

ELEKTRONENREICHE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE

V *. PHOSPHINSUBSTITUIERTE WOLFRAMDICARBONYLE

FRANZ HOHMANN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Theodor Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main (B.R.D.)

(Eingegangen den 15. April 1977)

Summary

Chloride-bridged tungsten tricarbonylmetalates $[(OC)_3W(Cl)_3W(CO)_3]^{3-}$, obtainable in high yields from tungsten hexacarbonyl and tetraalkylammonium chlorides, with allyl halides give π -allylhalogenotungsten dicarbonyls. With phosphines reductive elimination of allylhalide yields bis- or tris-(phosphine)-tungsten-dicarbonyls $L_2W(PR_3)_2(CO)_2$, $LW(PR_3)_3(CO)_2$ ($L = CH_3CN$). Substitution reactions of L with various ligands under mild conditions are described. IR and electronic spectra of more than twenty new compounds are discussed and compared with corresponding compounds of molybdenum.

Zusammenfassung

Chloridverbrückte Wolframtricarbonyl-metallate $[(OC)_3W(Cl)_3W(CO)_3]^{3-}$, in hohen Ausbeuten aus Wolframhexacarbonyl und Tetraalkylammoniumchloriden erhältlich, ergeben mit Allylhalogeniden π -Allyl-halogeno-wolframdicarbonyle. Mit Phosphinen gelingt die reduktive Eliminierung von Allylhalogenid zu Bis- oder Tris(phosphin)-wolframdicarbonylen ($L_2W(PR_3)_2(CO)_2$, $LW(PR_3)_3(CO)_2$; $L = CH_3CN$). Es werden unter milden Bedingungen verlaufende Substitutionsreaktionen von L mit unterschiedlichen Liganden beschrieben. IR- und Elektronenspektren von über 20 neuen Verbindungen werden diskutiert und mit entsprechenden Molybdänverbindungen verglichen.

Einleitung

Wir berichteten kürzlich detailliert über die Synthese, IR- und Elektronenspektren phosphinsubstituierter Molybdändicarbonyle [1], die man durch

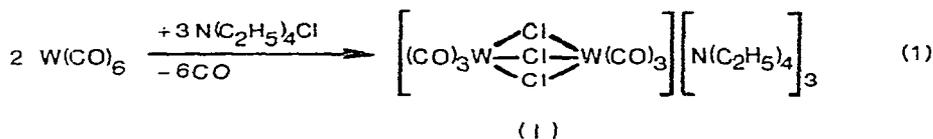
* IV. Mitteilung Ref. 1a.

“Reduktive Entallylierung” aus π -Allyl-halogeno-molybdändicarbonylen gewinnen kann. [1] Sowohl die besonderen elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen als auch die chemische Ähnlichkeit mit Eisentricarbonylen lassen auch die entsprechenden Chrom- und Wolframkomplexe sehr interessant erscheinen. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese, den IR- und Elektronenspektren verschiedenartiger Wolframcarbonyle auf dem Weg in die Dicarbonylchemie des Wolfram.

Darstellung phosphinsubstituierter Wolframdicarbonyle

Der den Molybdänverbindungen analoge Weg einer direkten Synthese der Bis(acetonitril)- π -allyl-halogeno-wolframdicarbonyle ist bisher nicht beschrieben [2]. Es wurde daher die bekannte Reaktion über die Tricarbonyle gewählt [3]. Wegen der zu langen Reaktionszeiten wurde als Ausgangspunkt nicht Tris(acetonitril)-tricarbonyl-wolfram genommen [3], sondern es wurde dem schon von Murdoch aufgezeigten Weg über die Tetraalkylammoniumhalogenidkomplex gefolgt [4].

Wolframhexacarbonyl reagiert mit 1.5 Teilen Tetraäthylammoniumchlorid in Dioxan thermisch sehr schnell und in hohen Ausbeuten nach Gl. 1 zu halogenverbrückten Wolframtricarbonylen [5].

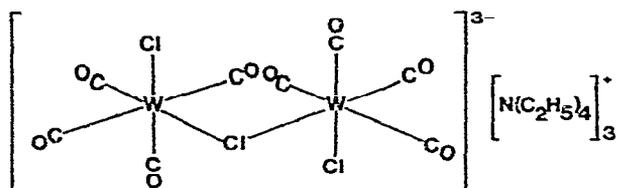


Verbindungen dieses Typs wurden erstmals von Farona und Mitarbeiter über Aromaten-tricarbonylkomplexe synthetisiert [6]. Man erhält nach Gl. 1 blassgelbe, hochreaktive, in polaren Lösungsmitteln, auch Wasser, sehr gut lösliche Verbindungen. Mit Aminen, Hydrazinen, Pyridinen und Nitrilen erhält man aus I schnell die jeweiligen Tricarbonyle [7]. So kann z.B. aus I und wässrigem Ammoniak Triammin-tricarbonyl-wolfram, $(\text{NH}_3)_3\text{W(CO)}_3$ (II), bei Raumtemperatur innerhalb kürzester Zeit isoliert werden. Der analoge Molybdänkomplex ist auf diesem Wege ebenfalls leicht darstellbar.

Mit Dienen, α,β -ungesättigten Aldehyden und α,β -ungesättigten Azomethinen (Heterodienen) beobachtet man Disproportionierung in Dien-wolframdicarbonyl und Hexacarbonyl [8,7]. 2,3-Diazadiene liefern Tricarbonyle, 1,4-Diazadiene ergeben Tetracarbonyle [7].

