- (trimethylstiban)wolfram	gelb	76–78 (Zers.)	$C_3H_{18}I_2O_6PSbW$ (812.6)	Ber. 13.30 Gef. 14.37	2.23 2.57	W 22.62 W 22.48	
12a	Tricarbonyldiiodo(trimethylphosphan)- (triphenylphosphan)wolfram	gelb	177–180 (Zers.)	$C_{24}H_{24}I_2O_3P_2W$ (860.1)	Ber. 33.52 Gef. 33.38	2.81 2.63	W 21.38 W 22.36	Molmasse 749 (dampfdruck- osmometr.)
12b	Tricarbonyldiiodo(trimethylarsan)- (triphenylphosphan)wolfram	gelb	185–188 (Zers.)	$C_{24}H_{24}AsI_2O_3PW$ (904.0)	Ber. 31.89 Gef. 32.24	2.68 2.59	W 20.34 W 20.26	
12c	Tricarbonyldiiodo(trimethylstiban)- (triphenylphosphan)wolfram	gelb	116–120 (Zers.)	$C_{24}H_{24}I_2O_3PSbW$ (950.8)	Ber. 30.32 Gef. 29.44	2.54 2.44	W 19.34 W 20.13	I 26.69 I 26.39
13a	Tricarbonyldiiodo(pyridin)(trimethyl- phosphan)wolfram	gelb	131–133 (Zers.)	$C_{11}H_{14}I_2NO_3PW$ (676.9)	Ber. 19.52 Gef. 19.56	2.08 2.02	N 2.07 N 2.19	Molmasse 725 (dampfdruck- osmometr.)
13b	Tricarbonyldiiodo(pyridin)(trimethyl- arsan)wolfram	gelb	110–115 (Zers.)	$C_{11}H_{14}AsI_2NO_3W$ (720.8)	Ber. 18.33 Gef. 18.43	1.96 1.97	N 1.94 N 1.92	Molmasse 710 (dampfdruck- osmometr.)
13c	Tricarbonyldiiodo(pyridin)(trimethyl- stiban)wolfram	gelb	118–120 (Zers.)	$C_{11}H_{14}I_2NO_3SbW$ (767.7)	Ber. 17.21 Gef. 16.92	1.83 1.84	N 1.82 N 1.46	
14	Tricarbonyldiiodobis(trimethylarsan)- molybdän	orange	147–148 (Zers.)	$C_9H_{18}As_2I_2MoO_3$ (673.8)	Ber. 16.04 Gef. 16.27	2.69 2.68	Mo 14.24 Mo 14.33	Molmasse 651 (dampfdruck- osmometr.)
15	Dibromotricarbonylbis(trimethylarsan)- molybdän	orange	128–130 (Zers.)	$C_9H_{18}As_2Br_2MoO_3$ (579.8)	Ber. 18.64 Gef. 18.33	3.13 3.06	Cl 27.56 Cl 27.56	Molmasse 596 (dampfdruck- osmometr.)
16	Tricarbonyldichlorobis(trimethylarsan)- molybdän	gelb	102–104 (Zers.)	$C_9H_{18}As_2Cl_2MoO_3$ (490.9)	Ber. 22.04 Gef. 22.73	3.70 3.89	Mo 19.54 Mo 19.59	Cl 14.44 Cl 14.31

direkt in ihren Reaktionslösungen eingesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Lösung filtriert, dann bei 20 °C i. Vak. auf 2–5 ml eingeengt, mit Kohlenmonoxid gesättigt, mit 1–2 ml Hexan versetzt und zur Kristallisation auf etwa 0 bis –10 °C gekühlt. Das Produkt wurde im Falle mangelhafter Reinheit aus etwa 1 ml Hexan und 2–3 ml Benzol umkristallisiert, die Mutterlauge dekantiert und die verbliebenen Kristalle mit 2–5 ml Hexan gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurden die Komplexe i. Hochvak. oder i. Vak. in der genannten Trocknungsdauer von flüchtigen Bestandteilen befreit.

A-2: Die nach Variante A-1 erhaltene Reaktionslösung wurde mit Kohlenmonoxid verblasen und die verbliebenen Kristalle mit 1–2 ml Hexan gewaschen. Die empfindlichen Substanzen wurden danach 10 min i. Vak. getrocknet und bei 0 °C gelagert.

B: Die Komplexe **2** wurden in dem angegebenen Lösungsmittel bei 20 °C mit der Lewis-Base L versetzt. Dabei wurden **2b** und **2c** jeweils frisch hergestellt. Nach ihrer vollständigen Umsetzung wurde die Reaktionslösung filtriert und i. Vak. zur Kristallisation eingeengt. Die Mutterlauge wurde dekantiert und die Kristalle mit 2–5 ml Hexan gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurden sie i. Hochvak. getrocknet.

