

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *N. Höriger, H. H. A. Linde & K. Meyer*, *Helv.* **53**, 1503 (1970).  
 [2] *T. Reichstein*, *Naturwiss. Rdsch.* **20**, 499 (1967); *T. Reichstein, J. von Euw, J. A. Parsons & M. Rothschild*, *Science* **161**, 861 (1968).  
 [3] *Y. Kamano, H. Yamamoto, Y. Tanaka & M. Komatsu*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 5673.  
 [4] *N. Höriger, H. Linde & K. Meyer*, *Helv.* **52**, 1097 (1969).  
 [5] *D. L. Kedde*, *Pharmac. Weekbl.* **82**, 741 (1947); vgl. *I. E. Bush & D. A. H. Taylor*, *Biochem. J.* **52**, 643 (1952); *M. L. Lewbart, W. Wehrli & T. Reichstein*, *Helv.* **46**, 505 (1963).  
 [6] *A. Windaus & G. Stein*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **61**, 2436 (1928).  
 [7] *P. Hofer, H. Linde & K. Meyer*, *Helv.* **45**, 1041 (1962); *H. Ishii, T. Tozjo & D. Satoh*, *Chem. pharmac. Bull.* **10**, 645 (1962).  
 [8] *H. Linde & K. Meyer*, *Helv.* **42**, 807 (1959).  
 [9] *K. Meyer*, *Helv.* **32**, 1238 (1949).  
 [10] *F. Bernoulli, H. Linde & K. Meyer*, *Helv.* **45**, 240 (1962).  
 [11] *K. Meyer*, *Helv.* **32**, 1993 (1949).  
 [12] *P. Hofer, H. Linde & K. Meyer*, *Helv.* **43**, 1950 (1960).  
 [13] *J. P. Ruckstuhl & K. Meyer*, *Helv.* **40**, 1270 (1957).  
 [14] *P. Hofer, H. Linde & K. Meyer*, *Helv.* **43**, 1955 (1960).  
 [15] *K. Meyer*, *Helv.* **32**, 1593 (1949).  
 [16] *K. Meyer*, *Helv.* **32**, 1599 (1949).  
 [17] *L. Gsell & Ch. Tamm*, *Helv.* **52**, 551 (1969); *R. F. Zürcher*, *Helv.* **46**, 2054 (1963).  
 [18] *J. Schmutz*, *Helv.* **32**, 1442 (1949).  
 [19] *N. Höriger, D. Živanov, H. H. A. Linde, & K. Meyer*, *Helv.* **53**, 2051 (1970).  
 [20] *J. W. Hill & W. H. Carothers*, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 5023 (1933).

## 238. Darstellung und Eigenschaften von Komplexen des Typs *cis*-(RCN)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> (M = Cr, M, W)<sup>1)</sup>

von **H. Werner, K. Deckelmann** und **U. Schönenberger**

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

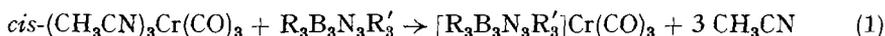
(11. IX. 70)

*Summary.* Metal complexes of the type *cis*-(RCN)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> (M = Cr, Mo, W) have been prepared by different methods starting with M(CO)<sub>6</sub> or, more conveniently, with substituted derivatives of the metal hexacarbonyls. Infrared spectroscopic studies indicate that the strength of the nitrile-to-metal bond in *cis*-(RCN)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> is only slightly influenced by the R group. The chromium compounds *cis*-(RCN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> may be used as starting materials for the preparation of hexaalkylborazine-chromium-tricarbonyls.

**1. Einleitung.** – Von den Metallkomplexen des Typs *cis*-(RCN)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> (M = Cr, Mo, W) sind diejenigen mit RCN = CH<sub>3</sub>CN seit den Arbeiten von *Tate, Knipple & Augl* [1] wohlbekannt und auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften recht gut charakterisiert (für eine Übersicht s. z. B. [2]). Die Fähigkeit dieser Verbindungen, mit einer Reihe von ein- und mehrzähligen *n*- und *π*-Donatorliganden unter vollständiger oder – in wenigen Fällen – partieller Verdrängung der Acetonitrilgruppen zu reagieren, wurde gerade in letzter Zeit mehrfach zur Darstellung substituierter Chrom-

<sup>1)</sup> Auszugsweise vorgetragen auf dem Symposium «Koordinationschemie der Übergangselemente», Jena, 22.–25. September 1969.

