

ÜBER DIE REAKTIONEN DER CYCLOHEPTATRIEN-METALL-TRICARBONYLE DER VI. NEBENGRUPPE MIT 2,2'-BIPYRIDIN UND 1,10-PHENANTHROLIN IN POLAREN UND UNPOLAREN SOLVENZIEN*

HELMUT BEHRENS, EKKEHARD LINØNER UND GÜNTHER LEHNERT

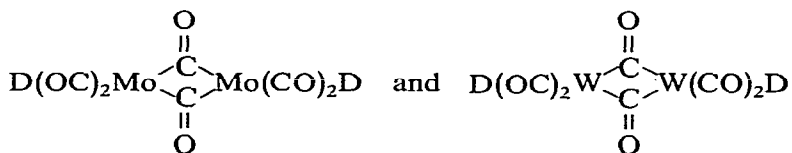
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

(Eingegangen den 3. Dezember 1969)

SUMMARY

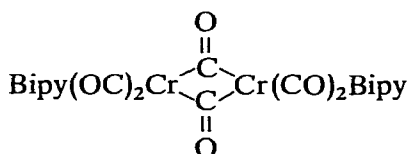
The reaction of $C_7H_8M(CO)_3$ ($M=Cr, Mo, W$; C_7H_8 =cycloheptatriene) with the bidentate *N*-heterocycles *D* [$D=2,2'$ -bipyridine (Bipy), 1,10-phenanthroline (Phen)] in *polar* solvents (*L*) containing O or N yields new substituted hexacarbonyls of the composition $M(CO)_3DL$ by elimination of C_7H_8 .

In contrast to this the binuclear, CO-bridged, diamagnetic compounds



can be prepared from $C_7H_8Mo(CO)_3$ or $C_7H_8W(CO)_3$ and Bipy or Phen in *non-polar* solvents, likewise with the elimination of C_7H_8 .

The corresponding chromium compound



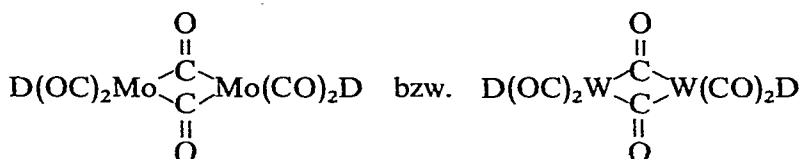
is formed from $Cr(CO)_3Bipy(CH_3OH)$ in benzene with the cleavage of CH_3OH .

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von $C_7H_8M(CO)_3$ ($M=Cr, Mo, W$; C_7H_8 =Cycloheptatrien) mit den zweizähligen *N*-Heterocyclen *D* [$D=2,2'$ -Bipyridin (Bipy); 1,10-Phenanthrolin (Phen)] in *polaren* O- und N-haltigen Lösungsmitteln (*L*) entstehen, unter Freisetzung des C_7H_8 , neue substituierte Hexacarbonyle der Zusammensetzung $M(CO)_3DL$.

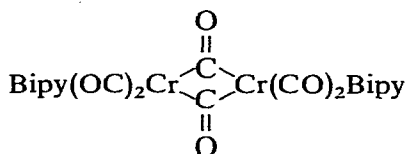
* Über Teilergebnisse dieser Arbeit wurde anlässlich der XIth International Conference on Coordination Chemistry, Haifa und Jerusalem, September 1968, berichtet (siehe Ref. 1).

Im Gegensatz hierzu lassen sich aus $C_7H_8Mo(CO)_3$ bzw. $C_7H_8W(CO)_3$ und Bipy bzw. Phen in *unpolaren* Solvenzien, ebenfalls unter Eliminierung von C_7H_8 , die zweikernigen, CO-verbrückten, diamagnetischen Verbindungen



darstellen.

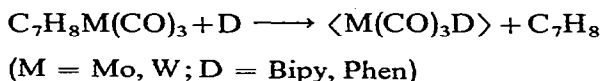
Die entsprechende Bipy-Verbindung des Chroms



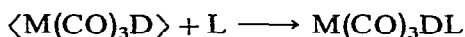
erhält man beim Behandeln von $Cr(CO)_3Bipy(CH_3OH)$ mit Benzol unter Abspaltung von CH_3OH .

