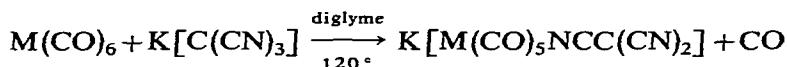


Pseudohalogeno-Metallverbindungen XVII*. Anionische (Tricyanomethanido)pentacarbonyl-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram

Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß sich das Tricyanomethanid-Anion, $[C(CN)_3]^-$, in seinem komplexchemischen Verhalten den Pseudohalogeniden anschließt^{1,2}. Ebenso wie Halogenid, Mercaptid oder Thiocyanat vermag auch Tricyanomethanid als einzähniger *und* mehrzähniger Ligand aufzutreten.

Bei der Umsetzung der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram mit N-Methylpyridiniumjodid³, Tetraäthylammoniumhalogenid⁴ oder -thiocyanat⁵ konnten bereits früher die Pentacarbonyl-Anionen $[M(CO)_5X]^-$ ($M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, I, NCS$) erhalten werden. Ebenso sind entsprechende Cyano-Komplexe⁶, $[M(CO)_5CN]^-$, sowie das Isocyanatopentacarbonylwolfram(0)⁷, $[W(CO)_5NCO]^-$, bekannt.

Der Pseudohalogenid-Charakter des Tricyanomethanid-Ions zeigt sich auch in seinen Reaktionen mit den Metallhexacarbonylen. Kaliumtricyanomethanid reagiert mit Wolframhexacarbonyl in Diäthylenglykoldimethyläther (diglyme) bei 120° unter Substitution von einem Mol CO pro Metall und Bildung des gelben $K[W(CO)_5NCC(CN)_2]$. Ebenso verläuft auch die Reaktion mit Chrom- und Molybdänhexacarbonyl ($M = Cr, Mo, W$):



Wie bei Carbonylmetallaten häufig beobachtet^{4,8}, können die Kaliumsalze nur als Aetherate der ungefähren Zusammensetzung $[K \text{ diglyme}_3][M(CO)_5NCC(CN)_2]$ isoliert werden. Die gelben, in THF gut, in Benzol und Petroläther unlöslichen Verbindungen sind schwach luftempfindlich und zeigen—entsprechend ihrem Salzcharakter—Leitfähigkeit in Aceton. Beim Versuch, diglyme bei höherer Temperatur im Hochvakuum oder durch wiederholtes Umkristallisieren aus diglyme/Petroläther zu entfernen, tritt Zersetzung der Substanzen ein.

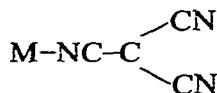
In besserer Ausbeute als mit $K[C(CN)_3]$ verläuft die Reaktion der Metallhexacarbonyle mit Tetraäthylammoniumtricyanomethanid, das durch Schütteln von $Ag[C(CN)_3]$ mit $[N(C_2H_5)_4]Br$ in Aethanol leicht zugänglich ist. Die Stabilität der diamagnetischen** Salze $[N(C_2H_5)_4][M(CO)_5NCC(CN)_2]$ nimmt wie bei den entsprechenden Isothiocyanato-Komplexen⁵ in der Reihe $Cr \rightarrow Mo \rightarrow W$ zu; die Chromverbindung zersetzt sich bei Raumtemperatur allmählich unter Dunkelfärbung. Vom Molybdän konnte nur das Teträphenylarsonium-Salz $[As(C_6H_5)_4] \cdot [Mo(CO)_5NCC(CN)_2]$ durch Fällen des Anions mit Teträphenylarsoniumchlorid in Aethanol/Wasser analysenrein erhalten werden.

* XVI. Mitteilung W. BECK, E. SCHUIERER, P. PÖLLMANN UND W. P. FEHLHAMMER, Z. Naturforsch., 216 (1966) 811.

** Gemessen in Lösung nach der NMR-Methode (vgl. Ref. 9).

IR-Spektren

Die IR-Spektren (Tabelle 1) der Tricyanomethanidometallat-Anionen $[\text{M}(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CN})_2]^-$ zeigen in Übereinstimmung mit C_{4v} -Symmetrie drei $\nu(\text{C-O})$ -Banden ($2A_1 + E$), die nach Lage und Intensität denen der analogen Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe entsprechen^{3,4,5}. Eine Auswirkung der Symmetrierniedrigung durch die $\text{C}(\text{CN})_3$ -Gruppe, die sich in einer Aufspaltung der E -Schwingung sowie dem Auftreten einer weiteren $\nu(\text{CO})$ -Bande (B_1) bemerkbar machen sollte, wird nicht festgestellt. Es ist anzunehmen, daß die Bindung des Tricyanomethanid-Liganden an das Metall über den Stickstoff erfolgt, entsprechend



