

EINE VERBESSERTE SYNTHESE DER TRICARBONYL(CYCLOPENTADIENYL)METALLAT-ANIONEN DES CHROMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

ULRICH BEHRENS und FRANK EDELMANN*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. Oktober 1983)

Summary

Treatment of $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ complexes with $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ in THF is an efficient method for the preparation in high yields of pure $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$ salts ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). The preparation of tetraethylammonium and tetraphenylphosphonium salts of the $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3^-$ anions is also described. Full NMR data (^1H , ^{13}C NMR) of the compounds obtained are reported.

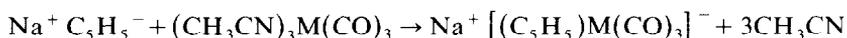
Zusammenfassung

Die Reaktion der $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ in THF ist eine wirksame Methode, um die reinen $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$ -Salze in hoher Ausbeute herzustellen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Ferner wird die Darstellung der Tetraethylammonium- und Tetraphenylphosphoniumsalze der $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3^-$ -Anionen beschrieben. Zum ersten Mal werden vollständige NMR-Daten (^1H -, ^{13}C -NMR) für alle Verbindungen mitgeteilt.

Die Synthese der Tricarbonyl(cyclopentadienyl)metallat-Anionen $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) wurde bereits 1955 von Fischer et al. erstmals beschrieben [1]. Die sehr frühe Entdeckung dieser Salze mag Ursache dafür sein, dass die $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3^-$ -Anionen bis heute nur lückenhaft NMR-spektroskopisch charakterisiert worden sind. Eine detaillierte IR-spektroskopische Untersuchung der Li^+ , Na^+ , K^+ und PPN^+ -Salze ist erst vor kurzem erschienen [2]. Inzwischen gehören insbesondere die Natriumsalze der $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3^-$ -Anionen zu den wichtigsten Ausgangsverbindungen in der metallorganischen Chemie der VI. Nebengruppe. Die rohen Na-Salze werden dabei entweder durch Umsetzung von Cyclopentadienylnatrium mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ [3] oder durch Spaltung der dimeren $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2$ -Verbindungen mit Na/Hg [2,4] gewonnen. Das erste Verfahren

benötigt längere Reaktionszeiten (12 h) und liefert Natriumsalze, die nur schwer von $M(\text{CO})_6$ -Resten befreit werden können. Der zweite Syntheseweg liefert Anionen, die durch Quecksilberverbindungen verunreinigt sind [5].

In der Umsetzung von Natriumcyclopentadienid mit den Tris(acetonitril)tricarboxyl-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram wurde nun eine Reaktion aufgefunden, die in hervorragender Ausbeute die reinen, kristallinen Natriumsalze zugänglich macht. Die Umsetzungen wurden in siedendem THF durchgeführt und waren in allen Fällen schon nach etwa 30 min beendet. Durch Behandeln der



(M = Cr, Mo, W)

Eindampfrückstände mit Ether konnten die reinen, solvatfreien Natriumsalze in kristalliner Form isoliert werden. Die kurzen Reaktionszeiten sowie reproduzierbare Ausbeuten von ca. 90% überwiegen insgesamt den Umweg über die Acetonitrilkomplexe. Die Verbindungen fallen als pyrophore Kristallpulver an. Während $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3$ zitronengelb gefärbt sind, ist die Molybdänverbindung fast farblos. Alle Salze lösen sich unzersetzt mit gelber Farbe in N_2 -gesättigtem Wasser. Auch grössere Substanzmengen (10–20 g) sind nach dem neuen Verfahren bequem zugänglich. Darüber hinaus ermöglichte die Reindarstellung der Natriumsalze erstmals eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung (^1H -NMR, ^{13}C -NMR) der Anionen.

Die Darstellung der Tetraethylammonium- und Tetraphenylphosphoniumsalze der $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3^-$ -Anionen gelang problemlos durch einfache Fällungsreaktionen mit $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ bzw. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ in wässriger Lösung (vergl. auch Lit. 7). Die Tetraethylammonium- und Tetraphenylphosphoniumsalze besitzen eine gelbe (Mo, W) bis orange (Cr) Farbe und können durch Umkristallisieren aus Acetonitril in kompakten, längere Zeit luftstabilen Kristallen erhalten werden. Die Thalliumsalze der $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3^-$ -Anionen sind vor einiger Zeit beschrieben worden [6], bieten jedoch wegen ihrer ausgeprägten Luft- und Lichtempfindlichkeit gegenüber den Ammonium- und Phosphoniumsalzen keine präparativen Vorteile.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 325 (Perkin–Elmer). NMR-Spektren: Bruker WH 90. Tris(acetonitril)tricarboxyl-chrom, -molybdän und -wolfram wurden nach [8] dargestellt, Natriumcyclopentadienid nach [9]. Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) mit getrockneten und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der solvatfreien Natriumsalze $\text{Na}^+ (\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3^-$ (M = Cr, Mo, W)