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Setzt man die Cycloheptatrien-metall-tricarbonyle des Molybdäns² und Wolframs³ $C_7H_8M(CO)_3$ in polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Methanol, Diäthyläther, THF, Aceton oder Acetonitril, mit den *N*-Liganden Bipy oder Phen bei Raumtemperatur etwa 20 Stdn. um, so erhält man Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $M(CO)_3DL$ ($M=Mo, W$; $D=Bipy, Phen$; $L=Lösungsmittel$), wobei charakteristisch ist, dass sowohl *O*- als auch *N*-Donatoren koordiniert werden. Weitere Versuche zeigen, dass die Verbindungen $C_7H_8M(CO)_3$ ($M=Mo, W$) ohne Bipy oder Phen mit den genannten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur keine Reaktion eingehen, so dass als erster Reaktionsschritt die Bildung einer pentakoordinierten, d.h. koordinativ ungesättigten Gruppe $\langle M(CO)_3D \rangle$ wahrscheinlich ist,



die dann mit dem Lösungsmittel *L* nach:



weiterreagiert. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass intermediär ein Komplex der Zusammensetzung $C_7H_8M(CO)_3D$ entsteht, in dem das normalerweise dreizählige Olefin einzählige gebunden ist und daher äusserst leicht abgespalten werden kann. Später soll noch gezeigt werden, dass viele Argumente gegen eine solche einzählige Koordination des C_7H_8 sprechen.

Im Gegensatz zu den Molybdän- und Wolframverbindungen reagiert C_7H_8 -

TABELLE 1

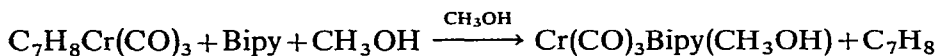
C-O-VALENZ- UND γ (C-H)-OUT OF PLANE DEFORMATIONSSCHWINGUNGEN (IN CM^{-1}) VON VERBINDUNGEN DES TYPUS $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{BipyL}$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{NH}_3$), $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyL}$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}, \text{THF} (= \text{C}_4\text{H}_8\text{O}), \text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{CH}_3\text{CN}, \text{NH}_3$), $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenL}$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}, \text{NH}_3$) UND $\text{W}(\text{CO})_3\text{-Bipy}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, (Sch) = Schulter.

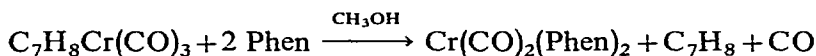
Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\gamma(\text{C-H})$	pseudo-Symmetrie	Phase
$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{CH}_3\text{OH})^a$	1893 st (A_1) 1770 (Sch) } (E) 1752 sst	762 st	C_{3v}	fest/KBr
$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{BipyNH}_3^b$	1873 st (A_1) 1765 (Sch) } (E) 1727 sst		C_{3v}	fest/KBr
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{CH}_3\text{OH})$	1899 sst (A_1) 1788 sst (B_1) 1713 sst (A_1) 1910 st (A_1) 1794 sst (B_1) 1757 sst (A_1)	762 st	C_{2v} C_{2v}	fest/KBr Lsg. CH_3OH
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	1900 st (A_1) 1790 (Sch) } (E) 1776 sst		C_{3v}	fest/KBr
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{OC}_4\text{H}_8)$	1897 st (A_1) 1777 (Sch) } (E) 1761 sst	763 st	C_{3v}	fest/KBr
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2]$	1900 st (A_1) 1763 sst (E)		C_{3v}	fest/KBr
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{NCCH}_3)$	1899 sst (A_1) 1776 sst } (E) 1755 sst	757 st	C_{3v}	fest/KBr
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyNH}_3^b$	1885 st (A_1) 1772 (Sch) } (E) 1738 sst		C_{3v}	fest/KBr
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{CH}_3\text{OH})$	1898 st (A_1) 1788 st, b (B_1) 1725 sst (A_1)		C_{2v}	fest/KBr
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	1898 st (A_1) 1767 (Sch) } (E) 1750 sst		C_{3v}	fest/KBr
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{OC}_4\text{H}_8)$	1898 st (A_1) 1783 sst } (E) 1760 sst		C_{3v}	fest/KBr
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenNH}_3^b$	1890 st (A_1) 1775 (Sch) } (E) 1748 sst		C_{3v}	fest/KBr
$\text{W}(\text{CO})_3\text{Bipy}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^a$	1877 st (A_1) 1756 sst (E)		C_{3v}	fest/KBr

^a In diesen Spektren treten noch weitere Banden auf, die auf eine CO-Disproportionierung in die Bruchstücke $\text{M}(\text{CO})_2$ und $\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) schliessen lassen. ^b Ref. 5.

