

ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN

LXXIX*. ÜBER AMMONIAK- UND HYDRAZIN-SUBSTITUIERTE
CYCLOPENTADIENYL-METALL-TRICARBONYL-KATIONEN
DES MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

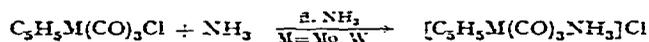
ERNST OTTO FISCHER UND ERWIN MOSER

Institut für anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Februar 1964)

Vor einiger Zeit war von uns über Umsetzungen der Cyclopentadienyl-tricarbonylchloride des Molybdäns und Wolframs mit Äthylen und Kohlenmonoxid in Gegenwart von wasserfreiem Aluminium(III)-chlorid berichtet worden. Sie hatten zu den Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (Ref. 2) und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_4]^+$ (Ref. 3) geführt. Äthylen und Kohlenmonoxid besitzen als Liganden sowohl Donor- wie Acceptor-eigenschaften, d.h. sie können an das Zentralmetall Elektronen abgeben, aber auch vom Metall in eigene freie Orbitale Elektronen aufnehmen. Es war nun die Frage, ob ein reiner Donor-Ligand, wie z.B. Ammoniak, der keinerlei Möglichkeit für eine Rückbindung besitzt, zur Bildung gemischter, stabiler Kationen, z.B. vom Typ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{NH}_3]^+$, ebenfalls noch fähig sein würde.

Durch Einbringen der Cyclopentadienyl-tricarbonylchloride des Molybdäns und Wolframs in flüssiges Ammoniak gelang es in einfacher Weise solche nach

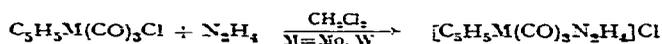


zu erhalten. Die Kationen wurden als Reineckeate und Tetraphenylborate aus wässriger Lösung gefällt. Die nach Abdampfen des Ammoniaks zurückbleibenden Rohprodukte sind sehr temperaturempfindlich, so dass die Aufarbeitung unter intensiver Kühlung erfolgen musste. Die schwerlöslichen Salze werden von Luft nur langsam angegriffen, zersetzen sich jedoch oberhalb Raumtemperatur ziemlich rasch.

Das einfachste Substitutionsprodukt des Ammoniaks ist das Hydrazin, da es als ein mit sich selbst substituiertes Ammoniakmolekül aufgefasst werden kann. Es ist ebenfalls ein reiner Donor-Ligand. Hydrazin kann sowohl als einzähliger Ligand wirken und Ammoniak in dessen Komplexen vertreten^{4,5,6,7}, wie andererseits auch mit seinen beiden Elektronenpaaren Brücken in mehrkernigen oder polymeren Komplexen bilden^{8,7,8,9,10,11}. Zur Klärung seines Verhaltens gegenüber den Cyclopentadienyl-tricarbonylchloriden in dieser Hinsicht wurden die komplexen Chloride auch mit 96%igem Hydrazin umgesetzt. Methylchlorid diente als Verdünnungsmedium. Es schieden sich gelbe Niederschläge ab, aus deren wässrigen Lösungen sich Kationen vom Typ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{H}_4]^+$, wiederum als Reineckeate und Tetraphenylborate,

* LXXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

fällen liessen. Die Kationen entsprechen damit den vorgenannten Amminkomplexen; nur *ein* Elektronenpaar des Hydrazins wird zur Komplexbildung beansprucht. Die bei Zugabe des Hydrazins nach



sofort ausfallenden Rohprodukte sind gleichfalls äusserst temperatur- und mässig luftempfindlich, wogegen die schwerlöslichen Fällungen mit komplexen Anionen sich an der Luft nur langsam verändern und erst oberhalb Raumtemperatur wieder rascher zersetzt werden.

Ergänzend zur Analyse wurden die neuen Salze durch ihre IR-Spektren charakterisiert. Wegen der drei verschiedenen Liganden in den Komplexkationen und besonders wegen der komplizierten Anionen sind diese äusserst bandenreich; viele Überschneidungen und Überlagerungen erschweren die Auswertung. Beim Vergleich der Spektren untereinander, wie auch mit denen der Ausgangsverbindungen, ist jedoch eine so starke Ähnlichkeit zu erkennen, dass auf das Vorliegen eines analogen Baues geschlossen werden darf.