Je 10 g Tris(acetonitril)tricarboxyl-Metall-Komplex des Chroms, Molybdäns oder Wolframs werden in 250 ml THF gelöst bzw. suspendiert und mit der äquimolaren Menge NaC_5H_5 in THF versetzt. Der Reaktionsansatz wird 1 h unter Rückfluss gekocht, filtriert und im Vak. zur Trockene eingedampft. Durch kräftiges Rühren mit 100 ml Ether lässt sich der ölige Rückstand zur Kristallisation bringen. Die Substanz wird mit weiteren 100 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Natrium-tricarboxyl(cyclopentadienyl)chromat. Pyrophores, blassgelbes Pulver;

Ausb. 89%. Gef.: C, 42.43; H, 2.19. $C_8H_5CrNaO_3$ ber.: C, 42.87; H, 2.25%. IR (Nujol, $\nu(CO)$): 1888, 1690 cm^{-1} . 1H -NMR (Aceton- d_6): 4.29 (s, C_5H_5) ppm. ^{13}C -NMR (Aceton- d_6): 81.9 (C_5H_5), 246.7(CO) ppm (vergl. auch [10]).

Natrium-tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdat. Fast farbloses, sehr luftempfindliches Kristallpulver; Ausb. 92%. Gef.: C, 35.40; H, 1.71. $C_8H_5MoNaO_3$ ber.: C, 35.85; H, 1.88%. IR (Nujol, $\nu(CO)$): 1901, 1776, 1690 cm^{-1} . 1H -NMR (Aceton- d_6): 4.95 (s, C_5H_5) ppm. ^{13}C -NMR (Aceton- d_6): 86.3 (C_5H_5), 236.1 (CO) ppm.

Natrium-tricarbonyl(cyclopentadienyl)wolframat. Luftempfindliche, zitronengelbe Kristalle; Ausb. 92%. Gef.: C, 26.12; H, 1.50. $C_8H_5NaO_3W$, ber.: C, 26.99; H, 1.42%. IR (KBr, $\nu(CO)$): 1897, 1770, 1689 cm^{-1} . 1H -NMR (Aceton- d_6): 4.96 (s, C_5H_5) ppm (vergl. auch [11]). ^{13}C -NMR (Aceton- d_6): 84.7 (C_5H_5), 226.7 (CO) ppm.

Arbeitsvorschrift zur Synthese der Tetraethylammonium- und Tetraphenylphosphoniumsalze der $(C_5H_5)M(CO)_3^-$ -Anionen ($M = Cr, Mo, W$)

10 mmol $Na(C_5H_5)M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo, W$) werden in 50 ml N_2 -gesättigtem Wasser gelöst und mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von $N(C_2H_5)_4Cl$ bzw. $P(C_6H_5)_4Br$ gefällt. Der Niederschlag wird gründlich mit Wasser und Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert.

Tetraethylammonium-tricarbonyl(cyclopentadienyl)chromat. Zitronengelbe Kristalle; Ausb. 82%, Schmp. 158°C (Zers.). Gef.: C, 57.37; H, 7.60; N, 4.57. $C_{16}H_{25}CrNO_3$ ber.: C, 57.99; H, 7.60; N, 4.23%. IR (KBr, $\nu(CO)$): 1877, 1765, 1735 cm^{-1} . 1H -NMR (Aceton- d_6): 4.32 (s, C_5H_5), 3.47 (q, CH_2), 1.38 (tt, CH_3) ppm. ^{13}C -NMR (CD_3CN): 83.0 (C_5H_5), 53.4 (CH_2), 7.9 (CH_3), 247.4 (CO) ppm.