$\text{Cr}(\text{CO})_3$ ² in polaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur weder mit Bipy noch mit Phen. Erhitzt man jedoch auf 60–80°, so können, z.B. in Methanol, nach 1 bis 2 Tagen schwarze Kristalle erhalten werden, die sich im Falle des Bipy als $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Bipy(CH_3OH) erweisen:



Mit Phen entsteht jedoch unter partieller Eliminierung von CO das ebenfalls schwarze, unlösliche $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phen})_2$ ⁴:



Auch bei einem Unterschuss an 1,10-Phenanthrolin ist eine Isolierung des erwarteten $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{Phen})\text{CH}_3\text{OH}$ nicht möglich.

Die auf diesem Wege erstmalig erhaltenen, violetten oder schwarzen Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}(\text{CO})_3\text{DL}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), die in Tabelle 1 zusammengestellt und in der Literatur bisher noch nicht beschrieben sind, zeigen in Lösung keine Leitfähigkeit.

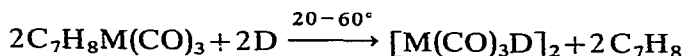
Die pseudooktaedrisch konfigurierten Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{CH}_3\text{OH})$, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DL}$ [$\text{D}=\text{Bipy}, \text{Phen}$; $\text{L}=\text{CH}_3\text{OH}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}, \text{THF}(=\text{C}_4\text{H}_8\text{O}), \text{CH}_3\text{-COCH}_3, \text{CH}_3\text{CN}$] und $\text{W}(\text{CO})_3\text{BipyO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sind im Prinzip den schon vor längerer Zeit beschriebenen Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_3\text{DNH}_3$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{D}=\text{Bipy}, \text{Phen}$)⁵ an die Seite zu stellen. In allen Fällen handelt es sich um einzählige Liganden, die keine π -Acceptorereigenschaften besitzen. Aufgrund der reinen Donorwirkung von L bzw. NH_3 wird die negative Ladung fast ausschliesslich auf die CO-Moleküle übertragen, was sich in der insgesamt recht langwelligen Lage der CO-Absorption (vgl. Tabelle 1) in den Spektren der oben aufgeführten Komplexe bemerkbar macht.

Mit Ausnahme von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}(\text{CH}_3\text{OH})$ ($\text{D}=\text{Bipy}, \text{Phen}$) sind die CO-Gruppen *cis*-ständig um die zentralen Metallatome angeordnet. Die Spektren zeigen nämlich, besonders in Lösung, je 2 CO-Absorptionsbanden der Rassen $A_1 + E$ bei Annahme von C_{3v} -pseudo-Symmetrie (die Liganden D und L werden hierbei als Punktmassen angesehen).

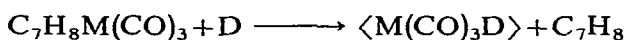
In den Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}(\text{CH}_3\text{OH})$ ($\text{D}=\text{Bipy}, \text{Phen}$) befinden sich die CO-Moleküle in *trans*-Stellung, nachdem im Spektrum 3 etwa gleich starke Banden mit den irreduziblen Darstellungen $2 A_1 + B_1$ im Bereich endständiger CO-Gruppen erscheinen (C_{2v} -pseudo-Symmetrie).

Die um 760 cm^{-1} auftretenden, intensiven Absorptionen sind charakteristisch für 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin und entsprechen den $\gamma(\text{C-H})$ -out of plane Deformationsschwingungen.

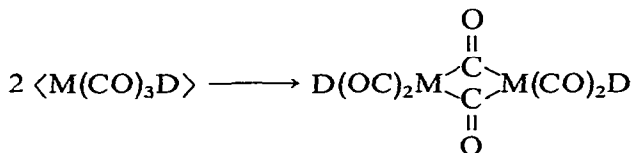
Ganz anders verlaufen dagegen die Umsetzungen der Molybdän- und Wolframkomplexe $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ mit den *N*-Heterocyclen Bipy und Phen in *unpolaren* Lösungsmitteln, wie Petroläther oder Benzol, wobei, unter quantitativer Eliminierung des Olefins, in sehr guten Ausbeuten die bisher noch nicht bekannten dimeren Verbindungstypen $[\text{M}(\text{CO})_3\text{D}]_2$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{D}=\text{Bipy}, \text{Phen}$) entstehen:



