

Reaktionen der Bis(μ -hydrid-cyclopentadienyl-dicarbonyl-wolfram)-Komplexe $[C_5R_5W(CO)_2(\mu-H)]_2$ ($R = H, Me$) mit $SOCl_2, Br_2, I_2, HCl, CF_3COOH, PMe_3, NO, ClNO$ und CS_2

Helmut G. Alt ^{*}, Thomas Frister, Elli E. Trapl und Heidi E. Engelhardt

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 8. Juli 1988)

Abstract

Depending on the substituent R, the bis(μ -hydridocyclopentadienyldicarbonyl-tungsten) complexes $[C_5R_5W(CO)_2(\mu-H)]_2$ [$R = H$ (**1a**), Me (**1b**)] react in different ways with a variety of substrates. In all the cases investigated the two bridging hydrido ligands are eliminated; but the reaction products are different from those products derived from analogous reactions with the complexes $[C_5R_5M(CO)_2]_2$ ($M = Mo, W$). **1a** and **1b** form the complexes $[C_5R_5W(CO)_2X_2]_2$ ($X = Cl, Br, I$) with $SOCl_2$ and the halogens Br_2 and I_2 . Reaction of **1a** with HCl gives $C_5H_5W(CO)_3Cl$ as well as a blue carbonyl-free product, probably $[C_5H_5WCl_2]_2$. CF_3COOH dehydrogenates **1b** to give $[C_5Me_5W(CO)_2]_2$. Reaction of PMe_3 with **1a** affords the symmetrically substituted, dinuclear complex $[C_5H_5W(CO)_2PMe_3]_2$ and the monomeric $C_5H_5W(CO)_2(PMe_3)H$. Reaction of NO with **1a,b** gives the mononuclear complexes $C_5R_5W(CO)_2NO$ as well as the dinuclear $(C_5Me_5)_2W_2(CO)_3(NO)_2$, and reaction of CS_2 with **1b** gives the asymmetric dinuclear complex $[C_5Me_5W(CO)_2]_2CS_2$.

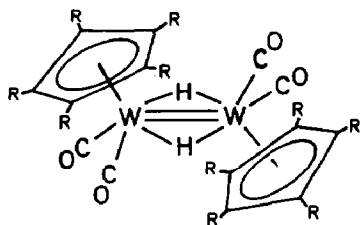
Zusammenfassung

Abhängig vom Substituenten R reagieren die Bis(μ -Hydrid-cyclopentadienyl-dicarbonyl-wolfram)Komplexe $[C_5R_5W(CO)_2(\mu-H)]_2$ [$R = H$ (**1a**), Me (**1b**)] unterschiedlich mit einer Vielzahl von Substraten, wobei in allen untersuchten Fällen die beiden Wasserstoff-Brückenliganden eliminiert werden. Die Reaktionsprodukte unterscheiden sich allerdings von den Produkten analoger Reaktionen mit den Komplexen $[C_5R_5M(CO)_2]_2$ ($M = Mo, W$). Mit $SOCl_2$ bzw. den Halogenen Br_2 und I_2 bilden **1a** und **1b** die Komplexe $[C_5R_5W(CO)_2X_2]_2$ ($X = Cl, Br, I$). Mit HCl ergibt **1a** $C_5H_5W(CO)_3Cl$ sowie ein blaues carbonylfreies Produkt, bei dem es sich vermutlich um $[C_5H_5WCl_2]_2$ handelt. CF_3COOH bewirkt eine Dehydrierung von **1b** zu $[C_5Me_5W(CO)_2]_2$. Mit PMe_3 reagiert nur **1a** zum symmetrisch substituierten Zweikernkomplex $[C_5H_5W(CO)_2PMe_3]_2$ und zum monomeren $C_5H_5W(CO)_2(PMe_3)H$. Mit NO bilden **1a** und **1b** die Komplexe $C_5R_5W(CO)_2NO$; darüber

hinaus entsteht auch das zweikernige $(C_5Me_5)_2W_2(CO)_3(NO)_2 \cdot CS_2$ und **1b** liefern den asymmetrischen Zweikernkomplex $[C_5Me_5W(CO)_2]_2CS_2$.