Molybdän- und Wolfram-carbonyl genutzt [2] [3]. Wir selbst hatten gezeigt, dass die Synthese von Hexaalkylborazin-chrom-tricarbonylen  $[\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$ , deren Erhalt nach anderen Methoden vorher stets erfolglos geblieben war, ausgehend von *cis*-( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) $_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  in zum Teil quantitativer Ausbeute gelingt [4] [5] [6].

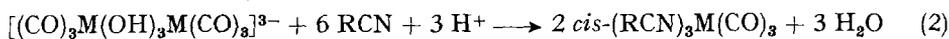


Die Übertragung der in Gl. (1) angegebenen Reaktion auf die Tris-acetonitril-Komplexe des *Molybdäns* und *Wolframs* bereitete zunächst unerwartete Schwierigkeiten. Unter analogen Bedingungen, wie sie für die Darstellung von  $[\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$  angewandt worden waren, reagierten *cis*-( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) $_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  und *cis*-( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) $_3\text{W}(\text{CO})_3$  nicht mit Hexaalkylborazinen; wir konnten stets nur die Ausgangsprodukte zurückgewinnen<sup>2)</sup>. Auch bei höheren Temperaturen (z. B. in Diglyme oder Di-*n*-butyläther als Lösungsmittel) war keine Komplexbildung, sondern allenfalls eine teilweise Zersetzung der Tris-acetonitril-Komplexe festzustellen.

Die Erfolglosigkeit dieser Untersuchungen veranlasste uns, nach weiteren Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung *cis*- $\text{L}_3\text{M}(\text{CO})_3$  (L = einzähniger Ligand) zu suchen, in denen die Stabilität der Bindung L–M geringer als in den Komplexen mit L =  $\text{CH}_3\text{CN}$  anzunehmen war und die daher vielleicht bereitwilliger einen Ligandenaustausch mit den Borazinderivaten  $\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3$  eingehen würden. Wir konzentrierten unser Interesse dabei zunächst auf L =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  und Derivate des Benzonitrils, und zwar vor allem aus dem Grund, als erst kürzlich veröffentlichte Untersuchungen von *Gutmann & Scherhauser* [8] belegt hatten, dass Benzonitril z. B. gegenüber  $\text{SbCl}_5$  ein deutlich schwächerer Donator als Acetonitril ist. In dieser Arbeit berichten wir über die Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen *cis*-( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ) $_3\text{M}(\text{CO})_3$  (M = Cr, Mo<sup>3)</sup>, W) und *cis*-( $\text{RCN}$ ) $_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  (R =  $\text{XC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{X}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) und über ihre Umsetzungen mit Hexaalkylborazinen.

**2. Darstellungsmethoden.** – Zur Darstellung substituierter Metallcarbonyl-Komplexe  $\text{M}(\text{CO})_n\text{L}_{6-n}$  (M = Cr, Mo, W; L = einzähniger Ligand) dient im allgemeinen die direkte thermische oder photochemische Umsetzung von  $\text{M}(\text{CO})_6$  mit L, in L oder in einem organischen Solvens [2]. Die Tris-acetonitril-Komplexe sind z. B. auf diesem Wege erstmals dargestellt worden [1] [9]. Da nach unseren eigenen Erfahrungen, besonders bei der thermischen Reaktion von  $\text{M}(\text{CO})_6$  und L, hierbei jedoch häufig Nebenprodukte auftreten (zum Teil durch Zersetzung bedingt), haben wir für die Synthese der obengenannten Verbindungen *cis*-( $\text{RCN}$ ) $_3\text{M}(\text{CO})_3$  folgende Methoden bevorzugt:

a) Umsetzung der aus  $\text{M}(\text{CO})_6$  leicht zugänglichen  $\mu$ -Triol-Brückenkomplexe  $[(\text{CO})_3\text{M}(\text{OH})_3\text{M}(\text{CO})_3]^{3-}$  [11] mit RCN und HCl in Wasser bzw. Wasser/Cyclohexan.

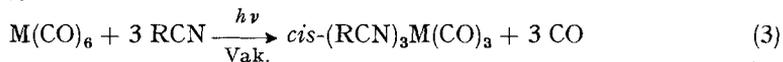


Das Arbeiten im Zweiphasensystem ist vor allem für die bei Raumtemperatur festen Nitrile günstig. Der Säurezusatz muss langsam erfolgen, da bei lokalem Säureüberschuss in der Lösung leicht eine Zersetzung der Tris-nitril-Komplexe eintritt [5].