Auch hier muss angenommen werden, dass im Übergangszustand gemäss,



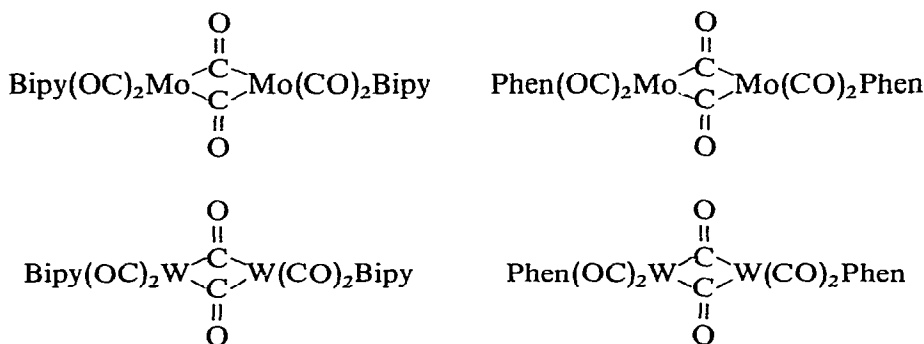
die pentakoordinierte $\langle M(CO)_3D \rangle$ -Gruppe entsteht, die sich dann über CO-Brücken dimerisiert,



da im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Versuchen in polaren Lösungsmitteln keine einzähnigen Liganden zur Verfügung stehen. Jedenfalls geht aus diesen Ergebnissen eindeutig hervor, dass das Cycloheptatrien nicht in der Lage ist eine 6. Koordinationsstelle als einzähniger Ligand zu besetzen.

Die Reaktionen, bei denen kein CO eliminiert wird, beginnen, insbesondere mit Phen, bereits bei Raumtemperatur; zu ihrer Beschleunigung empfiehlt es sich allerdings im Einschlussrohr auf etwa 60° zu erwärmen.

Die auf diese Weise erhaltenen, dunkelviolettten, diamagnetischen Verbindungen

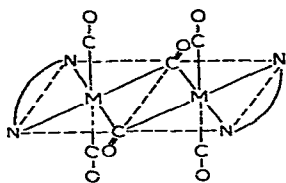


sind in unpolaren organischen Solvenzien unlöslich, in polaren Lösungsmitteln, wie Aceton oder THF, dagegen mit intensiver Farbe unter Bildung von $M(CO)_3DL$ (L=Lösungsmittel) wenig löslich. Da in halogenhaltigen Solvenzien, z.B. CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$, rasche Zersetzung eintritt, lassen sich Molekulargewichtsbestimmungen nicht durchführen.

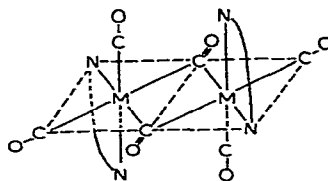
Die vier Verbindungen sind gegen Sauerstoff, z.Tl. auch gegen Licht, sehr empfindlich. Während der Molybdän-Bipyridin-Komplex unter N_2 , bei Ausschluss direkter Sonneneinstrahlung, gut haltbar ist, erweist sich die entsprechende Wolframverbindung unter den gleichen Bedingungen als unbeständig und muss daher bei -30° im Dunkeln aufbewahrt werden. Da sich die beiden Phenanthrolinkomplexe auch bei dieser Temperatur und unter N_2 nach kurzer Zeit zersetzen, müssen alle Messungen sofort nach ihrer Darstellung durchgeführt werden.

Die IR-Spektren dieser zweikernigen Verbindungen zeigen im Bereich von 1600 bis 1670 cm^{-1} Absorptionen, die eindeutig Brücken-($\overset{\curvearrowright}{C=O}$)-schwingungen zuzuordnen sind. Für Verbindungen des Typs $[M(CO)_3D]_2$ (M=Mo, W; D=Bipy,

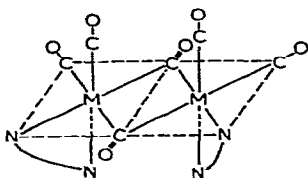
Phen) kommen im Prinzip sechs Strukturmodelle in Frage:



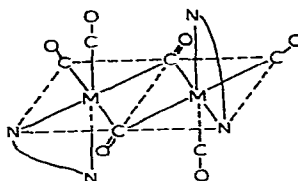
D_{2h}
 $4 \nu(\text{C-O}): A_g + B_{1u} + B_{2g} + B_{3u}$
 davon IR-aktiv: $B_{1u} + B_{3u}$
 $2 \nu(\text{C=O}): A_g + B_{2u}$
 davon IR-aktiv: B_{2u}



