

*Journal of Organometallic Chemistry*, 179 (1979) 253–261  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## SUBSTITUIERTE HALOGENOCARBONYLMETALLATE DES CHROMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

### III \*. LIGANDENSUBSTITUTION AN HALOGENOCARBONYLMETALLATEN DER VI. NEBENGRUPPE

WOLFDIETER A. SCHENK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg  
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 20. März 1979)

#### Summary

The halopentacarbonylmetal compounds of molybdenum and tungsten react with phosphines in polar aprotic solvents with CO substitution to give the ionic derivatives  $[LM(CO)_4X]^-$  ( $X = Cl, Br; M = Mo, W; L = i-Pr_nPh_{3-n}P, (Me_2N)_nPh_{3-n}P, (i-PrO)_nPh_{3-n}P, Ph_2MeP, Et_3P, (PhO)_3P, n = 0, 1, 2, 3$ ). The substitution of the halide ligand, which is catalysed by protic solvents, provides a convenient route to the neutral complexes  $LM(CO)_5$  and  $LL'M(CO)_4$  ( $L =$  phosphines;  $L' =$  ammonia, acetonitrile, pyridine, piperidine). *cis*-( $NH_3$ )( $i-Pr_3P$ ) $W(CO)_4$  in solution is slowly deuterated by  $D_2O$ . In this reaction all three hydrogen atoms appear to be exchanged simultaneously.

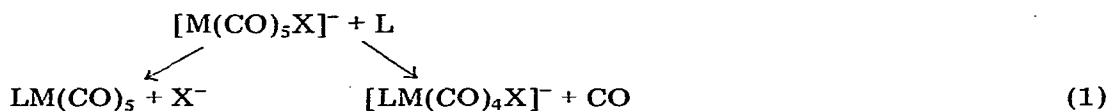
#### Zusammenfassung

Die Halogenopentacarbonylmetallate des Molybdäns und Wolframs reagieren mit Phosphinen in polaren aprotischen Lösungsmitteln unter CO-Substitution zu ionischen Derivaten  $[LM(CO)_4X]^-$  ( $X = Cl, Br; M = Mo, W; L = i-Pr_nPh_{3-n}P, (Me_2N)_nPh_{3-n}P, (i-PrO)_nPh_{3-n}P, Ph_2MeP, Et_3P, (PhO)_3P, n = 0, 1, 2, 3$ ). Der Austausch von komplex gebundenem Halogenid wird durch protische Lösungsmittel katalysiert, Neutralkomplexe  $LM(CO)_5$  und  $LL'M(CO)_4$  sind auf diesem Wege besonders leicht zugänglich ( $L =$  Phosphine,  $L' =$  Ammoniak, Acetonitril, Pyridin, Piperidin). *cis*-( $NH_3$ )( $i-Pr_3P$ ) $W(CO)_4$  wird in Lösung von  $D_2O$  langsam deuteriert, wobei alle drei H-Atome scheinbar simultan ausgetauscht werden.

\* Teil II, siehe Ref. 1.

## Einleitung

Die Halogenopentacarbonylmetallate der Metalle der VI. Nebengruppe [2] gehen wegen der hohen Reaktivität der Metall-Halogen-Bindung [3] einerseits und der *cis*-labilisierenden Wirkung der Halogenidliganden [4] andererseits leicht Substitutionsreaktionen ein (Gl. 1). Ausschliesslich CO-Substitution

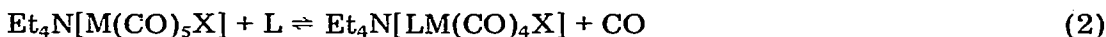


beobachtet man nur mit einigen Olefinen [5], mit *N*- und *P*-Donoren laufen beide Reaktionen stets nebeneinander ab [5–7]. Die Ergebnisse einer kinetischen Untersuchung des Systems  $[M(\text{CO})_5\text{X}]^-/\text{PR}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ ) wurden dahingehend interpretiert, dass ionische Substitutionsprodukte der Halogenopentacarbonylmetallate nur mit schwachen Donorliganden *L* zugänglich seien [3].

