

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER, SUBSTITUIERTER CARBONYLMETALLATE(0) DES CHROMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS*

HELMUT BEHRENS, EKKEHARD LINDNER UND GÜNTHER LEHNERT

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

(Eingegangen den 29. Dezember 1969)

SUMMARY

By reaction of the cycloheptatrienemetal tricarbonyls, $C_7H_8M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo, W$), with the bidentate nitrogen ligands 2,2'-bipyridine (Bipy), 1,10-phenanthroline (Phen) and ethylenediamine (En) in the simultaneous presence of X^- ($X = Cl, Br, I, CN, NCS, N_3, SH$) the tricarbonylmetallate(0) anions with the composition $[M(CO)_3BipyX]^-$, $[M(CO)_3PhenX]^-$ and $[M(CO)_3EnX]^-$ can be prepared, which can be regarded as substitution products of the pentacarbonylmetallate(0) anions $[M(CO)_5X]^-$. The properties of these new compound types are described and their IR spectra discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung der Cycloheptatrienmetall-tricarbonyle, $C_7H_8M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo, W$), mit den zweizähligen Stickstoffliganden 2,2'-Bipyridin (Bipy), 1,10-Phenanthrolin (Phen) und Äthylendiamin (En) bei gleichzeitiger Anwesenheit von X^- ($X = Cl, Br, J, CN, NCS, N_3, SH$) erhält man die Tricarbonylmetallat(0)-Anionen der Zusammensetzung $[M(CO)_3BipyX]^-$, $[M(CO)_3PhenX]^-$ und $[M(CO)_3EnX]^-$, die als Substitutionsprodukte der Pentacarbonylmetallat(0)-Anionen $[M(CO)_5X]^-$ aufgefasst werden können. Die Eigenschaften dieser neuen Verbindungstypen werden beschrieben und ihre IR-Spektren diskutiert.

EINLEITUNG

In den letzten Jahren haben sich verschiedene Arbeitskreise mit der Substituierbarkeit des CO in den Pentacarbonylmetallat(0)-Anionen $[M(CO)_5X]^-$ ($M = Cr, Mo, W$; $X = \text{Halogen oder Pseudohalogen}$) durch andere Liganden befasst²⁻⁵.

Bei der Umsetzung von $[N(C_2H_5)_4][Cr(CO)_5X]$ ($X = Br, J$) mit flüssigem NH_3 zeigte sich, dass nicht die erwarteten Anionen $[Cr(CO)_{5-n}(NH_3)_nX]^-$ ($n = 1, 2$),

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

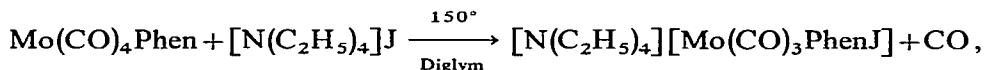
sondern, je nach Temperaturbedingungen, unter Abspaltung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{X}$ und teilweiser Eliminierung von CO die substituierten Chromcarbonyle $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ entstehen⁶, die schon früher auf anderen Wegen dargestellt werden konnten^{7,8}.

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Murdoch und Mitarbeiter⁹⁻¹¹ als sie $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit Isonitrilen⁹, Bipy und Phen¹⁰ sowie verschiedenen Aminen und Hydrazinen¹¹ umsetzten und stets Eliminierung des Tetraalkylammonium-halogenids beobachteten. Lediglich bei den Reaktionen von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ mit Cyclohexylisonitril und Phenylisonitril gelang es, die beiden Anionen $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CNC}_6\text{H}_{11})\text{Cl}]^-$ bzw. $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{CNC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]^-$ in geringen Ausbeuten abzufangen⁹.

Bemerkenswerterweise erfolgt ebenfalls keine Abspaltung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{X}$, wenn man als Liganden Maleinsäureanhydrid verwendet¹⁰; vielmehr erhält man bei diesen Versuchen unter Freisetzung von 3 Mol CO/Mol $[\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ Dicarboxylverbindungen der Zusammensetzung $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{M}(\text{CO})_2\text{L}_3\text{X}]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L}=\text{Maleinsäureimid}$ oder -anhydrid).

Schliesslich konnten vor kurzem Allen und Barrett¹² bei Umsetzungen halogensubstituierter Arylphosphine mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]$ (für $\text{M}=\text{Mo}$, $\text{X}=\text{Br}$; für $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$, $\text{X}=\text{Cl}$) die Tetracarboxylderivate $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{M}(\text{CO})_4\text{PR}_3\text{X}]$ [$\text{PR}_3=(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ bzw. $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$] darstellen. In allen anderen Fällen wurde wiederum Tetraalkylammonium-halogenid freigesetzt.

