

Johann Christian Weis und Wolfgang Beck

Pyrazolato- und Tetrazolato-carbonylmetallate(0) von Chrom, Molybdän und Wolfram

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. Juni 1972)

Natriumpyrazolat reagiert mit den Hexacarbonylen von Molybdän und Wolfram unter Bildung dimerer Tetracarboxylmetallat(0)-Komplexe $[(\text{CO})_4\text{ML}_2\text{M}(\text{CO})_4]^{2-}$ mit Pyrazolato-
brücken. 5-Substituierte Tetrazolylanionen treten dagegen als einzähnige Liganden auf; sie setzen sich mit den Metallhexacarbonylen thermisch zu einkernigen Pentacarboxylmetallaten(0), $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]^-$, um.

Pyrazolato and Tetrazolato Metal Carbonyl Complexes of Chromium(0), Molybdenum(0) and Tungsten(0)

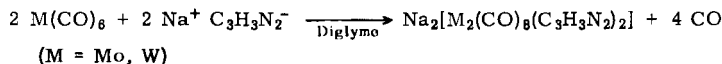
Reaction of sodium pyrazolate with the hexacarbonyls of molybdenum and tungsten affords dimeric, pyrazolate bridged tetracarboxyl complexes $[(\text{CO})_4\text{ML}_2\text{M}(\text{CO})_4]^{2-}$. 5-Substituted tetrazolate ions however are monodentate ligands yielding monomeric anionic pentacarboxyl metalates $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]^-$. The i. r. and n. m. r. spectra are discussed.

Heteroaromatische Kationen vom Imidazol-, Pyrazol-, 1.2.4-Triazol- und Thiazoltyp reagieren mit Hydrogenpentacarboxylchromat(0) zu Carben-Komplexen^{1,2)}.

Trofimenko³⁾ erhielt durch Umsetzung des Tris(pyrazolyl-(1))-borat-Liganden, $\text{RB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3^-$, mit Metallhexacarbonylen die anionischen Komplexe $\text{RB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3-\text{M}(\text{CO})_3^-$. Seel und Sperber berichteten über die Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ (L = Pyrazolat, Imidazol und Triazol)⁴⁾.

Im Anschluß an Untersuchungen über Carbonylverbindungen von Chrom, Molybdän und Wolfram mit neutralen, σ -gebundenen Heteroaromaten⁵⁾ berichten wir im folgenden über Hexacarbonylderivate mit heteroaromatischen Anionen.

Bei der thermischen Umsetzung von Molybdän- und Wolframhexacarbonyl mit Natriumpyrazolat im Molverhältnis 1 : 1 werden 2 Mol CO/Metall freigesetzt:



¹⁾ K. Öfele, J. organomet. Chem. **12**, 42 (1968).

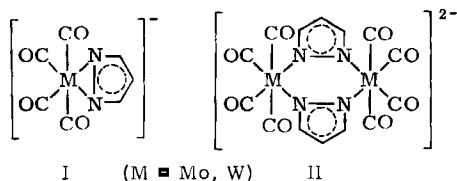
²⁾ K. Öfele, Angew. Chem. **81**, 936 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 916 (1969).

³⁾ S. Trofimenko, J. Amer. chem. Soc. **91**, 588 (1969).

⁴⁾ F. Seel und V. Sperber, J. organomet. Chem. **14**, 405 (1968).

⁵⁾ W. Beck, J. Chr. Weis und J. Wiczorek, J. organomet. Chem. **30**, 89 (1971); J. Chr. Weis und W. Beck, ebenda, im Druck.

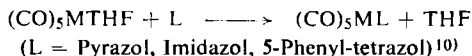
Der anionische Carbonylkomplex läßt sich als Tetraphenylarsoniumsalz fällen. Den IR-Spektren zufolge handelt es sich eindeutig um Tetracarbonylverbindungen, die in der *cis*-Struktur vorliegen, da 4 $\nu(\text{CO})$ -Banden entsprechend C_{2v} -Symmetrie beobachtet werden (vgl. Tab. 1). Für die Komplexe ist eine einkernige (I) oder zweikernige (II) Struktur mit Pyrazolatbrücken denkbar.