## Diskussion der Ergebnisse

### Reaktionen der Pentacarbonylmetallate $[M(\text{CO})_5\text{X}]^-$ mit Phosphinen

Die Umsetzung der ionischen Pentacarbonylkomplexe  $\text{Et}_4\text{N}[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ ,  $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  und  $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Br}]$  \* mit einer Reihe von Phosphinen in polaren aprotischen Lösungsmitteln (Diglyme, THF) führt bei 20–50°C in einer Gleichgewichtsreaktion zu ionischen Substitutionsprodukten:



( $M = \text{Mo}, \text{X} = \text{Cl}$ :  $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}, \text{Ph}_2\text{MeP}, \text{Ph}_2\text{-i-PrP}, \text{Et}_3\text{P}, \text{i-Pr}_3\text{P}, \text{Ph}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{P}, \text{Ph}_2(\text{i-PrO})\text{P}, (\text{i-PrO})_3\text{P}$ ;

$M = \text{W}, \text{X} = \text{Cl}$ :  $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}, \text{Ph}_2\text{-i-PrP}, \text{Ph-i-Pr}_2\text{P}, \text{i-Pr}_3\text{P}, \text{Ph}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{P}, \text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}, \text{Ph}_2(\text{i-PrO})\text{P}, \text{Ph}(\text{i-PrO})_2\text{P}, (\text{i-PrO})_3\text{P}, (\text{PhO})_3\text{P}$ ;

$M = \text{W}, \text{X} = \text{Br}$ :  $\text{L} = \text{i-Pr}_3\text{P}, \text{Ph}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{P}, \text{Ph}_2(\text{i-PrO})\text{P}, \text{Ph}(\text{i-PrO})_2\text{P}$ )

Die Rückreaktion der Triphenylphosphinkomplexe  $[\text{Ph}_3\text{PM}(\text{CO})_4\text{Cl}]^-$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) mit CO verläuft schon bei 20°C und 1 bar rasch und nahezu quantitativ, zur Darstellung ionischer Substitutionsprodukte gemäss Gl. 2 ist es daher vorteilhaft, das freigesetzte CO durch häufiges Abpumpen aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Neben der Bildung des gewünschten ionischen Derivates beobachtet man die Abspaltung von  $\text{X}^-$  aus Edukt und Produkt, die zu den nichtionischen Verbindungen  $\text{LM}(\text{CO})_5$  und  $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$  führt. Mit der vom Chlor zum Iod hin zunehmenden Reaktivität der  $M\text{-X}$ -Bindung [3] und dem in der gleichen Reihe abnehmenden *cis*-labilisierenden Effekt der Halogenidliganden [4] nimmt das Ausmass dieser Neben- bzw. Folgereaktionen zu. Bromo- und Iodokomplexe sind daher besser durch photochemische Phosphinabspaltung aus Bis(phosphin)-Komplexen zu erhalten [1]. Die früher gefundene Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Basizität der Phosphinliganden *L* [3,7] fanden wir nicht bestätigt, Reaktion 2 liefert mit starken Donorphosphinen wie  $\text{Et}_3\text{P}$  und  $\text{i-Pr}_3\text{P}$  ebenso

\* Me = Methyl, Et = Ethyl, i-Pr = Isopropyl, Ph = Phenyl.

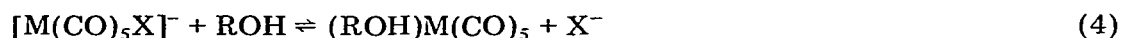
glatt das gewünschte ionische Substitutionsprodukt wie mit Arylphosphinen und Phosphiten.

In protischen Lösungsmitteln reagieren die Halogenopentacarbonylmetallate nahezu ausschliesslich unter Substitution des Halogenidliganden.



(X = Cl, Br; M = Cr, L = MeCN; M = Mo, L = Pyridin; M = W, L = MeCN, Pyridin, Ph<sub>3</sub>P, Ph<sub>3</sub>As, Ph<sub>3</sub>Sb)

IR-spektroskopisch lässt sich nachweisen, dass Reaktion 3 in zwei Stufen abläuft: Zunächst stellt sich rasch ein Gleichgewicht (Gl. 4) ein, das für X = I



vollständig auf der Seite der Iodokomplexe, für X = Cl oder Br und primäre Alkohole ROH weitgehend auf der Seite der Alkoholkomplexe liegt. In Tabelle 1 sind die CO-Valenzschwingungsfrequenzen der auf diese Weise in Lösung erhaltenen Ethanolkomplexe zusammengestellt. Übereinstimmende Spektren erhält man nach UV-Bestrahlung der Hexacarbonyle in EtOH [8], was die Identität der in der Lösung vorhandenen Spezies hinreichend sichert.

In der zweiten Stufe reagiert der Ethanolkomplex mit dem zugesetzten Liganden weiter zum Monosubstitutionsprodukt. Monosubstituierte Komplexe LM(CO)<sub>5</sub> sind auf diesem Wege besonders leicht und in hohen Ausbeuten zugänglich. Über den Mechanismus dieser Katalyse können wir, solange keine kinetischen Messungen vorliegen, keine endgültigen Aussagen machen. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass zunächst der anionische Komplex vom Lösungsmittel protoniert und damit die Metall-Halogen-Bindung aktiviert wird. Die Protonierung von Komplexen [M(CO)<sub>5</sub>X]<sup>-</sup> bei tiefer Temperatur wurde vor kurzem beschrieben. Die entstehenden Halogenwasserstoffkomplexe M(CO)<sub>5</sub>-XH liessen sich spektroskopisch nachweisen und sind nur bis -30°C beständig [9].

