

Preliminary communication

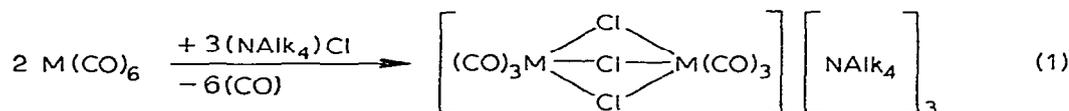
HALOGENVERBRÜCKTE MOLYBDÄN(0)- UND WOLFRAM(0)-KOMPLEXE

FRANZ HOHMANN* und HEINDIRK TOM DIECK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt am Main, D-6000 Frankfurt 70,
 Theodor Stern-Kai 7 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. Juni 1976)

Die Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe reagieren mit Tetraalkylammoniumhalogeniden in THF zu Pentacarbonylen der Zusammensetzung $[M(CO)_5 X] (NR_4)$ ($X = \text{Chlor, Brom, Jod}$) [1–3]. Bei der thermischen Umsetzung von Molybdän- und Wolframhexacarbonyl in Dioxan ist bei überschüssigem Tetraalkylammoniumchlorid eine Weiterreaktion nach Gleichung 1 zu beobachten.



(I–III)

I, M = Mo; II, III, M = W

I, II, Alk = Äthyl; III, Alk = Methyl

Es werden nach Gleichung 1 blassgelb gefärbte, mässig luftstabile Verbindungen gebildet. Sie sind in unpolaren Lösungsmitteln nahezu unlöslich; gute Löslichkeit zeigen sie in Wasser. Die Art der entstehenden Komplexe scheint von der Anionengrösse abhängig zu sein. Die Halogenidanionen Br^- und J^- führten unter den gewählten Bedingungen im Falle des Molybdän nur zu den bekannten Pentacarbonylen. Beim Wolfram erhält man mit Bromidanion Tetra-carbonyle.

Die Verbindungen I–III zeigen das typische Tricarbonyl-IR-Spektrum ($\nu(CO)$ (cm^{-1}): I, 1876, 1724; II, 1872, 1723; III, 1874, 1742). Der Vergleich mit Tris-(acetonitril)tricarbonyl-Molybdän ($\nu(CO)$: 1910, 1780) zeigt eine erhebliche elektronische Belastung der CO-Gruppen in den Halogenidverbrückten Tricarbonylen.

*Korrespondenzautor.

Auf Grund der Reaktionsbedingungen (CO Entwicklung), IR-Daten sowie Analysendaten ist die in Gleichung 1 formulierte Struktur für I–III wahrscheinlich.

Die Verbindungen I–III können als hochreaktive Zwischenstufen Ausgangspunkt für verschiedene Synthesen auch im wässrigen Medium sein. Mit Pyridinen, Nitrilen und Aminen beispielsweise erhält man daraus bei Raumtemperatur schnell die jeweiligen Tricarbonyle. Reaktionen mit Allylhalogeniden Dienen und Monoheterodienen führen in die Dicarbonylchemie der betreffenden Metalle [4–6]. Chelatliganden wie 1,4-Diheterodiene ergeben meist Tetracarbonyle. Die Halogenverbindungen des Wolframs bzw. Folgeprodukte davon könnten als Metathesekatalysatoren von Interesse sein [6].

Synthesevorschrift

20 mMol Molybdän- oder Wolframhexacarbonyl werden unter Rühren in 100 ml abs. Dioxan mit 1.5 Teilen Tetraalkylammoniumchlorid unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionszeit beträgt für Molybdän 2, für Wolfram 12 Stunden. Man saugt die entstandenen Kristalle ab, wäscht mit Dioxan und trocknet im Vakuum.

Analysendaten

I: Gef. C, 42.3; H, 7.3; Cl, 12.0; N, 4.6; Mol.-Gew.: 857.11. $C_{30}H_{60}Cl_3Mo_2N_3O_6$
ber.: C, 42.0; H, 7.4; Cl, 12.4; N, 4.9%.

II: Gef.: C, 35.0; H, 6.0; Cl, 9.9; N, 4.0; Mol.-Gew.: 1032.96. $C_{30}H_{60}Cl_3N_3O_6W_2$
ber.: C, 34.9; H, 5.9; Cl, 10.3; N, 4.1%.

III: Gef.: C, 25.1; H, 4.2; Cl, 13.0; N, 4.6; Mol.-Gew.: 864.57. $C_{18}H_{36}Cl_3N_3O_6W_2$
ber.: C, 25.0; H, 4.2; Cl, 12.3; N, 4.9%.

Dank

Diese Arbeit wurde durch Chemikalienspenden der BASF, AG Ludwigshafen gefördert. Dank gilt der Analytischen Abteilung der Farbwerke Höchst für die Durchführung der Mikroanalysen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und K. Öfele, Chem. Ber., 93 (1960) 1156.
- 2 E.W. Abel, J.S. Butler und J.G. Reid, J. Chem. Soc., (1963) 2068.
- 3 G. Doyle, J. Organometal. Chem., 61 (1973) 235.
- 4 E.O. Fischer und H. Werner, Metall- π -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden. Verlag Chemie, Weinheim, 1963.
- 5 H.D. Murdoch und R. Henzi, J. Organometal. Chem., 5 (1966) 552.
- 6 F. Hohmann und H. tom Dieck, J. Organometal. Chem., 85 (1975) 47.
- 7 P. Krausz, F. Garnier und J.-E. Dubois, J. Organometal. Chem., 108 (1976) 197.