

REACCIONES DE $h^7-C_7H_7W(CO)_2 X$ ($X=Br, I$) CON ANIONES
ORGANOMETALICOS DEL IV GRUPO PRINCIPAL
PREPARACION DE DERIVADOS $h^7-C_7H_7W(CO)_2 M(C_6H_5)_3$
($M = Si, Ge, Sn, Pb$)

Farhad Zahedi *, Richard P. Korswagen ** y Manfred L. Ziegler †*

Recibido el 1º de Octubre 1987

Reacciones de Compuestos Organometálicos con Ligandos
 h^7 -Cicloheptatrienil-carbonil.

ABSTRACT

We report the reactions of $TpW(CO)_2 X$ ($Tp = h^7-C_7H_7$, $X = Br, I$) with the anionic species MPh_3^- ($Ph = C_6H_5$; $M = Ge, Sn, Pb$) leading to the substitution products $TpW(CO)_2MPh_3$ (**3**). The compound **3d** ($M = Pb$) could not be isolated due to its instability and was only detected spectroscopically; **3b** ($M = Ge$) and **3c** ($M = Sn$) were isolated as red crystals and characterized through elemental analysis and spectrometry (IR, 1H -NMR and MS).

The reduction of $TpW(CO)_2I$ with Na/Hg in THF leads to the anion $[TpW(CO)_2]^-$ (**1**), which also reacts with MPh_3^- ($M = Si, Ge, Sn$) forming **3a** ($M = Si$), **3b** and **3c**; **3a** was detected only spectroscopically.

* Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1, Bundesrepublik Deutschland.

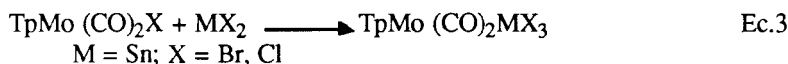
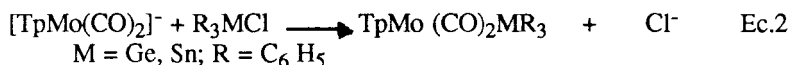
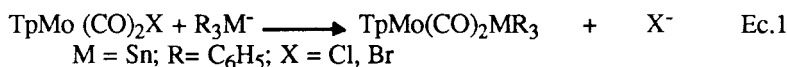
** Pontificia Universidad Católica del Perú, Dpto. de Ciencias - Sección Química, Apartado 1761, PE-Lima 100, Perú.

† Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

3b reacts with a CH₃OH/HCl 20:1 mixture yielding TpW (CO)₂ SnPh₂ Cl, which was identified by comparison of its IR-spectrum with the known analogous compound TpMo (CO)₂SnPh₂Cl.

INTRODUCCION

La preparación de compuestos del tipo TpMo(CO)₂ -MR₃ (Tp = h⁷-C₇H₇) con M = Ge [1] y Sn [1, 2] y R = C₆ H₅ ó X (X = halógeno) puede llevarse a cabo en principio a través de tres caminos diferentes (ecs. 1-3):



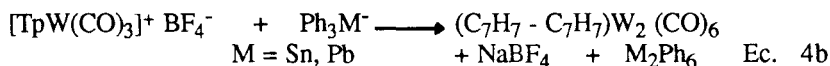
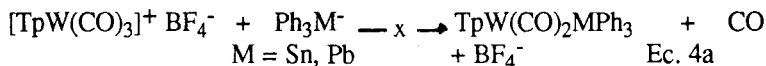
En el presente trabajo describimos el estudio de estas reacciones aplicadas a la preparación de derivados del sistema TpW (CO)₂ -L (L = ligando organometálico con elementos del IV grupo principal), con el objeto de comparar el comportamiento del sistema del tungsteno con el del molibdeno, en parte estudiado por nosotros anteriormente [2].

Una posibilidad de síntesis consistía en una reacción análoga a la de la ec. 2, para llevar a cabo la cual hubo que preparar primero el anión [TpW(CO)₂]⁻, especie que no había sido reportada anteriormente. Vía este método fue posible obtener puro el compuesto TpW(CO)₂GePh₃, por ejemplo.

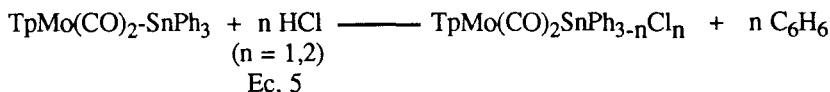
En segundo lugar estudiamos el camino de la sustitución nucleofílica de X en TpW(CO)₂X (X = Br, I) por aniones del tipo R₃M⁻ (M = Si, Ge, Sn, Pb; R = Ph) de acuerdo a la ec. 1, camino que rinde resultados satisfactorios sobre todo con M = Sn.