Tabelle 1 fasst die CO-Valenzfrequenzen zusammen. Sie sind bei den neuen Kationen gegenüber den Neutralkomplexen überraschenderweise kaum nach höheren Wellenzahlen verschoben, während dies z.B. bei den sonst recht ähnlich gebauten Ionen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (2105, 2053 und 2004 cm^{-1} in KBr^2) oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]^+$ (2128, 2033 und 1965 cm^{-1} in KBr^3) sehr ausgeprägt der Fall ist. Dies deutet unseres Erachtens darauf hin, dass in den NH_3 bzw. N_2H_4 enthaltenden neuen Komplexkationen die positive Ladung vorzugsweise auf den stickstoffhaltigen Liganden liegt. Daraus ist eine stärkere Auffüllung antibindender Orbitale am Kohlenmonoxid im Vergleich zu den vorgenannten äthylenhaltigen und reinen Carbonyl-Kationen zu folgern. Die trotzdem vorhandene Labilität darf wohl dem Fehlen eines Doppelbindungsanteils in den N-Liganden zugeschrieben werden, die daher auch bevorzugt vor dem Kohlenmonoxid der Abspaltung unterliegen dürften. Tabelle 1 gibt im übrigen noch die sieben zu erwartenden¹² infrarot-aktiven Normalschwingungen der symmetrischen, π -gebundenen Cyclopentadienylringe wieder, die in den Komplexkationen gegenüber den Ausgangsverbindungen praktisch nicht verändert sind.

Von den diamagnetischen Tetraphenylboraten wurden zur weiteren Sicherung auch noch PMR-Spektren aufgenommen. Es wurden gesättigte Lösungen vermessen. Wegen der geringen Löslichkeit konnten trotzdem zum Teil nur Signale geringer Intensität erhalten werden.

Tabelle 2 gibt die chemischen Verschiebungen, gemessen in Hertz nach niedrigeren Feldern gegen Tetramethylsilan als internen Standard, sowie die gefundenen Intensitätsverhältnisse an.

Beim Hydrazin müssen zwei verschiedene Resonanzbanden auftreten, wenn nur ein Stickstoff an das Metall gebunden ist. Dies ist der Fall. Die Lage und der Abstand der beiden Signale von einander sind jedoch, wie die Untersuchungen zeigen, vom Lösungsmittel sehr abhängig. Die NH-Signale treten auf Grund der durch das Kernquadrupolmoment des ^{14}N verringerten Relaxationszeit stark verbreitert auf. Die in der Tabelle nicht genannten Protonensignale werden von den Lösungsmitteln verdeckt. Während der Messungen trat langsame Zersetzung der Komplexe ein.

TABELLE 1
IR-SPEKTREN
(aufgenommen in Nujol/Flotation)

	$[\text{C}_6\text{H}_6\text{W}(\text{CO})_3\text{NH}_3]^+$		$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3\text{NH}_3]^+$		$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{H}_4]^+$		$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{H}_4]^+$		$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$		$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$	
R	T	R	T	R	T	R	T	R	T	R	T	
orange	gelb	orange	orange	hellrot	orange	orange	orange	hellrot	orange	rot	rot	
2053	2058	2045	2049	2058	2070	2062	2062	2062	2062	2049	2058	2058
1965	1970	1942	1972	1984	2008	1984	1984	1984	1984	1969	1980	1980
1938	1953	1927	1931	1957	1980	1961	1961	1961	1969	1919	1938	1938