Im übrigen führten Versuche, solche Anionen aus substituierten Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe und Tetraalkylammonium-halogeniden zu erhalten, zu keinem Erfolg. Nur im Falle des $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Phen}$ bildet sich gemäss,

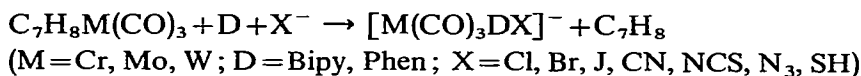


Jodo(1,10-phenanthrolin)tricarboxylmolybdat(0) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenJ}]^-$ in guten Ausbeuten⁶.

I. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $[\text{M}(\text{CO})_3\text{BipyX}]^-$ BZW. $[\text{M}(\text{CO})_3\text{PhenX}]^-$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{CN}, \text{NCS}, \text{N}_3, \text{SH}$)

In einer früheren Arbeit¹³ konnten wir zeigen, dass sich die Cycloheptatrienmetall-tricarboxyle der VI. Nebengruppe mit den *N*-Heterocyclen Bipy und Phen in polaren Lösungsmitteln, wie THF oder CH_3OH , zu den substituierten Hexacarbonylen $\text{M}(\text{CO})_3\text{D}(\text{THF})$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_3\text{D}(\text{CH}_3\text{OH})$ ($\text{D}=\text{Bipy}, \text{Phen}$) umsetzen.

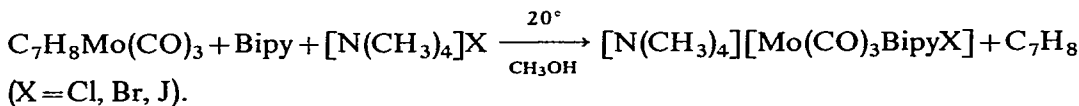
Aufgrund dieser Ergebnisse lag es nahe, die Anionen $[\text{M}(\text{CO})_3\text{BipyX}]^-$ bzw. $[\text{M}(\text{CO})_3\text{PhenX}]^-$, die als Substitutionsprodukte des $[\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ aufgefasst werden können, aus den Cycloheptatrienmetall-tricarboxylen und Bipy bzw. Phen bei gleichzeitiger Anwesenheit von X^- nach der allgemeinen Reaktionsgleichung darzustellen:



Setzt man z.B. $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{C}_7\text{H}_8\text{W}(\text{CO})_3$ mit Bipy und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) im Molverhältnis 1/1/1 in polaren Lösungsmitteln, wie CH_3OH oder

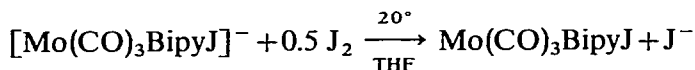
THF, im Temperaturbereich von 20 bis 120° um, so werden in beiden Fällen allerdings keine Halogenocarbonylmetallate(0) der Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{BipyX}]^-$ bzw. $[\text{W}(\text{CO})_3\text{BipyX}]^-$ gebildet, sondern die gemischten, substituierten Hexacarbonyle $\text{M}(\text{CO})_3\text{BipyCH}_3\text{OH}$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_3\text{BipyTHF}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$)¹³.

Führt man analoge Reaktionen dagegen mit Cycloheptatrienmolybdäntricarbonyl bei 20° in den gleichen Solvenzien durch, so entstehen in guten Ausbeuten die (Tetramethylammonium)halogeno(2,2'-bipyridin)tricarbonylmolybdate(0):

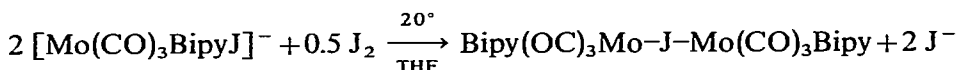


Diese dunkelvioletten, luftempfindlichen, mikrokristallinen, ionogenen Komplexe sind, wie das von Ziegler⁶ dargestellte $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenJ}]$, diamagnetisch und in unpolaren Lösungsmitteln schwer-löslich, in polaren Solvenzien dagegen löslich, wobei allerdings rasch $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{X}$ abgespalten wird. Deshalb zeigen diese Verbindungen in Aceton zunächst die für einen 1/1-Elektrolyten erwartete Leitfähigkeit, die jedoch wegen des sich in zunehmendem Masse bildenden $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{X}$ rasch ansteigt.

Nachdem es gelungen war, neben den Anionen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ und $[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{X}-\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ ($\text{X}=\text{J}, \text{CN}, \text{SCN}$) auch die analog zusammengesetzten Neutralkomplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$ und $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{X}-\text{Cr}(\text{CO})_5$ auf verschiedenen Wegen darzustellen^{5,14}, wurde zunächst versucht, durch schrittweise Oxydation von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyJ}]^-$ mit einer benzolischen Jodlösung die entsprechenden Derivate $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyJ}$ bzw. $\text{Bipy}(\text{OC})_3\text{Mo}-\text{J}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}$ gemäss,

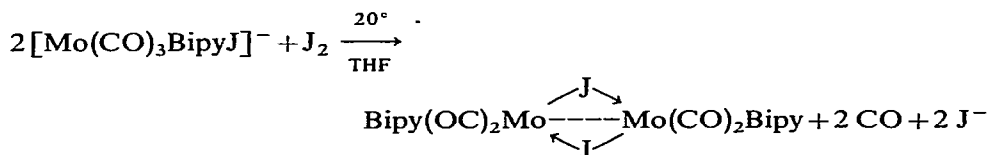


bzw.