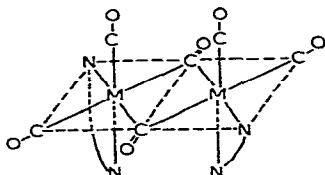
C_i
 $4 \nu(\text{C-O}): 2A_g + 2A_u$
 davon IR-aktiv: $2A_u$
 $2 \nu(\text{C=O}): A_g + A_u$
 davon IR-aktiv: A_u



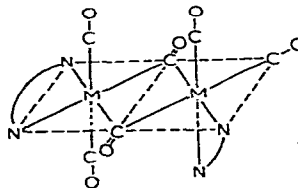
C_s
 $4 \nu(\text{C-O}): 2A' + 2A''$
 davon IR-aktiv: $2A' + 2A''$
 $2 \nu(\text{C=O}): A' + A''$
 davon IR-aktiv: $A' + A''$



C_2
 $4 \nu(\text{C-O}): 2A + 2B$
 davon IR-aktiv: $2A + 2B$
 $2 \nu(\text{C=O}): A + B$
 davon IR-aktiv: $A + B$



C_2
 $4 \nu(\text{C-O}): 2A + 2B$
 davon IR-aktiv: $2A + 2B$
 $2 \nu(\text{C=O}): A + B$
 davon IR-aktiv: $A + B$



C_1
 $4 \nu(\text{C-O}): 4A$
 alle IR-aktiv
 $2 \nu(\text{C=O}): 2A$
 alle IR-aktiv

Fig. 1. Strukturmöglichkeiten für Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_3\text{D}]_2$.

Mit Sicherheit lassen sich demnach theoretisch nur die all-*trans*- (Punktgruppe D_{2h} bzw. C_i) von den *cis*, *trans*- (Punktgruppe C_2) und all-*cis*-Isomeren (Punktgruppe C_s) unterscheiden, da in den *trans*-Formen nur jeweils 2 endständige C-O-Valenzschwingungen bzw. eine "Brücken-(C=O)-Valenzschwingung IR-aktiv sind.

Aufgrund der in den Spektren der Molybdänkomplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2$ aufgefundenen Anzahl von Absorptionsbanden muss angenommen werden, dass die Verbindungen entweder D_{2h} - oder C_i -Symmetrie besitzen, die all-*trans*-Konfiguration also bevorzugen. Allerdings treten noch weitere, intensitätsschwache Banden auf, die entweder auf eine geringfügige Zersetzung der Substan-

zen während der Aufnahme der Spektren, oder auf eine Symmetrierniedrigung (verzerrte D_{2h} - oder C_i -Strukturen) schliessen lassen.

Wesentlich schwieriger sind die Spektren der entsprechenden Wolframverbindungen $[W(CO)_3Bipy]_2$ und $[W(CO)_3Phen]_2$ zu interpretieren. Während sie im wesentlichen die gleiche Schwingungsstruktur wie die Molybdänkomplexe aufweisen, wird die für eine D_{2h} - oder C_i -Symmetrie erforderliche Anzahl von Banden überschritten, da die theoretisch zu erwartenden von zahlreichen Satelliten begleitet sind. Dies mag wohl hauptsächlich daran liegen, dass die Wolframverbindungen infolge ihrer überaus grossen Temperatur- und Luftempfindlichkeit einer raschen Zersetzung unterliegen. Wegen ihrer völligen Unlöslichkeit in sämtlichen üblichen Solvenzien können auch keine Spektren in Lösung aufgenommen werden. Eine exakte Ermittlung der Struktur scheidet damit aus.

In allen Spektren erscheinen im Bereich von $700-850\text{ cm}^{-1}$ die Absorptionen der $\gamma(C-H)$ -out of plane Deformationsschwingungen, die für die Anwesenheit der Bipy- und Phen-Liganden charakteristisch sind.

TABELLE 2

$\nu(C-O)$ -, $\nu(\overset{\curvearrowright}{C=O})$ -VALENZ- UND $\gamma(C-H)$ -DEFORMATIONSSCHWINGUNGEN (IN CM^{-1}) VON VERBINDUNGEN DES TYPUS $[M(CO)_3Bipy]_2$ UND $[M(CO)_3Phen]_2$ ($M = Mo, W$) (FEST/KBr)

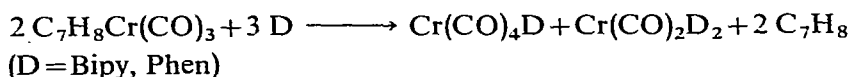
sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, (b) = breit, (Sch) = Schulter.