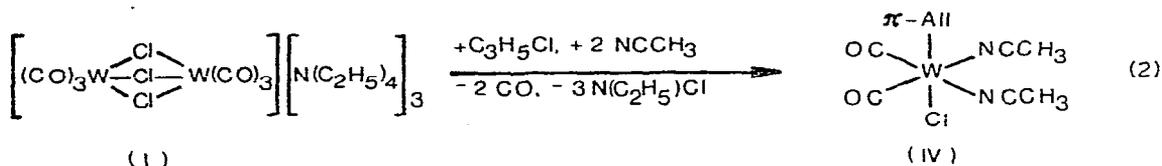
Die Chlorliganden sind leicht durch andere Brückenliganden ersetzbar unter Erhalt des Tricarbonylsystems, z.B. N_3^- , SCN^- . Auch komplexe Anionen wie Ni(CN)_4^{2-} oder Cu(CN)_4^{3-} vermögen partiell die Brückenatome zu ersetzen [7].

Als Zwischenprodukt der Reaktion nach Gl. 1 konnte ein Wolfram-tetracarbonylkomplex III isoliert werden, von dem auf Grund von Analysendaten eine Struktur anzunehmen ist, die nur über ein Halogenatom verknüpft ist, möglicherweise folgende:



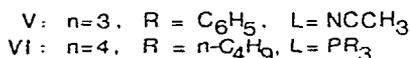
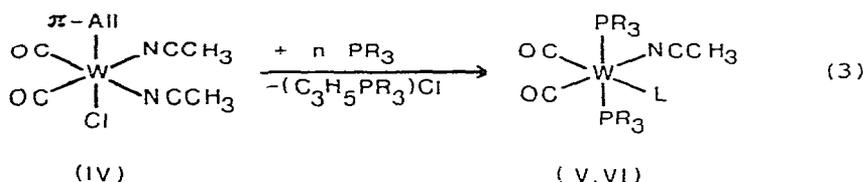
Den Verbindungen I und III bzw. Folgeprodukten (z.B. nach Oxidation) kommt als Halogenwolframcarbonylen Bedeutung als potentiellen Katalysatoren der Olefinmetathese zu.

I reagiert mit Allylchlorid in Acetonitril nach Gl. 2 zu Bis(acetonitril)- π -allylchloro-dicarbonyl-wolfram (IV).



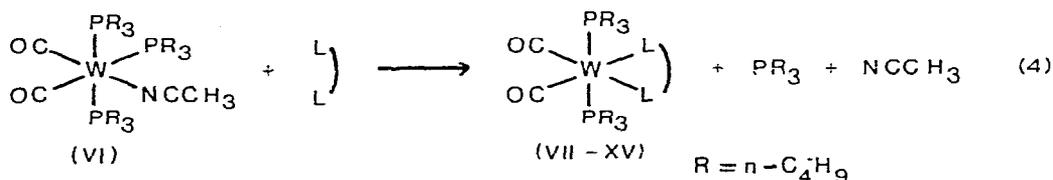
Der IR-spektroskopische Vergleich im CO- und CN-Bereich mit der entsprechenden Molybdänverbindung weist auf die in Gl. 2 formulierte Struktur hin [2]. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen erhält man IV mit Tetraäthylammoniumchlorid praktisch quantitativ, jedoch verunreinigt. Da dies bei der Folgereaktion mit Phosphin nicht stört, wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet.

Mit Phosphinen reagiert IV unter "Reduktiver Entallylierung" nach Gl. 3.



Man erhält gelbe, recht empfindliche Verbindungen V, VI, die mit nahezu allen Liganden Substitutionsreaktionen eingehen. Die Bildungsgeschwindigkeiten sind bei analogen Molybdänverbindungen [1] grösser. Die meisten der im folgenden beschriebenen Reaktionen können auch mit V durchgeführt werden; aus Löslichkeits- und elektronischen Gründen wurde jedoch Untersuchungen an VI der Vorzug gegeben.

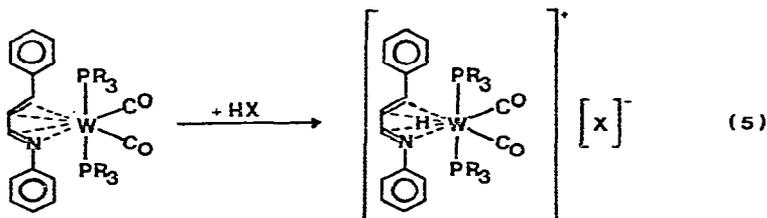
4-Zentren- π -Systeme wie Diene, Monoheterodiene oder 1,4-Diheterodienchelatligenanden reagieren mit VI nach Gl. 4.



Kompl.Nr.	$\widehat{\text{L L}}$	Kompl.Nr.	$\widehat{\text{L L}}$
VII	2,2'-Bipyridyl	XII	Dipiperidithiooxamid
VIII	1,10-Phenanthrolin	XIII	Butadien
IX	2,2'-Bichinolin	XIV	Zimtanyl
X	Glyoxal-bis(p-methoxyanil)	XV	Zimtaldehyd(p-methoxyanil)
XI	Benzil		

Man erhält bei den Umsetzungen intensiv farbige Verbindungen von mässiger Stabilität gegen Luft. Sie zeigen bei guter Löslichkeit nur geringe Solvatochromie. Bei VII–XII handelt es sich um 1,4-Diheterodienchelatekomplexe, bei XIII–XV um Dien- π -komplexe.

Die Verbindungen XIV und XV lassen sich mit Säuren nach Gl. 5 protonieren.

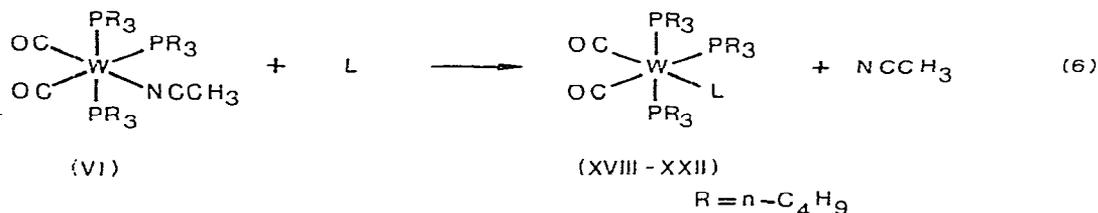


XVI: $X = Br^-$

XVII: $X = ClO_4^-$

Aus XIV entstehen die gelben, relativ stabilen Verbindungen XVI und XVII. Die Reaktion ist mit Basen reversibel. XVI und XVII zeigen spektroskopische und damit sicher auch strukturelle Unterschiede, auf die im folgenden (IR) näher eingegangen wird.

