

NOTIZEN

Anionische Imido-pentacarbonyl-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram

W. BECK und E. SCHIER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. 25 b, 221 [1970]; eingegangen am 16. Dezember 1969)

Die Metallcarbonyle der VI. Nebengruppe reagieren mit Halogeniden und Pseudohalogeniden bevorzugt zu einkernigen Verbindungen des Typs $[M(CO)_5X]^\ominus$ ¹.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Komplexe mit anionischen Liganden konnten wir nachweisen, daß auch die Alkalisalze cyclischer Imide (Phthalimid, Saccharin und Succinimid) mit den Hexacarbonylen Carbonylmetallate(O) $[M(CO)_5X]^\ominus$ bilden (X = Imid).

Die gelb-orange gefärbten Verbindungen entstehen beim Erhitzen der Hexacarbonyle mit den Alkalisalzen der Imide im Molverhältnis 1:2 in Diglyme oder photochemisch über den THF-Komplex $M(CO)_5THF$ ². Die Molybdänverbindung $[Mo(CO)_5X]^\ominus$ mit X = Succinimid bildet sich thermisch nur in Gegenwart von KJ, wobei vermutlich primär $[Mo(CO)_5J]^\ominus$ entsteht und anschließend das Halogenid durch Imid substituiert wird.

Die IR-Spektren der als analysenreine Tetraphenylarsonium-Salze isolierten Anionen zeigen neben den Ketobanden der cyclischen Imide im Bereich von 1600–1670 cm^{-1} die für C_{4v} -Symmetrie zu erwartenden drei ν_{CO} -Banden der Rassen $2A_1 + E$ (vgl. Tab. 1).

Bei der photochemischen Umsetzung von $W(CO)_6$ mit Lithiumdiäthylamid entsteht nicht das Anion $[W(CO)_5N(C_2H_5)_2]^\ominus$; im IR-Spektrum des Reaktionsproduktes, das noch näherer Untersuchung bedarf, treten Ketobanden bei 1658–1608 cm^{-1} (in Nujol) auf. Bei der Reaktion von $W(CO)_6$ und Li- α -Naphthylamid in Hexan (35°) wurde der Neutralkomplex Pentacarbonyl- α -naphthylamin-wolfram(O) nachgewiesen.

Arbeitsvorschrift

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und in absoluten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

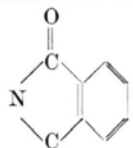
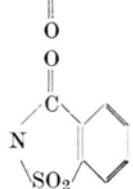
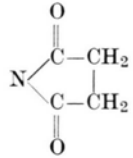
¹ Vgl. z. B. H. BEHRENS u. J. KÖHLER, Z. Naturforsch. 14b, 463 [1959]; E. O. FISCHER u. K. ÖFELE, Chem. Ber. 93, 1156 [1960]; E. W. ABEL, J. S. BUTLER u. J. G. REID, J. chem. Soc. [London] 1963, 2068; A. WOJCICKI u. M. F. FARONA, J. inorg. nuclear. Chem. 26, 2289 [1964]; W.

1. Thermische Umsetzung

Das Hexacarbonyl wird mit dem entsprechenden K- oder Na-Salz des Phthalimids, Saccharins oder Succinimids (Molverhältnis 1:2) in wenigen ml Diglyme auf 80–100° erhitzt, bis 1 Mol CO/Metall entwickelt ist. Nach dem Abkühlen versetzt man mit THF, filtriert vom überschüssigen Salz des Imids ab, engt das Filtrat ein, setzt Wasser/Methanol zu, filtriert vom Hexacarbonyl ab und fällt mit einer wäßrigen Lösung von Tetraphenylarsoniumchlorid. Der Niederschlag wird aus Alkohol oder THF/Petroläther umkristallisiert.

2. Photochemische Umsetzung

Eine Suspension des Alkaliimids in der Lösung des Hexacarbonyls wird in THF mit einem Quecksilberhochdruckbrenner bei 40° C bestrahlt bis 1 Mol CO/Metall abgespalten ist. Die Isolierung der Anionen erfolgt wie unter 1. beschrieben.

AsPh ₄ [M(CO) ₅ X] M	Darstellung nach Methode	ν_{CO} -Banden [cm^{-1}]		
Cr Mo W		1 1 1	2059 s, 1925 st, 1853 m 2066 s, 1929 sst, 1852 m 2062 s, 1916 st, 1850 m	
	Cr Mo W		2 2 1	2065 s, 1930 st, 1857 m 2070 s, 1927 st, 1859 m 2070 s, 1923 sst, 1862 m
		Cr Mo W		2 1 1, 2

Tab. 1. IR-Spektren (in Aceton) der Tetraphenylarsonium-imido-metall(O)-Komplexe.

BECK u. H. SMEDAL, Angew. Chem. 78, 267 [1966]; Angew. Chem. internat. Edit. 5, 253 [1966]; J. K. RUFF, Inorg. Chem. 7, 1821 [1968].

² W. STROHMEIER, Angew. Chem. 76, 873 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 730 [1964].