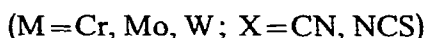
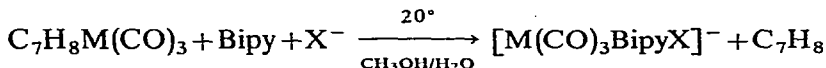
zu erhalten.

Es ergaben sich jedoch keinerlei Anhaltspunkte für die Bildung dieser Neutralkomplexe. Vielmehr entsteht unter partieller Eliminierung von CO in nur geringer Ausbeute die auch bei der Oxydation von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Bipy}]_2$ mit Jod bei 140° erhaltene Molybdän(I)-Verbindung $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{BipyJ}]_2$ ^{15,16}:



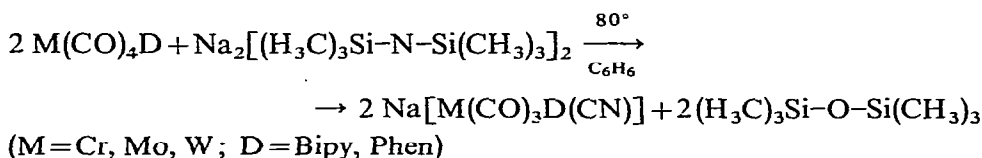
Auch bei der Oxydation von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyJ}]^-$ mit FeCl_3 bei 20° in THF wurden die beiden Neutralkomplexe nicht gebildet, da unter Ligandenaustausch zwischen der Ausgangsverbindung und dem FeCl_3 , unter gleichzeitiger Reduktion des Eisens, schwerlösliches $[\text{Fe}(\text{Bipy})_3]\text{Cl}_2$ entsteht, das sich von den übrigen, CO-freien Reaktionsprodukten, die nicht näher untersucht wurden, leicht abtrennen lässt.

Im Anschluss an die erfolgreiche Darstellung der drei Halogeno(2,2'-bipyridin)-tricarboxymolybdate(0) konnten nach dem gleichen Prinzip, nämlich von den Cycloheptatrienmetall-tricarboxylen und Bipy ausgehend, auch die Anionen $[\text{M}(\text{CO})_3\text{-BipyCN}]^-$ und $[\text{M}(\text{CO})_3\text{BipyNCS}]^-$ synthetisiert werden, wenn man für die Umsetzungen wässrig-methanolische Lösungen von KCN bzw. KSCN verwendet:

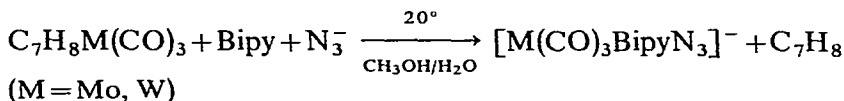


Die entsprechenden Phen-Komplexe konnten jedoch bisher nur vom Molybdän $\{[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenCN}]^- \text{ und } [\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenNCS}]^-\}$ erhalten werden, wobei auch hier die Thiocyanatogruppe über den Stickstoff an das Metall gebunden ist.

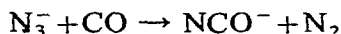
Die auf diesem Wege dargestellten Cyanokomplexe $[\text{M}(\text{CO})_3\text{BipyCN}]^-$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenCN}]^-$ sind identisch mit den gleichen Verbindungen, die Behrens und Knöchel¹⁷ vor kurzem auch durch Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_4\text{Bipy}$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_4\text{Phen}$ mit dem Natriumderivat des Hexamethyldisilazans¹⁸ darstellen konnten:



Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit KCN und KSCN waren die Reaktionen von $\text{C}_7\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ mit Bipy und NaN_3 nur beim Molybdän und Wolfram, nicht aber beim Chrom, erfolgreich:

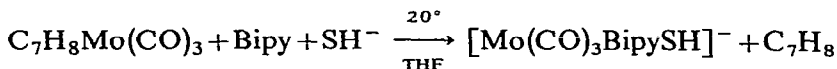


Aufgrund der IR-Spektren und der Gasanalysen, bei denen weder CO noch N_2 auftreten, lässt sich die Bildung von Isocyanat, wie sie von Beck und Fehlhammer¹⁹ gemäss



verschiedentlich nachgewiesen werden konnte, mit Bestimmtheit ausschliessen.