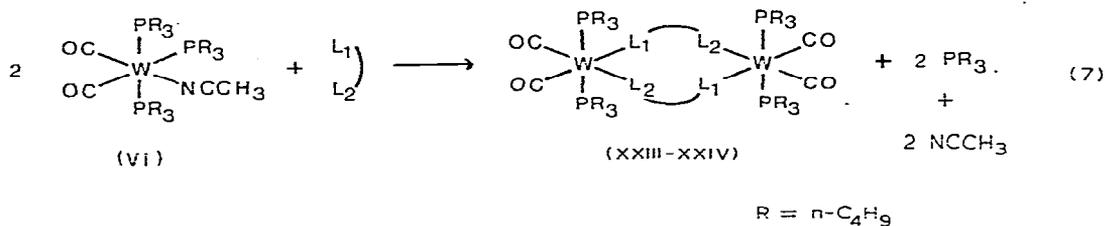
Mit einzähnigen Liganden reagiert VI nach Gl. 6 zu orangefarbenen bis tief-



Kompl.Nr.	L	Kompl.Nr.	L
XVIII	Benzonitril	XXI	1,2-Diphenylacrylnitril
XIX	<i>p</i> -Brombenzonitril	XXII	Bis(isopropyl)thioformamid
XX	<i>p</i> -Dimethylaminobenzonitril		

blauen Verbindungen von hoher Empfindlichkeit. Sie besitzen gute Löslichkeitseigenschaften und zeigen starke Solvatochromie.

Phthalodinitril und Acrylnitril reagieren mit VI nach Gl. 7. Phthalodinitril



liefert einen tiefblauen σ, σ -verbrückten, wahrscheinlich dimeren Komplex, wie sich aus der Lage sowie der Aufspaltung der CN-Schwingungsfrequenzen schliessen lässt [1c,11]. Acrylnitril ergibt einen orangefarbenen σ, π -verbrückten

Komplex. Dies ist aus dem IR-spektroskopischen Vergleich mit der entsprechenden Molybdänverbindung zu folgern, deren Struktur von Krüger röntgenographisch bestimmt wurde [12].

IR-Spektren

Tabelle 1 enthält die CO-Valenzschwingungsfrequenzen der Komplexe I—XXIV, sowie charakteristische Daten für Einzelverbindungen.

Der halogenverbrückte Ausgangskomplex I zeigt das typische Tricarbonylspektrum (A_1 , E), wie man es für drei gleiche Liganden erwartet. Die CO-Schwingungen bei 1888 und 1724 cm^{-1} deuten auf die starke elektronische Belastung der CO-Gruppen hin. Dieser Effekt verstärkt sich noch beim Triamin-tricarbonyl-wolfram (II) mit CO-Frequenzen bei 1868 und 1700 cm^{-1} . Daneben sind im IR-Spektrum von (II) Schwingungen bei 3348 und 3272 cm^{-1} ($\nu(\text{NH}_3)$) und Absorptionen bei 1594 cm^{-1} ($\delta(\text{dNH}_3)$), 1251 und 1233 cm^{-1} ($\delta_3(\text{NH}_3)$) und bei 718 und 690 cm^{-1} charakteristisch.

Die IR-Feststoffspektren in KBr der Komplexe V—XXIV unterscheiden sich im CO-Bereich nur geringfügig von entsprechenden Molybdänverbindungen.

Es zeigt sich auch hier wiederum deutlich, dass man auf Grund der Lage der CO-Schwingungen allein keine Rückschlüsse auf die Stärke der Rückbindung treffen kann, sondern nur eine summierte Aussage über Donator und Akzeptorwechselwirkung erhält (Vergleich von XIII—XV mit VII—XII) [10].

Besonders empfindlich auf Änderungen im Donator—Akzeptorverhalten reagieren Nitrile in elektronenreichen Metallkomplexen. Die Verschiebung der CN-Valenzschwingung im IR sowie die Veränderung des Absorptionsmaximums der CT-Anregung im Elektronenspektrum sind empfindliche Parameter hinsichtlich Energieänderung der beteiligten Metall- und Ligandenterme. Tabelle 2 enthält die CN- und CO-Valenzschwingungsfrequenzen der Komplexe VI, XVIII—XXI, XXIII und XXIV gemessen in *n*-Hexan, sowie die Werte der entsprechenden Molybdänverbindungen. Während die CO-Schwingungen nur geringfügige Unterschiede zwischen den Molybdän- und Wolframverbindungen aufweisen, sind die CN-Valenzschwingungen deutlich verschieden. Mit circa 20 cm^{-1} liegen die CN-Schwingungen der Wolframkomplexe erwartungsgemäss klar bei niedrigeren Energien. Man erreicht in den Wolframdicarbonylen die tiefsten bisher bekanntgewordenen Verschiebungen der CN-Valenzschwingungsfrequenzen für σ -gebundene Nitrile.

Die Bandenlage der CO- und CN-Schwingungen ist, ähnlich wie in den Molybdänverbindungen [1c], stark abhängig von der Polarität des umgebenden Mediums, wie aus Tabelle 1 und 2 ersichtlich ist. Beim Übergang vom polaren zum unpolaren Lösungsmittel steigen die CO-Frequenzen an, während die CN-Frequenzen sinken. Mit der Polarität des Lösungsmittels wächst die Rückbindung in die CO-Gruppen, während die Rückbindung in das Nitrilsystem geschwächt wird. Dieses konkurrierende Verhalten ist durch ein polarisierbares π -Elektronensystem erklärbar, das ein beträchtliches Grundzustandsdipolmoment $\text{R}-\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\text{N}-\text{W}-\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}$ besitzen muss.