VALENSCHWINGUNGEN DER CO-GRUPPEN IN CM^{-1}

NORMALSCHWINGUNGEN DES C_6H_6 -RINGES IN CM^{-1}												
	$[\text{C}_6\text{H}_6\text{W}(\text{CO})_3\text{NH}_3]^+$		$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3\text{NH}_3]^+$		$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{H}_4]^+$		$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{H}_4]^+$		$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3\text{NH}_3]^+$		$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{H}_4]^+$	
R	T	R	T	R	T	R	T	R	T	R	T	
3096	2924	1427	1109	1004	847	837	3106	2933	1427	1109	1003	815
3106	2933	1429	1109	1007	846	831	3106	2933	1427	1109	1003	815
2924	1427	1109	1004	847	837	3106	2933	1427	1109	1003	815	3106
1427	1109	1004	847	837	3106	2933	1427	1109	1003	815	3106	2941
1109	1004	847	837	3106	2933	1427	1109	1003	815	3106	2941	2941
1004	847	837	3106	2933	1427	1109	1003	815	3106	2933	1427	1421
847	837	3106	2933	1427	1109	1003	815	3106	2933	1427	1107	1003
837	3106	2933	1427	1109	1003	815	3106	2933	1427	1107	1002	842
3106	2933	1427	1109	1003	815	3106	2933	1427	1107	1002	842	837
2933	1427	1109	1003	815	3106	2933	1427	1107	1006	842	833	822
1427	1109	1003	815	3106	2933	1427	1107	1006	842	833	822	822
1109	1003	815	3106	2933	1427	1107	1006	842	833	822	822	822
1003	815	3106	2933	1427	1107	1006	842	833	822	822	822	822
815	3106	2933	1427	1107	1006	842	833	822	822	822	822	822
3106	2933	1427	1107	1006	842	833	822	822	822	822	822	822
2933	1427	1107	1006	842	833	822	822	822	822	822	822	822
1427	1107	1006	842	833	822	822	822	822	822	822	822	822
1107	1006	842	833	822	822	822	822	822	822	822	822	822
1006	842	833	822	822	822	822	822	822	822	822	822	822
842	833	822	822	822	822	822	822	822	822	822	822	822
833	822	822	822	822	822	822	822	822	822	822	822	822
3106	2933	1427	1107	1006	842	833	822	822	822	822	822	822
2933	1427	1107	1006	842	833	822	822	822	822	822	822	822
1427	1107	1006	842	833	822	822	822	822	822	822	822	822
1107	1006	842	833	822	822	822	822	822	822	822	822	822
1006	842	833	822	822	822	822	822	822	822	822	822	822
842	833	822	822	822	822	822	822	822	822	822	822	822
833	822	822	822	822	822	822	822	822	822	822	822	822

R = Reineckat; T = Tetrathenylborat.

TABELLE 2

PMR-SPEKTREN DER TETRAPHENYLBORATE

Lösungsmittel	$[\text{C}_6\text{H}_6\text{W}(\text{CO})_3\text{NH}_3]^+$	$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3\text{NH}_3]^+$	$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{H}_4]^+$	$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3\text{N}_2\text{H}_4]^+$
Nitrobenzol	346/94	354/209/197	342/71	355/203/194
Methylenchlorid	5:3	5:4 131/92 1:1	5:3	5:4 148/80 1:1

Betrachtet man den Cyclopentadienylrest als dreizähligen Liganden mit der Ladung -1 , die Carbonylgruppen, das Ammoniak und das Hydrazin aber als einzählig und neutral, so besitzen die neuen Komplexkationen vom Typ $[C_5H_5M(CO)_3NH_2R]^+$ ($R = H, NH_2$) die Koordinationszahl 7 und dem Metallatom muss die Oxydationszahl $+2$ zugeschrieben werden. In diesem Zusammenhang darf darauf hingewiesen werden, dass vor einiger Zeit Komplexverbindungen der Typen $Mo(Diars)(CO)_3X_2$ und $[Mo(Diars)_2(CO)_2X]X$ ($X = Br, J$; Diars = Tetramethyl-*o*-phenylen-diarsin) bekannt geworden sind¹³, in denen Mo(II) ebenfalls diese seltene Koordinationszahl betätigt.

Die Darstellung substituierter Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-kationen und das Prinzip der Übertragung positiver Ladung auf Liganden sollen weiter untersucht und auch auf andere Metalle ausgedehnt werden.

VERSUCHSBESCHREIBUNG

(1) Cyclopentadienyl-wolfram(II)-tricarbonyl-ammin-kation, $[C_5H_5W(CO)_3NH_3]^+$

Auf 250 mg (0.7 mMol) $C_5H_5W(CO)_3Cl$ werden ca. 50 ml flüssiges Ammoniak unter Rühren aufkondensiert. Die entstehende orangefarbene Lösung wird über Nacht im Kühlbad belassen. Aus der wässrigen Lösung des nach Abdampfen des Ammoniaks zurückbleibenden orange gefärbten Festkörpers kann das Komplexkation als Reineckat und Tetraphenylborat gefällt werden.