<sup>2)</sup> Über die in jüngster Zeit gelungene Darstellung von Hexaalkylborazin-molybdän-tricarbonylen (für nähere Einzelheiten s. [7]) wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

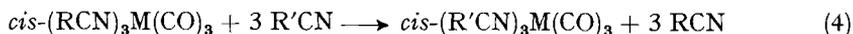
<sup>3)</sup> Die Darstellung von *cis*-( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ) $_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  wurde bereits kurz in zwei Patentschriften erwähnt [9] [10].

b) Photochemische Reaktion der Metallhexacarbonyle mit RCN *im Vakuum*, analog zu der kürzlich von uns beschriebenen Darstellung von  $[\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$  und  $(\text{C}_6\text{R}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$  [12].



Diese Methode liefert allerdings nur dann gute Ausbeuten an  $\text{cis}-(\text{RCN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ , wenn die entsprechende, intermediär entstehende Tetracarbonylverbindung  $\text{cis}-(\text{RCN})_2\text{M}(\text{CO})_4$  genügend gut löslich ist, um mit RCN weiter zu reagieren. Die präparative Auftrennung eines Gemisches von Tri- und Tetracarbonyl ist in den meisten Fällen sehr aufwendig und daher für die Reindarstellung von  $\text{cis}-(\text{RCN})_3\text{M}(\text{CO})_3$  nicht zu empfehlen.

c) Austausch eines komplex gebundenen Nitrils gegen ein anderes (möglichst höher siedendes) Nitril [9].



Tris-(4-methylbenzonnitril)-chrom-tricarbonyl, das nach a) oder b) nur im Gemisch mit  $\text{cis}-(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$  erhalten wurde, konnte z. B. durch Umsetzung von  $\text{cis}-(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  mit 4-Methylbenzonnitril in Dioxan rein erhalten werden. Als Zwischenprodukt entsteht dabei wahrscheinlich der Dioxan-Brückenkomplex  $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ , der auch selbst als Ausgangsprodukt für die Synthese von Hexaalkylborazin-chrom-tricarbonylen dienen kann [13].

d) Umsetzung der Cycloheptatrien-metall-tricarbonyle mit RCN in Cyclohexan bei Raumtemperatur:



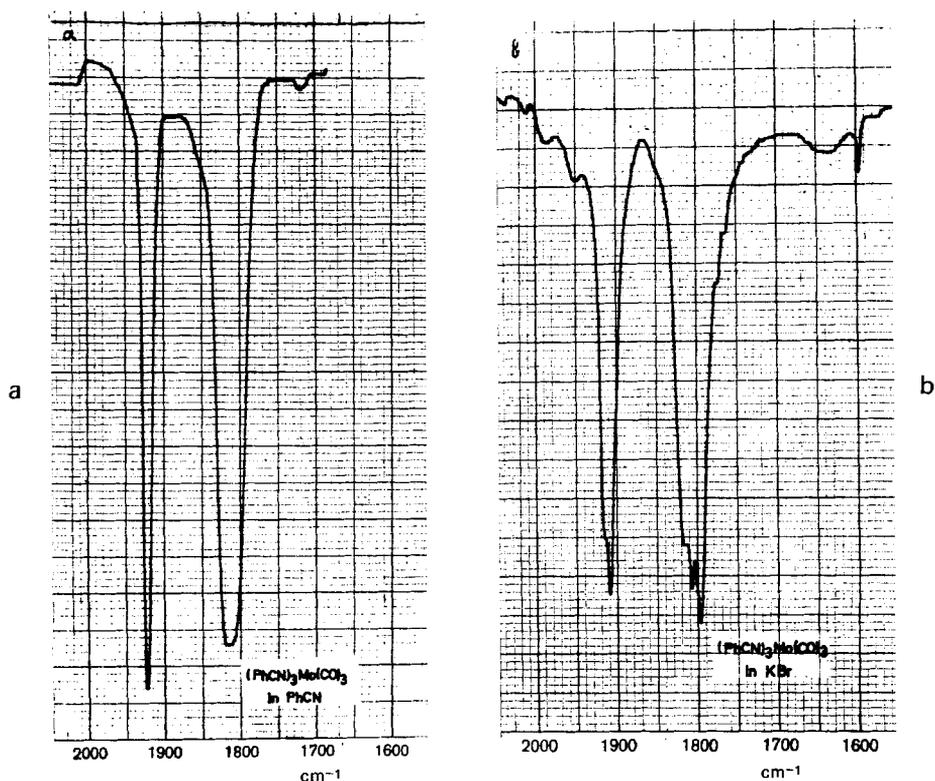
Diese Methode liefert im allgemeinen sehr reine Produkte, ist dafür zeitlich recht aufwendig, da man zunächst thermisch oder photochemisch aus  $\text{M}(\text{CO})_6$  die Ausgangsverbindungen darstellen und durch Chromatographie oder Vakuumsublimation reinigen muss.