Im Acrylnitrilkomplex XXIV sind die CO-Schwingungsfrequenzen gegenüber den anderen Nitrilkomplexen um etwa 100 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. Fig. 1 zeigt das IR-Spektrum von XXIV im CO- und CN-Bereich,

(Fortsetzung s. S. 322)

TABELLE 1

IR-DATEN DER WOLFRAMKOMPLEXE I-XXIV, GEMESSEN IN KBr

Kompl.Nr.	Komplextyp ^a	Ligand (L)	CO						
I			1888	1724					3348
I			1868	1700					1694
II									1251
									718
III			1935	1910	1830	1810	1750		3272
IV			1800	1785					2334
V	B (L ₁ = L ₂)	Acetonitril	1803	1733					2360
VI	C	Acetonitril	1807	1738					2235
VII	A	2,2'-Bipyridyl	1772	1708					
VIII	A	o-Phenanthrolin	1782	1714					
IX	A	2,2'-Bichholin	1779	1710					
X	A	Glyoxal-bis(p-methoxyamyl)	1887	1792					
XI	A	Benzil	1888	1783					
XII	A	Dipiperidid-dithiooxamid	1912	1817					
XIII	A	Butadien	1893	1799					
XIV	B	Zimtani	1902	1810					1450
XV	B	Zimtalddehyd-p-methoxyamyl	1889	1798					
XVI	B	Zimtani · HBr	1927	1841					fehlt
XVII	B	Zimtani · HClO ₄	1936	1860					3185
XVIII	C	Benzonitril	1801	1740					2172
XIX	C	p-Brombenzonitril	1813	1756					2162
XX	C	p-Dimethylaminobenzonitril	1800	1738					2180
XXI	C	1,2-Diphenylacrylnitril	1814	1750					2128
XXII	C	N,N-bis(isopropyl)-hloformamid	1804	1727					
XXIII	D	Phthalodinitril	1817	1774					2154
XXIV	D	Acrylnitril	1922	1895	1780				2178

^a Komplexotyp A, W(CO)₂(PR₃)₂LL; B, W(CO)₂(PR₃)₂L₁L₂; C, W(CO)₂(PR₃)₃L; D, [W(CO)₂(PR₃)₂L]₂.

TABELLE 2
 IR-LÖSUNGSSPEKTREN DER NITRIKKOMPLEXE VI, XVIII-XXI, XXIII UND XXIV IN n-HEXAN SOWIE ANALOGER MOLYBDÄNKOMPLEXE

Kompl.Nr.	Ligand	W			Mo		
		$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CN})$
VI	Acetonitril	1835	1772	2208	1839	1773	2231
XVIII	Benzonitril	1838	1784	2145	1840	1782	2167
XIX	p-Brombenzonitril	1840	1786	2134	1840	1786	2160
XX	p-Dimethylaminobenzonitril	1832	1773	2162	1835	1771	2180
XXI	1,2-Diphenylacrylnitril	1833	1785	2105	1832	1782	2127
XXIII	Phthalodinitril	1852	1794	2151	1825	1770	2172
XXIV	Acrylnitril	1909	1896	1807	1912	1810	2175

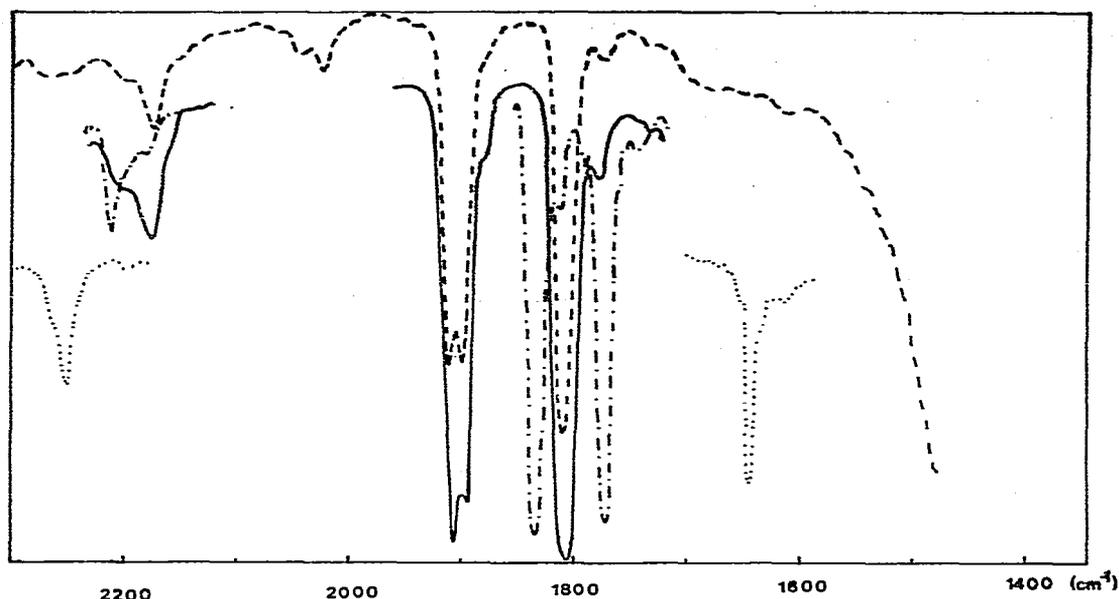


Fig. 1. IR-Spektrum von Bis[μ -acrylnitril-bis(tributylphosphin)dicarbonyl-wolfram(0)] (XXIV) sowie der analogen Molybdänverbindung, gemessen in n-Hexan. — Bis[μ -acrylnitril-bis(tributylphosphin)dicarbonyl-wolfram], — — — Bis[μ -acrylnitril-bis(tributylphosphin)dicarbonyl-molybdän], ····· Acetonitril-tris(tributylphosphin)dicarbonyl-wolfram, ····· Acrylnitril in n-Hexan.

sowie das der entsprechenden Molybdänverbindung, deren Struktur von Krüger, Mülheim, röntgenographisch bestimmt wurde. Charakteristisch ist für beide Verbindungen die geringe Solvensabhängigkeit der CN-Schwingung, sowie die Aufspaltung der symmetrischen CO-Schwingung, die stark lösungsmittelabhängig ist. Die C=C-Valenzschwingung ist bis in den Bereich der Phosphin-C-H-Deformationsschwingungen verschoben, d.h. die Vinylgruppe ist π -koordiniert.