C: Die angegebenen Mengen der Metallcarbonyle  $M(CO)_6$  und der Dihalogenide  $Me_3EHal_2$  wurden in der genannten Menge Benzol unter gutem Rühren bei 40 °C mit UV-Licht bestrahlt. Nach der beendeten CO-Gas-Entwicklung wurde die Reaktionslösung i. Vak. auf  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens eingeengt, mit CO-Gas gesättigt und mit der gleichen Menge an Hexan aufgefüllt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und nach der Entfernung von  $M(CO)_6$  ( $M = Mo, W$ ) bei 40 °C i. Hochvak. mit 5–10 ml Benzol gewaschen. Das verbliebene **1** bzw. **2** wurde i. Hochvak. getrocknet. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne eingeengt und die zurückgebliebene Substanz i. Hochvak. von  $M(CO)_6$  befreit. Durch Umkristallisieren aus 2–5 ml Benzol und 5–10 ml Hexan wurde aus diesem Rückstand der Komplex des Typs C gewonnen und i. Hochvak. getrocknet.

#### Versuche zur CO-Abspaltung

a) Jeweils 50 mg der Komplexe **7a–f** wurden i. Hochvak. im Verlauf von 2 h auf 120 °C erhitzt. Die Rückstände wurden mit 50 ml Benzol extrahiert. Aus dem Extrakt verblieben 20–30 mg eines gelben Pulvers. IR-Spektren davon in Cyclohexan zeigten stets das Vorhandensein von **7a–f** neben den vorwiegend auftretenden Banden von **17a–f**. Wurde in diese Lösungen 2 h ein langsamer CO-Strom eingeleitet, trat weitgehende Rückumwandlung in **7a–f** ein.

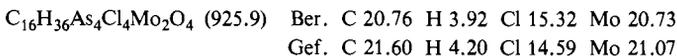
b) Jeweils 50 mg von **8c**, **9c**, **14** oder **15** in 10 ml Benzol wurden auf 60 °C erhitzt und ihre von Niederschlagsbildung begleitete Zersetzung IR-spektroskopisch verfolgt. Das weitgehende Verschwinden der eingesetzten Komplexe zugunsten der Dicarbonylkomplexe dauerte etwa 1 d, bei **15** 4 d. Versuche, die Dicarbonylkomplexe durch Kristallisation oder Chromatographie von den Ausgangskomplexen zu trennen, waren erfolglos.

c) Jeweils 50 mg von **7c**, **8c**, **9c**, **14** und **15** in 10 ml Benzol in einem Schlenkrohr wurden aus 30 cm Entfernung unter Wasserkühlung bestrahlt. Es bildeten sich unlösliche Niederschläge, und in Lösung traten die Dicarbonylkomplexe auf. Die Zeit bis zum weitgehenden Verbrauch der Ausgangskomplexe betrug bei **7c**, **14** und **15** etwa 1 h, bei **8c** und **9c** etwa 3 h. Das Ausmaß der Zersetzung war geringer als bei den thermischen CO-Abspaltungen. Die Dicarbonylkomplexe konnten nur als nicht analysenreine gelbe Pulver isoliert werden.

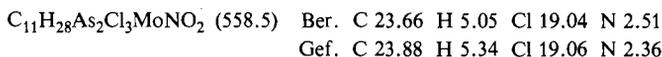
#### Di- $\mu$ -chloro-bis[dicarbonylchlorobis(trimethylarsan)molybdän] (**22**)

a) Wurde bei der oben (vgl. Tab. 2) beschriebenen Synthese von **16** bei einem leichten Unterdruck gearbeitet und bei der Aufarbeitung auf das Einleiten von CO verzichtet, so wurden bei sonst gleicher Ansatzgröße und Aufarbeitung 0.17 g (18%) gelbes **22** vom Schmp. 128–130 °C (Zers.) erhalten.

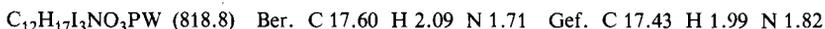
b) 0.30 g (0.61 mmol) **16** in 50 ml Benzol wurden unter Wasserkühlung aus 30 cm Entfernung 2 h bestrahlt. Nach Filtration wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und aus Benzol/Hexan (1:2) umkristallisiert. Ausb. 0.21 g (70%) **22**.