Verbindung	$\nu(C-O)$	$\nu(\overset{\curvearrowright}{C=O})$	$\gamma(C-H)$
$[Mo(CO)_3Bipy]_2$	1910 st 1787 sst	1722 s 1666 m	762 m
$[Mo(CO)_3Phen]_2$	1918 sst 1804 sst 1787 (Sch)	1673 ss, (Sch) 1639 st	844 s-m carbocyclisch 724 s heterocyclisch
$[W(CO)_3Bipy]_2$	1906 sst 1888 (Sch) 1812 st 1780 m	1642 (Sch) 1603 (Sch) 1596 sst	766 s-m
$[W(CO)_3Phen]_2$	1915 st 1890 sst 1807 (Sch) 1797 st 1769 st, (b) 1742 (Sch)	1615 st	846 m carbocyclisch 725 s-m heterocyclisch

Damit ist es gelungen, in der VI. Nebengruppe ausser den Verbindungstypen $M(CO)_4D^{6-8}$, $M(CO)_2D_2^{4,9}$ und MD_3^9 ($M = Cr, Mo, W$; $D = Bipy, Phen$) auch CO-verbrückte Tricarbonylverbindungen der Formel $[M(CO)_3D]_2$ darzustellen. Dies ist deswegen bemerkenswert, weil ausser den von Bock und tom Dieck¹⁰ beschriebenen ebenfalls zweikernigen Molybdänverbindungen mit verschiedenen Phosphiniminen (=L) $[Mo(CO)_3L_2]_2$ weitere CO-verbrückte Komplexe in der VI. Nebengruppe bisher nicht bekannt sind.

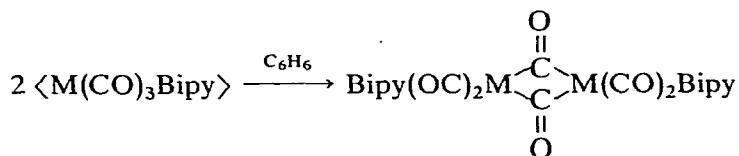
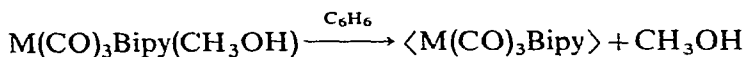
Die entsprechenden Chromderivate $[Cr(CO)_3D]_2$ ($D = Bipy, Phen$) lassen sich auf dem beschriebenen Wege nicht erhalten, da das Cycloheptatrienchromtricarbonyl bei 20° mit den genannten *N*-Heterocyclen nicht reagiert. Bei Erhöhung

der Temperatur auf 60 bis 120° entstehen dunkle Substanzgemische, aus denen mit THF die roten Tetracarbonylderivate $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Bipy}$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Phen}$ extrahiert werden können. Im Rückstand lassen sich weiterhin die Dicarbonylverbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Bipy})_2$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Phen})_2$ IR-spektroskopisch nachweisen; sie können jedoch von den ebenfalls schwerlöslichen Nebenprodukten, deren Natur noch ungeklärt ist, nicht abgetrennt werden. Da bei der Umsetzung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit Bipy bzw. Phen kein CO freigesetzt wird, dürfte die Hauptreaktion im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen,



was im übrigen auch mit den gefundenen Ausbeuten an $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{D}$ in guter Übereinstimmung steht.

Bemerkenswerterweise entstehen die neuen, dimeren Bipy-Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ bereits bei Raumtemperatur, wenn man die vorher beschriebenen, ziemlich instabilen, monomeren Tricarbonylderivate $\text{M}(\text{CO})_3\text{BipyTHF}$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_3\text{Bipy}(\text{CH}_3\text{OH})$ (M = Mo, W) 12 Std. mit Benzol behandelt. In beiden Fällen erhält man in quantitativen Ausbeuten die analysenreinen Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$. Bei diesen Umsetzungen dürfte zunächst eine Abspaltung von CH_3OH bzw. THF erfolgen, worauf sich anschliessend die pentakoordinierten Reste $\langle \text{M}(\text{CO})_3\text{Bipy} \rangle$ zu $[\text{M}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ dimerisieren:



Auf diesem Wege ist es auch möglich, die Bildung des schwarzen, diamagnetischen $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ IR-spektroskopisch nachzuweisen. Im Gegensatz zu den Molybdän- und Wolframkomplexen kann die Chromverbindung allerdings nicht analysenrein erhalten werden, da hierbei stets auch $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Bipy}$, $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Bipy})_2$ und noch ein Bipy-freies Nebenprodukt entstehen.