Einleitung

Wir konnten kürzlich zeigen, daß sich bei der Photolyse der Hydridkomplexe $C_5R_5W(CO)_3H$ ($R = H, Me$) in Lösung unter CO-Eliminierung die zweikernigen hydridverbrückten Komplexe $[C_5R_5W(CO)_2(\mu-H)]_2$ [$R = H$ (**1a**), Me (**1b**)] bilden [1,2]. Auch die Carbonylierung von $C_5Me_5WH_4$ führt zu **1b** [3].



$R = H$ (**1a**)

$R = Me$ (**1b**)

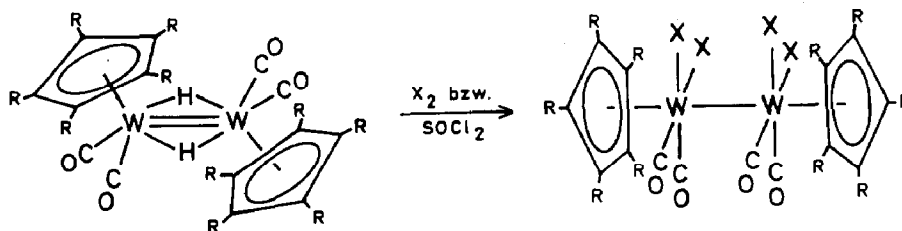
Ähnlich wie die Zweikernkomplexe $[Re(CO)_4(\mu-H)]_2$ [4], $[C_5Me_5Os(CO)(\mu-H)]_2$ [5,6] oder die Clusterverbindung $H_2Os_3(CO)_{10}$ [7] sind die Komplexe **1a** und **1b** attraktive Reaktionspartner, da ihre Reaktivität sowohl durch die Metall-Metall-Doppelbindung als auch durch die beiden Wasserstoff-Brückenliganden bestimmt wird.

So gelingt z.B. die Insertion von Methylisonitril in die Metall-Wasserstoffbindung von **1a**, wobei ein zweikerniger Diwolframacyclopropenkomplex entsteht [8]. In dieser Arbeit berichten wir über Umsetzungen von **1a** und **1b** mit $SOCl_2$, Br_2 , I_2 , HCl , CF_3COOH , PMe_3 , $CINO$ und CS_2 .

Ergebnisse und Diskussion

1. Umsetzung von $[C_5R_5W(CO)_2(\mu-H)]_2$ mit $SOCl_2$, Br_2 und I_2

Die Umsetzung von **1a** bzw. **1b** mit $SOCl_2$, Br_2 und I_2 führt in Toluollösung bei $-78^\circ C$ in wenigen Minuten in nahezu quantitativer Ausbeute zu den bislang nicht beschriebenen Zweikernkomplexen $[C_5R_5W(CO)_2X_2]_2$ ($X = Cl, Br, I$).



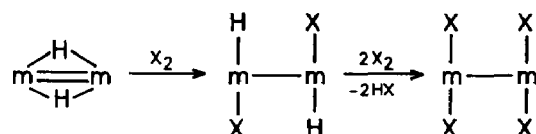
(**1a**: $R = H$;
1b: $R = Me$)

(**2a**: $R = H, X = Cl$;
3a: $R = H, X = Br$;
4a: $R = H, X = I$;
2b: $R = Me, X = Cl$;
3b: $R = Me, X = Br$;
4b: $R = Me, X = I$)

Die Identität der Produkte 2–4 ergibt sich aus den IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - (vgl. Tabelle 1) und den Massenspektren (vgl. Tabelle 4). Aufgrund der 18-Elektronenregel können in den Komplexen 2–4 keine Halogenbrücken formuliert werden.