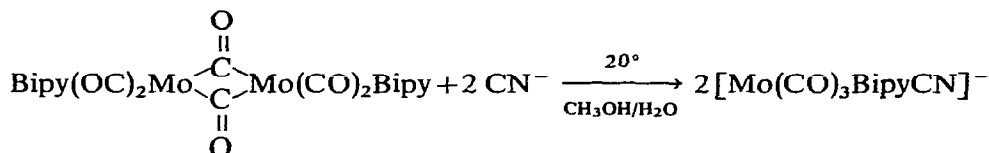
Mit NaSH gelang schliesslich nur noch in geringer Ausbeute die Darstellung der Molybdänverbindung $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipySH}]^-$:



Um von eventuell entstandenen Nebenprodukten abzutrennen, empfiehlt es sich, speziell für die Aufnahme der IR-Spektren, die jeweils entstandenen, diamagnetischen, tiefgefärbten Anionen $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DX}]^-$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}; \text{D} = \text{Bipy, Phen}; \text{X} = \text{CN, NCS, N}_3, \text{SH}$) mit grossvolumigen Kationen, wie $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]^{2+}$ oder $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ auszufällen, wobei gleichzeitig auch eine Stabilisierung der zur Zerset-

zung neigenden Anionen erfolgt. Nur im Falle der Cyano- und Isocyanato-verbindungen gelingt auch die Darstellung der analysenreinen Alkalisalze $K[Mo(CO)_3\text{-BipyCN}]$, $K[Mo(CO)_3\text{BipyNCS}]$ und $K[W(CO)_3\text{BipyCN}]$.

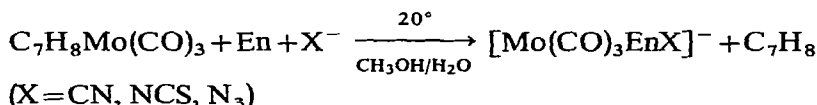
Wie Behrens, Lehnert und Sauerborn¹⁶ zeigen konnten, lassen sich die Cyano- bzw. Isothiocyanato(2,2'-bipyridin)tricarboxymolybdat(0)-Anionen, allerdings in sehr geringen Ausbeuten, auch aus dem CO-verbrückten $[Mo(CO)_3\text{Bipy}]_2$ ¹³ und KCN bzw. KSCN, z.B. gemäss



darstellen.

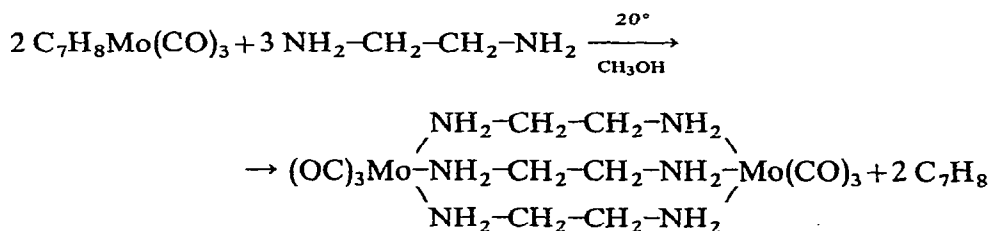
II. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $[Mo(CO)_3\text{EnX}]^-$ ($X = \text{CN}, \text{NCS}, \text{N}_3$)

Nachdem durch die Umsetzungen von $C_7H_8M(CO)_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit den relativ guten π -Acceptoren Bipy bzw. Phen und verschiedenen anionischen Liganden ein neuer Weg zur Darstellung von $[M(CO)_3\text{BipyX}]^-$ bzw. $[M(CO)_3\text{-PhenX}]^-$ gefunden wurde, sollten weitere Versuche klären, ob sich aus $C_7H_8Mo(CO)_3$, En und X^- ($X = \text{CN}, \text{NCS}, \text{N}_3$) auch die Anionen $[Mo(CO)_3\text{EnX}]^-$ bilden. Diesbezügliche Reaktionen ergaben nun, dass, trotz der fehlenden π -Acceptoreigenschaften dieses zweizähligen N-Liganden, gemäss



die bisher unbekannt, gelben, diamagnetischen, in polaren Solvenzien mässig löslichen Verbindungen des Typs $[Mo(CO)_3\text{EnX}]^-$ entstehen.

Die entsprechenden Halogenokomplexe werden dagegen auf diesem Wege nicht erhalten, da hierbei, wie bei den betreffenden Umsetzungen von $C_7H_8Mo(CO)_3$ mit En in Methanol, das bereits von Hieber und Mitarbeitern^{20,21} beschriebene, En-verbrückte, diamagnetische, praktisch in allen Solvenzien unlösliche $(OC)_3Mo\text{-}(En)_3Mo(CO)_3$ in nahezu quantitativer Ausbeute entsteht:



DISKUSSION DER IR-SPEKTREN

Für die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen des Typs $[M(CO)_3\text{DX}]^-$ kommt grundsätzlich, in Analogie zu den Neutralkomplexen $M(CO)_3\text{DL}$ ($L = \text{z.B.}$

(Fortsetzung siehe S. 673)