Die Darstellung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Phen}]_2$ aus $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Phen}(\text{CH}_3\text{OH})$ in Benzol ist bisher deswegen nicht gelungen, weil es nicht möglich war, die Ausgangsverbindung zugänglich zu machen.

Im Spektrum des sehr empfindlichen $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ erscheinen neben den Absorptionen dieser Verbindung zahlreiche weitere Banden, die auf eine CO-Disproportionierung der Tricarbonylstufe in $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{Bipy})_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Bipy}$ schliessen lassen. Wenn auch das Spektrum im wesentlichen mit demjenigen des $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ verglichen werden kann, so ist eine exakte Strukturermittlung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ nicht möglich. Charakteristische Banden im Bereich endständiger CO-Gruppen (in cm^{-1}): 1902 sst, 1811 st, 1782 m. Die beiden Absorptionen bei 1694 (Sch) und 1655 sst entsprechen Brücken- $(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bei allen Umsetzungen ist der völlige Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit unerlässliche Voraussetzung; ebenso müssen die verwendeten Lösungsmittel vollständig wasserfrei und stickstoffgesättigt sein. Die Reaktionen selbst werden in dickwandigen Einschlussrohren von ca. 30 cm³ Inhalt durchgeführt.

I. Umsetzungen von C₇H₈M(CO)₃ (M = Cr, Mo, W) mit Bipy bzw. Phen in polaren Lösungsmitteln

Versuchsbedingungen. Einwaage: 1 mMol C₇H₈M(CO)₃ und 1 mMol Bipy bzw. Phen. Lösungsmittel (L): 10–15 ml [L = CH₃OH, (C₂H₅)₂O, THF (= C₄H₈O), CH₃COCH₃, CH₃CN]. Reaktionszeit für M = Cr: 3 Tage; für M = Mo, W: 6–24 Stdn. Reaktionstemperatur für M = Cr: 60°; für M = Mo, W: 20°.

Die Verbindungen M(CO)₃DL [M = Cr, Mo, W; D = Bipy, Phen; L = CH₃OH, (C₂H₅)₂O, THF] fallen nach längerem Stehen der Reaktionslösungen bei 5° aus. Nach dem Trocknen im Hochvakuum werden sie zur Entfernung nicht umgesetzter Liganden rasch mit auf 5° gekühltem Petroläther gewaschen und erneut getrocknet.

Bei den Versuchen mit L = CH₃COCH₃ oder CH₃CN müssen die Lösungen im Hochvakuum bis zur Kristallisation eingengt werden. Die weitere Aufarbeitung erfolgt dann wie oben beschrieben.

Mit Ausnahme von M(CO)₃D[O(C₂H₅)₂] sind die Verbindungen M(CO)₃-DL in den jeweiligen Lösungsmitteln L leicht löslich.

TABELLE 3

Verbindungen	Analysergebnisse gef. (ber.) (%) (M = Cr, Mo, W; Bipy = C ₁₀ H ₈ N ₂ , Phen = C ₁₂ H ₈ N ₂)				Ausbeuten (%)	Farben
	M	C	H	N		
Cr(CO) ₃ Bipy(CH ₃ OH)	17.26 (16.05)	51.93 (51.80)	2.95 (3.70)	8.34 (8.64)	60	schwarz
Mo(CO) ₃ Bipy(CH ₃ OH)	26.50 (26.08)	45.20 (45.60)	2.56 (2.42)	7.33 (7.60)	92	dunkelviolet
Mo(CO) ₃ Bipy[O(C ₂ H ₅) ₂]	23.29 (23.40)	49.64 (49.71)	4.05 (4.39)	7.05 (6.83)	90.5	schwarz
Mo(CO) ₃ Bipy(OC ₄ H ₈)	23.18 (23.40)	49.65 (50.00)	3.89 (3.91)	7.12 (6.85)	49.9	schwarz
Mo(CO) ₃ Bipy[OC(CH ₃) ₂]	24.67 (24.38)	48.53 (48.75)	3.20 (3.56)	6.89 (7.11)	61	rotviolett
Mo(CO) ₃ Bipy(NCCH ₃)	25.09 (25.45)	47.69 (47.74)	2.41 (2.62)	11.40 (11.13)	72.5	dunkelrot
Mo(CO) ₃ Phen(CH ₃ OH)	24.35 (24.47)	48.61 (49.00)	2.28 (3.64)	6.83 (7.15)	86	dunkelviolet
Mo(CO) ₃ Phen[O(C ₂ H ₅) ₂]	22.37 (22.12)	52.48 (52.65)	4.96 (4.15)	6.27 (6.45)	93.4	schwarz
Mo(CO) ₃ Phen(OC ₄ H ₈)	22.03 (22.20)	52.21 (52.79)	3.80 (3.70)	6.25 (6.48)	56	schwarz
W(CO) ₃ Bipy[O(C ₂ H ₅) ₂]	36.62 (36.94)	40.87 (40.96)	3.08 (3.67)	5.98 (5.62)	89.5	schwarz