Es ist überraschend, daß bei dieser Reaktion alle Carbonylliganden erhalten bleiben und formal nur Hydridligand-Substitution und Halogen-Addition eintritt. Demgegenüber führt die Umsetzung des Zweikernkomplexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ mit X_2 zu den halogenverbrückten Addukten $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu\text{-X})]_2$ [9], die in Lösung leicht zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}$ und anderen Produkten zerfallen. Auch ein Überschuß an Halogen liefert bei dieser Reaktion keine zu 2a–4a analogen Produkte, sondern nur das monomere $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{X}_3$.

Die Reaktion von 1a und 1b mit X_2 verläuft also nicht unter primärer Abspaltung der Hydridliganden und Bildung von $[\text{C}_5\text{R}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$ als Zwischenprodukt, sondern vermutlich unter Addition eines X_2 -Moleküls an die W=W-Doppelbindung, wobei gleichzeitig zwei W–H-Bindungen geöffnet werden. Anschließend könnten die beiden terminalen Hydridliganden sukzessiv durch das Halogen substituiert werden.



In CH_2Cl_2 - oder CCl_4 -Lösung ist besonders der orangefarbene Chlorokomplex 2a nicht sehr stabil. Er verändert seine Farbe bald nach blau. Das entstandene Produkt zeigt im IR-Spektrum keine CO-Bande mehr. Eine solche blaue Verbindung wird auch bei der Umsetzung von 1a mit HCl-Gas bzw. bei der Photolyse von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Cl}_3$ in chlorhaltigen Lösungsmitteln beobachtet [10]. Sie könnte das Wolfram-Analoge zum bekannten Chromkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCl}_2]_2$ [11] darstellen.

2. Reaktion von $[\text{C}_5\text{R}_5\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-H})]_2$ mit HCl und CF_3COOH

Bei der Umsetzung von 1a mit gasförmigem HCl in THF-Lösung entsteht in geringen Ausbeuten das bekannte gelbe $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$. Als weiteres Produkt wird

Tabelle 1

IR- und NMR-Daten der Komplexe 2–4

Komplex	IR ^a	$^1\text{H-NMR}$ ^b
	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ bzw. $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$ (2a)	2095, 2018	7.18 ^c
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Br}_2]_2$ (3a)	2080, 2035	6.45
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{I}_2]_2$ (4a)	2072, 2029	6.47 ^d
$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$ (2b)	2070, 2011	2.33 ^c
$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Br}_2]_2$ (3b)	2065, 2020	2.40/2.25 (Isomeres)
$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{I}_2]_2$ (4b)	2052, 1997	2.38

^a In CH_2Cl_2 (cm^{-1}). ^b In Aceton- d_6 (ppm), bei -20°C . ^c In CD_2Cl_2 (ppm), bei -20°C . ^d $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 95.5, $\delta(\text{CO})$ 186.7 (ppm).

Tabelle 2

IR- und NMR-Daten von $[C_5H_5W(CO)_2PMe_3]_2$ (**5**)

IR ^a $\nu(CO)$	¹ H-NMR ^b		¹³ C-NMR ^b			³¹ P-NMR ^b
	$\delta(C_5H_5)$ [J(P,H)]	$\delta(PMe_3)$ [J(P,H)]	$\delta(C_5H_5)$	$\delta(CO)$ [J(P,C)]	$\delta(PMe_3)$ [J(P,C)]	$\delta(PMe_3)$ [J(W,P)]
1832, 1805	4.94 [2.2]	1.68 [9.3]	88.4	224.6 [26.4]	22.0 [33.2]	-10.8 [296.8]

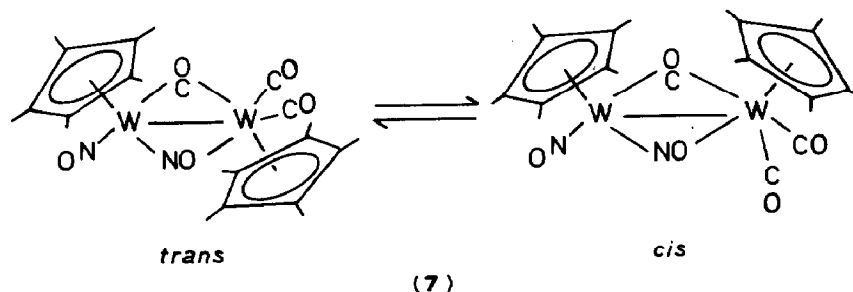
^a In $CHCl_3$ (cm^{-1}). ^b In $CDCl_3$ (ppm), *J* in Hz, bei 25 °C.