TABELLE I

CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN (IN cm^{-1}) VON VERBINDUNGEN DES TYPUS $[\text{M}(\text{CO})_3\text{DX}]^-$
(M = Cr, Mo, W; D = Bipy, Phen; X = Cl, Br, J, CN, NCS, N₃ und SH)

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

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-N})$ bzw. $\nu_3(\text{N=N=N})$	$\nu(\text{C-S})$ bzw. $\nu_2(\text{N=N=N})$	$\gamma(\text{C-H})$	pseudo-Symmetrie	Phase
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Cr}(\text{CO})_3\text{BipyCN}]_2$	1883 st 1766 sst	(A ₁) (E)	2083 s	772 m 762 m	C _{3v}	Fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Cr}(\text{CO})_3\text{BipyNCS}]_2$	1888 st 1722 sst	(A ₁) (E)	2090 m	766 m	C _{3v}	Fest/KBr
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyCl}]$	1907 st 1788 sst	(A ₁) (E)		761 st	C _{3v}	Fest/KBr
	1910 st 1791 sst	(A ₁) (E)			C _{3v}	Lsg. in CH ₃ CN
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyBr}]$	1898 st Zers.?	(A ₁)		764 m	C _{3v}	Fest/KBr
	1910 st 1792 sst	(A ₁) (E)			C _{3v}	Lsg. in CH ₃ CN
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyJ}]$	1893 st 1783 st } 1752 sst }	(A ₁) (E)		768 m	C _{3v}	Fest/KBr
	1912 st 1794 st-ss	(A ₁) (B ₁)			C _{2v}	Lsg. in CH ₃ CN
	1718 sst 1895 st	(A ₁) (A ₁)	2100 s		C _{3v}	Fest/KBr
$\text{K}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyCN}]$	1763 sst, (b) 1902 st 1893 Zers.?	(E) (A ₁)		766 m	C _{3v}	Fest/KBr
	1785 sst 1885 st	(E) (A ₁)	2090 ss		C _{3v}	Lsg. in CH ₃ CN
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyCN}]_2$	1763 sst 1905 st	(E) (A ₁)		770 s-m	C _{3v}	Fest/KBr
$\text{K}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyNCS}]$	1756 sst, (b) 1911 st 1897 m, Zers.? 1794 sst	(E) (A ₁) (E)	2123 m Zers.?	760 m	C _{3v}	Fest/KBr
			806 ss		C _{3v}	Lsg. in CH ₃ CN

$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyNCS}]_2$	1887 st 1771 sst	(A ₁) (E)	2080 m	806 ss	772 m	C _{3v}	Fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyN}_3]_2$	1887 st 1755 sst	(A ₁) (E)	2090 m	—?	763 m 764 m	C _{3v}	Fest/KBr
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipyN}_3]$	1889 st	(A ₁)	2095 m		762 m	C _{3v}	Fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{BipySH}]_2$	1745 sst 1911 st 1792 st 1718 sst	(E) (A ₁) (B ₁) (A ₁)				C _{2v}	Lsg. in CH ₃ CN
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenCN}]_2$	1882 st 1767 (sch) 1756 sst	(A ₁) (E)	2080 m		844 m (carbocycl.) 727 st (heterocycl.)	C _{3v}	Fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PhenNCS}]_2$	1880 st 1763 sst 1740 sst	(A ₁) (E)	2087 m	801 ss	854 m 848 m 842 m-si (carbocycl.) 725 st (heterocycl.)	C _{3v}	Fest/KBr
$\text{K}[\text{W}(\text{CO})_3\text{BipyCN}]$	1884 st 1761 sst 1893 st 1881 st, Zers.? 1778 sst	(A ₁) (E) (A ₁) (E)	2096 s		763 st	C _{3v}	Fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{W}(\text{CO})_3\text{BipyCN}]_2$	1873 st 1750 sst	(A ₁) (E)	2090 s		764 m	C _{3v}	Fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{W}(\text{CO})_3\text{BipyNCS}]_2$	1878 st 1755 sst	(A ₁) (E)	2078 m	806 ss	762 m	C _{3v}	Fest/KBr
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_3\text{BipyNCS}]$	1880 st 1761 sst	(A ₁) (E)	2095 m	801 s	767 m	C _{3v}	Fest/KBr
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][\text{W}(\text{CO})_3\text{BipyN}_3]_2^a$	1875 st 1750 sst	(A ₁) (E)	2100 ss	—?	763 m	C _{3v}	Fest/KBr

^a Diese Substanz zeigt eine Bande, die von freiem Azid-ion stammt.

