

Reaktionen von Acetylenkomplexen des Wolfram(IV) mit Tetrachloro-1,2-benzochinon

Reactions of Acetylene Complexes of Tungsten(IV) with Tetrachloro-1,2-benzoquinone

Karlheinz Stahl und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Z. Naturforsch. **42b**, 253–254 (1987); eingegangen am 26. September 1986

Chelate Complexes, Tungsten(VI), Tetrachloro-1,2-benzoate Ligands, Synthesis

Acetylene complexes of tungsten(IV) of the type $[\text{WCl}_4(\text{RC}\equiv\text{CR})]_2$ (R = halogene, phenyl) react with tetrachloro-1,2-benzoquinone to give monomeric tungsten(VI) chelate complexes $\text{WCl}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$ and $\text{W}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_3$, respectively. The complexes have been characterized by their IR and mass spectra.

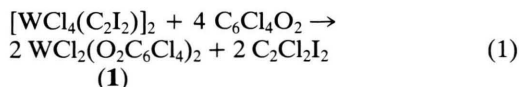
1. Einleitung

1,2-Dichinone reagieren mit zahlreichen Metallkomplexen von Haupt- und Nebengruppenelementen, in denen die Metalle niedrige oder mittlere Oxidationsstufen haben, unter oxidativer Addition und Ausbildung von Chelatkomplexen [1]. Besonders eingehend sind die Reaktionen des Tetrachloro-1,2-dibenzochinons untersucht. Beispiele aus der neueren Literatur sind die auch strukturell charakterisierten Komplexe $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2]$ [2], $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)]$ [3] und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)]$ [4].

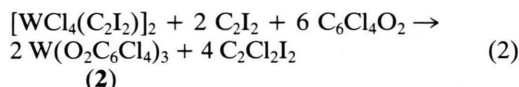
Da in von uns untersuchten Acetylenkomplexen, wie z.B. $[\text{NbCl}_3(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]_4$ [5], $[\text{WCl}_4(\text{IC}\equiv\text{CI})]_2$ [6] oder $[\text{ReCl}_5(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]$ [5], die Metallatome nach unserer Auffassung die Oxidationsstufen Nb^{III} , W^{IV} bzw. Re^{V} einnehmen, sollten mit 1,2-Dichinonen oxidative Additionsreaktionen möglich sein. Die vorliegende Arbeit ist zugleich ein Beitrag zur Diskussion um diese Oxidationszahlen. Von Cotton und Roth wird nämlich für eine unserem Niobkomplex analoge Verbindung, $[\text{NbCl}_3(\text{THT})(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]_2$ (THT = Tetrahydrothiophen) [7], die Oxydationszahl für das Niobatom zu +V angenommen.

2. Synthesen der Komplexe $\text{WCl}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$ (1) und $\text{W}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_3$ (2)

Dichloro-bis(tetrachloro-1,2-benzochinon)wolfram (1) entsteht gemäß Reaktion (1) durch Umsetzung des Tetrachlorowolfram-diiodacetylen-Komplexes $[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{I}_2)]_2$ [6] mit Tetrachloro-1,2-benzochinon in siedendem Dichlormethan in praktisch vollständiger Ausbeute:



Versuche, durch Anwendung von nur 2 mol Chinon die Verbindung $\text{WCl}_4(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$ zu erhalten, blieben erfolglos. Man isoliert unter diesen Bedingungen ein Gemisch von 1 und unumgesetztem $[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{I}_2)]_2$. Wir müssen daher annehmen, daß $\text{WCl}_4(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$ zwar primär gebildet wird, das freigesetzte Diiodacetylen jedoch als Reduktionsmittel wirkt, wodurch in der Folge eine weitere oxydative Addition zu 1 möglich wird. Diese Annahme wird gestützt durch das Ergebnis von Reaktion (2), bei der bei Anwendung von weiterem Diiodacetylen als Reduktionsmittel ein dritter oxydativer Additionsschritt erfolgt unter Bildung des Tris(tetrachloro-1,2-benzochinon)wolfram (2):