Zwischen den Strukturen I und II kann NMR-spektroskopisch nicht unterschieden werden, da der Ligand stets C_{2v} -Symmetrie besitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Molybdänverbindung (in Hexadeuteroaceton mit TMS als internem Standard) zeigt neben dem breiten Singulett der Phenylprotonen des Tetraphenylarsonium-Kations bei -7.82 ppm ein Dublett bei -7.71 ppm ($J = 1.9$ Hz) und ein Triplet bei -5.73 ppm ($J = 1.9$ Hz); die Protonen in 3- und 5-Position des Pyrazolato-Liganden sind somit äquivalent.

Für die Molybdänverbindung ergibt sich unter der Annahme eines dimeren, pyrazolatoverbrückten Anions (II) in Aceton eine molare Leitfähigkeit von $190 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$, die für ein dreioniges Salz spricht⁶⁾. Für die monomere Form (I) resultiert eine Leitfähigkeit von $95 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$; zweiionige Salze zeigen in Aceton jedoch höhere Werte ($\sim 120 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$). Daher wird für diese Verbindungen die dimere Struktur (II) angenommen. Pyrazolatoverbrückte Komplexe von Mangan, Rhodium, Palladium⁷⁾ und Aluminium⁸⁾ sind bekannt.

Neutrales Pyrazol tritt hingegen als einzähniger Ligand auf. Pyrazolpentacarbonylwolfram läßt sich ebenso wie die analogen Imidazol- und 5-Phenyl-tetrazol-Komplexe durch Ligandenaustauschreaktion am $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)⁹⁾ gewinnen:



Bei Zusatz von Pyrazolpentacarbonylwolfram zu den blauen Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak erfolgt augenblicklich ein Farbwechsel nach gelb. Möglicherweise bietet sich hier ein Weg an, durch Reduktion des Neutralkomplexes eine Verbindung mit einzähnigem Pyrazolatliganden zu erhalten.

⁶⁾ Vgl. W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldt, Chem. Ber. **100**, 2335 (1967), und W. Beck, S. Tadros und K. E. Schwarzhans, Chem. Ber. **100**, 3944 (1967).

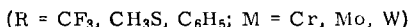
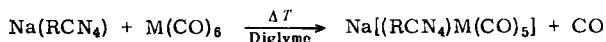
⁷⁾ S. Trofimenko, Inorg. Chem. **10**, 1372 (1971).

⁸⁾ A. D. Garnovskii, O. Yu. Obloystin, A. O. Osipov, K. M. Yunusov, Yu. V. Kolodyazhnyi, L. M. Golubinskaya und V. J. Svergun, Abstracts 5th International Conference on Organometallic Chemistry Moscow, August 1971, S. 378.

⁹⁾ Vgl. W. Strohmeier und E. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).

¹⁰⁾ Entsprechende Pentacarbonylwolframverbindungen mit σ -gebundenem Pyrrol, 2,5-Dimethyl-pyrrol, 1,2,4-Triazol und Tetrazol lassen sich IR-spektroskopisch in Lösung nachweisen (vgl. J. Chr. Weis, Dissertation, Univ. München 1972).

Die Natriumsalze von 5-substituierten Tetrazolen, die über Cycloaddition von Natriumazid an das jeweilige Nitril zugänglich sind¹¹⁾, reagieren mit den Metallhexacarbonylen thermisch zu anionischen Pentacarbonylderivaten. Sie sind somit in ihrem komplexchemischen Verhalten den Halogeniden und Pseudohalogeniden vergleichbar, die ebenfalls bevorzugt einkernige Pentacarbonylmetallate(0) mit den Hexacarbonylen bilden.



5-Trifluormethyl-tetrazolato-pentacarbonylwolfram(0) ist auch durch Cycloaddition von Trifluoracetonitril an den Azidliganden in Tetraphenylarsonium-azido-pentacarbonylwolfram(0) mit Acetonitril als Lösungsmittel zugänglich¹²⁾.