### Eigenschaften der Tetracarbonylmetallate [LM(CO)<sub>4</sub>X]<sup>-</sup>

#### Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der komplexen Anionen [LM(CO)<sub>4</sub>X]<sup>-</sup> bestehen im Carbonylbereich aus den bei *cis*-Anordnung von L und X zu erwartenden vier intensiven Banden (3A' + A'', C<sub>s</sub>-Symmetrie). Für das Auftreten von *trans*-Isomeren ergaben sich keinerlei Hinweise. In Tabelle 2 sind die CO-Valenzschwingungsfrequenzen der Komplexe Et<sub>4</sub>N[LM(CO)<sub>4</sub>X] zusammengefasst,

TABELLE 1

CO-VALENZSCHWINGUNGSFREQUNZEN (cm<sup>-1</sup>) DER IN LÖSUNG ERHALTENEN ETHANOL-PENTACARBONYL-METALLKOMPLEXE (nach Gl. 4, in Ethanol)

Komplex	A <sub>1</sub> (2)	E	A <sub>1</sub> (1)
EtOHCr(CO) <sub>5</sub>	2071.0	1936.5	1891.0
EtOHMo(CO) <sub>5</sub>	2076.0	1940.0	1891.0
EtOHW(CO) <sub>5</sub>	2073.0	1930.0	1890.0

TABELLE 2

CO-VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER KOMPLEXE  $\text{Et}_4\text{N}[\text{LM}(\text{CO})_4\text{X}]$  (in THF)

Komplex	A'	A''	A'	A'
$\text{Et}_4\text{N}[\text{Ph}_2\text{MePMo}(\text{CO})_4\text{Cl}]$	2007	1890	1868	1816
$\text{Et}_4\text{N}[\text{Et}_3\text{PMo}(\text{CO})_4\text{Cl}]$	2002	1882	1865	1812
$\text{Et}_4\text{N}[\text{Ph}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{PMo}(\text{CO})_4\text{Cl}]$	2002	1888	1873	1823
$\text{Et}_4\text{N}[\text{Ph-i-Pr}_2\text{PW}(\text{CO})_4\text{Cl}]$	1997	1869	1857	1812
$\text{Et}_4\text{N}[\text{Ph}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{PW}(\text{CO})_4\text{Cl}]$	1998	1879	1863	1817
$\text{Et}_4\text{N}[\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PW}(\text{CO})_4\text{Cl}]$	2000	1875	1864	1812
$\text{Et}_4\text{N}[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PW}(\text{CO})_4\text{Cl}]$	2000	1873	1860	1806
$\text{Et}_4\text{N}[\text{i-Pr}_3\text{PW}(\text{CO})_4\text{Br}]$	1997	1872	1857	1809
$\text{Et}_4\text{N}[\text{Ph}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{PW}(\text{CO})_4\text{Br}]$	2002	1884	1867	1819

soweit sie noch nicht an anderer Stelle aufgeführt worden sind [1,10]. Die übrigen Banden dieser Verbindungen sind den Schwingungen des Phosphinliganden und des Kations, im Bereich unter  $700 \text{ cm}^{-1}$  den für Metallcarbonylkomplexe charakteristischen MCO-Deformations- und MC-Valenzschwingungen zuzuordnen, die M-Cl-Valenzschwingung beobachtet man als mittelstarke Bande bei  $235\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ .

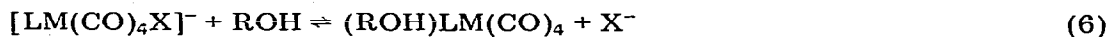
### Reaktionen

Die Reaktionen der substituierten anionischen Komplexe werden bestimmt durch die Labilität der Metall-Halogen Bindung und den *cis*-labilisierenden Einfluss des Halogenidliganden. Die leichte Substituierbarkeit des Triphenylphosphins in  $[\text{Ph}_3\text{PM}(\text{CO})_4\text{Cl}]^-$  war bereits zuvor erwähnt worden. Sie zeigt sich auch in der schon bei  $20^\circ\text{C}$  in Lösung langsam ablaufenden Zersetzung zu  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{Cl}]^-$ , deren erster Schritt sicherlich die Spaltung der Metall-Phosphor-Bindung ist. Die Komplexe mit den stärker basischen Alkylphosphinliganden sind in dieser Hinsicht deutlich stabiler. Dennoch findet man bei dem Versuch, sie mit einem zweiten Phosphin gemäss Gl. 5 umzusetzen, neben dem gemischt



substituierten Produkt auch immer grössere Mengen des symmetrischen Komplexes  $\text{L}'_2\text{M}(\text{CO})_4$ .