Los intentos de preparar derivados del tipo TpW(CO)₂SnX₃ (X = Br, Cl) vía una reacción de inserción análoga a la de la ec. 3 condujeron en todos los casos a descomposición del producto de partida TpW(CO)₂X, de tal manera que esta reacción parece no poder ser aplicada a sistemas del tungsteno. Similarmente, no fue posible obtener compuestos TpW(CO)₂MR₃ (M = Sn, Pb) a partir del catión [TpW(CO)₃]⁺ (ec. 4a), ya que la reacción sólo conduce a pro-

ductos de descomposición y a la formación del dímero $[\text{C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_3]_2$ vía acoplamiento reductivo de los anillos C_7H_7 (ec. 4b).



Se describe también la reacción del derivado $\text{TpW}(\text{CO})_2\text{SnPh}_3$ con HCl (a diferentes concentraciones) en un intento de obtener los complejos $\text{TpW}(\text{CO})_2\text{SnPh}_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n = 1, 2$), de manera análoga a la reacción de $\text{TpMo}(\text{CO})_2\text{SnPh}_3$ con HCl [2] (ec. 5). Espectroscópicamente sólo fue posible identificar al compuesto $\text{TpW}(\text{CO})_2\text{SnPh}_2\text{Cl}$ como producto de la reacción.

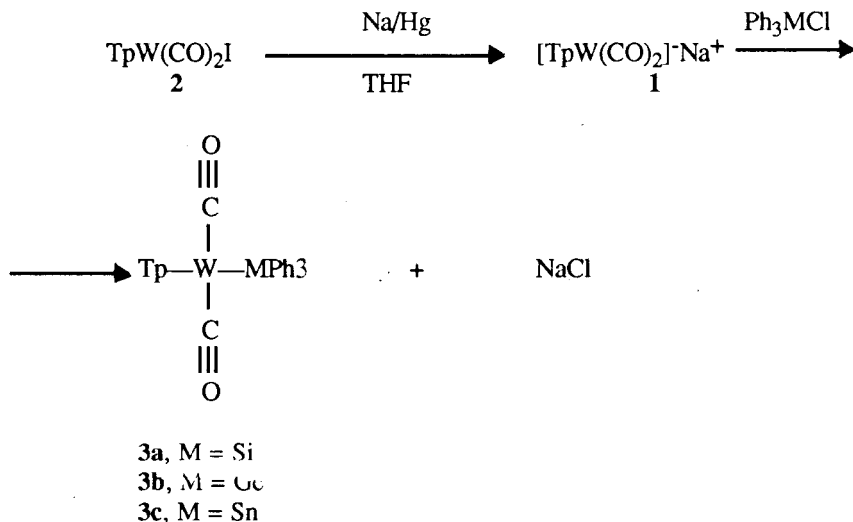


RESULTADOS Y DISCUSION

Con el objeto de disponer de una especie reactiva para la síntesis de los derivados $\text{TpW}(\text{CO})_2\text{MR}_3$, resultaba conveniente primero obtener el anión $[\text{TpW}(\text{CO})_2]^-$ (1), especie no reportada anteriormente, y cuyo comportamiento debía ser análogo al del anión $[\text{TpMo}(\text{CO})_2]^-$ [1].

La reducción de $\text{TpW}(\text{CO})_2\text{I}$ (2) con amalgama de sodio en THF (tetrahydrofurano) conduce a una solución cuyo espectro IR (infrarrojo) muestra dos bandas correspondientes a absorciones de grupos CO, en 1922 (vs) y 1854 (m) cm^{-1} [3]. Estas absorciones se correlacionan bien con las de la especie análoga $[\text{TpMo}(\text{CO})_2]^-$ (1926 y 1857 cm^{-1} [1]), evidencia para la formación de 1. La reactividad de 1 es, sin embargo, mucho menor que la esperada: 1 no reacciona con HgI_2 , CH_3I , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Ph_3CCl ó Me_3SnCl ($\text{Me} = \text{CH}_3$; $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), por ejemplo. La nucleofilicidad de las especies aniónicas con el ligando tropilio ($\text{Tp} = \text{h}^7 - \text{C}_7\text{H}_7$) es mucho menor que aquélla de las especies con el ligando ciclopentadienilo ($\text{Cp} = \text{h}^5 - \text{C}_5\text{H}_5$), ya que la carga negativa —formalmente asignada al átomo metálico en dichas especies— puede ser transferida con mayor facilidad al ligando Tp (formalmente positivo) que al ligando Cp (formalmente negativo); así pues, en especies como 1 la densidad electrónica en el átomo metálico no es tan alta como, por ejemplo, en $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$, de tal manera que la nucleofilicidad de 1 es baja y este hecho explica su poca reactividad fren-