In einigen wenigen Fällen, z. B. für  $\text{M} = \text{Cr}$  und  $\text{RCN} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$ , wo die angeführten Methoden keine analysenreinen Komplexe lieferten, haben wir diese in Umkehrung von Gl. (1) durch Reaktion von  $[\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6]\text{Cr}(\text{CO})_3$  [4] [5] mit dem entsprechenden Nitril bei sehr schonenden Bedingungen (0–20°) synthetisiert. Die Reaktionsdauer beträgt hierbei nur wenige Minuten und die Aufarbeitung bereitet wegen der leichten Flüchtigkeit des Hexamethylborazins keine Schwierigkeiten.

**3. Eigenschaften der Komplexe.** – Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Tris-nitril-metall-tricarbonyle sind gelbe bis orangefarbene Feststoffe, die meist an der Luft relativ rasch oxydiert werden. Ihre thermische Stabilität ist unterschiedlich; sie nimmt in der Reihe der Benzonnitril-Komplexe  $\text{cis}-(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$  (ähnlich wie bei den Tris-acetonitril-metall-tricarbonylen) mit steigendem Atomgewicht zu. Die Verbindungen  $\text{cis}-(\text{RCN})_3\text{M}(\text{CO})_3$  lösen sich gut nur in RCN und in stark polaren organischen Solvenzien (Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan); dabei findet jedoch teilweise ein Ligandenaustausch, begleitet von Zersetzung, statt. Versuche, durch Umsetzung von  $\text{cis}-(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  mit Dioxan einen dem oben genannten  $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  analogen Dioxan-Molybdän-Brückenkomplex zu erhalten,

fürten lediglich zur Isolierung eines Adduktes  $[(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Eine entsprechende Wolfram-Verbindung ist ausgehend von *cis*- $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$  ebenfalls zugänglich. Die IR.-Spektren der mehrere Stunden im Hochvakuum getrockneten Addukte zeigen zwischen 800 und 1400  $\text{cm}^{-1}$  die für Dioxan typischen Banden, die gegenüber reinem  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  nur wenig verschoben sind. Röntgen-Pulveraufnahmen weisen auf eine deutliche Änderung der Kristallstruktur der Dioxan-Addukte gegenüber den Tris-acetonitril-Komplexen hin.

Die IR.-Daten der Verbindungen *cis*- $(\text{RCN})_3\text{M}(\text{CO})_3$  sind in Tab. 1 zusammengefasst. Entsprechend der lokalen Symmetrie  $\text{C}_{3v}$  der  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppierung werden im Bereich der CO-Valenzschwingungen 2 Banden der Rassen  $A_1$  und  $E$  im ungefähren Intensitätsverhältnis 1:2 beobachtet. Auffallend ist, dass die bei kleineren Wellenzahlen auftretende, intensitätsstärkere  $E$ -Schwingung in den Festkörperspektren eine charakteristische Aufspaltung erfährt (siehe Figur). Eine ähnliche, wenn auch weniger deutliche Aufspaltung der Bande der Rasse  $E$  in 2 Absorptionsmaxima ist bereits früher in den KBr-Spektren von  $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$  und anderen Aromaten-metall-tricarbonylen gefunden worden [14] [15]. Kettle und Mitarbeiter [16] haben diese Befunde gerade in jüngster Zeit auf der Grundlage eines «factor-group approach» diskutiert und für die Aufhebung der Entartung der  $E$ -Schwingung sowohl *intra*- als



Lage und Aufspaltung der CO-Valenzschwingungen von *cis*- $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ : (a) in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ , (b) in KBr

auch *inter*-molekulare Wechselwirkungen im Kristall verantwortlich gemacht. Inwieweit im vorliegenden Fall der Tris-nitril-Komplexe auch eine Abweichung von der  $C_{3v}$ -Symmetrie, z. B. durch nicht-lineare Anordnung oder sterische Hinderung der Liganden, eine Rolle spielt, kann vorerst nicht entschieden werden.