zu hoch. In ähnlicher Weise verhält sich auch $[C_5Me_5Mo(CO)_2]_2$ sehr reaktionsträge gegenüber phosphorhaltigen Liganden [25,26]: Nur unter sehr drastischen Reaktionsbedingungen führt die thermische Umsetzung von $[C_5Me_5Mo(CO)_2]_2$ und $P(OMe)_3$ zur Substitution eines CO-Liganden [27].

Die charakteristischen spektroskopischen Daten für **5** sind in Tabelle 2 angegeben.

4. Reaktion von $[C_5R_5W(CO)_2(\mu-H)]_2$ mit NO bzw. ClNO

Die Umsetzung von **1a** und **1b** mit NO-Gas bei $-78^\circ C$ liefert unter Öffnung der W=W-Doppelbindung die bekannten, orange gefärbten, einkernigen Komplexe $C_5R_5W(CO)_2NO$ [28,29]. Bei der Reaktion der C_5Me_5 -Verbindung **1b** mit NO kann ein weiteres, grünes Produkt von der Chromatographiersäule eluiert werden, das aufgrund des Massenspektrums die Zusammensetzung $(C_5Me_5)_2W_2(CO)_3(NO)_2$ (**7**) aufweist.



Der Hydridligand-freie Komplex $[C_5Me_5Mo(CO)_2]_2$ bildet mit NO nur das einkernige $C_5Me_5Mo(CO)_2NO$ [25].

Im IR-Spektrum von **7** (in THF) lassen sich im Carbonylbereich drei CO-Banden und eine breite Nitrosylbande beobachten. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen bei $-30^\circ C$ jeweils drei und bei $+30^\circ C$ zwei Signale für die C_5Me_5 -Ringe (vgl. Tabelle 3).

Offenbar liegt **7** in Form von zwei Isomeren (*cis* und *trans*) vor, die sich ineinander umwandeln; die Aktivierungsenergie für den Isomerisierungsprozeß beträgt $\Delta G^\ddagger = 55.4$ kJ/mol.

Die Umsetzung von **1a** und **1b** mit ClNO bei $-78^\circ C$ führt ebenfalls wie die Reaktion mit NO zu den bekannten einkernigen Komplexen $C_5R_5W(CO)_2NO$. Der überwiegende Anteil der Reaktionsprodukte läßt sich allerdings nicht von der Chromatographiersäule eluieren und eindeutig charakterisieren.

Tabelle 3

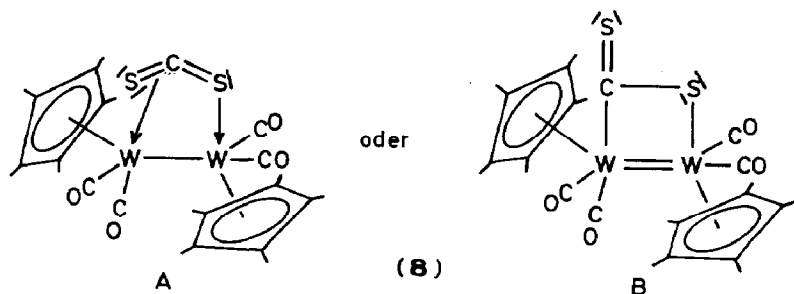
IR- und NMR-Daten von $(C_5Me_5)_2W_2(CO)_3(NO)_2$ (**7**) (bei $-30^\circ C$ und $+30^\circ C$)

