

Journal of Organometallic Chemistry, 398 (1990) C19–C21
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21345PC

Preliminary communication

**Der dimere Wolfram(0)-Komplex eines chelatisierenden
 Triisocyanid-Liganden: Synthese und Kristallstruktur von
 $\{ [N(CH_2CH_2CH_2OC_6H_4-2-NC)_3]W(CO)_3 \}_2 \cdot 2HCl \cdot 2CH_2Cl_2$**

F. Ekkehardt Hahn* und Matthias Tamm

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 W-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

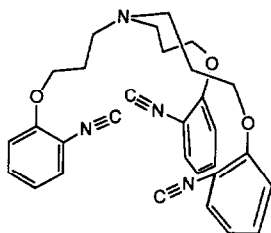
(Eingegangen den 30. August 1990)

Abstract

The tripodal triisocyanide ligand tris[3-(2-isocyanophenoxy)propyl]amin, TARC, reacts with $(C_7H_8)W(CO)_3$ in CH_2Cl_2 to give dimeric $[(TARC)W(CO)_3]_2 \cdot 2HCl$, in which the triisocyanide ligands function both as chelate for W and as bridge between the two $W(CO)_3$ units.

Über die Koordinationschemie mehrzähliger Isocyanide ist nur wenig bekannt. Dies liegt zum Teil daran, daß die fast lineare $M-C\equiv NR$ -Einheit in Isocyanid-Komplexen normalerweise verhindert, daß ein Polyisocyanid-Ligand chelatisierend wirken kann. Dies führt zur Bildung unlöslicher, polymerer Metallkomplexe mit Polyisocyanid-Liganden. Man kennt zwar zahlreiche Komplexe mit einzähligen Isocyanid-Liganden [1], aber nur wenige mit mehrzähligen Isocyaniden. Einige Metallkomplexe von Di- oder Triisocyanid-Liganden sind beschrieben. In diesen Komplexen sind die Isocyanid-Funktionen eines Liganden aber stets an verschiedene Metallzentren koordiniert [2,3].

Für Di- und Triisocyanid-Liganden, bei denen die Isocyanid-Funktionen weit genug voneinander entfernt sind, sollte die Ausbildung von Chelaten allerdings möglich sein. Wir berichteten kürzlich über die Synthese des tripodalen Triisocyanid-Liganden Tris[3-(2-isocyanophenoxy)propyl]amin, TARC, der in der Lage ist mit allen drei Isocyanid-Funktionen an dasselbe Metallzentrum zu koordinieren. Dies wurde durch die Röntgenstrukturanalyse von *fac*-(TARC) $W(CO)_3 \cdot HCl \cdot 2.5CH_2Cl_2$, **1**, bewiesen [4].



TARC

Bei der Umsetzung von TARC mit $(C_7H_8)W(CO)_3$ in Methylenchlorid entsteht neben monomerem *fac*-(TARC) $W(CO)_3 \cdot HCl$, **1**, [4] in geringer Ausbeute ein weiterer W(0)-Komplex, nämlich das dimere $[(TARC)W(CO)_3]_2 \cdot 2HCl$, **2** [5*]. Es ist uns jetzt gelungen **2**, welches mit 2 Molekülen Methylenchlorid auskristallisiert, durch eine Röntgenstrukturanalyse [6] vollständig zu charakterisieren.

Spektroskopische Methoden und Elementaranalysen von solvatfreiem **1** und **2** erlauben keine Unterscheidung zwischen den beiden Komplexen. Die Strukturanalyse von **2** (Fig. 1) zeigt, daß der Ligand in diesem Komplex, im Gegensatz zu **1**, sowohl chelatisierend als auch verbrückend koordiniert. Der Ligand A koordiniert

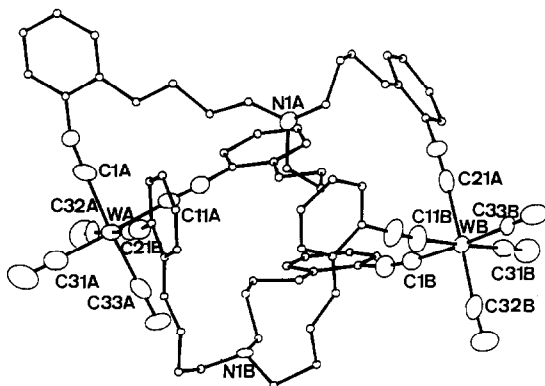


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung des Dikations von **2**. Die Atome der NC- und CO-Gruppen sowie die tertiären Stickstoff-Atome und die Wolfram-Atome sind mit berechneten Temperaturfaktoren (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) eingezeichnet. Alle anderen Atome wurden mit willkürlich kleinen isotropen thermischen Parametern abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: WA-C1A 2.08(2), WA-C11A 2.11(2), WA-C21B 2.11(2), WA-C31A 1.98(2), WA-C32A 2.00(2), WA-C33A 2.01(2), WB-C1B 2.10(2), WB-C11B 2.06(2), WB-C21A 2.14(2), WB-C31B 2.00(2), WB-C32B 2.06(2), WB-C33B 2.00(1); C1A-WA-C11A 88.6(6), C1A-WA-C21B 83.9(5), C1A-WA-C31A 91.1(7), C1A-WA-C32A 95.6(6), C1A-WA-C33A 173.6(6), C11A-WA-C21B 92.4(6), C11A-WA-C31A 175.6(6), C11A-WA-C32A 88.4(6), C11A-WA-C33A 89.6(6), C21B-WA-C31A 91.9(7), C21B-WA-C32A 179.1(7), C21B-WA-C33A 90.1(6), C31A-WA-C32A 87.3(7), C31A-WA-C33A 91.2(7), C32A-WA-C33A 90.4(6), C1B-WB-C11B 88.5(6), C1B-WB-C21A 82.2(6), C1B-WB-C31B 90.0(6), C1B-WB-C32B 92.9(6), C1B-WB-C33B 176.5(6), C11B-WB-C21A 90.2(6), C11B-WB-C31B 177.0(6), C11B-WB-C32B 92.4(7), C11B-WB-C33B 89.3(6), C21A-WB-C31B 87.0(6), C21A-WB-C32B 174.4(6), C21A-WB-C33B 95.1(6), C31B-WB-C32B 90.3(6), C31B-WB-C33B 92.1(6), C32B-WB-C33B 89.8(6).