Jedoch treten die für diese Struktur der Punktgruppe C_{2v} [lokale Symmetrie der $\text{M}-\text{NCC}(\text{CN})_2$ -Gruppe] zu erwartenden drei CN-Valenzschwingungen ($2A_1 + B_2$) in den IR-Spektren der Lösungen nicht auf (Tabelle 1), wie auch bei anderen Tricyano-

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN (cm^{-1}) VON TRICYANOMETHANIDOCARBONYLMETALL-VERBINDUNGEN

Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{C-C})$
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CN})_2]^a$	2071 w (A_1) 1941 s (E) 1892 m (A_1)	2162 m-s	
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CN})_2]^a$	2075 w (A_1) 1943 s (E) 1895 m (A_1)	2163 m-s	
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CN})_2]^a$	2074 w (A_1) 1937 s (E) 1893 m (A_1)	2227 w 2170 m-s	
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CN})_2]^b$	2070 w (A_1) 1936 s (E) 1867 s (A_1)	2238 w 2200 m-s 2172 m-s	1252 w-m
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NCC}(\text{CN})_2^b$	2036 s 1990 s	2185 s	1248, 1264 m

^a Lösung in Aceton. ^b Fest in Nujol.

methanido-Komplexen beobachtet wurde^{1,2}. Lediglich im IR-Spektrum der festen Wolframverbindung $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CN})_2]$ werden drei $\nu(\text{CN})$ -Banden gefunden (Tabelle 1). Die $\nu(\text{C-C})$ -Valenzschwingungen des $\text{C}(\text{CN})_3$ -Liganden liegen bei 1250 cm^{-1} .

Cyclopentadienyldicarbonylisen-tricyanomethanid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NCC}(\text{CN})_2$, das durch Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}^{10}$ mit $\text{Ag}[\text{C}(\text{CN})_3]$ erhalten wird, zeigt neben den Absorptionen des $\text{C}(\text{CN})_3$ -Liganden wie erwartet 2 $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen (Tabelle 1).

Beschreibung der Versuche

Die Versuche werden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die IR-Spektren

wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Modell 21 mit LiF- und NaCl-Optik aufgenommen.

(1) $[K \text{ diglyme}_x][M(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CN})_2]$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$). In einem Schlenkrohr, versehen mit Rückflußkühler und Quecksilberventil, wird eine Suspension des betreffenden Hexacarbonyls in diglyme mit äquimolaren Menge von $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]^{11}$ umgesetzt. Beim Erwärmen beginnt die Reaktion unter Gelbfärbung der Lösung und CO-Entbindung. Bei 120° ist die Umsetzung nach 3 Stdn. beendet. Nach dem Filtrieren werden durch Zugabe von Petroläther die gelben, feinkristallinen Verbindungen ausgefällt; noch vorhandenes Hexacarbonyl wird durch Trocknen am Hochvakuum bei 30° entfernt. Nach der Analyse enthalten die Komplexe 2.5–3 Mol diglyme pro Kalium. Leitfähigkeit für $[K \text{ diglyme}_{2,9}][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CN})_2]$ (32.8 mg in 20 ml Aceton, $v = 514 \text{ l/Mol}$): $\mu = 98 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

(2) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CN})_2]$. Wie unter (1) beschrieben, wird eine Suspension von 3.52 g (10 mMol) Wolframhexacarbonyl in 30 ml diglyme mit 2.20 g (10 mMol) Tetraäthylammoniumtricyanomethanid (aus $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Br}$ und $\text{Ag}[\text{C}(\text{CN})_3]$ durch Schütteln in Aethanol und Einengen der Lösung erhalten) unter Rühren auf 120° erhitzt. Die Reaktion setzt schon bei etwa 100° unter Gelbfärbung der Lösung und CO-Entwicklung ein; nach 3 Stdn. ist die Umsetzung beendet. Nach dem Abkühlen wird filtriert; das Filtrat wird mit hochsiedendem Petroläther versetzt, wobei sich ein gelbes Oel abscheidet. Durch Abdekantieren und Waschen des Rückstandes mit Diäthyläther wird dieser fest und teilweise kristallin. Nach dem Lösen in wenig Aethanol werden durch langsame Zugabe von stickstoffgesättigtem Wasser hellgelbe Kristalle erhalten, die in Aethanol und Aceton leicht, in Aether wenig löslich und in Wasser, Benzol und Petroläther unlöslich sind. Ausbeute 4.2 g (77% d.Th.). (Gef.: C, 37.62; H, 3.47; N, 10.46; W, 34.63. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5\text{W}$ ber.: C, 37.51; H, 3.70; N, 10.29; W, 33.79%) Leitfähigkeit (20° ; 73.6 mg in 10 ml Nitrobenzol, $v = 73.9 \text{ l/Mol}$): $\mu = 50.2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