$T(^{\circ}C)$	IR ^a		¹ H-NMR ^b	¹³ C-NMR ^b	
	$\nu(CO)$	$\nu(NO)$	$\delta(C_5Me_5)$	$\delta(C_5Me_5)$	$\delta(CO)$
-30			2.03/1.96/ 1.88 ^c (2/1/1)	108.6/106.4 105.5 10.2/10.1/10.0	232.8/230.0 226.2/215.3
$+30$	1962/1913; 1723	1612br	2.07/1.99 (1/1)	107.1(br)/ 106.6 10.1/9.9	216.0(br)

^a In THF (cm^{-1}). ^b In $CDCl_3$ (ppm). ^c $\Delta G^\ddagger = 55.4$ kJ/mol; $T_c = 281$ K (bei 90 MHz); br = breit.

5. Umsetzung von $[C_5Me_5W(CO)_2(\mu-H)]_2$ mit CS_2

Die Umsetzung der C_5Me_5 -Verbindung **1b** mit CS_2 bei $-78^\circ C$ führt zu einem blaugrünen Produkt der Zusammensetzung $[C_5Me_5W(CO)_2]_2CS_2$ (**8**).



Für **8** kann eine Struktur A postuliert werden, in der – ähnlich wie in $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2CS_2$ [30,31] – der CS_2 -Brückenligand zum einen Metall pseudo-olefinartig, zum anderen Metall als n -Donor gebunden ist. Alternativ dazu muß aber auch die Möglichkeit B in Betracht gezogen werden, bei der CS_2 als Brückenligand fungiert und zu jedem Metall eine σ -Bindung ausübt, so wie dies für den Komplex $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2CS_2$ [32] beschrieben wird. Eindeutige Unterscheidungsmerkmale zwischen A und B liefern die spektroskopischen Daten nicht. Wir bevorzugen allerdings die Möglichkeit A, weil in B eine weniger begünstigte 16-Elektronen-Spezies vorliegen würde.

Aufgrund seiner Asymmetrie zeigt der Komplex **8** im IR-Lösungsspektrum vier CO-Banden ($2024, 1950, 1932$ und 1858 cm^{-1} , in Pentan). Im Feststoffspektrum (KBr) treten außerdem zwei scharfe Banden auf (1056 und 1030 cm^{-1}), die den Schwefel-Kohlenstoff-Valenzschwingungen zugeordnet werden können.

Erwartungsgemäß findet man im ¹H-NMR-Spektrum (in Aceton- d_6 , bei $-20^\circ C$) von **8** – ähnlich wie bei $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2CS_2$ – zwei scharfe, gleich intensive Signale ($\delta = 2.15$ und 1.97 ppm) für die beiden unterschiedlich abgeschirmten C_5Me_5 -Ringe, die auch bei höheren Temperaturen nicht zusammenfallen. Im Gegensatz dazu sind bei der Verbindung $[C_5H_5Mn(CO)_2]_2CS_2$ die beiden C_5H_5 -Liganden nur bei tiefer Temperatur, nicht aber bei Raumtemperatur unterscheidbar. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **8** beobachtet man einen analogen Sachverhalt (C_5Me_5 : $\delta = 107.5$,

105.4, 10.6, 10.5 ppm). Auch von anderen Hydridkomplexen ist bekannt, daß sie mit CS_2 reagieren. So insertiert CS_2 in die Ru–H-Bindung von $\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_3$ oder $\text{Ru}(\text{O}_2\text{CH})(\text{PPh}_3)_3$ [33–35] unter Bildung des Dithioformiatkomplexes $\text{Ru}(\text{HCS}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und frisch destilliert. Die IR-Spektren wurden an den Spektrometern Perkin–Elmer 297 und 983G, die NMR-Spektren an einem FT-NMR-Spektrometer JEOL FX 90Q, die Massenspektren an dem Gerät Varian MAT CH 312 (IE 70 eV) aufgenommen. Die Ausgangsverbindungen **1a** und **1b** wurden nach Literaturvorschriften [1,2] dargestellt.