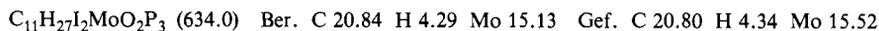
*Trimethylammonium-dicarbonyltrichlorobis(trimethylarsan)molybdat(-1)* (**23**): 0.04 g (0.09 mmol) **22** und 0.01 g (0.10 mmol) Trimethylammonium-chlorid wurden in 6 ml Ethanol bei 20°C 1 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einem Stickstoffstrom langsam bis auf 1 ml eingengt, wobei gelbe Kristalle gebildet wurden. Diese wurden durch Dekantieren der Mutterlauge abgetrennt und mit 2 ml Cyclohexan gewaschen. Nach Trocknen i. Hochvak. verblieben 0.03 g (60%) **23**, das sich, ohne zu schmelzen, ab 140°C zersetzt.



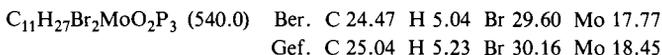
*1-Methylpyridinium-tricarbonyltriiodo(trimethylphosphan)wolframat(-1)* (**24**): 0.19 g (0.30 mmol) **3a** und 0.07 g (0.30 mmol) 1-Methylpyridinium-iodid wurden in 10 ml Benzol und 10 ml THF bei 20°C 1 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann zur Kristallisation auf 5 ml i. Vak. eingengt. Die Mutterlauge wurde von den gebildeten Kristallen abgesaugt und diese zur Reinigung mit 2 ml Benzol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Dabei fielen 0.17 g (69%) **24** als gelbe Kristalle vom Schmp. 152–155°C an.



*Dicarbonyldiiodotris(trimethylphosphan)molybdän* (**25a**): 1.85 g (2.00 mmol) **1a** und 0.70 g (9.17 mmol) Trimethylphosphan wurden in 20 ml Benzol bei 20°C 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 10 ml Hexan gewaschen und aus 5 ml Benzol kristallisiert. Nach Trocknen der Kristalle i. Hochvak. Ausb. 1.57 g (62%) **25a**, gelbe Kristalle vom Schmp. 207–209°C.



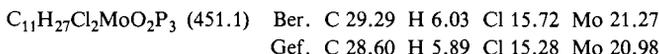
*Dibromodicarbonyltriis(trimethylphosphan)molybdän* (**25b**): 0.37 g (0.50 mmol) **1b** und 0.30 g (4.00 mmol) Trimethylphosphan wurden in 10 ml Chloroform 2 h gerührt. Nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung wie für **25a** wurden 0.09 g (17%) **25b** als gelbe Kristalle vom Schmp. 193–196°C erhalten.



*Dicarbonyldichlorotris(trimethylphosphan)molybdän* (**25c**)

a) 0.37 g (0.50 mmol) **1c** und 0.23 g (3.00 mmol) Trimethylphosphan wurden in 10 ml Chloroform bei 20°C 2 h gerührt. Nach Aufarbeiten der Reaktionslösung wie für **25a** erhielt man 0.05 g (11%) **25c** als gelbe, kristalline Verbindung vom Schmp. 156–158°C.

b) 0.92 g (1.00 mmol) **22** in 50 ml Benzol wurden mit 0.60 g (8.00 mmol)  $\text{PMe}_3$  2 h gerührt. Nach Einengen i. Vak. wurde aus Benzol/Hexan (2:1) umkristallisiert. Ausb. 0.46 g (51%) **25c**.



*Dicarbonyldiiodotris(trimethylphosphan)wolfram* (**26a**): 0.26 g (0.42 mmol) **3a** und 0.08 g (1.00 mmol) Trimethylphosphan wurden in 10 ml Cyclohexan 1 h gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingengt. Der verbliebene Rückstand wurde zuerst mit 5 ml Cyclohexan extrahiert und der Extrakt ebenfalls zur Trockne eingengt. Dabei fielen 0.04 g (21%)  $\text{W}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$  an. Danach wurde der Rückstand mit 5 ml Benzol extrahiert, der Extrakt zur

Kristallisation auf 1 ml eingengt und auf 0 °C gekühlt. Zur weiteren Kristallisation wurden danach 0.5 ml Hexan zugesetzt. Es fielen 0.11 g (36%) gelbes **26a** vom Schmp. 223 – 227 °C aus, die i. Hochvak. getrocknet wurden.