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN (in cm^{-1}) VON VERBINDUNGEN DES TYPUS $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{EnX}]^-$
(X = CN, NCS, N_3)

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

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-N})$ bzw. $\nu_3(\text{N=N=N})$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{NH}_2)$	pseudo-Symmetric	Phase
K $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{EnCN}]$	1882 st	(A_1) 2100 s		3343 m	C_{3v}	Fest/KBr
	1750 (sch)	(E)		3300 m		
	1725 sst					
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{EnCN}]$	1895 st	(A_1) 2090 s		3350 s	C_{3v}	Fest/KBr
	1878 st, Zers.?			3297 s		
	1737 sst	(E)				
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{EnNCS}]$	1895 st	(A_1) 2085 m	795 ss	3370 ss	C_{3v}	Fest/KBr
	1755 (sch)	(E)		3310 ss		
	1740 sst					
$[\text{Ni}(\text{Phen})_2][\text{Mo}(\text{CO})_3\text{EnN}_3]_2$	1908 st	(A_1) 2090 m			C_{3v}	Lsg. in CH_3CN
	1897 st, Zers.?	(E)				
	1768 sst	(A_1) 2090 m				
	1888 st	(E)			C_{3v}	Fest/KBr
	1763 sst	(E)				

NH₃), entweder pseudo-C_{3v}- oder pseudo-C_{2v}-Symmetrie in Frage, je nachdem, ob die CO-Gruppen das Koordinationszentrum *cis*- oder *trans*-ständig umgeben.

Die IR-Spektren zeigen nun, dass den Komplexen in festem Zustand stets pseudo-C_{3v}-Symmetrie zukommt [2 ν(C–O) der Rassen A₁ + E], während speziell [Mo(CO)₃BipyJ][−] und [Mo(CO)₃BipySH][−] in Acetonitril transkonfiguriert (pseudo-C_{2v}) sind [3 ν(C–O) der Rassen 2A₁ + B₁].

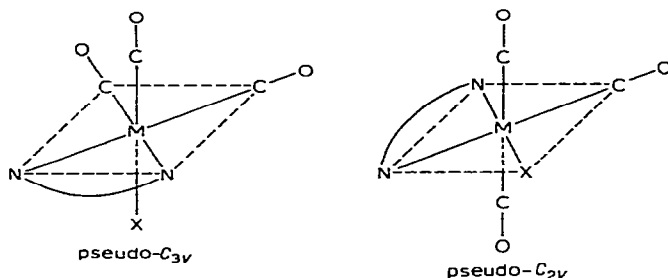


Fig. 1. Strukturmodelle für Anionen des Typs [M(CO)₃DX][−].

Die zwischen ca. 730 und 850 cm^{−1} auftretenden, starken Banden entsprechen den γ(C–H)-out-of-plane Deformationsschwingungen der heterocyclischen Liganden Bipy und Phen. Die kürzerwellige Schwingung wird dabei der γ(C–H) des carbocyclischen, die längerwellige der γ(C–H) des heterocyclischen Ringes im Phen-Liganden zugeschrieben.

Aufgrund der recht langwelligen Lage der C–N- und den relativ kurzwelligen Absorptionen der C–S-Schwingungen besitzen die Komplexe der Zusammensetzung [M(CO)₃D(NCS)][−] (M = Cr, Mo, W; D = Bipy, Phen) eine *Isothiocyanat*struktur mit einer M[←]N–C–S-Verknüpfung.

Infolge der gewinkelten M[←]N=N=N-Anordnung sollten eigentlich die auf den N₃[−]-Liganden zurückzuführenden Schwingungen ν_{1–3} IR-aktiv sein. Tatsächlich liess sich indessen nur ν₃(N=N=N) einwandfrei zuordnen, da ν₂ und ν₁ durch zahlreiche Ligandenabsorptionen verdeckt sind.

Für die Anionen mit dem zweizähligen En-Liganden gilt grundsätzlich das gleiche, wie für die oben beschriebenen Bipy- und Phen-Komplexe (vgl. Tabelle 2). Im festen Zustand kommt ihnen durchwegs pseudo-C_{3v}-Symmetrie zu.

TABELLE 3

Verbindungen ^a	Analysen gef. (ber.) (%)					Ausbeuten (%)
	C	H	Mo	N	X ^b	
[N(CH ₃) ₄][Mo(CO) ₃ BipyCl]	45.50 (45.71)	4.20 (4.48)	21.87 (21.52)	9.43 (9.41)	7.52 (7.96)	55.1
[N(CH ₃) ₄][Mo(CO) ₃ BipyBr]	41.72 (41.68)	3.72 (4.08)	18.96 (19.60)	8.38 (8.57)	17.00 (16.69)	71.8
[N(CH ₃) ₄][Mo(CO) ₃ BipyJ]	38.40 (38.00)	4.22 (3.73)	17.39 (17.82)	7.62 (7.83)	23.49 (23.65)	55.0

^a Bipy = C₁₀H₈N₂. ^b X = Cl, Br, J.