te a especies con sustituyentes halógeno, normalmente bastante electrofílicas. **1** sí reacciona, sin embargo, con Ph_3MCl ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), y el aislamiento e identificación de los productos de reacción (de acuerdo a la ec. 6) confirma la formación y existencia de **1**. Con Ph_3PbCl no se observa reacción.



Ec. 6

El producto **3a** con $\text{M} = \text{Si}$ sólo pudo ser detectado espectroscópicamente, por comparación de su espectro IR con el de los productos **3b**, **3c** y **3d** ($\text{M} = \text{Pb}$, vide infra) (Tabla 1a), ya que **3a** no pudo ser purificado a través de ninguno de los métodos convencionales dada su tendencia a descomponerse rápidamente —aún bajo atmósfera de argón— formando $\text{Ph}_3\text{Si-SiPh}_3$ y otros productos de descomposición no identificados.

3b pudo aislarse como cristales rojos, los cuales aún bajo atmósfera inerte se descomponen luego de algunas horas a temperatura ambiente. Al aire la descomposición es rápida, formando una sustancia roja de consistencia grasosa y cuyo espectro IR ya no muestra bandas ν_{CO} . El espectro $^1\text{H-NMR}$ (resonancia magnética nuclear de protones) en acetona- d_6 de **3b** muestra tres multipletes en 7.31, 7.50 y 7.66 ppm, correspondientes a los grupos fenílicos, y un singulete en 6.64 ppm correspondiente al anillo tropilio. El análisis elemental (C, H, W) corresponde a la fórmula asignada al compuesto, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{GeO}_2\text{W}$. El espectro de masas sólo muestra señales a $m/e = 28$ (CO^+) y $m/e = 91$ (C_7H_7^+).

3c fue aislado y purificado cromatográficamente; los cristales rojos así obtenidos, sin embargo, no eran analíticamente puros. Tras disolverlos en acetona, filtrar el $\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$ (que se forma por descomposición del producto en solución aún bajo atmósfera inerte) y agregar metanol a la solución se pudo obtener **3c** puro; al estado sólido el compuesto es bastante más estable que **3a** y **3b**, pudiéndose conservar al aire por algunos días. El análisis elemental (C, H) corresponde a la fórmula asignada al compuesto.

El espectro IR en solución (Tabla 1a) muestra dos bandas intensas a 1963 y 1905 cm^{-1} , cuyas intensidades y posición se comparan bien con las del compuesto análogo $\text{TpMo}(\text{CO})_2\text{Sn Ph}_3$ [2] (1973 y 1919 cm^{-1} en solución en CH_2Cl_2); el desplazamiento de las bandas a menores números de onda es la tendencia esperada al sustituir Mo por W.

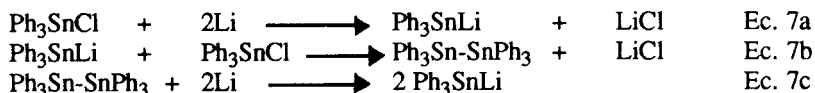
El espectro $^1\text{H-NMR}$ en acetona- d_6 muestra un singulete a 5.62 ppm (protones $h^7\text{-C}_7\text{H}_7$) y tres multipletes a 7.30, 7.51 y 7.75 ppm (protones fenílicos), con relación de intensidades 7:15, demostrado así que el compuesto posee un ligando trifenilestaño por ligando tropilio. El espectro de masas (Tabla 1b) muestra el pico molecular a $m/e = 680$ y diversos fragmentos que confirman la estructura propuesta para **3c**. La simulación de la distribución isotópica porcentual para el pico molecular concuerda bien con la observada.