Auch bei den substituierten Halogenocarbonylmetallaten wird die Abspaltung des Halogenidliganden durch protische Lösungsmittel beschleunigt. Es stellt sich ein Gleichgewicht (Gl. 6) ein, das für primäre Alkohole ROH in  $10^{-2} \text{ M}$



Lösung fast vollständig auf der rechten Seite liegt. Die Alkoholkomplexe liegen in Lösung als *cis*-Isomere vor, von den vier CO-Valenzschwingungsabsorptionen fallen die beiden mittleren bisweilen zu einer breiten Bande zusammen (Tabelle 3). Der komplex gebundene Alkohol lässt sich leicht gegen andere Liganden austauschen, z.B. Ammoniak, Acetonitril, Pyridin, Piperidin. Die Darstellung einzelner Amin-Phosphin-Tetracarbonylmetall-Komplexe wurde mehrfach in der Literatur erwähnt.[1,11,12]. Der hier beschriebene Zugang zu dieser Verbindungsklasse ist aber allen bisherigen Verfahren in bezug auf Einfachheit

TABELLE 3

CO-VALENZSCHWINGUNGSABSORPTIONEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER IN LÖSUNG ERHALTENEN ETHANOLKOMPLEXE *cis*-(EtOH)LM(CO)<sub>4</sub> (nach Gl. 6, in Ethanol)

Komplex	A'	A''	A'	A'
(EtOH)(Ph <sub>3</sub> P)Mo(CO) <sub>4</sub>	2019	1905	1895	1849
(EtOH)(Ph <sub>2</sub> -i-PrP)Mo(CO) <sub>4</sub>	2017	1904	1893	1844
(EtOH)(i-Pr <sub>3</sub> P)Mo(CO) <sub>4</sub>	2012	1893	1893	1842
(EtOH)[Ph <sub>2</sub> (i-PrO)P]Mo(CO) <sub>4</sub>	2020	1908	1903	1851
(EtOH)[(i-PrO) <sub>3</sub> P]Mo(CO) <sub>4</sub>	2023	1910	1901	1848
(EtOH)(Ph <sub>3</sub> P)W(CO) <sub>4</sub>	2013	1895	1890	1844
(EtOH)(Ph <sub>2</sub> -i-PrP)W(CO) <sub>4</sub>	2012	1894	1887	1840
(EtOH)(i-Pr <sub>3</sub> P)W(CO) <sub>4</sub>	2008	1880	1880	1839
(EtOH)[(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P]W(CO) <sub>4</sub>	2011	1885	1885	1841
(EtOH)[Ph <sub>2</sub> (i-PrO)P]W(CO) <sub>4</sub>	2015	1899	1890	1845
(EtOH)[(i-PrO) <sub>3</sub> P]W(CO) <sub>4</sub>	2017	1903	1891	1845
(EtOH)[(PhO) <sub>3</sub> P]W(CO) <sub>4</sub>	2028	1915	1909	1862

der Durchführung und Vielseitigkeit der einsetzbaren Liganden weit überlegen.

Die *cis*-Amin-Phosphin-Komplexe sind gelbe kristalline, im festen Zustand luftstabile Substanzen. Ihre Infrarotspektren im CO-Valenzschwingungsbereich sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Acetonitril-Verbindungen zersetzen sich in Lösung rasch nach Gl. 7, ein Resultat der Substitutionslabilität der



Metall-Stickstoff-Bindung. In Acetonitril-Lösung sind sie dagegen stabil, was als Hinweis dafür zu werten ist, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion die reversible Spaltung der Metall-Stickstoff-Bindung ist.