Auch in den Verbindungen XIII–XV ist die C=C-Valenzschwingung bis in diesen Bereich verschoben. Auch hier liegt demnach π -Koordination vor.

Ein noch nicht endgültig geklärtes Strukturproblem ergibt sich bei der Protonierung von 1-Azadienkomplexen (XIV, XV–XVI, XVII) [10].

Es sind 4 Protonierungsmöglichkeiten denkbar, wie Fig. 2 zeigt.

1. Protonierung am Stickstoff des 1-Azadienliganden unter Erhalt des Azadien- π -Systems (A).

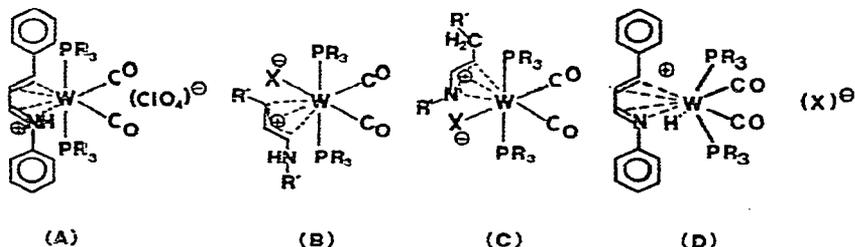


Fig. 2. Protonierungsmöglichkeiten an 1-Azadien-wolframdicarbonylen.

TABELLE 3
ELEKTRONENSPEKTREN DER KOMPLEXE VII–XV UND XVIII–XXIV IN *n*-HEXAN UND METHANOL SOWIE DIE DABEI AUF TRETENDE
SOLVATOCHROMIE (s. Schulter)

Kompl.Nr.	Ligand	ν (<i>n</i> -Hexan)	ν (Methanol)	$\Delta\nu$ (Solv.)
VII	2,2'-Bipyridyl	12870	13440	+570 + 1630
VIII	<i>o</i> -Phenanthrolin	14250	13570	-680
IX	2,2'-Bichinolin	12500	12170	-330 + 1090
X	Glyoxal-bis-(<i>p</i> -methoxyanil)	19690	19490	-200 + 700
XI	Benzil	24390	23530	-860 + 650
XII	Dipiperidid-dithiooxamid	20580	20830	+250
XIII	Butadien	21830	21790	-40 + 400
XIV	Zimtani	19600	20000	+400 + 370
XV	Zimtaldehyd- <i>p</i> -methoxyanil	19530	20000	+470 + 150
XVIII	Benzonitril	17790	20280	+2490
XIX	<i>p</i> -Brombenzonitril	S ~ 15400 16610	S 18940	+2330
XX	<i>p</i> -Dimethylamino-benzonitril	S ~ 14300 20410	S 24750	+4340
XXI	1,2-Diphenylacrylnitril	S ~ 18000 12900	S 15220	+2320
XXII	Bis(isopropyl)-dithiooxamid	17360	19920	+2560
XXIII	Phthalonitril	14660 (S)	15550 29150	+890 + 900
XXIV	Acrylnitril	20620	20830	+210

2. Protonierung am Stickstoff unter Bildung eines 1-Aminoallylsystems bei gleichzeitiger Koordination des Anions (B).
3. Protonierung am Kohlenstoff 3 des 1-Azadiensystems unter Bildung eines Azaallylsystems und Koordination des Anions (C).
4. Unter Protonierung des Zentralmetalls eine ionische siebenfach koordinierte Struktur ohne grosse Veränderungen an der π -gebundenen Struktur des 1-Azadienliganden (D).

Struktur A wird durch Anionen wie ClO_4^- , HSO_4^- oder BF_4^- verwirklicht. Man findet im IR die N—H-Valenzschwingung und die H-NMR-Spektren unterscheiden sich — ausser durch ein zusätzliches Proton — kaum von den nicht protonierten Ausgangsverbindungen. Die Strukturmöglichkeiten B oder C schienen uns bei Anionen wie Cl^- , Br^- oder J^- zunächst denkbar, zumal Protonierungen an Dienliganden beschrieben sind [14]. Gestützt wurde dies dadurch, dass im IR-Spektrum keine N—H-Valenzschwingung auftritt und im H-NMR-Spektrum nur 2 olefinische Protonen zu finden sind.

Die inzwischen von Krüger, Mülheim, an der zu XVI analogen Molybdänverbindung durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab jedoch [10]:

1. Der Komplex ist ionisch, Br^- befindet sich ausserhalb der Koordinationssphäre.
2. Der 1-Azadienligand ist im Komplex-strukturell nur geringfügig verändert, π -gebunden.
3. Der Winkel der P—Mo—P-Bindungen wird von 180° im Oktaeder auf 143° verändert.

Diese Befunde legen nahe, dass das Proton möglicherweise an das Metall gebunden ist (D). NMR-spektroskopisch konnten wir allerdings bei Raumtemperatur im Bereich von 0—+20 ppm kein Protonensignal finden, vielleicht infolge Fluktuation des Protons. Tieftemperaturmessungen sollen zur weiteren Klärung beitragen.