La reacción directa de $\text{TpW}(\text{CO})_2\text{I}$ (**2**) con aniones MR_3^- ($\text{M} = \text{Si}$ [4], Ge [5,6], Sn [5, 7]) conduce también a los productos del tipo **3**; en este caso, tiene lugar una sustitución nucleofílica del ligando halógeno por el nuevo ligando MR_3 , análogamente a la ec. 1. Sin embargo, no fue posible obtener **3a** ($\text{M} = \text{Si}$) según este método: tratando $\text{TpW}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) con Ph_3SiLi en THF no tiene lugar una reacción (no se observa un cambio en el espectro IR de la solución) y, de continuar la agitación por dos días, sólo se observa descomposición gradual de los productos de partida.

La reacción de **2** con Ph_3GeLi da como producto **3b** (caracterizado espectroscópicamente), pero éste no se pudo aislar puro por el alto grado de impurezas que aparentemente conlleva el método y por la rápida descomposición del producto, formando Ph_6Ge_2 principalmente.

2 reacciona con Ph_3Sn formando **3c**, el cual puede purificarse y aislarse de manera similar a la ya descrita cuando se obtiene a partir de **1** y Ph_3SnCl . Finalmente, al tratar $\text{TpW}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) con Ph_3PbLi sí se observa reacción y se puede detectar la presencia del derivado $\text{TpW}(\text{CO})_2\text{PbPh}_3$ (**3d**) por espectroscopía IR (Tab. 1). Sin embargo, los intentos de purificar y aislar el compuesto sólo conducen a una sustancia roja aceitosa, que no pudo ser cristalizada aún bajo las más variadas condiciones de temperatura y diferentes solventes.

La reacción de **2** con Ph_3Sn^- conduce a un segundo producto —además de **3c**— que pudo detectarse por espectroscopía IR dada la diferente distribución de las intensidades y posiciones de las bandas ν_{CO} , que aparecen en 1948m y 1890s cm^{-1} . La formación de este nuevo producto, **4**, depende de la manera como se lleve a cabo la reacción de formación del anión Ph_3Sn^- : si se trata una mezcla de **2** y $\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$ en THF con Li o Na metálico se forma exclusivamente **3c**; si en cambio se mezcla **2** con Ph_3SnCl y luego se trata con Li, se obtiene principalmente **4**. Formando primero el anión Ph_3Sn^- a partir de Ph_3SnCl y Li en THF, y luego añadiendo **2**, también se obtiene principalmente **4**. De acuerdo a la literatura, sin embargo, tanto la reacción de Ph_3SnCl como $\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$ con metales alcalinos produce el anión Ph_3Sn^- [7], según la secuencia de ecuaciones siguiente (ec. 7):



El producto **4** se pudo obtener como cristales rojo-escarlata, luego de su purificación (ver parte experimental); dichos cristales son indefinidamente estables al aire e insolubles en solventes orgánicos. El espectro de masas muestra señales a m/e 770 y luego a m/e 698, seguidas de las mismas señales ya observadas para **3c**, sugiriendo este hecho que la unidad $\text{C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{SnPh}_3$ podría estar presente en el compuesto. No se observa un pico molecular, posiblemente por poseer el compuesto un alto peso molecular y ser difícilmente vaporizable y/o ionizable. El análisis elemental conduce a la composición $\text{C}_{117}\text{H}_{96}\text{O}_6\text{Sn}_5\text{W}_3$ (valores analíticos calculados y encontrados: ver parte experimental), la cual correspondería a un aducto $[\text{C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{SnPh}_3]_3$ [$\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$] con peso molecular 2743, hecho que explicaría su insolubilidad y la

ausencia de un pico molecular en el espectro de masas. Dicho aducto, además, es probablemente un compuesto que sólo existe al estado sólido, con moléculas de hexafenildiastaño distribuidas en la red cristalina al lado de moléculas de **3c**. Las interacciones entre ambos tipos de moléculas en el cristal serían responsables del desplazamiento de las bandas ν_{CO} de **4** a menores números de onda respecto a **3c** en el espectro infrarrojo. Calentando el compuesto en solventes como pentano o acetona tiene lugar una descomposición con formación de $\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$.

Finalmente, se estudió la reacción de **3c** con HCl, en un intento de obtener los compuestos clorados del tipo $\text{TpW}(\text{CO})_2\text{SnPh}_{3-n}\text{Cl}_n$ ($n=1, 2$) en forma análoga a la preparación de derivados del Mo de acuerdo a la ec. 5 [2].