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_5\text{R}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$ (**2a,b**)

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol des Ausgangsmaterials **1a** bzw. **1b** wird in etwa 300 ml Toluol gelöst und die Lösung bei -78°C mit der doppelt molaren Menge SOCl_2 , gelöst in Toluol, versetzt, wobei Gasentwicklung auftritt. Die Reaktionslösung wird nun auf Raumtemperatur gebracht und 1 h gerührt. Die Lösung wird dekantiert, der Niederschlag mit Toluol gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Produkte **2a** und **2b** sind in Lösung und gegenüber Feuchtigkeit nicht stabil. Charakteristische Daten sind in Tabelle 4 angegeben.

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_5\text{R}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{X}_2]_2$ ($X = \text{Br}$ (**3a,b**), I (**4a,b**))

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol des Ausgangsmaterials **1a** bzw. **1b** wird in etwa 300 ml Toluol gelöst und bei -78°C mit der doppelt molaren Menge des Halogens X_2 , gelöst in Toluol, umgesetzt. Nach 1 h wird die Lösung abgossen, der Niederschlag in Tetrahydrofuran aufgenommen und anschließend die Lösung chromatographiert. Mit Toluol wird freies Halogen eluiert, dann werden mit Aceton die luftstabilen Komplexe **3a,b** und **4a,b** von der Säule gewaschen und nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeutebestimmungen, physikalische und massenspektroskopische Charakterisierung der Komplexe **2–4** sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Charakterisierung der Komplexe **2–4**

Komplex	Farbe	Zers. ($^\circ\text{C}$)	Ausbeute (%)	MS ^a m/e [Ion]
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$ (2a)	orange	80	79	594 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_3]^+$
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Br}_2]_2$ (3a)	gelb	90	80	516 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}_2\text{Br}_3\text{CO}]^+$
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{I}_2]_2$ (4a)	rot	103	87	1006 $[M - 4\text{CO}]^+$
$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$ (2b)	orange	105	82	778 $[M - 4\text{CO}]^+$
$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{Br}_2]_2$ (3b)	orange	120	89	954 $[M - 4\text{CO}]^+$
$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{I}_2]_2$ (4b)	rot	128	92	1146 $[M - 4\text{CO}]^+$

^a m/e bez. auf ^{184}W , ^{35}Cl , ^{79}Br , ^{127}I .

Umsetzung von $[C_5H_5W(CO)_2(\mu-H)]_2$ mit gasförmigem HCl

0.31 g (0.5 mmol) **1a** werden in 300 ml Toluol gelöst, dann wird bei $-78^\circ C$ 10 s lang gasförmiger Chlorwasserstoff durch die Lösung geleitet, die sich dabei grün verfärbt. Anschließend wird die Lösung eingengt. Beim Chromatographieren wird mit Pentan gelbes $C_5H_5W(CO)_3Cl$ von der Säule eluiert, das nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0.08 g (22%).

Ein blaues Produkt der vermuteten Zusammensetzung $[C_5H_5WCl_2]_2$ erhält man, wenn die Reaktionslösung zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrmals mit etwa 20 ml Aceton extrahiert wird. Dabei bleibt ein blauer Feststoff zurück, der auch in Dimethylformamid schwer löslich ist. Ausbeute: 0.02 g (6%).

Umsetzung von $[C_5Me_5W(CO)_2(\mu-H)]_2$ mit CF_3COOH

Zu einer Lösung von 0.20 g (0.27 mmol) **1b** in 200 ml Toluol werden bei $-78^\circ C$ 0.1 ml (0.6 mmol) CF_3COOH , gelöst in 10 ml Toluol, zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht, auf ca. 30 ml eingengt und chromatographiert. Mit Tetrahydrofuran läßt sich eine rotbraune Fraktion eluieren. Nach dem Einengen der Lösung kristallisiert bei $-78^\circ C$ nach einigen Stunden das Produkt in Form rotbrauner Kristalle aus. Ein Vergleich der IR- und 1H -NMR-Daten mit $[C_5Me_5W(CO)_2]_2$ beweist, daß es sich um diese Verbindung handelt.