Elektronenspektren

In Tabelle 3 sind die Wellenzahlen der längstwelligen Elektronenabsorptionsbanden der Komplexe VII—XV und XVIII—XXIV in 2 Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (n-Hexan, Methanol) angegeben sowie mit $\Delta\nu$ die Verschiebung der Banden beim Übergang von n-Hexan zu Methanol.

Charakteristisch für die Elektronenspektren der Verbindungen VII—XV und XVIII—XXIV sind intensive CT-Übergänge Metall- d —Ligand- π^* im sichtbaren Bereich, die in Abhängigkeit von der Metall—Ligandwechselwirkung und dem daraus resultierenden Grundzustandsdipolmoment unterschiedlich starke Solvatochromie zeigen. Dies wurde detailliert am Beispiel der 1,4-Diazadiene [15] und der Nitrile [1b] diskutiert.

Vergleicht man die Wolframverbindungen mit den entsprechenden Molybdänkomplexen (betrachtet sei nur der innere Teil eines qualitativen MO-Schemas), so kann man 3 Fälle unterscheiden, wie Fig. 3 zeigt.

Im Falle A liegen die unbesetzten Ligandenorbitale deutlich über den besetzten Metall- d -orbitalen. Man erwartet, dass das Maximum der CT-Anregungsenergie der Molybdänkomplexe grösser als der Wolframkomplexe ist und dass die Solvatochromie in derselben Richtung verläuft. Dies ist der Fall in den Nitril-

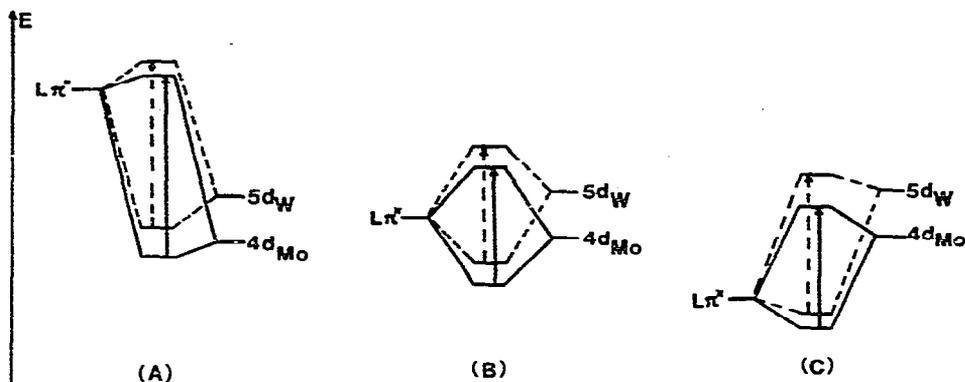


Fig. 3. Qualitatives Schema für koordinierte Liganden an Molybdän und Wolframdicarbonylen.

komplexen XVIII–XXI und XXIII sowie im Bis(isopropyl)-dithioformamidkomplex XXII. Dies wird auch durch den Gang der CT-Anregungsenergie in den Nitrilkomplexen bewiesen [1b].

Unübersichtlicher wird es, wenn sich die Ligand- π^* -Energien den Energien der Metall- d -Orbitale nähern, wie dies für die meisten 4-Zentren- π -Systeme gilt. Im aufgezeigten Grenzfall B sollten die Anregungsenergien der Molybdän- und Wolframkomplexe in etwa gleich sein, die Solvatochromie gering sein, jedoch zwischen Molybdän- und Wolframkomplexen unterschiedliches Verhalten zeigen. Angenähert wird dieser Fall in den Butadienkomplexen.

Für Fall C ist zu erwarten, dass die CT-Anregungsenergie der Wolframkomplexe grösser als die der Molybdänkomplexe wird und dass die Solvatochromie bei beiden die Richtung im Vergleich zu A umkehrt. Dies trifft für die Benzilkomplexe mit sehr niedrigem π^* -Orbital tatsächlich zu.

Experimentelles

Bei der Darstellung und den Untersuchungen der Verbindungen wurden die üblichen Vorsichtsmassnahmen für luftempfindliche Substanzen beachtet. IR-Spektren wurden mit einem Perkin–Elmer Infrarotspektrographen Modell 325, Kontrollspektren mit Modell 457 aufgenommen. Zur Messung von Elektronenspektren diente ein Cary-N-14.

Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Phosphor wurden mikroanalytisch im Analytischen Labor der Hoechst AG bestimmt. Analysendaten der Verbindungen I–XXIV sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die direkte Synthese von I wurde von uns bereits beschrieben [5]. Die Ausbeuten liegen bei 95% d.Th.

Tris(ammin)-tricarbonyl-wolfram(0) (II)

3 g I werden in 25 ml Methanol gelöst. Dazu tropft man 10 ml konz. Ammoniak. Es fallen unverzüglich die blassgelben Kristalle von II. Man saugt ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute 0.9 g (96% d.Th.).

Tris(tetraäthylammonium)- μ -chloro-bis(chloro-tetracarbonyl-wolfram) (III)