Das Reineckat wird aus einer Mischung von ungefähr einem Teil Essigsäure-äthylester auf drei Teile 1,2-Dimethoxyäthan mit Pentan umgefällt. Die Ausbeute beträgt ca. 45 %, bezogen auf $C_5H_5W(CO)_3Cl$. (Gef.: C, 21.49; H, 2.18; N, 14.17. $C_{12}H_{14}CrN_7O_3S_4W$ ber.: C, 21.56; H, 2.11; N, 14.17 %.)

Das Tetraphenylborat wird in der Kälte mehrmals mit Methylenechlorid extrahiert, wobei mitgefälltes Ammoniumtetraphenylborat ungelöst zurückbleibt. Aus der Lösung wird es mit Pentan wieder ausgefällt. Die Ausbeute beträgt ca. 20 %, bezogen auf $C_5H_5W(CO)_3Cl$. (Gef.: C, 57.39; H, 4.57; N, 2.05. $C_{32}H_{28}BNO_3W$ ber.: C, 57.43; H, 4.22; N, 2.09 %.)

(2) Cyclopentadienyl-molybdän(II)-tricarbonyl-ammin-kation, $[C_5H_5Mo(CO)_3NH_3]^+$

In gleicher Weise wie oben werden 210 mg (0.75 mMol) $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ mit ca. 50 ml flüssigem NH_3 zur Reaktion gebracht. Wegen der grossen Temperaturempfindlichkeit des Produktes muss jedoch das NH_3 bei ca. -40° im Stickstoffstrom abgeblasen werden. Das Lösen des Rückstandes und das Fällen des Kations müssen in Eiswasser unter Eiskühlung erfolgen. Das Umfällen der schwerlöslichen Salze wird wie unter (1) durchgeführt. Man erhält bei raschem Arbeiten beide in ca. 20 %iger Ausbeute, bezogen auf $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$. (Gef.: C, 24.94; H, 2.82; N, 16.35. $C_{12}H_{14}CrMoN_7O_3S_4$ ber.: C, 24.83; H, 2.43; N, 16.89 %.) (Gef.: C, 66.34; H, 5.08; N, 2.37. $C_{32}H_{28}BMoNO_3$ ber.: C, 66.11; H, 4.87; N, 2.41 %.)

(3) Cyclopentadienyl-wolfram(II)-tricarbonyl-hydrazin-kation, $[C_5H_5W(CO)_3N_2H_4]^+$

Zu einer Lösung von 740 mg (2 mMol) $C_5H_5W(CO)_3Cl$ in ca. 20 ml Methylenechlorid werden unter Rühren und Kühlung mit kaltem Wasser tropfenweise 0.37 ml (12 mMol) 96 %iges Hydrazin zugegeben. Das sich abscheidende gelbe Reaktionsprodukt

wird abgesaugt und getrocknet. Aus seiner wässrigen Lösung kann das Komplexkation als Reineckeat und Tetraphenylborat gefällt werden. Die beiden schwerlöslichen Salze werden aus Essigsäureäthylester-1,2-Dimethoxyäthan-Mischung mit Pentan umgefällt. Die Ausbeute beträgt beim Reineckeat *ca.* 60%, bezogen auf $C_5H_5W(CO)_3Cl$. (Gef.: C, 21.33; H, 2.47; N, 16.02. $C_{12}H_{15}CrN_8O_3S_4W$ ber.: C, 21.09; H, 2.21; N, 16.40%.) Beim Tetraphenylborat beträgt die Ausbeute *ca.* 45%, bezogen auf $C_5H_5W(CO)_3Cl$. (Gef.: C, 56.93; H, 4.58; N, 4.44. $C_{32}H_{29}BN_2O_3W$ ber.: C, 56.17; H, 4.27; N, 4.09%.)