(i-Pr<sub>3</sub>P)(NH<sub>3</sub>)W(CO)<sub>4</sub> ( $\nu(\text{NH})$  3375, 3300  $\text{cm}^{-1}$ ) wird in THF/D<sub>2</sub>O in Gegenwart einer Spur NaOD rasch vollständig deuteriert ( $\nu(\text{ND})$  2515, 2400  $\text{cm}^{-1}$ ). Im Gegensatz zu NH<sub>3</sub>W(CO)<sub>5</sub> [12] beobachtet man jedoch eine langsame Deuterierung auch in Abwesenheit von Base: In THF/D<sub>2</sub>O 5/1 ist dieser Komplex in 24 h bei 20°C etwa zur Hälfte deuteriert, das Reaktionsgemisch besteht nach Aussage seines IR-Spektrums nur aus (i-Pr<sub>3</sub>P)(NH<sub>3</sub>)W(CO)<sub>4</sub> und (i-Pr<sub>3</sub>P)(ND<sub>3</sub>)-

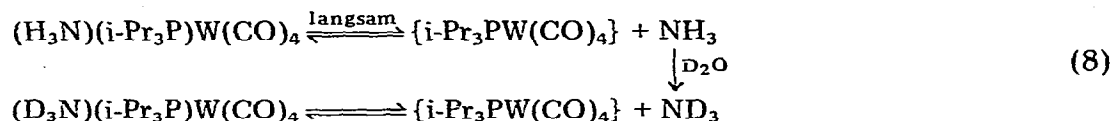
TABELLE 4

CO-VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DER AMIN-PHOSPHIN-KOMPLEXE *cis*-LL'M(CO)<sub>4</sub> (in Hexan)

Komplex	A'	A'	A''	A'
(CH <sub>3</sub> CN)(i-Pr <sub>3</sub> P)Mo(CO) <sub>4</sub>	2017.0	1914.5	1903.0	1877.0
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)(Ph <sub>2</sub> MeP)Mo(CO) <sub>4</sub>	2016.5	1918.0	1895.5	1878.0
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)(Et <sub>3</sub> P)Mo(CO) <sub>4</sub>	2013.5	1913.0	1891.5	1874.0
(NH <sub>3</sub> )(i-Pr <sub>3</sub> P)W(CO) <sub>4</sub>	2000	1878	1868	1835 <sup>a</sup>
(CH <sub>3</sub> CN)(Ph <sub>3</sub> P)W(CO) <sub>4</sub>	2018	1900	1900	1851 <sup>b</sup>
(CH <sub>3</sub> CN)[(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P]W(CO) <sub>4</sub>	2013	1890	1890	1845 <sup>b</sup>
(CH <sub>3</sub> CN)[(i-PrO) <sub>3</sub> P]W(CO) <sub>4</sub>	2026.0	1926.6	1906.0	1879.5
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)(i-Pr <sub>3</sub> P)W(CO) <sub>4</sub>	2007.0	1902.0	1877.0	1870.0
(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH)(i-Pr <sub>3</sub> P)W(CO) <sub>4</sub>	2008.0	1895.0	1877.5	1861.0

<sup>a</sup> Aufgenommen in THF, unlöslich in Hexan. <sup>b</sup> Aufgenommen in Acetonitril, unlöslich in Hexan.

$W(CO)_4$ , es enthält keine nachweisbare Menge an teilweise deuteriertem Produkt. Ein statistisches Gemisch  $(i\text{-Pr}_3P)(N(H,D)_3)W(CO)_4$  wurde durch H—D-Austausch mit HOD/NaOH erhalten ( $\nu(NH)$ : 3375, 3350, 3325, 3300  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(ND)$ : 2515, 2465, 2420, 2400  $\text{cm}^{-1}$ ). Offensichtlich ist beim unkatalysierten H—D-Austausch die Spaltung der Wolfram—Stickstoff-Bindung, die hier wegen des *cis*-labilisierenden Einflusses des Phosphinliganden wesentlich rascher verläuft als bei  $NH_3W(CO)_5$ , der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Deuterierung des freigesetzten  $NH_3$  verläuft um Grössenordnungen schneller und ist im statistischen Mittel beendet, bevor die Wolfram—Stickstoff-Bindung wieder geschlossen wird (Gl. 8).



### Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin—Elmer-Spektrometer 283, kalibriert mit Gasspektren von CO, DCl und  $H_2O$ . Alle Versuche wurden unter den für luftempfindliche Substanzen üblichen Vorsichtsmassnahmen durchgeführt. Bereits bekannte Verbindungen wurden anhand ihrer physikalischen und spektroskopischen Daten identifiziert.

#### *Tetraethylammonium-Halogenotetracarbonylphosphinmetallate*

(a) *Aus Halogenopentacarbonylmetallaten.* Die in Lit. [10] angegebene Vorschrift kann ohne weiteres auf Ansatzgrössen bis 20 mmol übertragen werden, wobei die Konzentration der eingesetzten Carbonylverbindung 0.1 mol/l nicht überschreiten sollte. Ausbeuten:  $Et_4N[Ph_2MePMo(CO)_4Cl]$  85%,  $Et_4N[Et_3PMo(CO)_4Cl]$  74%,  $Et_4N[Ph_2(Me_2N)PMo(CO)_4Cl]$  30%,  $Et_4N[Ph\text{-}i\text{-Pr}_2PW(CO)_4Cl]$  90%,  $Et_4N[i\text{-Pr}_3PW(CO)_4Cl]$  [1] 92%,  $Et_4N[Ph_2(Me_2N)PW(CO)_4Cl]$  89%,  $Et_4N[Ph(Me_2N)_2PW(CO)_4Cl]$  69%,  $Et_4N[(Me_2N)_3PW(CO)_4Cl]$  92%,  $Et_4N[Ph_2(Me_2N)PW(CO)_4Br]$  60%.

