

Preliminary communication

SUBSTITUIERTE HALOGENOCARBONYL-METALLATE DES MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

WOLFDIETER A. SCHENK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
 D-87 Würzburg, Am Hubland (F.R.G.)

(Eingegangen den 23. Juli 1976)

SUMMARY

Substituted carbonyl metallates of the type $[LM(CO)_4X]^-$ (L = phosphine, phosphite, M = Mo, W, X = Cl, Br) are prepared by thermal or photochemical CO-displacement from the parent pentacarbonyl metallate. The new compounds are isolated as tetraethylammonium salts and characterized by their infrared spectra.

Carbonylmetallate des Chroms, Molybdäns oder Wolframs der Zusammensetzung $[L_nM(CO)_{5-n}X]^-$ (L = Lewis-Base \neq CO, X = Halogen oder Pseudohalogen) waren bislang nur auf Umwegen zugänglich [1]. Nur in Ausnahmefällen konnten sie durch Reaktion von Lewis-Basen L mit den Anionen $[M(CO)_5X]^-$ dargestellt werden [2].

Wir fanden, daß sich die Halogenopentacarbonylmetallate [3] des Molybdäns und Wolframs unter geeigneten Bedingungen mit einer Anzahl verschiedener Phosphane L zu den gewünschten Verbindungen $(C_2H_5)_4N^+[LM(CO)_4X]^-$ umsetzen lassen. In einem typischen Ansatz wurden 1,0 g $(C_2H_5)_4N^+[W(CO)_5Cl]^-$ (2 mmol) und 0,75 g $(C_6H_5)_2(i-C_3H_7O)P$ (3 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran auf 60° C erwärmt. Das freigesetzte CO wurde von Zeit zu Zeit abgepumpt. Ein nach 2 Stunden aufgenommenes Infrarotspektrum der Reaktionslösung bestand im 2000 cm^{-1} -Bereich nur aus den 4 intensiven CO-Valenzschwingungsabsorptionen des Produktes. Die Lösung wurde filtriert, im Vakuum auf 20 ml eingengt und bei -20° C mit

50 ml Diäthyläther versetzt. $(C_2H_5)_4N[(C_6H_5)_2(i-C_3H_7O)PW(CO)_4Cl]$ fiel dabei in feinen gelben Kristallen aus. Ausbeute: 1,22 g (86 %). (Gef. 45,7 % C, 5,40 % H, 2,03 % N; 4,93 % Cl; ber. 45,9 % C, 5,28 % H, 1,98 % N, 5,02 % Cl).

In dieser Weise wurden aus Chloropentacarbonylmolybdat bzw. -wolframat und den Phosphanliganden $(C_6H_5)_n(i-C_3H_7O)_{3-n}P$ ($n = 0, 1, 2$) und $P(OC_6H_5)_3$ die Verbindungen $(C_2H_5)_4N[LM(CO)_4Cl]$ in spezifischer Reaktion erhalten. Bei den Umsetzungen mit Bromopentacarbonylwolframat sowie bei den Reaktionen mit Triphenylphosphan treten die Neutralkomplexe $LM(CO)_5$ als Nebenprodukt und bei längerer Reaktionszeit auch $L_2M(CO)_4$ als Folgeprodukt auf. Da die Abtrennung des gewünschten ionischen Substitutionsproduktes von der ebenfalls ionischen Ausgangsverbindung Schwierigkeiten bereitet, ist es vorteilhaft, die Umsetzungen dennoch bis zum vollständigen Verbrauch des Halogenopentacarbonylmetallates fortzuführen.

Bei der Reaktion von Bromopentacarbonylmolybdat mit $(C_6H_5)_2(i-C_3H_7O)P$ verlief die Abspaltung von Bromid im Verhältnis zur CO-Substitution so rasch, daß das gewünschte Produkt auf diesem Wege nur in geringer Ausbeute isoliert werden konnte. Die photochemische Umsetzung der Komponenten bei $0^\circ C$ verläuft dagegen weitgehend spezifisch unter CO-Abspaltung. In einem typischen Ansatz wurden 1,0 g $(C_2H_5)_4N[Mo(CO)_5Br]$ (2,25 mmol) und 1,0 g $(C_6H_5)_2(i-C_3H_7O)P$ (4,0 mmol) bei $0^\circ C$ in 300 ml Tetrahydrofuran gelöst und in einer eisgekühlten Tauchlampenapparatur (150 W-Quecksilber-Hochdruckbrenner, Duranglas-Filter) 2 Stunden unter Durchleiten von Stickstoff bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben und ergab 0,77 g (52 %) $(C_2H_5)_4N[(C_6H_5)_2(i-C_3H_7O)PMo(CO)_4Br]$ als feinkristallines gelbes Pulver. (Gef. 48,6 % C, 5,59 % H, 2,10 % N, 12,0 % Br; ber. 48,9 % C, 5,63 % H, 2,11 % N, 12,1 % Br).

