

CARBONYLKOMPLEXE VON CHROM, MOLYBDÄN UND WOLFRAM MIT PHTHALSÄUREDINITRIL

WOLFGANG BECK* und ROLAND HÖFER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, München (B.R.D.)

(Eingegangen den 1. Dezember 1976)

Summary

Three types of complexes were obtained from the reactions of the hexacarbonyls of chromium, molybdenum and tungsten with phthalodinitrile: $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CN)}_2\text{W(CO)}_5$, $(\text{OC})_5\text{Cr}[o\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CN)}_2]\text{Cr(CO)}_5$ and the intensively coloured $(\text{OC})_3\text{M}[o\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CN)}_2]_3\text{M(CO)}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Zusammenfassung

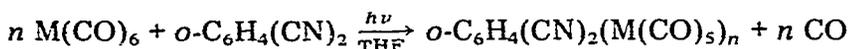
Die Umsetzung der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram mit Phthalodinitril liefert drei Typen von Komplexen: $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CN)}_2\text{W(CO)}_5$, $(\text{OC})_5\text{Cr}[o\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CN)}_2]\text{Cr(CO)}_5$ und die intensiv farbigen Verbindungen $(\text{OC})_3\text{M}[o\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CN)}_2]_3\text{M(CO)}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Die Ligandeneigenschaften aromatischer und aliphatischer Nitrile in Metallcarbonylverbindungen wurden eingehend untersucht [1,2]. Koordinierte Nitrile lassen sich leicht durch andere Liganden austauschen; Nitrilkomplexe werden daher häufig zur Darstellung neuer Komplexe eingesetzt [3].

Für eine Reihe von Dinitril-tricarbonyl-mangan-Verbindungen wurde Koordination der Dinitrile (z.B. Phthalonitril) über das CN- π -System vorgeschlagen [4].

Phthalsäuredinitril reagiert mit Hexacarbonylchrom bei 250°C zu Chrom(II)-phthalocyanin [5]. Unsere Versuche, durch Umsetzung von Phthalodinitril mit den Hexacarbonylen unter milden Bedingungen CO-haltige Phthalocyanin-Komplexe zu erhalten, führten zu Carbonyl-Phthalodinitril-Verbindungen, die im folgenden beschrieben werden.

Die direkte photochemische Umsetzung [6] von Cr(CO)_6 oder W(CO)_6 mit Phthalodinitril in THF liefert die gelben bis orangefarbenen Pentacarbonyl-Verbindungen:

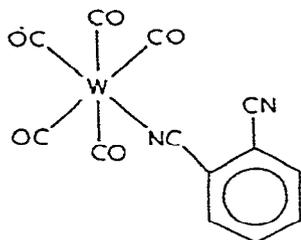


(Ia) $\text{M} = \text{W}, n = 1$

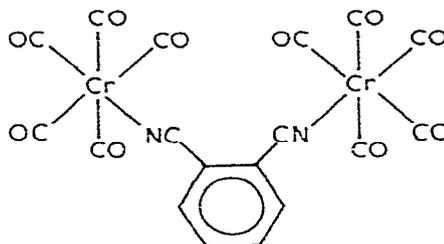
(Ib) $\text{M} = \text{Cr}, n = 2$

Diese Verbindungen sind auch durch Ligandenaustausch aus $M(\text{CO})_5\text{THF}$ [7] zugänglich.

Bemerkenswert ist, dass unter gleichen Reaktionsbedingungen mit $\text{W}(\text{CO})_6$ der monomere Pentacarbonyl-nitril-Komplex entsteht, während mit Chrom beide Nitrilgruppen des Phthalodinitrils zur Koordination beansprucht werden:



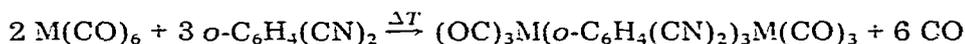
(Ia)



(Ib)

Ein labiler Phthalonitril-pentacarbonyl-molybdän-Komplex konnte nur in Lösung IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Beim längeren Erhitzen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder $\text{W}(\text{CO})_6$ mit Phthalodinitril in Benzol oder Toluol werden Tricarbonyl-Komplexe erhalten:



(II)

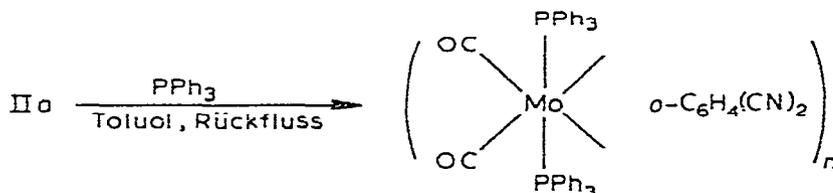
(IIa) $M = \text{Mo}$ (IIb) $M = \text{W}$

Bei der entsprechenden Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Toluol wird π -Toluolchrom-tricarbonyl isoliert.