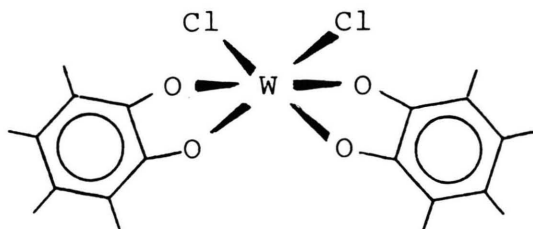


Anstelle von Diiodacetylenkomplexen des Wolframs sind auch andere Acetylenkomplexe des Wolfram(IV), z.B. $[\text{WCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]_2$ [5], für die Reaktionen (1, 2) geeignet. Dagegen findet zwischen WCl_6 und $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ selbst bei höheren Temperaturen keinerlei Reaktion statt. Diese Befunde stützen unsere Annahme der Oxidationszahl (+IV) am Wolframatom in den Acetylenkomplexen der Typen $[\text{WCl}_4(\text{RC}_2\text{R})]_2$ und $[\text{WCl}_5(\text{C}_2\text{R}_2)]^\oplus$. Dies muß konsequenterweise auch für die eingangs erwähnten Niobkomplexe $[\text{NbCl}_3(\text{PhC}_2\text{Ph})]_4$ [5] und $[\text{NbCl}_3(\text{THT})(\text{PhC}_2\text{Ph})]_2$ [7] gelten, denen danach die Oxidationszahl (+III) für das Niob zukommt.

1 und 2 sind schwarze, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die sich in CH_2Cl_2 mit roter Farbe lösen. In den Massenspektren werden unter Elektronenstoßbedingungen (70 eV) die Molekülkationen $\text{WCl}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2^\oplus$ bzw. $\text{W}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_3^\oplus$ mit hohen Intensitäten beobachtet [8], was ebenso wie die gute Löslichkeit in CH_2Cl_2 für monomere Komplexe spricht. In den IR-Spektren ist die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung des freien Tetrachloro-1,2-benzochinons bei 1680 cm^{-1} verschwunden; die langwellige Verschiebung nach 1545 cm^{-1} bei 1 bzw. nach 1555 cm^{-1}

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

bei **2** ist beweisend für den Catechol-Charakter der Komplexe, was für das Wolfram Oxidationszahl (+VI) bedeutet. Für **1** beobachten wir zwei starke Absorptionen im WCl-Valenzschwingungsbereich bei 390 und 372 cm^{-1} , was nach den Auswahlregeln [9] mit lokaler C_{2v} -Symmetrie übereinstimmt; die Chloratome am Wolframatom sind daher *cis*-ständig:



Weitere IR-Daten siehe Lit. [8].

3. Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit; CH_2Cl_2 wurde über P_4O_{10} destilliert. $[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{I}_2)]_2$ erhielten wir wie beschrieben aus WCl_6 und Diiodacetylen [6]; Tetrachloro-1,2-benzochinon war ein handelsübliches Produkt; es wurde zur Reinigung i. Vak. getrocknet. Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Geräts 577 registriert (CsI-Scheiben, Nujol-Verreibungen).

$\text{WCl}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$

Zu einer Suspension von 1,32 g $[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{I}_2)]_2$ (1,09 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren eine Lösung von 1,10 g $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ (4,47 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Der Acetylenkomplex geht langsam in Lösung. Nach 1 d Rühren bei R.T. wird noch 6 h unter Rückfluß erhitzt. Aus der roten Lösung fallen nach mehreren Tagen bei 6 °C 0,90 g schwarzes Pulver und bei -30 °C weitere 0,65 g schwarze Kristalle aus, die abfiltriert, mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausbeute 1,55 g (95%).

$\text{C}_{12}\text{Cl}_{10}\text{O}_4\text{W}$ (746,5)

Gef.	C 19,09	Cl 46,90	W 24,71,
Ber.	C 19,31	Cl 47,49	W 24,63.

$\text{W}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_3$

1,15 g $[\text{WCl}_4(\text{C}_2\text{I}_2)]_2$ (0,95 mmol) werden in 50 ml CH_2Cl_2 suspendiert, 0,53 g C_2I_2 (1,91 mmol) und 2,65 g $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ (10,77 mmol) hinzugegeben, und die Mischung 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach 2–4 Wochen bei 6 °C fallen aus der roten Lösung schwarze Kristalle aus, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 1,10 g (63%).

$\text{C}_{18}\text{Cl}_{12}\text{O}_6\text{W}$ (921,5)

Gef.	C 23,73	Cl 45,42	W 20,10,
Ber.	C 23,46	Cl 46,17	W 19,95.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit mit Sachmitteln.

- [1] C. G. Pierpont und R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **38**, 45 (1981).
- [2] W. A. Herrmann, U. Küsthardt und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **294**, C 33 (1984).
- [3] N. G. Connelly, I. Manners, J. R. C. Protheroe und M. W. Whiteley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2713.
- [4] C. G. Pierpont und H. H. Downs, *Inorg. Chem.* **14**, 343 (1975).
- [5] E. Hey, F. Weller und K. Dehnicke, *Naturwissen-*

- schaften* **70**, 41 (1983); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 25 (1984).
- [6] K. Stahl, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **527**, 7 (1985).
- [7] F. A. Cotton und W. J. Roth, *Inorg. Chim. Acta* **85**, 17 (1984).
- [8] K. Stahl, Dissertation Universität Marburg 1986.
- [9] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York 1982.