

Preliminary communication

PENTACARBONYLFULMINATOWOLFRAMAT, $\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CNO})(\text{CO})_5]$, UND ISOMERISIERUNG FULMINAT→ISOCYANAT AM METALL

FERDINAND BECK, WOLF PETER FEHLHAMMER*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
 Fabeckstr. 34–36, 1000 Berlin 33*

und WOLFGANG BECK*

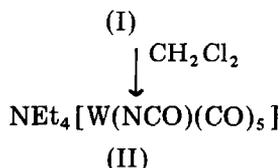
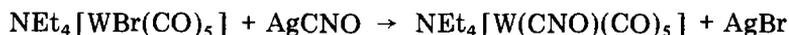
*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1,
 D-8000 München 2 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 24. September 1984)

Summary

$\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CNO})(\text{CO})_5]$ (I) has been prepared from $\text{NEt}_4[\text{WBr}(\text{CO})_5]$ and silver fulminate. Rapid isomerisation of I to give $\text{NEt}_4[\text{W}(\text{NCO})(\text{CO})_5]$ occurs in dichloromethane.

Pentacarbonylhalogeno- und pseudohalogenometallate vom Chrom, Molybdän und Wolfram $[\text{MX}(\text{CO})_5]^-$ (X = Hal [1], CN [2,3], N_3 [4], NCO [5], NCS [6], NCSe [7], $\text{C}\equiv\text{CR}$ [8], $\text{C}(\text{CN})_3$ [9]) sind lange bekannt. Mit Fulminat wurden bisher lediglich die Tetracarbonyldifulminatometallate $[\text{M}(\text{CNO})_2(\text{CO})_4]^{2-}$ (M = Cr, Mo, W) in Form ihrer Tetraphenylarsoniumsalze isoliert [10]. Ausgehend von $\text{NEt}_4[\text{WBr}(\text{CO})_5]$ und Silberfulminat gelang nunmehr die Synthese von $\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CNO})(\text{CO})_5]$ (I):



I fällt nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser in guter Ausbeute als hellgelbe Blättchen an, ist in polaren organischen Lösungsmittel wie CH_2Cl_2 oder Aceton gut löslich und erweist sich im festen Zustand als luftstabil. Im IR-Spektrum von I (in KBr) werden neben den Carbonylschwingungen bei

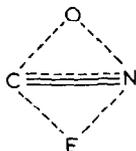
2070m, 1910sh, 1890sst cm^{-1} die typischen Fulminatbanden bei 2190m ($2\nu_s(\text{CNO})$), 2110m ($\nu_{as}(\text{CNO})$) und 1087 cm^{-1} , st, ($\nu_s(\text{CNO})$) gefunden.

Während I als Feststoff auch bei höheren Temperaturen bemerkenswert stabil ist, zeigt es in verschiedenen Lösungsmitteln selbst bei Raumtemperatur eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Tendenz, sich in das isomere Isocyanat (II) umzulagern, das IR-Banden (in CH_2Cl_2) bei 2235 ($\nu_{as}(\text{NCO})$) und 1318 cm^{-1} ($\nu_s(\text{NCO})$) aufweist. Löst man I in THF, so ist selbst nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur nur eine geringe Isomerisierung zu II sowie Zersetzung festzustellen. Etwas rascher erfolgt die Isomerisierung in Aceton, wogegen in Chloroform die Umlagerung bereits nach fünf Stunden vollständig ist. Sehr rasch verläuft die Isomerisierung in Methylenchlorid, wo die Fulminat-IR-Banden bereits nach wenigen Minuten verschwunden sind. Aufgrund der Tatsache, dass I in Methanol nicht isomerisiert, kann angenommen werden, dass der Fulminato-Komplex besonders durch Wasserstoffbrückenbindung im Sinne von $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}\cdots\text{HOCH}_3$ stabilisiert wird. Entsprechend ist auch die Beobachtung zu werten, dass das stabile, mit 18 Molekülen Hydratwasser kristallisierende Hexafulminatoferrat(II) $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CNO})_6] \cdot 18\text{ H}_2\text{O}$ [11] beim Entwässern Cyanat bildet [10,12].

Isomerisierungen von Alkalifulminaten [13], Fulminatokomplexen [14, 15], Nitriloxiden [16] und der Knallsäure [17] zu den entsprechenden NCO-Verbindungen wurden mehrfach beschrieben. Experimentellen Ergebnissen [18] und Rechnungen [19,20] zufolge verlaufen diese Umlagerungen intramolekular über einen aktivierten Komplex IIIa bzw. IIIb:



(III a)



(III b)

(E = Metall, H, R)

Ähnliche Mechanismen werden auch für die Umlagerungen Isocyanid \rightarrow Nitril diskutiert [21].

I erschien als ideale Ausgangsverbindung, um daraus durch Protonierung oder Alkylierung (Silylierung) zur komplexstabilisierten Isoknallsäure (CNOH) bzw. zu deren Estern (CNOR) zu kommen, die auch als O-Isocyanide aufgefasst werden können [22]. Analog hatten Guttenberger [3] und King [23] aus Cyano-Vorstufen die Isoblausäurekomplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNH}$ (M = Cr, Mo, W) hergestellt.