Für die Tricarbonyl-Komplexe II schlagen wir eine zweikernige Struktur mit drei Phthalodinitrilbrücken vor, wodurch die Metallatome die Koordinationszahl 6 erreichen.

Besonders auffällig ist die intensive Farbe der Tricarbonyl-Komplexe II. Sie zeigen starke Solvatochromie (z.B. in CH_2Cl_2 rot, in Aceton braun); in festem Zustand liegen sie als prächtig goldstichig glänzende, schwarzgrüne Kristalle vor, die leicht Lösungsmittel (CH_2Cl_2 , C_6H_6) einlagern. Tom Dieck und Hohmann [2] berichteten kürzlich über eine grosse Zahl von Dicarboxyl-phosphin-nitrilmolybdän-Komplexen mit ähnlichen Eigenschaften. Eine nähere Untersuchung der CT-Übergänge der hier beschriebenen "elektronenreichen" Phthalodinitril-Komplexe erscheint lohnend.

Tris(μ -phthalodinitril)-hexacarbonyldimolybdän reagiert mit Triphenylphosphin unter Abspaltung von CO und Phthalodinitril und Bildung von $[(\text{OC})_2\text{Mo}(\text{PPh}_3)_2o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]_n$ ($\nu(\text{CN})$ 2205, 2175; $\nu(\text{CO})$ 1825, 1755 cm^{-1} , fest in KBr).



Diese *cis*-Dicarbonylverbindung wurde von tom Dieck et al. [2] auf anderem Weg erhalten.

IR-Spektren

Die Pentacarbonylverbindungen Ia und Ib zeigen die drei zu erwartenden $\nu(\text{CO})$ -Banden ($2A_1$ und E). Die zwei CO-Absorptionen ($A_1 + E$) von IIa und IIb weisen diese Verbindungen in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur als *cis*-Tricarbonyl-Komplexe aus.

Für die Komplexe IIa und IIb wird im Vergleich zum freien Phthalodinitril eine beträchtliche Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ -Banden nach kleineren Wellenzahlen beobachtet, die auf Metall-Nitril- π -Rückbindung zurückgeführt werden kann.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter N_2 und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

(1) μ -Phthalodinitril-bis(pentacarbonylchrom(0)) (Ib)

Eine Lösung von 2.2 g (10 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 80 ml THF wird 5 Stdn. bestrahlt bis 160 ml (7 mmol) CO abgespalten sind. Man gibt 0.9 g (7 mmol) Phthalodinitril zu und rührt 1/2 Std. Die orangegelbe Lösung wird auf 1/4 der Lösung eingengt, mit 60 ml Petroläther versetzt und auf -20°C gekühlt. Von den orangegelben Kristallen wird im Hochvak. überschüssiges $\text{Cr}(\text{CO})_6$ absublimiert (6 Stdn. 25°C). Umfällen aus Methylenchlorid/Petroläther oder Methanol/Aceton (1 : 1) und Wasser. Ausb. 50%. (Gef.: C, 42.50; H, 0.93; N, 5.83; Cr, 21.0; Mol-Masse in CHCl_3 , 504. $\text{C}_{18}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Cr}_2$ ber.: C, 42.21; H, 0.79; N, 5.46; Cr, 20.31%; Mol-Masse, 512.3.)

(2) Pentacarbonyl-phthalodinitril-wolfram(0) (Ia)

Darstellung wie unter 1 beschrieben. Ausb. 90%. (Gef.: C, 34.78; H, 1.28; N, 6.18; W, 40.1; Mol-masse in CHCl_3 , 446. $\text{C}_{13}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ ber.: C, 34.54; H, 0.89; N, 6.20; W, 40.67%; Mol-Masse, 452.0.)