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Carbonylmetallkomplexe^{a)}

Verbindung	A ₁ (st)	B ₁ (sst)	A ₁ (sst)	B ₂ (sst)
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [Mo ₂ (CO) ₈ (C ₃ H ₃ N ₂) ₂] ^{b)}	1988	1873	1832	1795
[As(C ₆ H ₅) ₄] ₂ [W ₂ (CO) ₈ (C ₃ H ₃ N ₂) ₂] ^{b)}	1980	1862	1821	1792
	A ₁ ⁽²⁾ (s)	E (sst)	A ₁ ⁽¹⁾ (m – st)	
W(CO) ₅ Pyrazol ^{c)}	2073	1930	1889	
W(CO) ₅ Imidazol ^{c)}	2069	1924	1883	
Cr(CO) ₅ -5-Phenyl-tetrazol ^{c)}	2079	1938	1898	
As(C ₆ H ₅) ₄ [Cr(CO) ₅ CF ₃ CN ₄] ^{c)}	2072	1936	1879	
As(C ₆ H ₅) ₄ [Mo(CO) ₅ CF ₃ CN ₄] ^{c)}	2077	1939	1880	
As(C ₆ H ₅) ₄ [W(CO) ₅ CF ₃ CN ₄] ^{c)}	2076	1931	1877	
As(C ₆ H ₅) ₄ [Cr(CO) ₅ CH ₃ SCN ₄] ^{c)}	2066	1932	1872	
As(C ₆ H ₅) ₄ [W(CO) ₅ CH ₃ SCN ₄] ^{c)}	2071	1927	1871	

a) s = schwach; m = mittel; st = stark; sst = sehr stark.

b) In Dimethylsulfoxid.

c) In Aceton.

Die IR-Spektren der Tetrazolatopentacarbonylmetallat(0)-Anionen zeigen im Carbonylbereich – wie für C_{4v}-Symmetrie zu erwarten – drei $\nu(\text{CO})$ -Banden (vgl. Tab. 1). Hinsichtlich der Donor-Acceptor-Eigenschaften, die sich näherungsweise aus der Lage der A₁⁽¹⁾-Schwingung ermitteln lassen, sind die Tetrazolatliganden zwischen den Anionen cyclischer Imide¹³⁾ und den Anionen der Phospho- bzw. Arsenocarborane¹⁴⁾ einzureihen, für die ungewöhnlich hohe A₁⁽¹⁾-Schwingungen gefunden werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum der 5-Methylmercapto-tetrazolato-Komplexe werden für die Protonen der Methylmercaptogruppe 2 scharfe Singulets gefunden (vgl. Tab. 2). Diese lassen sich dem über N-1 bzw. N-2 an das Metall gebundenen Tetrazolkern zuordnen. Es ist jedoch nicht völlig auszuschließen, daß es sich um Rotationsisomere

¹¹⁾ W. G. Finnegan, R. A. Henry und R. Lofquist, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3908 (1958).

¹²⁾ P. Kreutzer, J. Chr. Weis, H. Boehme, T. Kemmerich, W. Beck, C. Spencer und R. Mason, Z. Naturforsch., im Druck.

¹³⁾ W. Beck und E. Schier, Z. Naturforsch. **25b**, 221 (1970).

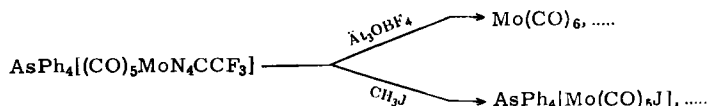
¹⁴⁾ H. T. Silverstein, D. C. Beer und L. J. Todol, J. organomet. Chem. **21**, 139 (1970).

handelt (Rotation des 5-Rings um die Metall-N-1-Achse). Dagegen zeigen ^{19}F -NMR-Messungen an den 5-Trifluormethyl-tetrazolato-pentacarbonyl-Komplexen für die Trifluormethylgruppe ein scharfes Singulett. Hier tritt demnach wie auch in anderen Trifluormethyltetrazolato-Komplexen¹²⁾ keine Bindungsisomerie auf.

Tab. 2. ^{19}F -Chemische Verschiebungen (ppm, mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ als internem Standard) und ^1H -chemische Verschiebungen (ppm, mit TMS als internem Standard) von Tetrazolato-Komplexen

Verbindung	δ_{CF_3}	Lösungsmittel
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_4\text{CCF}_3]$	−14.02	Aceton
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_4\text{CCF}_3]$	−14.08	Aceton
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_4\text{CCF}_3]$	−13.93	Aceton
	δ_{CH_3}	
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_4\text{CSCH}_3]$	−2.61	Aceton- $[\text{D}_6]$
	−2.45	
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_4\text{CSCH}_3]$	−2.54	Aceton- $[\text{D}_6]$
	−2.47	

Die Umsetzung von 5-Trifluormethyl-tetrazolato-pentacarbonyl-molybdat(0) mit organischen Alkylierungsmitteln führt zur Spaltung der Metall-Stickstoff-Bindung:



Neutralkomplexe mit *N*-alkyliertem Tetrazol als Liganden lassen sich nicht nachweisen.