Se trató primero una solución bencénica de **3c** con una mezcla de metanol/HCl 20:1, y la mezcla de reacción fue sometida a cromatografía de columna, aislándose una fracción roja de la cual, sin embargo, no fue posible cristalizar el producto de reacción. Este se descompone rápidamente en solución. El espectro IR del producto de reacción en acetona muestra bandas ν_{CO} a 1988 y 1934 cm^{-1} . El mismo espectro se obtiene para la solución del producto de reacción entre **2** y $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2/\text{Li}$ en THF, producto que tampoco pudo ser aislado pero que, evidentemente, es el mismo obtenido al tratar **3c** con HCl. Comparando el espectro IR de este producto (**5**) con los espectros de los compuestos $\text{TpMo}(\text{CO})_2\text{SnPh}_2\text{Cl}$, $\text{TpMo}(\text{CO})_2\text{SnPhCl}_2$ y $\text{TpMo}(\text{CO})_2\text{SnCl}_3$ [2], resulta ser el primero de éstos el más similar al de **5**, con ν_{CO} : 1987, 1927 cm^{-1} (también en acetona). También el hecho que, al tratar $\text{TpMo}(\text{CO})_2\text{Br}$ con una solución de $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2/\text{Li}$ en THF se obtiene solamente el derivado $\text{TpMo}(\text{CO})_2\text{SnPh}_2\text{Cl}$ permite llegar a la conclusión que el producto **5** es el compuesto análogo $\text{TpW}(\text{CO})_2\text{SnPh}_2\text{Cl}$.

El aumentar la concentración de HCl en metanol y tratar una solución de **3c** en benceno con estas mezclas condujo solamente a la descomposición del producto de partida; no se observó evidencia alguna de la posible formación de $\text{TpW}(\text{CO})_2\text{SnPhCl}_2$ y/o $\text{TpW}(\text{CO})_2\text{SnCl}_3$.

PARTE EXPERIMENTAL

Todos los experimentos descritos a continuación fueron realizados bajo atmósfera inerte (nitrógeno o bien argón) y en solventes absolutos. El solvente utilizado, tetrahidrofurano (THF), fue secado sobre LiAlH_4 y destilado para cada reacción. Como producto de partida para la preparación de $\text{C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{I}$ (**2**) se utilizó $\text{W}(\text{CO})_6$ de la firma Strem Chemicals, cicloheptatrieno de la firma EGA-Chemie, así como una solución al 54% en éter de ácido tetrafluoro-

bórico de la firma Merck-Schuchardt.

Las determinaciones de C, H, P y Cl, así como las determinaciones a partir de residuos de combustión (WO_3) fueron hechas en el laboratorio de microanálisis de los Institutos de Química de la Universidad de Heidelberg. Las determinaciones de estaño y wolframio fueron realizadas en los laboratorios microanalíticos Dr. Pascher, Bonn, RFA.

Para los espectros IR se utilizó un aparato Perkin-Elmer 457. Los espectros de soluciones fueron medidos en una cubeta de NaCl (medidas 1/10 mm). Se menciona sólo las frecuencias de vibración de los grupos carbonilo en el rango comprendido entre 2100 y 1600 cm^{-1} .

Los espectros $^1\text{H-NMR}$ fueron medidos en un aparato de resonancia magnética nuclear HFX-90 de la firma Bruker.

Los espectros de masas fueron obtenidos con un aparato Varian MAT/CH/7.

Para las separaciones mediante columnas cromatográficas se utilizó sílica-gel 0.05-0,2, actividad 1 y alúmina Al, neutra; así como sílica-gel 60, 230-240 mesh (tamaño del grano 0,04-0,063 mm).

1. SINTESIS DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA.

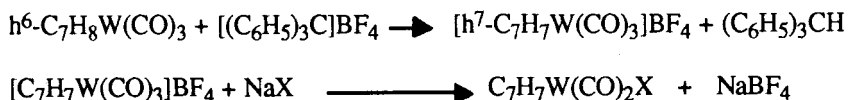
a) (Tricarbonil) (1-6- η -cicloheptatrieno) wolframio (0).