(3) $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CN})_2]$. Molybdänhexacarbonyl (2.46 g, 10 mMol) und 2.20 g (10 mMol) Tetraäthylammoniumtricyanomethanid werden in diglyme 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wird die gelbe Lösung vorsichtig mit Petroläther (b.p. $40\text{--}80^\circ$) versetzt, wobei sich ein gelbes Oel abscheidet. Durch mehrmaliges Waschen mit Petroläther wird vom unumgesetzten Metallhexacarbonyl befreit, und anschließend das Oel in wenig Aethanol gelöst. Durch Zugabe einer Lösung von 4.0 g (11 mMol) Tetraphenylarsoniumchlorid in 5 ml Aethanol und vorsichtigem Zutropfen von stickstoffgesättigtem Wasser wird eine dunkelgelbe, kristalline Substanz erhalten, die in THF und Aceton leicht löslich, in Benzol und Petroläther dagegen unlöslich ist. (Gef.: C, 55.61; H, 3.63; Mo, 13.90; N, 6.33. $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{AsMoN}_3\text{O}_5$ ber.: C, 55.87; H, 2.84; Mo, 13.51; N, 5.92%)

(4) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CN})_2]$. Chromhexacarbonyl (2.20 g, 10 mMol) und 1.72 g (7 mMol) Tetraäthylammoniumtricyanomethanid werden in 20 ml diglyme unter Zusatz von 2 ml Petroläther 5 Stdn. bei 120° zur Reaktion gebracht. Nach dem Abfiltrieren eines grünen Rückstandes wird die hellgelbe Lösung mit der dreifachen Menge Petroläther versetzt. Das sich abscheidende gelbe Oel wird mit Petroläther gewaschen und mehrmals mit Aether digeriert, wobei ein hellgelber Kristallbrei erhalten wird, der in THF, Aceton und Aethanol allmählich unter teilweiser Zersetzung löslich ist. Die Verbindung konnte nicht unzersetzt zur Analyse gebracht werden; sie wurde IR-spektroskopisch identifiziert.

(5) $C_5H_5Fe(CO)_2NCC(CN)_2$. $C_5H_5Fe(CO)_2J$ (0.72 g, 2.4 mMol) wird in Methanol mit einem Ueberschuß von $Ag[C(CN)_3]$ (1.19 g, 6 mMol) 2 Stdn. bei 20° geschüttelt. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Hellbraune kaum luftempfindliche Blättchen vom Zers. P. 110°, die sich in THF, Aether, Aceton und Alkohol gut lösen. Mit Wasser tritt Zersetzung ein. (Gef.: C, 49.59; Fe, 20.94; N, 15.68. $C_{11}H_5FeN_3O_2$ ber.: C, 49.48; Fe, 20.92; N, 15.74%.) Leitfähigkeit (18.3 mg in 20 ml Aceton, $v = 292$ l/Mol): $\mu = 10.4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Dank

Wir danken Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten. Der Firma Climax Molybdenum Company, New York, danken wir für die Ueberlassung von Molybdän- und Wolframhexacarbonyl.

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule München
(Deutschland)

WOLFGANG BECK
ROBERT E. NITZSCHMANN
HALVOR S. SMEDAL

- 1 W. BECK, W. HIEBER UND G. NEUMAIR, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 344 (1966) 285.
- 2 H. KÖHLER UND B. SEIFERT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 344 (1966) 63, und dort zitierte Literatur.
- 3 E. O. FISCHER UND K. OEFELE, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1156.
- 4 E. W. ABEL, I. S. BUTLER UND J. G. REID, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2068.
- 5 A. WOJCIK UND M. F. FARONA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 2289.
- 6 H. BEHRENS UND J. KÖHLER, *Z. Naturforsch.*, 14b (1959) 463; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 306 (1960) 94.
- 7 W. BECK UND H. S. SMEDAL, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 267.
- 8 W. HIEBER, W. BECK UND G. BRAUN, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 795.
- 9 H. P. FRITZ UND K. SCHWARZHANS, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 208.
- 10 T. S. PIPER UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 38.
- 11 S. TROFIMENKO, E. L. LITTLE JR. UND H. F. MOWER, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 433.

Eingegangen den 8. November 1966

J. Organometal. Chem., 8 (1967) 547-550