Toluol- und *p*-Xylol-wolframtricarbonyl

Von WALTER STROHMEIER

Institut für physikalische Chemie der Universität Würzburg
(Z. Naturforsch. **17 b**, 566 [1962]; eingegangen am 3. April 1962)

Von den einkernigen Aromaten-wolframtricarbonylen wurden bis jetzt nur Benzol- und Mesitylen-wolframtricarbonyl beschrieben, welche im Bombenrohr erhalten wurden¹. Eigene Versuche zur Kinetik der Bildung von Aromaten-molybdäntricarbonylen zeigten, daß diese Verbindungen unter geeigneten Bedingungen im *offenen* System mit sehr hohen Ausbeuten dargestellt werden können². Wesentlich bei diesem Verfahren ist nur, daß man die Reaktion unterhalb der Zersetzungstemperatur der betreffenden Aromatenmetalltricarbonyl-Verbindung durchführt. Wenn absolut luftfrei gearbeitet wird, tritt auch bei sehr langen Reaktionszeiten kaum Zersetzung auf. Es wurde nun versucht, ob sich die bei Chromhexacarbonyl und Molybdänhexacarbonyl gemachten Erfahrungen auch auf Wolframhexacarbonyl übertragen ließen.

Durch Erhitzen von $W(CO)_6$ mit Toluol bzw. *p*-Xylol am Rückfluß wurden die entsprechenden Aromaten-wolframtricarbonyl-Verbindungen in geringer Ausbeute erhalten. Gab man zu der Reaktionsmischung jedoch einen geeigneten Äther³, so trat eine wesentliche Steigerung der Ausbeute ein. Verschiedene Ansätze ergaben als zweckmäßigsten Zusatz bei der Darstellung von Toluol-wolframtricarbonyl die Verwendung von Diglyme und bei der Bildung von *p*-Xylol-wolframtricarbonyl die Verwendung von Tetrahydrofuran.

Toluol- und *p*-Xylol-wolframtricarbonyl schließen sich in ihren Eigenschaften dem Benzol-wolframtricarbonyl an. Es sind zitronengelbe, kristalline und sublimierbare Substanzen, welche sich in Heptan mäßig, in Benzol jedoch sehr gut lösen. Ihre Lösungen sind an der Luft über längere Zeit beständig. Die festen, reinen Verbindungen sind an der Luft über Monate hinweg haltbar.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von Toluol-wolframtricarbonyl ($C_6H_5CH_3W(CO)_3$)

2,0 g $W(CO)_6$ (5,7 mMole) werden mit 40 ccm Toluol und 7 ccm Diglyme in einem Kolben, welcher über einen 3-Wegehahn an eine Vakuumapparatur und an

eine pneumatische Wanne angeschlossen ist, in reinem Stickstoff am Rückfluß erhitzt. Die Badtemperatur wird mit einem Kontaktthermometer konstant auf 135 °C gehalten. Nach 120 Stdn. sind 380 ccm CO (15,8 mMole) abgespalten. Die gelb-braune Lösung wird am Vakuum-Rotationsverdampfer bei 90° Badtemperatur und ~ 3 mm Druck zur Trockene verdampft, und der klebrige, aber kristalline Rückstand mit 10 ccm kaltem Heptan durchgerührt und anschließend das Heptan dekantiert. Der schmutzig-gelbe Rückstand wird am Hochvakuum bei 45° Badtemperatur getrocknet, wobei etwa noch vorhandenes $W(CO)_6$ absublimiert. Der trockene Rückstand (1,78 g = 93% bezogen auf abgespaltenes CO) wird bei 70° Badtemperatur (nicht höher) im Hochvakuum sublimiert. Man erhält 1,55 g sublimiertes Produkt, während im Sublimationsgefäß ein braun-schwarzer Rückstand verbleibt. Bei der Resublimation des kristallinen, gelben Sublimates tritt fast kein Rückstand mehr auf.

Analyse von resublimiertem $C_6H_5CH_3W(CO)_3$ (360,1)

Ber. C 33,35 H 2,24 W 51,1.

Gef. C 33,70 H 2,21 W 50,7.

Die Substanz schmilzt auf der Kofler-Bank zwischen 140°–142° zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich an der Luft zersetzt.

Darstellung von *p*-Xylol-wolframtricarbonyl ($C_6H_4(CH_3)_2W(CO)_3$)

1,5 g $W(CO)_6$ (4,26 mMole) werden mit 38 ccm *p*-Xylol und 8 ccm Tetrahydrofuran bei 130° Badtemperatur am Rückfluß erhitzt. Nach 120 Stdn. sind 290 ccm CO (12,0 mMole) abgespalten. Die dunkelgelbe Lösung wird analog zu Toluol-wolframtricarbonyl aufgearbeitet. Ausbeute an Rohprodukt: 1,40 g (= 93% bezogen auf abgespaltenes CO). Die Verbindung wird bei 85° Badtemperatur im Hochvakuum sublimiert, wobei 1,22 g der gelben, kristallinen Substanz anfallen, während im Sublimationsgefäß ein schwarzer Rückstand verbleibt. Resublimation liefert, ohne daß ein Rückstand bleibt, die analysenreine Verbindung.

Analyse von $C_6H_4(CH_3)_2W(CO)_3$ (374,1)

Ber. C 35,35 H 2,69 W 49,2.

Gef. C 35,48 H 2,66 W 48,8.

Schmp. unter Zersetzung 143°–145° (Kofler-Bank).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die finanzielle Unterstützung und der Ethyl Corporation Detroit für das $W(CO)_6$ gedankt.

¹ E. O. FISCHER, K. ÖFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, I. P. MORTENSEN u. W. SEMMLINGER, Chem. Ber. **91**, 2763 [1958].

² W. STROHMEIER, Chem. Ber. **94**, 3337 [1961].

³ B. NICHOLS u. M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1959**, 551; E. O. FISCHER, N. KRIEBITZSCH u. R. D. FISCHER, Chem. Ber. **92**, 3214 [1959].