(3) Tris-(μ -phthalodinitril)-bis(tricarbonylmolybdän(0)) (IIa)

Eine Lösung von 1.3 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 2.0 g (15.6 mmol) Phthalodinitril in 50 ml Benzol wird 20 Stdn. zum Sieden erhitzt bis 340 ml (15.5 mmol) CO abge-

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ - UND $\nu(\text{CN})$ -BANDEN (cm^{-1}) VON CARBONYL-PHTHALODINITRIL-KOMPLEXEN (in CH_2Cl_2)

	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$	2240	
Ia	2237	2075m, 1949sst, 1918(sh)
Ib	2237	2079m, 1956sst, 1923(sh)
IIa	2212	1923sst, 1831sst
IIb	2199	1914st, 1830sst.

spalten worden sind. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird heiss filtriert und der schwarzgrüne, feinkristalline Niederschlag mit Toluol gewaschen. Ausb. 90%.

Zur Reinigung extrahiert man das Produkt im Soxhlet mit CH_2Cl_2 und kühlt anschliessend die Lösung auf -20°C . Dabei kristallisiert die Verbindung mit 1 Mol CH_2Cl_2 in Form prächtiger, dunkelgrüner, goldstichig glänzender Kristallnadeln aus. Die osmometrische Molmasse-Bestimmung ist wegen der geringen Löslichkeit des Komplexes nicht sehr verlässlich. Die Verbindung enthält in Abhängigkeit von der Trocknungsdauer wechselnde Mengen von CH_2Cl_2 bzw. C_6H_6 , die nach Lösen in DMSO bzw. CH_2Cl_2 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen wurden.

(Gef.: C, 46.15; H, 1.70; N, 9.88; Mo, 23.95; Mol-Masse in CH_2Cl_2 , 840. $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_6\text{Mo}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ber.: C, 44.90; H, 1.70; N, 10.13; Mo, 23.14%; Mol-Masse, 829.3.)

Weiterer Ansatz: (Gef.: C, 46.90; H, 2.51; N, 9.39. $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_6\text{Mo}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$ ber.: C, 47.03; H, 1.97; N, 9.68%; Mol-Masse 868.3.)

Ansatz mit 5% Phthalocyaninüberschuss, ohne Extraktion mit CH_2Cl_2 : (Gef.: C, 47.95; H, 2.07; N, 11.13. $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_6\text{Mo}_2$ ber.: C, 48.41; H, 1.61; N, 11.29%; Mol-Masse 744.3.)

(4) *Tris(μ-phthalonitril)-bis(tricarbonylwolfram(0)) (IIb)*

Darstellung und Reinigung wie unter 3 beschrieben mit Toluol anstelle von Benzol als Lösungsmittel. Reaktionszeit 60 Stdn. (Gef.: C, 37.95; H, 1.49; N, 8.30; O, 9.64; Cl, 6.98; W, 35.58. $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_6\text{W}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ber.: C, 37.04; H, 1.40; N, 8.36; O, 9.55; Cl, 7.04; W, 36.58%; Mol-Masse 1005.1.)

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet. Herrn H. Zippel und Herrn cand. rer. nat. U. Riedel danken wir für experimentelle Mitarbeit, Herrn Dipl.-Chem. F. Götzfried für wertvolle Diskussionen.

Literatur

- 1 J.F. Guttenberger und W. Strohmeier, Chem. Ber., 100 (1967) 2807; H. Werner, K. Deckelmann und U. Schönenberger, Helv. Chim. Acta, 53 (1970) 2002; M. Herberhold und H. Brabetz, Chem. Ber., 103 (1970) 3896, 3909 und dort zitierte Literatur.
- 2 F. Hohmann und H. tom Dieck, J. Organometal. Chem., 85 (1975) 47.
- 3 Vergl. z.B. E.O. Fischer und W. Berngruber, Chem. Ber., 101 (1968) 824.
- 4 M.F. Farona und K.F. Kraus, Inorg. Chem., 9 (1970) 1700; Vergl. dagegen I.G. Dunn und D.A. Edwards, Chem. Commun., (1971) 482.
- 5 U.S. Patent, 3299093: C.A., 66 (1967) 76160k.
- 6 W. Strohmeier und K. Gerlach, Chem. Ber., 94 (1961) 398.
- 7 W. Strohmeier und F.J. Müller, Chem. Ber., 102 (1969) 3608.