(b) *Aus Metallhexacarbonyl, thermisch.* Je 10 mmol Hexacarbonyl und Tetraethylammoniumhalogenid werden in 50 ml Diglyme nach Abel [2] zum Halogenopentacarbonylmetallat umgesetzt. Die Lösung wird noch warm filtriert, man setzt 12 mmol Phosphin zu und lässt bei 20°C (Mo) bzw. 50°C (W) i. Vak. reagieren, bis das Halogenopentacarbonylmetallat vollständig umgesetzt ist (IR-Spektrum). Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und das Produkt durch Zutropfen von 50 ml Diethylether und 100 ml Petrolether ausgefällt. Man filtriert ab, wäscht das Produkt mehrmals mit Diethylether und kristallisiert aus THF/Petrolether um. Ausbeuten:  $Et_4N[Ph_2\text{-}i\text{-Pr}PMo(CO)_4Cl]$  [1] 82%,  $Et_4N[i\text{-Pr}_3PMo(CO)_4Cl]$  [1] 80%,  $Et_4N[Ph_3PW(CO)_4Cl]$  [10] 89%,  $Et_4N[Ph_2\text{-}i\text{-Pr}W(CO)_4Cl]$  [1] 92%,  $Et_4N[i\text{-Pr}_3PW(CO)_4Cl]$  [1] 95%,  $Et_4N[(i\text{-Pr}O)_3PW(CO)_4Cl]$  [10] 90%,  $Et_4N[i\text{-Pr}_3PW(CO)_4Br]$  52%.

#### *Amin- und Phosphin-pentacarbonylmetallkomplexe aus Tetraethylammonium-Halogeno-pentacarbonylmetallaten*

(a) *Acetonitril-pentacarbonylchrom und -wolfram.* 5 mmol  $Et_4N[M(CO)_5X]$

(M = Cr, W, X = Cl, Br) werden bei 0°C in einem Gemisch aus 5 ml Acetonitril und 5 ml Ethanol gelöst. Man tropft 10 ml Wasser zu und engt i. Vak. auf 15 ml ein. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, 3 mal mit je 5 ml Acetonitril/Wasser 1/10 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeuten:  $\text{CH}_3\text{CNCr}(\text{CO})_5$  [13] 77%,  $\text{CH}_3\text{CNW}(\text{CO})_5$  [13,14] 90%.

(b) *Pyridin-pentacarbonylmolybdän und -wolfram*. 5 mmol  $\text{Et}_4\text{N}[\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]$  (M = Mo, W, X = Cl, Br) werden bei 0°C in einem Gemisch aus 2 ml Pyridin und 20 ml Ethanol gelöst. Man tropft 20 ml Wasser zu und engt i. Vak. auf 30 ml ein. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, 3 mal mit je 5 ml Ethanol/Wasser 1/2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeuten:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NMo}(\text{CO})_5$  [15] 80%,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NW}(\text{CO})_5$  [15,16] 98%.

(c) *Triphenylphosphin-, arsin- und -stibinpentacarbonylwolfram*. 3 mmol  $\text{Et}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{X}]$  (X = Cl, Br) und 3.5 mmol des Liganden werden in 40 ml Ethanol über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur vollständigen Fällung des Produktes tropft man 5 ml Wasser zu, filtriert ab und kristallisiert aus Dichlormethan/Ethanol um. Ausbeuten:  $\text{Ph}_3\text{PW}(\text{CO})_5$  [17] 83%,  $\text{Ph}_3\text{AsW}(\text{CO})_5$  [18] 84%,  $\text{Ph}_3\text{SbW}(\text{CO})_5$  [18] 85%.