3.5 g Wolframhexacarbonyl (10 mMol) und 2.8 g trockenes Tetraäthylam-

TABELLE 4

ANALYSEN DATEN DER VERBINDUNGEN I—XXIV

Kompl. -Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.	Analysen Gef. (Ber.) (%)				
			C	H	N	P	
I	$C_{30}H_{60}Cl_3N_3O_6W_2$	1032.96	35.0 (34.9)	6.0 (5.9)	4.0 (4.1)		Cl 9.9 10.3
II	$C_3H_9N_3O_3W$	318.99	11.6 (11.3)	2.9 (2.8)	12.9 (13.2)		Cl 0.3
III	$C_{32}H_{60}Cl_3N_3O_8W_2$	1088.92	35.3 (35.3)	5.7 (5.6)	3.8 (3.9)		Cl 9.9 (9.8)
IV	Keine analytische Charakterisierung						
V	$C_{42}H_{36}N_2O_2P_2W$	846.57	58.4 (59.6)	4.2 (4.3)	3.3 (3.3)	7.0 (7.3)	
VI	$C_{40}H_{84}NO_2P_3W$	887.90	54.4 (54.1)	9.3 (9.5)	1.4 (1.6)	10.3 (10.5)	
VII	$C_{36}H_{62}N_2O_2P_2W$	800.71	54.0 (54.0)	7.5 (7.8)	3.2 (3.5)	7.7 (7.7)	
VIII	$C_{35}H_{62}N_2O_2P_2W$	824.73	55.4 (55.3)	7.4 (7.6)	3.4 (3.4)	7.2 (7.5)	
IX	$C_{44}H_{66}N_2O_2P_2W$	900.83	58.5 (58.7)	7.4 (7.4)	3.4 (3.1)	6.2 (6.9)	
X	$C_{42}H_{70}N_2O_4P_2W$	912.84	55.0 (55.2)	8.0 (7.7)	3.2 (3.1)	6.8 (6.8)	
XI	$C_{40}H_{64}O_4P_2W$	854.75	55.8 (56.2)	7.7 (7.6)		7.0 (7.2)	O 7.0 (7.5)
XII	$C_{38}H_{74}N_2O_2P_2S_2W$	900.95	51.1 (50.7)	8.4 (8.3)	3.1 (3.1)	6.4 (6.9)	S 6.9 (7.1)
XIII	$C_{30}H_{60}O_2P_2W$	698.61	51.4 (51.6)	9.1 (8.7)		8.9 (8.9)	
XIV	$C_{41}H_{67}NO_2P_2W$	851.80	57.8 (57.8)	8.3 (7.9)	1.8 (1.6)	7.3 (7.3)	
XV	$C_{42}H_{69}NO_3P_2W$	881.83	56.8 (57.2)	7.8 (7.9)	1.5 (1.6)	6.7 (7.0)	
XVI	$C_{41}H_{68}BrNO_2P_2W$	932.71	53.2 (52.8)	7.1 (7.3)	1.6 (1.5)	6.4 (6.6)	Br 9.5 8.6
XVII	$C_{41}H_{68}ClNO_6P_2W$	952.26	52.1 (51.7)	7.0 (7.2)	1.5 (1.5)	6.3 (6.5)	Cl 3.7 3.7
XVIII	$C_{45}H_{86}NO_2P_3W$	949.97	56.5 (56.9)	9.3 (9.1)	1.6 (1.5)	9.2 (9.8)	
XIX	$C_{45}H_{85}BrNO_2P_3W$	1028.87	52.4 (52.5)	8.4 (8.3)	1.5 (1.4)	9.0 (9.0)	Br 8.1 7.8
XX	$C_{47}H_{91}N_2O_2P_3W$	993.04	56.7 (56.9)	8.9 (9.2)	2.8 (2.8)	8.8 (9.4)	
XXI	$C_{53}H_{92}NO_2P_3W$	1052.10	60.6 (60.5)	8.6 (8.8)	1.4 (1.3)	8.6 (8.8)	
XXII	$C_{45}H_{96}NO_2P_3SW$	992.11	Analysenwerte liegen nicht vor				
XXIII	$C_{34}H_{58}N_2O_2P_2W$	772.65 n	52.6 (52.9)	7.9 (7.6)	3.5 (3.6)	8.0 (8.0)	
XXIV	$C_{58}H_{114}N_2O_4P_4W_2$	1395.17	50.0 (49.9)	8.4 (8.2)	2.1 (2.0)	8.6 (8.9)	

moniumchlorid (15 mMol) werden in 50 ml abs. Dioxan unter Rühren 12 Stunden auf 65°C erhitzt. Es haben sich danach 2 flüssige Phasen gebildet. Beim Abkühlen unter weiterem Rühren fällt III in goldgelben Kristallen aus. Ausbeute 5.0 g (93% d.Th.).

Bis(acetonitril)- π -allyl-chloro-dicarbonyl-wolfram (IV)

11 g I werden in 30 ml Benzol und 5 ml Acetonitril suspendiert. Dazu tropft man eine Lösung aus 5 ml Benzol und 6 ml Allylchlorid. Unter zunächst lebhafter CO-Entwicklung färbt sich der Ansatz tiefdunkelrot. Die Gasentwicklung wird nach kurzer Zeit langsamer. Im Verlauf von 12 Stunden findet ein Farbumschlag nach ocker statt und es hat sich IV gebildet. Man saugt ab, wäscht mit Benzol und trocknet im Vakuum. Die Ausbeute betrug 9.3 g. Das Produkt wurde nicht gereinigt, sondern direkt zur Synthese von V und VI eingesetzt.

Bis(acetonitril)-bis(triphenylphosphin)-dicarbonyl-wolfram(0) (V)

1.9 g IV werden in 20 ml Acetonitril gelöst und mit 3.8 g Triphenylphosphin versetzt. Beim Erwärmen auf 40°C geht alles in Lösung. Nach 1 Stunde kühlt man auf Raumtemperatur. Dabei fällt ein Kristallgemisch aus farblosen und gelben Kristallen, die man abtrennt. Es handelt sich dabei um Triphenylphosphin und wahrscheinlich das Primäraddukt des Triphenylphosphins an IV. Die Mutterlauge verbleibt 4 Tage bei Raumtemperatur. Es scheiden sich in dieser Zeit die gelben Kristalle von V ab. Sie werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2.5 g.