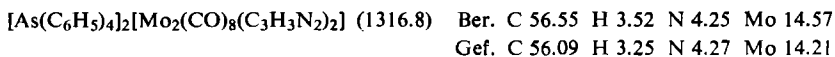
Herrn Dr. R. Knorr danken wir für die Aufnahme der ^{19}F -NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

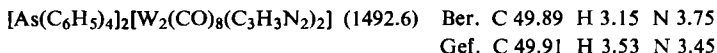
Sämtliche Versuche wurden in trockener N_2 -Atmosphäre und in trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Molekulargewichte wurden osmotrisch bestimmt, die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlphotometer Modell 21 unter Verwendung von NaCl-Optik. Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen.

1. *Tetraphenylarsonium-pyrazolato-tetracarbonyl-molybdat(0) und -wolframat(0)*: 3 mMol Hexacarbonyl (0.792 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. 1.05 g $\text{W}(\text{CO})_6$) und 3 mMol (0.269 g) Natriumpyrazolat werden in 4 ccm Diäthylenglykoldimethyläther auf 80° (mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$) bzw. auf 120° (mit $\text{W}(\text{CO})_6$) erhitzt. Nach Abspaltung von 6 mMol CO filtriert man die Reaktionslösung und setzt dem Filtrat eine Lösung von 3 mMol Tetraphenylarsoniumchlorid in 1 ccm Äthanol zu. Mit stickstoffgesättigtem Wasser läßt sich aus der Reaktionslösung der gelbe anionische Carbonylkomplex als Tetraphenylarsoniumsalz ausfällen. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Petroläther wird die schwach lichtempfindliche Verbindung über P_2O_5 am Hoch-

vak. getrocknet. Der Molybdänkomplex zersetzt sich ab 115°; der Wolframkomplex schmilzt bei 131–133° unter Zersetzung. Ausb. 70–80%.



Leitfähigkeit (in Aceton): $V = 1646 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\mu = 190 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.



2. *Pyrazol- bzw. Imidazolpentacarbonylwolfram*: 1.75 g (5 mMol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden in 100 ccm THF mit einem Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 (Fa. Heraeus, Hanau) bestrahlt, bis 1 Mol CO/Metall entwickelt ist. Während der Bestrahlung wird das Reaktionsgefäß mit Wasser gekühlt. Nun werden zur Reaktionslösung 5 mMol (0.34 g) Ligand gegeben, 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel sodann bei 40°/15 Torr größtenteils entfernt. Durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff (bei Imidazolpentacarbonylwolfram, Zers. 103 bis 105°, Grünfärbung ab 90°) bzw. n-Pentan (bei Pyrazolpentacarbonylwolfram, Schmp. 73–75°) werden die gelben Komplexe ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren wird am Hochvak. bei Raumtemp. unter Ausschluß von Licht getrocknet. Ausb. 30–40%.

Imidazolpentacarbonylwolfram, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\text{W}(\text{CO})_5$ (392.0)

Ber. C 24.49 H 1.02 N 7.14

Gef. C 24.91 H 1.30 N 7.15 Mol.-Gew. 383.0 (in Aceton)

Pyrazolpentacarbonylwolfram, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\text{W}(\text{CO})_5$ (392.0)

Ber. C 24.49 H 1.02 N 7.14

Gef. C 24.72 H 1.26 N 7.04 Mol. Gew. 394.0 (in Aceton)

3. *5-Phenyl-tetrazol-pentacarbonylchrom*: Die Darstellung erfolgt wie unter 2. beschrieben (1.1 g (5 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$; 0.73 g (5 mMol) 5-Phenyl-tetrazol). Das Lösungsmittel wird jedoch bis zur Trockene abgezogen. Der Rückstand wird in n-Pentan suspendiert und abfiltriert. Das Filtrat wird verworfen, der Rückstand in einen Soxhlet-Extraktor übergeführt und mit Benzol extrahiert. Aus der benzolischen Lösung fällt auf Zusatz von n-Pentan der gelbe Komplex in kristalliner Form an. Ausb. 400 mg (25%).