(4) *Cyclopentadienyl-molybdän(II)-tricarboxyl-hydrazin-kation*, $[C_5H_5Mo(CO)_3N_2H_4]^{2+}$

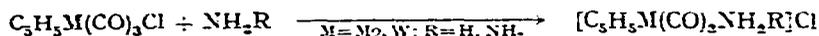
In gleicher Weise wie unter (3) werden 210 mg (0.75 mMol) $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ mit 0.14 ml (4.5 mMol) 96%igem Hydrazin umgesetzt. Jedoch muss hier die Reaktion unter Eiskühlung durchgeführt werden. Auch bei der Fällung des Kations aus wässriger Lösung muss schnell und unter Eiskühlung gearbeitet werden. Das Reineckeat und das Tetraphenylborat werden, wie unter (1) beschrieben, durch Umfällen gereinigt. Die Ausbeute an Reineckeat beträgt *ca.* 60%, bezogen auf $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$. (Gef.: C, 24.45; H, 2.84; N, 18.30. $C_{12}H_{15}CrMoN_8O_3S_4$ ber.: C, 24.20; H, 2.54; N, 18.82%.) Die Ausbeute an Tetraphenylborat beträgt *ca.* 30%, bezogen auf $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$. (Gef.: C, 64.64; H, 5.14; N, 4.53. $C_{32}H_{29}BMoN_2O_3$ ber.: C, 64.45; H, 4.90; N, 4.70%.)

DANK

Wir danken dem Verband der chemischen Industrie für eine wertvolle Sachbeihilfe, Herrn Dipl. Chem. C. G. KREITER für die Diskussion von PMR-Spektren.

ZUSAMMENFASSUNG

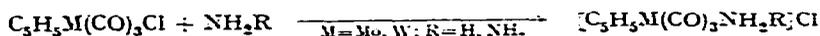
Durch Umsetzung der Cyclopentadienyl-tricarboxyl-chloride des Molybdäns und Wolframs mit flüssigem Ammoniak bzw. 96%igem Hydrazin in Methylenchlorid konnten gemäss



die diamagnetischen Kationen $[C_5H_5Mo(CO)_3NH_3]^{2+}$, $[C_5H_5Mo(CO)_3N_2H_4]^{2+}$, $[C_5H_5W(CO)_3NH_3]^{2+}$ und $[C_5H_5W(CO)_3N_2H_4]^{2+}$ erhalten werden. Die aus wässriger Lösung gefällten Reineckeate und Tetraphenylborate wurden IR-spektroskopisch näher untersucht. Von den Tetraphenylboraten wurden auch PMR-Spektren aufgenommen.

SUMMARY

The reaction of the cyclopentadienyl tricarbonyl chlorides of molybdenum and tungsten with (a) liquid ammonia and (b) 96 per cent hydrazine in methylene chloride yielded the diamagnetic cations $[C_5H_5Mo(CO)_3NH_3]^{2+}$, $[C_5H_5Mo(CO)_3N_2H_4]^{2+}$, $[C_5H_5W(CO)_3NH_3]^{2+}$ and $[C_5H_5W(CO)_3N_2H_4]^{2+}$.



The reineckeates and tetraphenylborates, which were precipitated from aqueous solution, have been characterized by their IR spectra. The PMR spectra of the tetraphenylborates have also been investigated.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND H. H. LINDNER, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 222.
- 2 E. O. FISCHER UND K. FICHTEL, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1200.
- 3 E. O. FISCHER, K. FICHTEL UND K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 249.
- 4 L. TSCHUGAEFF UND M. GRIGORJEW, *Chem. Ber.*, 47 (1914) 2446.
- 5 F. HEIN UND G. BÄHR, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 252 (1943) 55.
- 6 E. C. GILBERT UND WM. H. EVANS, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 3516.
- 7 G. SCHWARZENBACH UND A. ZOBRIST, *Helv. Chim. Acta*, 35 (1952) 1291.
- 8 TH. CURTIUS UND F. SCHRADER, *J. Prakt. Chem.*, [2] 50 (1894) 311.
- 9 H. FRANZEN UND O. V. MAYER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, (60 1908) 247.
- 10 H. FRANZEN UND H. L. LUCKING, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 70 (1911) 145.
- 11 L. F. AUDRIETH UND B. OGG, *The Chemistry of Hydrazine*, Wiley, New York, 1952, S. 181.
- 12 H. P. FRITZ, *Habilitationsschrift*, München, 1962.
- 13 L. NIGAM, R. S. NYHOLM UND M. B. STIDDARD, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1806.

J. Organometal. Chem., 2 (1964) 230-235