Entsprechende Versuche mit I verliefen jedoch nicht im gewünschten Sinn. So ergab die Umsetzung mit SiMe_3Cl /Methanol bzw. mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ /Benzol sowie mit HCl /Methanol nicht näher untersuchte cyanidhaltige Spezies (IR-Spektrum). Auch mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ in Petrolether entstanden lediglich Zersetzungsprodukte. Die Deoxygenierung von Fulminato- zu Cyanoliganden wurde bereits eingehend untersucht [14,15]; andererseits kommen für die Bildung von Cyanid auch Eliminierungsreaktionen ($\text{CNOCH}_3 \rightarrow \text{HCN} + \text{OCH}_2$) in Betracht [22]. Frühere Versuche zur Stabilisierung der Isoknallsäure bzw. von O-Isocyaniden durch Protonierung bzw. Alkylierung von *trans*- $\text{Pt}(\text{CNO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ hatten lediglich zur isomeren Isocyanato-Verbindung geführt [14,15].

Experimentelles

Silberfulminat [24] und $\text{NET}_4[\text{WBr}(\text{CO})_5]$ [1b] wurden nach Literaturangaben erhalten. Das hochexplosive AgCNO sollte keinesfalls in grösseren Mengen hergestellt werden und wurde nie völlig trocken, sondern Acetonfeucht eingesetzt.

Tetraethylammonium-pentacarbonylfulminatowolfram (I). Man schüttelt ein Gemisch von 0.33 g (2.2 mmol) Silberfulminat und 1.1 g (2 mmol) $\text{NET}_4[\text{WBr}(\text{CO})_5]$ vier Stunden bei Raumtemperatur in 40 ml absolutem Methanol. Anschliessend filtriert man von AgBr ab, engt zu 2/3 ein, filtriert nochmals über Filtercellulose und versetzt das Filtrat vorsichtig mit der doppelten Menge Wasser. Der Fulminatokomplex fällt als hellgelber Niederschlag in einer Ausbeute von 84 % aus. Schmp.: 105–106°C (Zersetzung). (Gef.: C, 33.83; H, 4.03; N, 5.50; $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{W}$ ber.: C, 33.89; H, 4.06; N, 5.65%. Molmasse 496.2).

Literatur

- 1 (a) E.O. Fischer und K. Öfele, *Chem. Ber.*, **93** (1960) 1156; (b) E.W. Abel, I.S. Butler und J.G. Reid, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2068.
- 2 H. Behrens und J. Köhler, *Z. Naturforsch.*, **B, 14** (1959) 463; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **306** (1960) 94; H. Behrens und H. Zizlperger, *Z. Naturforsch.*, **B, 16** (1961) 349; R.E. Maginn, U.S. Patent 3,095,436; *Chem. Abstr.*, **60** (1964) 228h.
- 3 J.F. Guttenberger, *Chem. Ber.*, **101** (1968) 403.
- 4 H. Werner, W. Beck und H. Engelmann, *Inorg. Chim. Acta*, **3** (1969) 331; D. Sellmann, W. Weber, G. Liehr und H.P. Beck, *J. Organomet. Chem.*, **269** (1984) 155.
- 5 H. Behrens und D. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **351** (1967) 225; W. Beck, H. Werner, H. Engelmann und H.S. Smedal, *Chem. Ber.*, **101** (1968) 2143.
- 6 A. Wojcicki und M.F. Farona, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26** (1964) 2289.
- 7 H. Behrens und D. Herrmann, *Z. Naturforsch.*, **B, 21** (1966) 1236; J.K. Ruff, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 86.
- 8 M.H. Quick und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 160.
- 9 W. Beck, R.E. Nitzschmann und H.S. Smedal, *J. Organomet. Chem.*, **8** (1967) 547.
- 10 W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl und E. Schuierer, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 3591.
- 11 J.U. Nef, *Liebigs Ann. Chem.*, **280** (1894) 303.
- 12 W. Beck, *Habilitationsschrift*, Technische Hochschule München, 1963.
- 13 W. Beck, *Chem. Ber.*, **95** (1962) 341.
- 14 W. Beck, *Organomet. Chem. Rev. A*, **7** (1971) 159 und dort zit. Lit.
- 15 W. Beck, K. Schorpp und C. Oetker, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 1380.
- 16 C. Grundmann und J.M. Dean, *J. Org. Chem.*, **30** (1965) 2809.
- 17 M. Winnewisser und H. Bodenseh, *Z. Naturforsch.*, **A, 22** (1967) 1724; V.E. Bondybey, J.H. English, C.W. Mathews und R.J. Contolini, *J. Mol. Spectrosc.*, **92** (1982) 431.
- 18 C. Grundmann und P. Kochs, *Angew. Chem.*, **82** (1970) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9** (1970) 635.
- 19 F.J. Holsboer und W. Beck, *Chem. Commun.*, (1970) 262.
- 20 A. Rauk und P.F. Alewood, *Can. J. Chem.*, **55** (1977) 1498; D. Poppinger, L. Radom und J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 7806; D. Poppinger und L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3674.
- 21 G.W. Van Dine und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 3227; D.H. Liskow; C.F. Bender und H.F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 5178; P.K. Pearson, H.F. Schaefer und U. Wahlgren, *J. Chem. Phys.*, **62** (1975) 350.
- 22 O-Isocyanide wurden erstmals durch Blitzpyrolyse von Isonitrosoisoxazolonen erhalten: C. Wentrup, B. Gerecht, D. Laqua, H. Briehl, H.-W. Winter, H.P. Reisenauer und M. Winnewisser, *J. Org. Chem.*, **46** (1981) 1046.
- 23 R.B. King, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 25.
- 24 Houben-Weil, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd.8, 355, Stuttgart 1952.