$C_{11}H_{27}I_2O_2P_3W$  (721.9) Ber. C 18.30 H 3.77 W 25.47 Gef. C 18.33 H 3.72 W 24.96

*Dibromodicarbonyltris(trimethylphosphan)wolfram (26b)*

a) 0.21 g (0.53 mmol)  $W(CO)_2PMe_3$  wurden in 10 ml Hexan bei –20 °C mit 5.5 ml einer etwa 0.1 M Brom-Lösung in Tetrachlormethan zu **4a** umgesetzt. Darauf wurden der Lösung 0.39 g (5.25 mmol) Trimethylphosphan zugesetzt, 2 h bei 20 °C gerührt und die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mit 2 ml Hexan gewaschen und aus 2 ml Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.25 g (75%) gelbes **26b** vom Schmp. 211 – 217 °C.

b) 0.11 g (0.18 mmol) **8b** in 20 ml Benzol wurden mit 0.15 g (2.00 mmol)  $PMe_3$  1 h gerührt. Aufarbeitung wie oben ergab 0.09 g (80%) **26b**.

$C_{11}H_{27}Br_2O_2P_3W$  (627.9) Ber. C 21.04 H 4.33 Br 25.45

Gef. C 21.19 H 4.32 Br 25.41

Molmasse 638 (dampfdruckosmometr.)

*Dicarbonyldichlorotris(trimethylphosphan)wolfram (26c)*: 0.16 g (0.17 mmol) **6b** und 0.42 g (5.50 mmol) Trimethylphosphan wurden in 10 ml Benzol bei 20 °C unter CO-Atmosphäre 30 min gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 2 ml Hexan gewaschen, aus 3 ml Benzol umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Dabei fielen 0.07 g (38%) **26c** als gelbe Kristalle vom Schmp. 170 – 172 °C an.

$C_{11}H_{27}Cl_2O_2P_3W$  (539.0) Ber. C 24.51 H 5.05 Cl 13.15 Gef. C 24.98 H 5.23 Cl 13.08

*Umsetzung von 8c mit  $AsMe_3$* : 0.05 g (0.07 mmol) **8c** in 10 ml Benzol wurden bei 40 °C mit 0.15 g (1.0 mmol)  $AsMe_3$  gerührt. Auch nach 1 d war IR-spektroskopisch in Lösung nur **8c** zu identifizieren.

*Versuch zur weiteren CO-Substitution durch  $PMe_3$  an 26b*: 0.25 g (0.40 mmol) **26b** und 0.09 g (1.20 mmol) Trimethylphosphan wurden in 20 ml Toluol im Verlauf von 3 h auf 100 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde danach i. Vak. zur Trockne eingengt und der ölige Rückstand in Cyclohexan aufgenommen. In der Lösung konnte IR-spektroskopisch ein Gemisch von **26b** und **8a** identifiziert werden.

- 1) I. Mittel.: P. Umland und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 3555 (1982), vorstehend.
- 2) R. Colton und I. B. Tomkins, Aust. J. Chem. **19**, 1143, 1519 (1966).
- 3) M. W. Anker, R. Colton und I. B. Tomkins, Aust. J. Chem. **20**, 9 (1967).
- 4) R. Colton, Coord. Chem. Rev. **6**, 269 (1971).
- 5) M. G. B. Drew, Prog. Inorg. Chem. **23**, 67 (1977).
- 6) J. A. Bowden und R. Colton, Aust. J. Chem. **21**, 2657 (1968).
- 7) R. Colton und C. J. Rix, Aust. J. Chem. **22**, 305 (1969).
- 8) A. D. Westland und N. Muriithi, Inorg. Chem. **12**, 2356 (1973).
- 9) J. R. Moss und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A **1970**, 595.
- 10) M. G. B. Drew, I. B. Tomkins und R. Colton, Aust. J. Chem. **23**, 2517 (1970).
- 11) D. Kepert, Prog. Inorg. Chem. **25**, 41 (1979).
- 12) W. S. Tsang, D. W. Meek und A. Wojcicki, Inorg. Chem. **7**, 1263 (1968).
- 13) J. A. Bowden und R. Colton, Aust. J. Chem. **22**, 905 (1969).
- 14) M. W. Anker, R. Colton und I. B. Tomkins, Rev. Pure Appl. Chem. **18**, 23 (1968).
- 15) E. B. Dreyer, C. T. Lam und S. J. Lippard, Inorg. Chem. **18**, 1904 (1979).
- 16) M. G. B. Drew und C. J. Rix, J. Organomet. Chem. **102**, 467 (1975).
- 17) M. G. B. Drew und J. D. Wilkins, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 194.
- 18) M. G. B. Drew und J. D. Wilkins, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 557.
- 19) R. Colton und C. J. Rix, Aust. J. Chem. **23**, 441 (1970).
- 20) R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980).