Gef. C 42.05 H 1.84 N 16.56 Mol.-Gew. 308.0 (in Aceton)

4. *Tetraphenylarsonium-tetrazolato-pentacarbonylchromat(0), -molybdat(0) und -wolfram(0)*: 5 mMol Hexacarbonyl werden mit 5.5 mMol Ligand¹⁵⁾ in wenigen ccm Diäthylenglykoldimethyläther (= Diglyme) auf 80° (mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$) bzw. auf 120° (mit $\text{W}(\text{CO})_6$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$) bis zur Abspaltung von 5 mMol CO erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemp. abgekühlt ist, wird abfiltriert und dem Filtrat eine äthanolische Lösung von 5 mMol Tetraphenylarsoniumchlorid zugesetzt. Unter kräftigem Rühren wird nun langsam stickstoffgesättigtes Wasser zugesetzt. (Mit NaCF_3CN_4 als Liganden empfiehlt es sich, die Reaktionslösung hierbei mit einer Kältemischung Eis/Kochsalz abzukühlen.) Nach kurzer Zeit fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, erst mit stickstoffgesättigtem Wasser, dann mit niedrigsiedendem Petroläther gewaschen und am Hochvak. getrocknet wird (die Wolfram-Verbindungen bei 40–50°, die Chrom- und Molybdänverbindungen bei Raumtemp.). Ausb. 80–85%.

$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_4\text{CCF}_3] \quad (712.5), \text{ Schmp. } 79\text{--}80^\circ$

Ber. C 52.26 H 2.83 N 7.86 Gef. C 52.15 H 2.90 N 7.72

¹⁵⁾ Darstellung von NaN_4CCF_3 siehe W. P. Norris, J. org. Chemistry 27, 3248 (1962).

$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_4\text{CCF}_3]$ (756.4), Schmp. 85–87°:

Ber. C 49.23 H 2.67 N 7.41 Gef. C 48.97 H 2.54 N 7.17

$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_4\text{CCF}_3]$ (844.3), Schmp. 89–90°:

Ber. C 44.10 H 2.39 N 6.64 W 21.78 Gef. C 43.86 H 2.37 N 6.43 W 21.48

$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_4\text{CSCH}_3]$ (690.5), Schmp. 110–113°:

Ber. C 53.94 H 3.33 N 8.11 Gef. C 54.10 H 3.23 N 7.90

$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_4\text{CSCH}_3]$ (822.4), Schmp. 119–120°:

Ber. C 45.26 H 2.79 N 6.81 Gef. C 45.51 H 2.95 N 6.44

5. *Cycloaddition von Trifluoracetonitril an Tetraphenylarsonium-azido-pentacarbonylwolframat(0)*: In eine Lösung von 0.374 g (0.5 mMol) $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$ ¹⁶⁾ in 50 ccm Acetonitril wird bei Raumtemp. unter ständigem Rühren langsam CF_3CN ¹⁷⁾ eingeleitet. Um Verluste des Nitrils zu vermeiden, wird der Zweihals-Schlenkkolben mit einem groß dimensionierten Intensivkühler mit Aceton/Trockeneis-Kühlung versehen. Die Reaktion ist beendet, wenn am Kühler starker Rückfluß auftritt. Nach Einengen der gelben Lösung am Wasserstrahlvak. wird diese zunehmend dunkler. Das Lösungsmittel wird bis zur Trockene abgezogen und der braungelbe Rückstand in wenig Aceton aufgenommen. Durch Filtrieren über neutrales Al_2O_3 werden braune Zersetzungsprodukte von der Reaktionslösung abgetrennt. Im nun klaren, gelben Filtrat liegen jedoch Tetraphenylarsonium-isocyanato- und 5-Trifluormethyl-tetrazolato-pentacarbonylwolframat(0) nebeneinander vor, die auch chromatographisch nicht mehr getrennt werden können.

6. *Abspaltung des Tetrazolatoliganden mit Methyljodid*: 0.7 ccm (11.3 mMol) CH_3J werden zu einer Lösung von 740 mg (0.97 mMol) $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_4\text{CCF}_3]$ in 10 ccm Methylenchlorid gegeben. Die Reaktionslösung wird 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abziehen des überschüssigen Alkylierungs- bzw. Lösungsmittels fällt der Jodokomplex aus. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit kaltem Äther wird die Verbindung am Hochvak. getrocknet.

¹⁶⁾ H. Werner, W. Beck und H. Engelmann, Inorg. chim. Acta [Padova] 3, 331 (1969).

¹⁷⁾ Trifluoracetonitril wurde von der Peninsular Chem. Research Inc., Gainesville, Florida, (USA), bezogen.