Ausbeute: 0.14 g (71%); Zers. $237^\circ C$. MS: $m/e = 750 (M^+)$, bez. auf ^{184}W .

*Umsetzung von **1a** mit PMe_3 . Darstellung von $[C_5H_5W(CO)_2PMe_3]_2$ (**5**)*

0.26 g (0.42 mmol) **1a** werden in 200 ml Toluol gelöst und mit 0.5 ml (5 mmol) PMe_3 zur Reaktion gebracht. Nach 1 h wird die eingengte Toluollösung auf eine Chromatographiersäule gegeben. Mit Pentan läßt sich gelbes $C_5H_5W(CO)_2(PMe_3)H$ (**6**), mit Toluol unverändertes **1a** und mit CH_2Cl_2 eine rote Zone eluieren, die **5** enthält. Nach dem Einengen des Lösungsmittels kristallisiert das Produkt bei $-78^\circ C$ nach einigen Stunden in Form feiner, roter Nadeln aus, die nach dem Dekantieren der Mutterlauge im Hochvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: **5**: 0.12 g (37%); Zers. $180^\circ C$; MS: m/e 762 (M^+), bez. auf ^{184}W . **6**: 0.03 g (8%); Fp. $82^\circ C$; MS: m/e 382 (M^+), bez. auf ^{184}W .

*Umsetzung von **1b** mit NO. Darstellung von $(C_5Me_5)_2W_2(CO)_3(NO)_2$ (**7**)*

0.38 g (0.5 mmol) **1b** werden in 300 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird im Schlenkrohr so lange mit flüssigem Stickstoff gekühlt, bis sie eingefroren ist. Dann wird das verbliebene Volumen evakuiert und mit NO-Gas gefüllt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf etwa 30 ml eingengt und über eine mit Kieselgel/Pentan präparierte Säule chromatographiert. Mit Pentan wird $C_5Me_5W(CO)_2NO$, mit Ether grünes **7** eluiert. Die Fraktionen werden jeweils eingengt und zum Kristallisieren auf Trockeneis gestellt. Nach 2 bis 3 h wird die Mutterlauge dekantiert. Das kristalline Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

7: Ausbeute: 0.08 g (22%); Zers. $142^\circ C$; MS: m/e 782 (M^+), bez. auf ^{184}W . Gef.: C, 35.35; H, 4.21; N, 3.42. $C_{23}H_{30}N_2O_5W_2$ (782.20) ber.: C, 35.32; H, 3.87; N, 3.58%. $C_5Me_5W(CO)_2NO$: 0.14 g (28%).

*Umsetzung von **1a,b** mit ClNO*

Allgemeine Vorschrift: 0.31 g (0.5 mmol) **1a** bzw. 0.38 g (0.5 mmol) **1b** werden bei $-78^\circ C$ in Toluollösung mit der äquimolaren Menge ClNO versetzt. Nach 5 min

wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht, das Volumen auf ca. 30 ml eingengt und die Lösung auf eine Chromatographiersäule gegeben. Mit Pentan kann $C_5H_5W(CO)_2NO$ bzw. $C_5Me_5W(CO)_2NO$ von der Säule gewaschen werden. Es bleibt allerdings eine beträchtliche, nicht eluierbare Produktmenge auf der Säule. Die Pentanfraktionen werden jeweils eingengt und bei $-78^\circ C$ zur Kristallisation gebracht. Nach dem Dekantieren der Mutterlauge werden die kristallinen Produkte $C_5H_5W(CO)_2NO$ und $C_5Me_5W(CO)_2NO$ im Hochvakuum getrocknet. Eine eindeutige Produktidentifizierung dieser bekannten Verbindungen gelingt durch IR-, 1H -NMR- und massenspektroskopische Charakterisierung.

Ausbeuten: $C_5H_5W(CO)_2NO$: 0.08 g (24%). $C_5Me_5W(CO)_2NO$: 0.13 g (31%).