#### *cis-Amin-Phosphin-Tetracarbonylmetall-Komplexe aus Tetraethylammonium-Chlorotetracarbonylphosphinmetallaten*

(a) *Acetonitril-Komplexe*. 5 mmol des Chlorotetracarbonylphosphinmetallates werden in 10 ml Acetonitril gelöst (20 ml für die schwerer löslichen Triphenylphosphinderivate), die Lösung wird dann mit der gleichen Menge Ethanol versetzt und 1 h bei Raumtemperatur (0°C bei der Molybdänverbindung) gerührt. Man tropft 10 ml Wasser zu, filtriert das ausgefallene Produkt ab, wäscht 2 mal mit 10 ml Acetonitril/Ethanol/Wasser 1/6/3 und trocknet i. Vak. Ausbeuten:  $(i\text{-Pr}_3\text{P})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Mo}(\text{CO})_4$  63%,  $(i\text{-Pr}_3\text{P})(\text{CH}_3\text{CN})\text{W}(\text{CO})_4$  [1] 90%,  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}](\text{CH}_3\text{CN})\text{W}(\text{CO})_4$  57%,  $[(i\text{-PrO})_3\text{P}](\text{CH}_3\text{CN})\text{W}(\text{CO})_4$  93%,  $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{CH}_3\text{CN})\text{W}(\text{CO})_4$  90%.

(b) *Pyridin- und Piperidin-Komplexe*. 5 mmol Chlorotetracarbonylphosphinmetallat werden in einem Gemisch aus 2 ml Pyridin bzw. Piperidin und 20 ml Ethanol bei 0°C gelöst. Man tropft langsam 10 ml Wasser zu und engt i. Vak. auf 20 ml ein. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, 3 mal mit 5 ml Ethanol/Wasser 1/2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeuten:  $(\text{Ph}_2\text{MeP})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Mo}(\text{CO})_4$  94%,  $(\text{Et}_3\text{P})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Mo}(\text{CO})_4$  82%,  $(i\text{-Pr}_3\text{P})(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})\text{W}(\text{CO})_4$  82%,  $(i\text{-Pr}_3\text{P})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{W}(\text{CO})_4$  85%.

(c) *Ammoniak-triisopropylphosphin-tetracarbonylwolfram*. 1 mmol  $\text{Et}_4\text{N}[(i\text{-Pr}_3\text{PW}(\text{CO})_4\text{Cl})]$  wird bei 0°C in 20 ml Ethanol aufgenommen, mit 5 ml konz. Ammoniak und 6 ml Wasser versetzt und i. Vak. langsam auf die Hälfte eingengt. Das Produkt fällt dabei in gelben Kristallen aus, wird abfiltriert, mit verd. Ammoniak/Ethanol 2/1 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Anschliessend wird noch 2 mal mit 5 ml Hexan gewaschen und getrocknet, Ausbeute 95%.

#### *Deuterierung von Ammoniak-triisopropylphosphintetracarbonylwolfram*

(a) *Ohne Basenkatalyse*. Die Lösung von 0.1 g (0.2 mmol) des Ammoniakkomplexes in 5 ml THF wird mit 1 ml  $\text{D}_2\text{O}$  versetzt und 24 h bei 20°C stehen gelassen. Dann wird zur Trockne abgezogen, der Rückstand 2 mal mit 5 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das so erhaltene Produkt besteht zu