Im Hinblick auf die Interpretation der in Tab. 1 angegebenen Werte ist folgendes festzuhalten:

a) Die CN-Valenzschwingung ist in den Spektren der Acetonitril-Komplexe *cis*-( $CH_3CN$ )<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> im Vergleich zu freiem Acetonitril um  $\sim 20\text{ cm}^{-1}$  nach *höheren* Wellenzahlen verschoben, was auf eine geringfügige Erhöhung der Bindungsordnung im komplex-gebundenen Liganden hinweist. Bei den Tris-arylnitril-Verbindungen tritt eine entsprechende Verschiebung nicht auf. Dieses Ergebnis könnte als Anzeichen dafür gewertet werden, dass in bezug auf die Bindungsverhältnisse bei den

Tabelle 1. IR.-Daten der Liganden RCN und der Komplexe *cis*-(RCN)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> (in  $\text{cm}^{-1}$ )

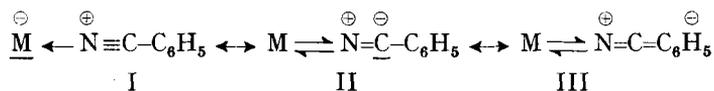
M	R	$\nu_{\text{CN}}$ [freier Ligand]	$\nu_{\text{CN}}$ (in KBr) [Kom- plex]	$\nu_{\text{CO}}$ (in KBr)	$\nu_{\text{CO}}$ (in RCN)
Cr	CH <sub>3</sub>	2259	2280 <sup>a)</sup>	1917 1799 1782	1921 1799
Cr	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	2253			1922 1807
Cr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2230	2236	1908 1816 1805 1796 <sup>b)</sup>	1919 1812
Cr	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2229	2229	1911 1792	1922 1815
Cr	3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2228	2226	1913 1816 1795 <sup>b)</sup>	1922 1815 <sup>c)</sup>
Cr	3,4-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2225	2226	1916 1797 <sup>b)</sup> 1784	1922 1815 <sup>c)</sup>
Cr	2,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2227	2230	1917 1804 1791 <sup>b)</sup>	1920 1820
Cr	2,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2229	2230	1919 1816 1803 1796	1920 1817
Mo	CH <sub>3</sub>	2259	2278 <sup>a)</sup>	1916 1785	1922 1801
Mo	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2230	2236	1908 1814 1804 1794 <sup>b)</sup>	1923 1815
W	CH <sub>3</sub>	2259	2265 <sup>a)</sup>	1907 1790 1900	1913 1793
W	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2230	2235 2238	1903,5 1810 1898,5 <sup>b)</sup> 1801 <sup>b)</sup> 1790	1913 1810 1804

a) Siehe auch Lit. cit. [17].

b) Intensitätsstärkste Bande *kursiv*.

c) Nitril RCN ist bei Raumtemperatur fest.

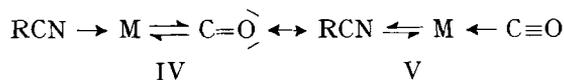
Arylnitril-Komplexen die Resonanzformeln II und III ein etwas grösseres Gewicht als bei den Acetonitril-Komplexen besitzen.



Cotton [18] hat im Fall von *cis*-(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> auf Grund einer Gegenüberstellung der CO-Kraftkonstanten für den Anteil der Grenzformeln I und II ein Verhältnis von ungefähr 95:5 angegeben; für die Tris-arylnitril-Verbindungen sollte es nach den  $\nu_{\text{CN}}$ -Werten etwas kleiner sein.

b) Die Lage der vollsymmetrischen CO-Valenzschwingung der Rasse  $A_1$ , die in substituierten Metallcarbonylen allgemein als ein empfindliches Mass für den Donator-Akzeptor-Charakter der Nicht-CO-Liganden angesehen wird [2] [14], ist nur wenig von der Art des Nitrils abhängig. Sie erscheint überraschend für *cis*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> bei *kleineren* Wellenzahlen als für *cis*-(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub>. Die danach naheliegende Schlussfolgerung, dass Benzonnitril ein besserer Donator (bzw. weniger guter Akzeptor) als Acetonitril in den Tris-nitril-metall-tricarbonylen ist, widerspricht der Erwartung und stimmt auch nicht mit den Untersuchungen von Gutmann & Scherhauser [8] überein. Ebenso unerwartet ist, dass in den Spektren der Komplexe mit Methyl- und Methoxy-substituierten Benzonnitrilen ein geringer Anstieg der  $A_1$ - $\nu_{\text{CO}}$ -Frequenz gegenüber *cis*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> beobachtet wird.