II. Umsetzungen von $C_7H_8M(CO)_3$ ($M=Mo, W$) mit Bipy bzw. Phen in unpolaren Lösungsmitteln

Versuchsbedingungen. Einwaage: 1 mMol $C_7H_8M(CO)_3$ und 1.2–1.5 mMol Bipy bzw. Phen. Lösungsmittel: 25–30 ml Benzol oder Cyclohexan. Reaktionszeit für $M=Mo$: 24 Stdn.; für $M=W$: 36 Stdn. Reaktionstemperatur für $M=Mo$: 50–60°; für $M=W$: 20–40°.

Die entstehenden Verbindungen $[M(CO)_3D]_2$ ($M=Mo, W$; $D=Bipy, Phen$) werden so lange mit Benzol gewaschen, bis das Filtrat farblos erscheint. Die violetten Komplexe, insbesondere diejenigen des Wolframs, sind temperatur- und lichtempfindlich und werden zweckmässigerweise bei -30° unter Lichtausschluss aufbewahrt.

TABELLE 4

Verbindungen	Analysenergebnisse gef. (ber.) (%) ($M=Mo, W$; Bipy = $C_{10}H_8N_2$, Phen = $C_{12}H_8N_2$)				Ausbeuten (%)
	M	C	H	N	
$[Mo(CO)_3Bipy]_2$	27.98 (28.54)	46.32 (46.44)	2.71 (2.40)	8.09 (8.33)	92.1
$[Mo(CO)_3Phen]_2$	26.34 (26.64)	49.94 (50.02)	2.87 (2.24)	7.51 (7.78)	85.5
$[W(CO)_3Bipy]_2$	43.12 (43.35)	36.92 (36.82)	2.28 (1.90)	6.43 (6.61)	95
$[W(CO)_3Phen]_2$	40.84 (41.03)	40.87 (40.21)	2.08 (1.80)	6.98 (6.25)	95.4

III. Darstellung von $[Cr(CO)_3Bipy]_2$

Versuchsbedingungen. Einwaage: 1 mMol $Cr(CO)_3Bipy(CH_3OH)$. Lösungsmittel: 30 ml Benzol. Reaktionszeit: 36 Stdn. Reaktionstemperatur: 20°.

Die mikrokristalline Verbindung $[Cr(CO)_3Bipy]_2$ wird bei 20° mit Benzol und Petroläther extrahiert und im Hochvakuum getrocknet. Sie ist mit wenig $Cr(CO)_4$ -Bipy und $Cr(CO)_2(Bipy)_2$ verunreinigt. Ausbeute: 75.9%. (Gef.: C, 52.66; H, 3.25; Cr, 17.61; N, 9.89. $[Cr(CO)_3(C_{10}H_8N_2)]_2$ ber.: C, 53.45; H, 2.74; Cr, 17.80; N, 9.58 %)

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemie, sind wir für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 M. CAIS (Ed.), *Progress in Coordination Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1968, Seite 444 f.
- 2 E. W. ABEL, M. A. BENNET, R. BURTON UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1958) 4559.
- 3 M. A. BENNET, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2037.
- 4 H. BEHRENS, E. LINDNER UND J. ROSENFELDER, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2745.
- 5 H. BEHRENS UND N. HARDER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 433.
- 6 W. HIEBER UND F. MÜHLBAUER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 221 (1935) 337.
- 7 W. HIEBER UND E. ROMBERG, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 221 (1935) 349.
- 8 M. H. B. STIDDARD, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4712.
- 9 H. BEHRENS UND N. HARDER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 426.
- 10 H. BOCK UND H. TOM DIECK, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 739.