Tetraethylammonium-tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdat. Grosse, gelbbraune Kristalle; Ausb. 94%, Schmp. 180–182°C (Zers.). Gef.: C, 51.95; H, 6.81; N, 4.01. $C_{16}H_{25}MoNO_3$ ber.: C, 51.20; H, 6.71; N, 3.73%. IR (KBr, $\nu(CO)$): 1881, 1773, 1738 cm^{-1} . 1H -NMR (Aceton- d_6): 4.97 (s, C_5H_5), 3.47 (q, CH_2), 1.38 (tt, CH_3) ppm. ^{13}C -NMR (CD_3CN): 87.1 (C_5H_5), 53.2 (CH_2), 7.7 (CH_3) 236.6 (CO) ppm.

Tetraethylammonium-tricarbonyl(cyclopentadienyl)wolframat. Leuchtend gelbe Kristalle; Ausb. 96%, Schmp. 205°C. Gef.: C, 42.09; H, 5.51; N, 3.28. $C_{16}H_{25}NO_3W$ ber.: C, 41.49; H, 5.44; N, 3.02%. IR (KBr, $\nu(CO)$): 1875, 1764, 1734 cm^{-1} . 1H -NMR (Aceton- d_6): 4.98 (s, C_5H_5), 3.48 (q, CH_2), 1.38 (tt, CH_3) ppm. ^{13}C -NMR (CD_3CN): 85.5 (C_5H_5), 53.1 (CH_2), 7.7 (CH_3) 227.2 (CO) ppm.

Tetraphenylphosphonium-tricarbonyl(cyclopentadienyl)chromat. Grosse orangefarbene Kristalle; Ausb. 73%, Schmp. 188–190°C. Gef.: C, 71.55; H, 4.80. $C_{32}H_{25}CrO_3P$ ber.: C, 71.11; H, 4.66%. IR (KBr, $\nu(CO)$): 1887, 1769, 1747 cm^{-1} . 1H -NMR (Aceton- d_6): 4.27 (s, C_5H_5), 7.78–7.92 (m, C_6H_5) ppm. ^{13}C -NMR (CD_3CN): 82.6 (C_5H_5), 118.8, 131.3, 135.5, 136.2 (C_6H_5), 247.2 (CO) ppm.

Tetraphenylphosphonium-tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdat. Grosse orangefarbene Kristalle; Ausb. 57%, Schmp. 211°C. Gef.: C, 66.09; H, 4.36. $C_{32}H_{25}MoO_3P$ ber.: C, 65.76; H, 4.31%. IR (KBr, $\nu(CO)$) 1887, 1766, 1746 cm^{-1} . 1H -NMR (Aceton- d_6): 4.92 (s, C_5H_5), 7.79–7.92 (m, C_6H_5). ^{13}C -NMR (CD_3CN): 87.1 (C_5H_5), 118.8, 131.4, 135.7, 136.4 (C_6H_5), 236.6 (CO) ppm.

Tetraphenylphosphonium-tricarbonyl(cyclopentadienyl)wolframat. Gelbe Kristalle, Ausb. 31%, Schmp. 215°C. Gef.: C, 56.80; H, 3.76. $C_{32}H_{25}O_3PW$ ber.: C, 57.16; H, 3.75%. IR (KBr, $\nu(CO)$): 1883, 1764, 1743 cm^{-1} . 1H -NMR (Aceton- d_6): 4.94 (s, C_5H_5), 7.73–8.03 (C_6H_5) ppm. ^{13}C -NMR (CD_3CN): 85.4 (C_5H_5), 118.9, 131.3, 135.7, 136.3 (C_6H_5), 227.1 (CO) ppm.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Personal- und Sachmittel.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, W. Hafner und H.O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 47
- 2 M.Y. Darensbourg, P. Jimenez, J.R. Sackett, J.M. Hanckel und R.L. Kump, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1521.
- 3 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104; J.K. Hoyano, P. Legzdins und J.T. Malito, *Inorg. Synth.*, 18 (1978) 126.
- 4 R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1031.
- 5 J.E. Ellis und E.A. Flom, *J. Organomet. Chem.*, 99 (1975) 263.
- 6 J.M. Burlitch und T.W. Theyson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 828.
- 7 R. Feld, E. Hellner, A. Klopsch und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 442 (1978) 173; J.M. Burlitch, M.E. Leonowicz, R.B. Petersen und R.E. Hughes, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1097; W. Malisch, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 228.
- 8 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.
- 9 R.B. King und F.G.A. Stone, *Inorg. Chem.*, 7 (1963) 101.
- 10 G.M. Bodner, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2563.
- 11 W. Jetz und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3799.