Diese Ergebnisse sind auf der Grundlage der Resonanzformeln IV und V schwer verständlich und bedürfen noch weiterer Diskussion.



Im Hinblick auf die Reaktivität der Tris-arylnitril-metall-tricarbonyle gegenüber Hexaalkylborazinen ist folgendes festzuhalten: *cis*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> reagiert mit B-Triäthyl-N-trimethyl-borazin ganz analog wie *cis*-(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>; bei einer Reaktionsführung *ohne* Solvens und einem Vakuum von ~ 0,1 Torr beträgt die Ausbeute an [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Cr(CO)<sub>3</sub> in beiden Fällen 80–90%. Die Umsetzung der Reaktionspartner unter Normaldruck führt nur zu einem Gleichgewicht. Die Darstellung von Borazin-chromtricarbonyl-Komplexen mit H<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub> als Liganden, ausgehend von *cis*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> oder dem thermodynamisch noch weniger stabilen *cis*-(4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>, gelang nicht; frühere Versuche in dieser Richtung, die *cis*-(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> als Ausgangssubstanz verwendeten, waren ebenfalls erfolglos geblieben. Weiterhin durchgeführte Parallelumsetzungen von *cis*-(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> und *cis*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> sowie von *cis*-(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>W(CO)<sub>3</sub> und *cis*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>3</sub>W(CO)<sub>3</sub> mit B-Triäthyl-N-trimethyl-borazin bestätigten die Erkenntnis, dass entgegen der ursprünglichen Erwartung die Wahl von Tris-arylnitril-metall-tricarbonylen an Stelle von Tris-acetonitril-metall-tricarbonylen für die Synthese der Verbindungen [R<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>R'<sub>3</sub>]M(CO)<sub>3</sub> keine Vorteile bringt.

Herrn Dr. W. Stählin, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, danken wir sehr herzlich für die Röntgen-Pulveraufnahmen; Herrn H. Frohofer und der Mikroanalytischen

Abteilung des Organisch-chemischen Instituts der Universität Zürich für die Durchführung der C, H und N-Analysen. Der *Schweizerische Nationalfonds* unterstützte in grosszügiger Weise die vorliegenden Untersuchungen.

**Experimentelles.** – Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten, über  $\text{CaH}_2$  getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Nitrile waren Handelsprodukte der Fa. *Fluka*; sie wurden durch Destillation bzw. Sublimation nochmals gereinigt. Die IR.-Spektren wurden mit einem Spektrometer *Beckman IR.-12* aufgenommen.

Die Komplexe  $\text{cis}-(\text{RCN})_3\text{M}(\text{CO})_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) wurden nach folgenden allgemeinen Vorschriften dargestellt (siehe auch Tab. 2):

**Methode 1.** Eine Lösung von 2,5 mMol  $\mu$ -Triol-Brückenkomplex  $\text{K}_2\text{H}[\text{M}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3]$  [11] in 50 ml dest. Wasser wird in einen 500-ml-Dreihalskolben filtriert. Zum Filtrat gibt man einen etwa 15-fach molaren Überschuss des Nitrils, bei festen Nitrilen in Form einer Cyclohexan-Lösung. Unter intensivem Rühren wird aus einem Tropftrichter 0,1N HCl sehr langsam und unter fortlaufender Verfolgung des pH mit Hilfe einer Glaselektrode bis zum Erreichen von  $\text{pH} = 6,5$  zugegeben, dann wird der gebildete Komplex  $(\text{RCN})_3\text{M}(\text{CO})_3$  über eine G3-Fritte filtriert und der Filterrückstand zweimal mit je 50 ml dest. Wasser und zweimal mit je 50 ml Diäthyläther gewaschen. Wenn die Substanz laut IR.-Spektrum bzw. Elementaranalyse noch Verunreinigungen enthält, wird sie mit dem entsprechenden Nitril von der Fritte extrahiert und durch Abkühlen oder Zugabe von Pentan wieder ausgefällt.

**Methode 2.** 2 mMol  $\text{M}(\text{CO})_6$  und ein 10–20-facher Überschuss des Nitrils RCN werden analog zu der schon früher von uns [12] beschriebenen Versuchsanordnung mit einer Quecksilberdampflampe bei  $\sim 10^{-3}$  Torr und  $20\text{--}30^\circ$  bestrahlt. Der nach Abziehen von überschüssigen Ausgangsverbindungen verbleibende Rückstand wird aus RCN bzw. RCN/Pentan umkristallisiert.