*Darstellung von $[C_5Me_5W(CO)_2]_2CS_2$ (**8**)*

0.20 g (0.27 mmol) **1b** werden in 200 ml Pentan gelöst und bei $-78^\circ C$ mit 3 ml CS_2 versetzt. Nach 10 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird die nun dunkelrotbraun gefärbte Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand mit ca. 15 ml Toluol aufgenommen und die Lösung auf eine Chromatographiersäule gegeben. Mit einem Pentan/Toluol-Gemisch (1/2) läßt sich eine blaugüne Zone eluieren. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit wenig Pentan aufgenommen und die Lösung zum Kristallisieren auf Trockeneis gestellt. Das Produkt **8** fällt mikrokristallin aus und wird nach dem Abgießen der Mutterlauge im Hochvakuum getrocknet. Es verfärbt sich an Luft rotbraun. Ausbeute: 0.04 g (16%). Zers. $127^\circ C$. MS: $m/e = 770$ ($[M - 2CO]^+$).

Gef.: C, 35.87; H, 3.79; S, 6.72. $C_{25}H_{30}O_4S_2W_2$ (826.34) ber.: C, 36.34; H, 3.66; S, 7.76%.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H.G. Alt, K.A. Mahmoud und A.J. Rest, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 544.
- 2 K.A. Mahmoud, A.J. Rest und H.G. Alt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 187.
- 3 J. Okuda, R.C. Murray, J.C. Dewan und R.R. Schrock, *Organometallics*, 5 (1986) 1681.
- 4 M.J. Bennett, W.A.G. Graham, J.K. Hoyano und W.L. Hutcheon, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6232.
- 5 J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3722.
- 6 J.K. Hoyano, C.J. May und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3095.
- 7 A.J. Deeming und M. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1415.
- 8 H.G. Alt und T. Frister, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) C7.
- 9 R.J. Klingler, W. Butler und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3535.
- 10 D.R. Tyler, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2257.
- 11 M. Herberhold, R. Klein und H.G. Alt, *Isr. J. Chem.*, 15 (1976/77) 206.
- 12 M.D. Curtis und R.J. Klingler, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 23.
- 13 J.-F. Petrignani und H. Alper, *Organometallics*, 1 (1982) 1095.
- 14 R.B. King, M.Z. Iqbal und A.D. King, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 53.
- 15 M.A. Andrews, S.W. Kirtley und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1556.
- 16 N.W. Hoffman und T.L. Brown, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 613.
- 17 P. Kalck und R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) 115.
- 18 H.G. Alt und M.E. Eichner, *J. Organomet. Chem.*, 212 (1981) 397.

- 19 R.J. Haines und C.R. Nolte, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 725.
- 20 R.J. Haines, R.S. Nyholm und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A.*, (1968) 43.
- 21 K.W. Barnett und D.W. Slocum, *J. Organomet. Chem.*, 44 (1972) 1.
- 22 H.G. Alt und J.A. Schwärzle, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) 45.
- 23 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt und B. Wolf, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 394.
- 24 L.B. Kool, M.D. Rausch, H.G. Alt, M. Herberhold, B. Wolf und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) 159.
- 25 R.B. King, H. Efraty und W.M. Douglas, *J. Organomet. Chem.*, 60 (1973) 125.
- 26 F.A. Cotton und R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, J. Wiley, New York, 1982, p. 245.
- 27 J.G. Riess, U. Klement und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 215.
- 28 E.O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner und H.O. Stahl, *Z. Naturforsch. B*, 10 (1955) 598.
- 29 J.T. Malito, R. Shakir und J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1253.
- 30 M. Herberhold, M. Süß-Fink und C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 193.
- 31 M. Herberhold und M. Süß-Fink, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 194.
- 32 J.E. Ellis, R.W. Fennell und E.A. Flom, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2031.
- 33 S.D. Robinson und A. Sakajpal, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2718.
- 34 R.O. Harris, N.K. Hota, L. Sadavoy und J.M.C. Yuen, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 259.
- 35 I.S. Kolomnikov, A.I. Gusev, G.G. Aleksandrov, T.S. Lobeeva, Y.T. Struchkov und M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 349.