Die photochemische CO-Substitution an den Anionen $[M(CO)_5X]^-$ bei tiefer Temperatur bietet damit eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der Derivate $[LM(CO)_4X]^-$, insbesondere in Fällen, in denen die Geschwindigkeit der Abspaltung von X^- aus dem Produkt verhältnismäßig groß ist.

Die neuen Verbindungen sind gelbe kristalline, an der Luft einige Tage bis Wochen stabile Festkörper, die jedoch auch unter Stickstoff nicht unzersetzt schmelzen. Sie sind löslich in stark polaren organischen Solvenzien wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrahydrofuran, Alkoholen und Polyäthern, unlöslich in Hexan, Benzol, Diäthyläther und Tetrachlorkohlenstoff. Die Anionen zeigen im Infrarotspektrum wie erwartet vier Absorptionen im CO-Valenzschwingungsbereich (3A' + A'',

TABELLE

CO-Valenzschwingungsabsorptionen der Anionen $[\text{LM}(\text{CO})_4\text{X}]^-$ *), Reaktionszeit, Reaktionstemperatur und Ausbeuten.

Anion	ν_{CO} [cm^{-1}]	t [h]	T [°C]	[%]
$[\text{Ph}_3\text{PMo}(\text{CO})_4\text{Cl}]^-$	2003 1890 1875 1822	15	20	55
$[\text{Ph}_2(\text{RO})\text{PMo}(\text{CO})_4\text{Cl}]^-$	2003 1894 1880 1824	1,5	20	70
$[(\text{RO})_3\text{PMo}(\text{CO})_4\text{Cl}]^-$	2005 1890 1880 1833	2	25	69
$[\text{Ph}_2(\text{RO})\text{PMo}(\text{CO})_4\text{Br}]^-$	2005 1898 1887 1826	2(hv)	0	52
$[\text{Ph}_3\text{PW}(\text{CO})_4\text{Cl}]^-$	2000 1877 1860 1815	5	60	70
$[\text{Ph}_2(\text{RO})\text{PW}(\text{CO})_4\text{Cl}]^-$	2000 1882 1867 1818	2	60	86
$[\text{Ph}(\text{RO})_2\text{PW}(\text{CO})_4\text{Cl}]^-$	2002 1883 1869 1822	3	40	87
$[(\text{RO})_3\text{PW}(\text{CO})_4\text{Cl}]^-$	2002 1878 1866 1819	5	40	83
$[(\text{PhO})_3\text{PW}(\text{CO})_4\text{Cl}]^-$	2005 1900 1900 1836	10	60	56
$[\text{Ph}_2(\text{RO})\text{PW}(\text{CO})_4\text{Er}]^-$	2003 1890 1875 1822	3	50	67
$[\text{Ph}(\text{RO})_2\text{PW}(\text{CO})_4\text{Er}]^-$	2002 1885 1874 1823	1	50	60

*) Lösungsmittel: Tetrahydrofuran, Gegenion: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, Gerät: Perkin-Elmer 457.

Ph = Phenyl, R = Isopropyl

C_s-Symmetrie). Reaktionsbedingungen und Ausbeuten gehen aus der Tabelle hervor. Alle neuen Verbindungen ergaben bei der Elementaranalyse befriedigende Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Halogen.

DANK

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, danke ich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert, J. Organomet. Chem. 22 (1970) 665; H. Behrens und M. Moll, Z. anorg. allg. Chem. 416 (1975) 193.
- 2 H. D. Murdoch und R. Henzi, J. Organomet. Chem. 5 (1966) 166; H. D. Murdoch, R. Henzi und F. Calderazzo, *ibid.* 7 (1967) 441; A. D. Allen und P. F. Barrett, Can. J. Chem. 46 (1968) 1649.
- 3 E. W. Abel, I. S. Butler und J. G. Reid, J. Chem. Soc. 1963, 2068.