**Methode 3.** Eine Lösung bzw. Suspension von 0,5 mMol  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$  in 10 ml Dioxan wird mit  $\sim 10$  mMol RCN versetzt. Nach etwa  $1/2$ -stdg. Rühren werden Solvens und überschüssiges Nitril im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Komplex aus RCN bzw. RCN/Pentan umkristallisiert. Sollte keine vollständige Umsetzung eingetreten sein (Nachweis durch IR.-Spektrum), so wird die Prozedur noch einmal wiederholt.

**Methode 4.** 0,5 mMol  $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_3$  [19] wird bei Raumtemperatur in 100 ml Cyclohexan gelöst und mit  $\sim 10$  mMol RCN versetzt. Nach etwa  $1/2$ -stdg. Rühren beginnt eine Niederschlagsbildung, die durch vorsichtiges Erwärmen beschleunigt werden kann. Wenn die rote Farbe der

Tabelle 2. Daten zur Darstellung der Komplexe  $\text{cis}-(\text{RCN})_3\text{M}(\text{CO})_3$

Komplex	Darstellungsmethode	Ausbeute %	Smp. °C	Farbe	Analysenwerte					
					C %		H %		N %	
					Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$[\text{CH}_3\text{CN}]_3\text{Cr}(\text{CO})_3^{\text{a}}$	2, 4	85–90	Zers. ab 135	gelb	41,71	41,24	3,50	3,69	16,21	15,47
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	1, 2	80–90	Zers. ab 70	orange	64,72	65,03	3,39	3,57	9,43	9,03
$[4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}]_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	3, 5	90	b)	gelb						
$[2, 3\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CN}]_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	1, 4	80–90	128–30	gelb	68,03	68,20	5,14	5,54	7,93	7,60
$[3, 4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CN}]_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	1	80	Zers. ab 70	gelb	68,03	66,50	5,14	5,17	7,93	8,13
$[2, 5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CN}]_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	2, 4	80–90	b)	gelb						
$[3, 4\text{-(CH}_3\text{O)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CN}]_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	1	70	121–22	gelb	57,60	58,35	4,35	4,59	6,72	6,69
$[4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}]_3\text{Cr}(\text{CO})_3$	5	90	b)	gelb						
$[\text{CH}_3\text{CN}]_3\text{Mo}(\text{CO})_3^{\text{c}}$	1	85	Zers. ab 140	hellgelb	35,66	35,44	2,99	3,03	13,86	13,67
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]_3\text{Mo}(\text{CO})_3^{\text{c}}$	1	85	174–75	gelb	58,91	59,28	3,09	3,17	8,59	8,78
$[\text{CH}_3\text{CN}]_3\text{W}(\text{CO})_3^{\text{a}}$	1	50	Zers. ab 155	gelb	27,64	28,03	2,32	2,61	10,74	10,36
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]_3\text{W}(\text{CO})_3$	1, 3, 4	50–80	180	gelb	49,93	49,73	2,62	2,59	7,28	7,14

a) Siehe auch Lit. cit. [1].

b) Substanz zersetzt sich in fester Form bereits bei Raumtemperatur; daher auch nur ungenügende Analysenwerte.

c) Siehe auch Lit. cit. [1] [9] [10].

Lösung weitgehend verschwunden ist, wird filtriert und der Komplex aus RCN bzw. RCN/Pentan umkristallisiert.

*Methode 5.* Analog zu 4., ausgehend von 0,1 mMol  $[\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$  [4] und 2–5 mMol RCN. Die Umsetzung ist bei  $\sim 20^\circ$  in wenigen Minuten beendet. Aufarbeitung wie oben; Spuren von anhaftendem Hexamethylborazin werden durch Trocknen im Hochvakuum entfernt.

*Umsetzung von cis- $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  mit Dioxan:* 300 mg (1 mMol)  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  werden unter Rühren in 50 ml Dioxan gelöst. Die Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert und vorsichtig mit Pentan versetzt. Es bildet sich ein gelber feinkristalliner Niederschlag, der filtriert, mit Pentan gut gewaschen und mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet wird: 290 mg (84% d. Th.); Zers. ab  $120^\circ$ . Charakteristische Dioxan-Banden im IR.-Spektrum bei 1260, 1118, 884 und  $870\text{ cm}^{-1}$ .