TABELLE 5  
ANALYTISCHE DATEN DER NEU DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Substanz	Analysen (gef. (ber.) (%))			Fp. (°C)
	C	H	N	
Et <sub>4</sub> N[Ph <sub>2</sub> MePMo(CO) <sub>4</sub> Cl]	52.1 (52.3)	5.71 (5.80)	2.49 (2.44)	100–101
Et <sub>4</sub> N[Et <sub>3</sub> PMo(CO) <sub>4</sub> Cl]	44.1 (44.0)	7.25 (7.17)	2.83 (2.85)	128–130
Et <sub>4</sub> N[Ph <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> N)PMo(CO) <sub>4</sub> Cl]	50.8 (51.8)	6.24 (6.02)	4.61 (4.65)	117
Et <sub>4</sub> N[Ph-i-Pr <sub>2</sub> PW(CO) <sub>4</sub> Cl]	44.0 (44.0)	6.14 (5.99)	2.11 (2.14)	139
Et <sub>4</sub> N[Ph <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> N)PW(CO) <sub>4</sub> Cl]	45.2 (45.2)	5.20 (5.25)	4.05 (4.06)	121 (Zers.)
Et <sub>4</sub> N[Ph(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> PW(CO) <sub>4</sub> Cl]	39.9 (40.2)	5.56 (5.67)	6.32 (6.39)	147–148
Et <sub>4</sub> N[(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PW(CO) <sub>4</sub> Cl]	34.5 (34.6)	6.13 (6.13)	9.05 (8.97)	95 (Zers.)
Et <sub>4</sub> N[i-Pr <sub>3</sub> PW(CO) <sub>4</sub> Br]	37.7 (37.8)	6.12 (6.20)	2.10 (2.10)	225
Et <sub>4</sub> N[Ph <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> N)PW(CO) <sub>4</sub> Br]	42.0 (42.5)	5.03 (4.93)	3.73 (3.81)	136
(CH <sub>3</sub> CN)(i-Pr <sub>3</sub> P)Mo(CO) <sub>4</sub>	43.2 (44.0)	5.98 (5.91)	3.16 (3.42)	72–73
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)(Ph <sub>2</sub> MeP)Mo(CO) <sub>4</sub>	54.1 (54.2)	3.81 (3.72)	2.88 (2.87)	61–62
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)(Et <sub>3</sub> P)Mo(CO) <sub>4</sub>	44.3 (44.5)	5.05 (4.97)	3.42 (3.46)	66–67
(NH <sub>3</sub> )(i-Pr <sub>3</sub> P)W(CO) <sub>4</sub>	33.3 (33.0)	5.10 (5.11)	2.90 (2.96)	105 (Zers.)
(CH <sub>3</sub> CN)(Ph <sub>3</sub> P)W(CO) <sub>4</sub>	47.8 (48.1)	3.35 (3.03)	2.40 (2.34)	151 (Zers.)
(CH <sub>3</sub> CN)[(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P]W(CO) <sub>4</sub>	28.5 (28.8)	4.11 (4.23)	11.3 (11.2)	105 (Zers.)
(CH <sub>3</sub> CN)[(i-PrO) <sub>3</sub> P]W(CO) <sub>4</sub>	32.9 (33.0)	4.56 (4.44)	2.57 (2.56)	60
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)(i-Pr <sub>3</sub> P)W(CO) <sub>4</sub>	39.6 (40.4)	4.84 (4.90)	2.54 (2.62)	125–126
(C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NH)(i-Pr <sub>3</sub> P)W(CO) <sub>4</sub>	39.7 (39.9)	6.02 (5.96)	2.55 (2.59)	152 (Zers.)

gleichen Teilen aus (NH<sub>3</sub>)(i-Pr<sub>3</sub>P)W(CO)<sub>4</sub> und (ND<sub>3</sub>)(i-Pr<sub>3</sub>P)W(CO)<sub>4</sub>.

(b) *In Gegenwart von NaOD.* In einem Gemisch aus 5 ml THF und 1 ml D<sub>2</sub>O werden bei 0°C 10 mg Natrium und anschliessend 0.1 g des Ammoniakkomplexes gelöst. Nach 10 min wird zur Trockne abgezogen, der Rückstand mit 5 ml Toluol extrahiert, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird 2 mal mit 5 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das so erhaltene Produkt ist reines *cis*-(ND<sub>3</sub>)(i-Pr<sub>3</sub>P)W(CO)<sub>4</sub>. Das statistisch teildeuterte Produkt (N(H,D)<sub>3</sub>)(i-Pr<sub>3</sub>P)W(CO)<sub>4</sub> erhält man analog mit 0.5 ml H<sub>2</sub>O + 0.5 ml D<sub>2</sub>O. Die Tabelle 5 fasst die analytischen Ergebnisse zusammen.

#### Dank

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt und Herrn Prof. Dr. H. Werner gilt mein Dank für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit. Den Firmen BASF AG und Ciba-Geigy AG danke ich für wertvolle Sachspenden.



## Literatur

- 1 H. Mittel. W.A. Schenk, *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) C63.
- 2 E.O. Fischer und K. Öfele, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1156; W.E. Abel, I.S. Butler und J.G. Reid, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2068.
- 3 A.D. Allen und P.F. Barrett, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 1655.
- 4 J.D. Atwood und T.L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3160.
- 5 H.D. Murdoch, R. Henzi und F. Calderazzo, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 441.
- 6 D.H. Murdoch und R. Henzi, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 166 und 436.
- 7 A.D. Allen und P.F. Barrett, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 1649.
- 8 Vgl. hierzu I.W. Stolz, G.R. Dobson und R.K. Sheline, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 323.
- 9 E.O. Fischer, S. Walz, G. Kreis und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1651.
- 10 W.A. Schenk, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) C97.
- 11 G. Schwenzer, M.Y. Darensbourg und D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1967; D.J. Darensbourg und R.L. Kump, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2680.
- 12 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 542.
- 13 B.L. Ross, J.G. Grasselli, W.M. Ritchey und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1023.
- 14 W. Strohmeier und G. Schönauer, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1346.
- 15 C.S. Kraihanzel und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 533.
- 16 R.J. Angelici und M.D. Malone, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1731; R.A. Brown und G.R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 65.
- 17 T.A. Magee, C.N. Matthews, T.S. Wang und J.H. Wotitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3200.
- 18 R.A. Brown und G.R. Dobson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 (1971) 892.