Acetonitril-tris(tributylphosphin)-dicarbonyl-wolfram(0) (VI)

3.5 g IV werden in 20 ml Acetonitril und 10 ml Methanol mit 3,5 ml Tributylphosphin bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Zunächst geht alles in Lösung. Nach etwa 15 Minuten beginnen die blassgelben Kristalle von VI auszufallen. Man rührt noch 3 Stunden, saugt ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute 2.5 g.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von VII–XII, XIV, XV, XVIII–XXIII

Man suspendiert VI in Methanol, versetzt mit der äquimolaren Menge Ligand, erwärmt im Wasserbad auf 40°C und lässt 12 Stunden unter Rühren reagieren. Nach dem Abkühlen saugt man die entstandenen Kristalle ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum. Zum Umkristallisieren eignen sich Lösungen aus Methanol und Benzol. Analysendaten enthält Tabelle 4.

Butadien-bis(tributylphosphin)-dicarbonyl-wolfram(0) (XIII)

Man sättigt 25 ml entgastes Methanol mit gasförmigem Butadien. Zu der Lösung fügt man 1.8 g VI. Unter gelindem Erwärmen lässt man 12 Stunden reagieren. Sodann kühlt man auf -20°C ab. Nach 2 Tagen haben sich aus der Lösung die orangefarbenen Kristalle von XIII abgeschieden. Man saugt ab, wäscht mit gekühltem Methanol und trocknet im Vakuum.

[Bis(tributylphosphin)-zimtanil-dicarbonyl-wolfram] · HBr (XVI)

1.7 g VI werden in 20 ml Methanol mit 0.45 g Zimtanil versetzt und erwärmt. Dabei bilden sich die roten Kristalle von XIV. Nach 2 Stunden tropft man 48%-

ige Bromwasserstoffsäure bis zum Farbumschlag nach gelb zu. Die gelben Kristalle werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.6 g (90% d.Th.).

[Bis(tributylphosphin)-zimtanil-dicarbonyl-wolfram] · HClO₄ (XVII)

Man verfährt wie unter XVI angegeben. Die Ausbeute betrug bei einem Umsatz von 2.1 g VI, 0.6 g Zimtanil in 20 ml Methanol und HClO₄ 1.7 g XVII (76% d.Th.).

Bis[μ-acrylnitril-bis(tributylphosphin)-dicarbonyl-wolfram(0)] (XXIV)

Zu 20 ml Methanol und 2 ml Acrylnitril fügt man 1.4 g VI. Es bildet sich zunächst der tiefdunkelrote Acrylnitril-σ-Komplex. Nach etwa 1 Stunde Reaktionszeit hat sich daraus dann der σ-π-verbrückte Komplex XXIV gebildet, wie der Farbumschlag nach rostrot zeigt. Man lässt noch 2 Stunden rühren, saugt dann ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute 0.6 g (55% d.Th.).

Dank

Dank gilt der BASF AG, Ludwigshafen, und der Riedel de Haën AG für Chemikalienspenden. Die Mikroanalysen wurden in der Analytischen Abteilung der HOECHST AG durchgeführt. Für diese wertvolle Hilfe sage ich besonderen Dank. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. tom Dieck, danke ich für die gebotenen Forschungsmöglichkeiten.

Literatur

- 1 (a) F. Hohmann, H. tom Dieck, T. Mack und D. Leibfritz, *J. Organometal. Chem.*, **13** (1977) 255; (b) F. Hohmann und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, **122** (1976) 197; (c) F. Hohmann und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, **85** (1975) 47; (d) H. tom Dieck, F. Hohmann, M. Form, T. Mack und I.W. Renk, Climax Molybdenum Company, Second International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum, Oxford 1976, im Druck; (e) H. Friedel, I.W. Renk und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, **26** (1971) 247.
- 2 H. tom Dieck und H. Friedel, *J. Organometal. Chem.*, **12** (1968) 173; **14** (1968) 375.
- 3 (a) C.G. Hull und M.H.B. Stiddard, *J. Organometal. Chem.*, **9** (1967) 519; (b) R.G. Hayter, *J. Organometal. Chem.*, **13** (1968) C1; (c) A.T.T. Hsieh und B.O. West, *J. Organometal. Chem.*, **112** (1976) 285; (d) B.J. Brisdon, *J. Organometal. Chem.*, **125** (1977) 225.
- 4 H.D. Murdoch, *J. Organometal. Chem.*, **4** (1965) 119; H.D. Murdoch und R. Henzi, *J. Organometal. Chem.*, **5** (1966) 552.
- 5 F. Hohmann und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, **118** (1976) C35.
- 6 J.F. White und M.F. Farona, *J. Organometal. Chem.* **37** (1972) 119.
- 7 F. Hohmann, in Vorbereitung.
- 8 E.O. Fischer, H.P. Kögler und P. Kuzel, *Chem. Ber.*, **93** (1960) 3006.
- 9 N. Calderon, E.A. Ofstead und W.A. Judy, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 433.
- 10 F. Hohmann, H. tom Dieck, K.D. Franz und K.A. Ostoja Starzewski, *J. Organometal. Chem.*, **55** (1973) 321; C. Krüger, F. Hohmann und H. tom Dieck, in Vorbereitung.
- 11 (a) J.G. Dunn, D.A. Edwards, *Chem. Commun.*, (1971) 482; (b) R. Höfer, Dissertation, Technische Universität München, 1972.
- 12 F. Hohmann, H. tom Dieck und C. Krüger, in Vorbereitung; F. Hohmann, Dissertation, Universität Frankfurt, 1976.
- 13 E.O. Fischer und H. Werner, *Metall-π-Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden*, Verlag Chemie, Weinheim, 1963.
- 14 (a) N.F. Curtis, *Coord. Chem. Rev.*, **3** (1968) 3; (b) H.D. Kaesz, S. Winstein und C.G. Kreiter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 1319; (c) D.F. Hunt, G.C. Farrant und G.T. Rodeheaver, *J. Organometal. Chem.*, **38** (1972) 349; (d) R. Aumann, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 628.
- 15 H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 110; **105** (1972) 1403; **105** (1972) 1419.