*Darstellung von  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$  aus cis- $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ :* Eine Suspension von 100 mg (0,23 mMol)  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  in 5 ml (19,5 mMol) B-Triäthyl-N-trimethylborazin wird bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum intensiv verrührt. Nach  $\sim 30$  Min. wird mittels einer Ölpumpe auf 0,1 Torr evakuiert und die Temperatur im Laufe einer Stunde langsam auf  $\sim 60^\circ$  erhöht. Es entsteht eine gelborangefarbene Lösung, deren IR.-Spektrum im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich 2 scharfe Banden bei 1963 und  $1868\text{ cm}^{-1}$  aufweist (vgl.  $\nu_{\text{CO}}$  von  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$  in Cyclohexan [5]: 1963 und  $1867\text{ cm}^{-1}$ ). Die Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert, mit Pentan überschichtet und auf  $-10^\circ$  gekühlt. Im Laufe eines Tages bilden sich 65 mg (84%) orangefarbene Kristalle von  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$  [5].

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. P. Tate, W. R. Knipple & J. M. Augl, *Inorg. Chemistry* 1, 433 (1962).
- [2] G. R. Dobson, I. W. Stolz & R. K. Sheline, *Adv. inorg. Chemistry Radiochemistry* 8, 1 (1966).
- [3] a) D. P. Tate & J. M. Augl, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2174 (1963); D. P. Tate, J. M. Augl, W. M. Ritchey, B. L. Ross & J. G. Grasselli, *ibid.* 86, 3261 (1964). – b) R. B. King & A. Fronzaglia, *Chem. Commun.* 1965, 547; 1966, 274; R. B. King, *J. organometal. Chemistry* 8, 139 (1967). – c) L. Chandrasegaran & G. A. Rodley, *Inorg. Chemistry* 4, 1360 (1965). – d) A. Forster, C. S. Cundy, M. Green & F. G. A. Stone, *Inorg. nucl. Chemistry Letters* 2, 233 (1966). – e) E. O. Fischer, W. Bevnguber & C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* 101, 824 (1968). – f) R. G. Hayler, *J. organometal. Chemistry* 13, P1 (1968). – g) G. Schmid, H. Nöth & J. Deberitz, *Angew. Chem.* 80, 282 (1968); *Angew. Chem., internat. Edit.* 7, 293 (1968). – h) J. Müller & P. Gösser, *Angew. Chem.* 81, 331 (1969); *Angew. Chem., internat. Edit.* 8, 374 (1969); *Chem. Ber.* 102, 3314 (1969). – i) R. Aumann & S. Winstein, *Tetrahedron Letters* 1970, 903.
- [4] R. Prinz & H. Werner, *Angew. Chem.* 79, 63 (1967); *Angew. Chem., internat. Edit.* 6, 91 (1967).
- [5] H. Werner, R. Prinz & E. Deckelmann, *Chem. Ber.* 102, 95 (1969).
- [6] H. Werner, E. Deckelmann & K. Deckelmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] K. Deckelmann, Dissertation Univ. Zürich, in Vorbereitung.
- [8] V. Gutmann & A. Scherhauser, *Mh. Chem.* 99, 335 (1968).
- [9] US Patent 3065 250 (20. 11. 1962).
- [10] US Patent 3322 799 (30. 5. 1967).
- [11] W. Hieber & K. Rieger, *Z. anorg. allg. Chem.* 300, 288 (1959); W. Hieber, K. Englert & K. Rieger, *ibid.* 300, 295, 304 (1959).
- [12] K. Deckelmann & H. Werner, *Helv.* 53, 139 (1970).
- [13] H. Werner & E. Deckelmann, *Angew. Chem.* 80, 564 (1968); *Angew. Chem., internat. Edit.* 7, 544 (1968).
- [14] R. D. Fischer, *Chem. Ber.* 93, 165 (1960).
- [15] H. P. Fritz, Habilitationsschrift Technische Hochschule München 1962.
- [16] H. J. Buttery, G. Keeling, S. F. A. Kettle, I. Paul & P. J. Stamper, *J. chem. Soc. (A)*, 1969, 2077, 2224; 1970, 471.
- [17] B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey & H. D. Kaesz, *Inorg. Chemistry* 2, 1023 (1963).
- [18] F. A. Cotton, *Inorg. Chemistry* 3, 702 (1964).
- [19] E. W. Abel, M. A. Bennet, R. Burton & G. Wilkinson, *J. chem. Soc.* 1958, 4559; M. A. Bennet, L. Pratt & G. Wilkinson, *ibid.* 1961, 2037.