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

mit zwei Isocyanid-Gruppen chelatisierend an WA und mit der dritten Isocyanid-Gruppe an WB. Dieselbe Situation findet man für den Liganden B. Die Koordinationsgeometrie um die Wolfram-Atome entspricht der eines leicht verzerrten Oktaeders. Die Bindungslängen zu den Wolfram-Atomen in **2** sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch zu denen in **1**.

Wie in *fac*-(TARC)W(CO)₃ · HCl sind auch in der Titelverbindung die tertiären Stickstoffatome des Liganden protoniert. Die Positionsparameter für die Wasserstoff-Atome an N1A und N1B konnten den Rechnungen allerdings nicht entnommen werden. In der asymmetrischen Einheit finden sich allerdings zwei Cl⁻, so daß davon ausgegangen werden muß, daß das Dimere ein zweiwertiges Kation der Form [(HTARC)W(CO)₃]₂²⁺ mit zwei protonierten tertiären Stickstoff-Atomen ist. Dieser Schluß wird auch durch einen Vergleich der Struktur der Titelverbindung mit der Struktur von (TARC)W(CO)₃ · HCl · 2.5CH₂Cl₂ bestätigt.

Die Frage nach dem Ursprung der zwei HCl-Moleküle läßt sich nicht einfach beantworten. Es könnte sein, daß der koordinierte Ligand, der mit zwei fixierten tertiären Stickstoffatomen eine starke Base ist, mit Methylenchlorid unter HCl-Abspaltung reagiert. Der Ligand selbst ist allerdings in Methylenchlorid ohne Protonierung unbegrenzt haltbar. Alternativ könnte das zur Kristallisation benutzte Methylenchlorid auch HCl-Verunreinigungen enthalten haben. Da aber vollständige Protonierung des koordinierten Liganden sowohl in **1** als auch in **2** beobachtet wurde, ist diese Deutung weniger wahrscheinlich.

Mit der Struktur des Komplexes **2** [6*] beschreiben wir das zweite Beispiel für einen chelatisierend wirkenden Triisocyanid-Liganden. Die Verbindungen **1** und **2** sind geeignete Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Polycarben-Komplexen des Fischer-Typs. Entsprechende Experimente werden zur Zeit unternommen.

Literatur und Bemerkungen

- 1 E. Singleton und H.E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 209.
- 2 R.A. Michelin und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3853.
- 3 K.R. Mann, R.A. Bell und H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2671.
- 4 F.E. Hahn und M. Tamm, *Angew. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- 5 Bei der Reaktion equimolarer Mengen TARC und (C₇H₈)W(CO)₃ in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur entsteht [(TARC)W(CO)₃]₂ sowie (TARC)W(CO)₃. Beide Verbindungen zeigen identische Mikroanalysen. [(TARC)W(CO)₃]₂: Gef.: C, 51.94; H, 4.22, N, 7.66. C₆₆H₆₀N₈O₁₂W₂, *M* = 1524.91, Ber.: C, 51.98; H, 3.97; N, 7.35%. Beim Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ bildet sich das Hydrochlorid [(TARC)W(CO)₃]₂ · 2HCl, **2**, welches mit zwei Molekülen Methylenchlorid auskristallisiert. Die Kristalle sind sehr empfindlich bezüglich des Verlustes von CH₂Cl₂ und geben nur unbefriedigende Mikroanalysen. IR (KBr): ν(CO) 1933, 1878 cm⁻¹, ν(NC) 2137, 2068 cm⁻¹.
- 6 Kristalldaten für [(TARC)W(CO)₃]₂ · 2HCl · 2CH₂Cl₂: C₆₈H₆₆Cl₆N₈O₁₂W₂, *M* = 1767.67 monoklin Raumgruppe *P2/c* (Nr. 13), *a* 18.201(6), *b* 11.181(6), *c* 37.336(8) Å, β 101.19(2)°, *V* 7454 Å³, *d_c* 1.58 g cm⁻³ für *Z* = 4, μ = 34.3 cm⁻¹. Messung mit Mo-K_α-Strahlung (0.71073 Å) bei -100(5)° C. CAD-4 Diffraktometer, Kristallgröße 0.20 × 0.15 × 0.10 mm, 8201 symmetrieunabhängige Intensitäten mit 2° ≤ 2θ ≤ 45°. Datenreduktion mit Lorenz-Polarisation, isotroper Zerfalls- und Absorptionskorrektur. Lösung mit Patterson-, Verfeinerung mit Fourier- und least-squares-Methoden. *R* = 0.0499, *R_w* = 0.0564 für 5298 Strukturparameter *F_o*² ≥ 3σ(*F_o*²) und 865 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54902, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.