TABELLE 4

Verbindungen ^a	Analysen gef. (ber.) (%)							Ausbeuten (%)	
	C	H	K	M ^b	N	Ni	P		S
[Ni(Phen) ₂][Cr(CO) ₃ BipyCN] ₂	62.06 (62.18)	3.72 (3.24)		8.96 (8.42)	13.88 (13.60)	4.51 (4.75)			21.0
[Ni(Phen) ₂][Cr(CO) ₃ BipyNCS] ₂	59.72 (59.15)	3.61 (3.08)		8.34 (8.00)	13.31 (12.92)	4.70 (4.54)		4.93 (4.92)	24.8
K[Mo(CO) ₃ BipyCN]	41.42 (41.82)	1.81 (1.99)	10.01 (9.75)	23.23 (23.92)	10.09 (10.47)				65.6
[Ni(Phen) ₂][Mo(CO) ₃ BipyCN] ₂	57.86 (58.05)	3.37 (3.23)		14.86 (14.53)	12.93 (12.69)	4.13 (4.46)			24.5
K[Mo(CO) ₃ BipyNCS]	39.01 (38.77)	1.81 (1.85)	8.80 (9.02)	21.97 (22.14)	9.49 (9.71)			7.51 (7.39)	58.0
[Ni(Phen) ₂][Mo(CO) ₃ BipyNCS] ₂	55.85 (55.47)	3.39 (2.99)		13.59 (13.78)	11.94 (12.10)	4.00 (4.25)		4.37 (4.62)	15.6
[Ni(Phen) ₂][Mo(CO) ₃ BipyN ₃] ₂	54.99 (54.80)	3.34 (2.95)		13.93 (14.15)	16.23 (16.52)	4.07 (4.35)			33.1
[P(C ₆ H ₅) ₄][Mo(CO) ₃ BipyN ₃]	62.03 (61.90)	3.82 (3.90)		12.97 (13.40)	9.60 (9.76)		4.86 (4.32)		26.3
[Ni(Phen) ₂][Mo(CO) ₃ BipySH] ₂	55.15 (55.65)	3.02 (3.14)		14.10 (14.35)	10.31 (10.47)	3.98 (4.34)		4.66 (4.78)	27.1
[Ni(Phen) ₂][Mo(CO) ₃ PhenCN] ₂	59.32 (59.55)	3.36 (3.18)		14.66 (14.02)	12.94 (12.51)	4.37 (4.31)			88.0
[Ni(Phen) ₂][Mo(CO) ₃ PhenNCS] ₂	56.55 (56.97)	2.62 (2.81)		13.10 (13.37)	11.97 (11.72)	3.92 (4.09)		4.20 (4.47)	73.1
K[W(CO) ₃ BipyCN]	34.23 (34.35)	1.47 (1.64)	7.76 (8.00)	37.90 (37.55)	8.34 (8.10)				47.7
[Ni(Phen) ₂][W(CO) ₃ BipyCN] ₂	51.55 (51.30)	2.98 (2.67)		23.97 (24.58)	11.34 (11.20)	4.15 (3.92)			22.6
[Ni(Phen) ₂][W(CO) ₃ BipyNCS] ₂	49.40 (49.15)	2.73 (2.56)		23.51 (23.52)	10.46 (10.72)	4.03 (3.75)		3.85 (4.09)	49.0
[P(C ₆ H ₅) ₄][W(CO) ₃ BipyNCS]	55.37 (55.60)	3.75 (3.39)		22.19 (22.40)	5.43 (5.11)		3.50 (3.78)	3.62 (3.90)	44.1
[Ni(Phen) ₂][W(CO) ₃ BipyN ₃] ₂	48.63 (48.56)	2.82 (2.61)		24.44 (24.02)	14.24 (14.63)	3.47 (3.84)			37.3

^a Bipy = C₁₀H₈N₂; Phen = C₁₂H₈N₂; ^b M = Cr, Mo, W.

TABELLE 5

Verbindungen ^a	Analysen gef. (ber.) (%)							Ausbeuten (%)
	C	H	K	Mo	N	Ni	P	
K[Mo(CO) ₃ EnCN]	23.63 (23.62)	2.72 (2.64)	12.47 (12.81)	31.20 (31.44)	13.24 (13.78)			31.8
[P(C ₆ H ₅) ₄][Mo(CO) ₃ EnCN]	59.76 (59.51)	5.08 (4.66)		15.50 (15.85)	6.63 (6.94)		4.97 (5.12)	37.2
[P(C ₆ H ₅) ₄][Mo(CO) ₃ EnNCS]	56.55 (56.51)	4.62 (4.43)		15.92 (15.05)	6.69 (6.59)		5.03 (4.86)	16.8
[Ni(Phen) ₃][Mo(CO) ₃ EnN ₃] ₂	52.17 (52.53)	3.96 (3.98)		16.23 (16.49)	19.48 (19.26)	5.00 (5.05)		12.7

^a En = C₂H₈N₂.

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. Darstellung von [M(CO)₃BipyX]⁻ bzw. [M(CO)₃PhenX]⁻ (M = Cr, Mo, W; X = Cl, Br, J, CN, NCS, N₃, SH)

(A). *Darstellung von [N(CH₃)₄][Mo(CO)₃BipyX] (X = Cl, Br, J)*. Einwaagen: je 1 mMol C₇H₈Mo(CO)₃, Bipy und [N(CH₃)₄]X. Lösungsmittel: 10 ml CH₃OH. Reaktionszeit: 2–3 Tage. Reaktionstemperatur für X = Cl, Br: 20°; für X = J: 40°.

Beim Versetzen der violetten Reaktionslösungen mit ca. 5 ml H₂O fallen die dunkelroten (X = Cl) bzw. tiefvioletten (X = Br, J), kristallinen Verbindungen [N(CH₃)₄][Mo(CO)₃BipyX] aus, die mit 20 ml H₂O und anschliessend mit 5 ml THF und Äther gewaschen werden. Sie können notfalls, bei raschem Arbeiten, aus Acetonitril/Äther umgefällt werden. Für analytische Daten siehe Tabelle 3.

(B). *Darstellung von [M(CO)₃DX]⁻ (M = Cr, Mo, W; D = Bipy, Phen; X = CN, NCS, N₃, SH)*. Einwaagen: je 1 mMol C₇H₈M(CO)₃, Bipy bzw. Phen und je 1 mMol KCN, KSCN, NaN₃ oder NaSH. Lösungsmittel für X = CN, SCN, N₃: 15 ml CH₃OH + 5 ml H₂O; für X = SH: 20 ml THF. Reaktionszeit: 3 Tage. Reaktionstemperatur für M = Cr: 60°; für M = Mo, W: 20°.

Die Verbindungen K[Mo(CO)₃BipyCN], K[Mo(CO)₃BipyNCS] und K[W(CO)₃BipyCN] können aus den entsprechenden Reaktionslösungen direkt abfiltriert werden. Zur Entfernung von überschüssigem KCN bzw. KSCN wäscht man mit H₂O und wenig CH₃OH oder THF.

In allen anderen Fällen wird die Reaktionslösung filtriert, wobei M(CO)₃D(CH₃OH) bzw. M(CO)₃D(THF) zurückbleibt. Aus dem Filtrat werden die anionischen Komplexe [M(CO)₃DX]⁻ mit methanolischen Lösungen von [Ni(Phen)₃]Cl₂ bzw. [P(C₆H₅)₄]Cl ausgefällt. Zur Reinigung wäscht man rasch mit etwa 20 ml H₂O, 5 ml CH₃OH, 2 ml Aceton und 20–30 ml Äther. Für analytische Daten siehe Tabelle 4.

11. Darstellung von $[Mo(CO)_3EnX]^-$ ($X = CN, NCS, N_3$)

Einwaagen: je 1 mMol $C_7H_8Mo(CO)_3$, En und je 1 mMol KCN, KSCN oder NaN_3 . Lösungsmittel: 6 ml CH_3OH und 2 ml H_2O . Reaktionszeit: 4 Tage. Reaktionstemperatur: 20° .

Das hellgelbe, mikrokristalline $K[Mo(CO)_3EnCN]$ kann direkt aus der Reaktionslösung abfiltriert werden. In allen anderen Fällen verfährt man nach der unter I. B beschriebenen Vorschrift. Für analytische Daten siehe Tabelle 5.

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, S. 444f.
- 2 E. O. FISCHER UND K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1156.
- 3 H. BEHRENS UND H. ZIZLSPERGER, *Z. Naturforsch., B*, 16 (1961) 349.
- 4 E. W. ABEL, I. S. BUTLER UND I. G. REID, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2068.
- 5 H. BEHRENS UND R. SCHWAB, *Z. Naturforsch., B*, 19 (1964) 768.
- 6 W. ZIEGLER, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1968.
- 7 H. BEHRENS UND W. KLEK, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 292 (1957) 151.
- 8 W. HIEBER, W. ABECK UND H. K. PLATZER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 280 (1955) 252.
- 9 H. D. MURDOCH UND R. HENZI, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 166.
- 10 H. D. MURDOCH, R. HENZI UND F. CALDERAZZO, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 441.
- 11 H. D. MURDOCH UND R. HENZI, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 463.
- 12 A. D. ALLEN UND P. F. BARRETT, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 1649.
- 13 H. BEHRENS, E. LINDNER UND G. LEHNERT, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 439.
- 14 H. BEHRENS, R. SCHWAB UND D. HERRMANN, *Z. Naturforsch., B*, 21 (1966) 590.
- 15 H. BEHRENS UND W. ZIEGLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 365 (1969) 269.
- 16 H. BEHRENS, G. LEHNERT UND H. SAUERBORN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Erscheinen.
- 17 H. BEHRENS UND H. KNÖCHEL, unveröffentlichte Arbeiten.
- 18 W. WANNAGAT UND H. SEYFFERT, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 457.
- 19 W. BECK UND W. P. FEHLHAMMER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 146.
- 20 W. HIEBER UND F. MÜHLBAUER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 221 (1935) 337.
- 21 W. HIEBER, K. ENGLERT UND K. RIEGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 300 (1959) 295.

J. Organometal. Chem., 22 (1970) 665–676