Se calentó 20 g (56,8 mmol) de $\text{W}(\text{CO})_6$ y 24 g (26 mmol) de cicloheptatrieno con 200 ml de n-nonano y 50 ml de di-n-butil-éter bajo agitación durante una semana con baño de aceite a 150°C bajo reflujo. Se filtró la solución de reacción caliente y el filtrado (50 ml) se enfrió durante 8 horas en un baño de metanol/hielo seco. Se obtuvo, luego del secado, 8,6 g de producto bruto en forma de cristales rojos, el cual se purificó mediante sublimación a 80°C (10^{-4} Torr). El rendimiento del producto puro fue de 5,5 g (27% referido al hexacarbonilo de wolframio). El espectro IR mostró 3 bandas de vibración ν_{CO} : a 1998, 1931 y 1904 cm^{-1} (KBr), los cuales concuerdan con los espectros de la literatura [8].

b) (Dicarbonil) (yodo) (1-7- η -cicloheptatrienil) wolframio (O) (2)

El complejo $h^7-C_7H_7W(CO)_2$ I (2) así como los complejos bromuro y cloruro correspondientes fueron preparados según los métodos reportados en la literatura [8, 9].



X = Cl, Br, I

Ec.8

El yoduro (2) se obtuvo en forma de cristales verdes oscuros.

Punto de fusión:	190°C (Descomposición)
Espectro-IR (ν_{CO}):	2005 (vs), 1955 (vs) cm^{-1} (CH_2Cl_2)
1H -NMR (δ):	5.35 ppm ($CDCl_3$)
Análisis; Calc.	C 23,58 H 1,53
Obt.	C 23,56 H 1,78

2. PREPARACION DE COMPUESTOS CON ENLACES TUNGSTENO-METAL (GRUPO IV)

2.1 Reacción de $(C_6H_5)_3SiCl$ con $Na[C_7H_7W(CO)_2]$ (1)

Se vertió amalgama de sodio, preparada a partir de 100 g (0,5 at-g) de Hg y 2g (0,09 at-g) de Na, en 150 ml de THF absoluto. La amalgama de sodio se hizo reaccionar finalmente con 2,3 g (5 mmol) de $C_7H_7W(CO)_2$ I (2). La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente, lapso durante el cual el color de la solución cambió paulatinamente de verde a rojo-marrón. Luego se añadió a esta solución 2g (6, 8 mmol) de $(C_6H_5)_3SiCl$ y se agitó durante 12 horas. Se retiró la amalgama sobrante, se filtró la solución de reacción (roja) y se concentró al vacío sin calentamiento. La solución concentrada se hizo pasar a través de una columna cromatográfica (sílica-gel, CH_2Cl_2/n -pentano 2:3).

La primera fracción de color amarillo no mostró ninguna banda CO en el espectro IR.

De la segunda fracción se eliminó el solvente con un evaporador rotatorio y al residuo rojo se le tomó un espectro IR (3a. tabla 1).

No se pudo aislar en forma cristalina y pura el complejo **3a** que se encontraba en la segunda fracción y el cual contenía $(C_6H_5)_3Si-Si(C_6H_5)_3$ como impureza. Se realizó intentos infructuosos de cristalización en acetona, CH_2Cl_2 , mezclas de ciclohexano/ CH_2Cl_2 bajo atmósfera inerte de argón a $-78^\circ C$. El complejo se descompuso completamente formándose, a partir de la solución (muy sensible al aire), $(C_6H_5)_3Si-Si(C_6H_5)_3$.

2.2 Preparación de Dicarbonil (h^7 -cicloheptatrienil) trifenilgermilo tungsteno, $C_7H_7W(CO)_2-Ge(C_6H_5)_3$ (**3b**).

a) Una amalgama de sodio, preparada a partir de 200 g (1 at - g) de Hg y 2 g (0,09 at-g) de Na, fue añadida a 150 ml de THF absoluto; finalmente se disolvió en la solución anterior 3,2 g (7 mmol) de **2**. Después de 2 horas de agitación se retiró la amalgama sobrante y se hizo reaccionar la solución rojoparrón con una solución de 2,5 g (7,3 mmol) de $(C_6H_5)_3GeCl$ en 50 ml de THF absoluto. La mezcla de reacción se agitó 8 horas a temperatura ambiente. Finalmente se concentró la mezcla hasta un volumen de 30 ml. Se realizó una cromatografía de columna a $-10^\circ C$ (sílica-gel, CH_2Cl_2/n -pentano 1:1). De aquí se aisló una ancha zona roja, la cual contenía el compuesto **3b**. La fracción eluída, recogida bajo argón, dio al evaporar el eluyente un residuo aceitoso. El aceite rojo se extrajo con un poco de acetona. De la solución en acetona ya filtrada, mediante evaporación lenta del solvente a $5^\circ C$ bajo atmósfera inerte de argón, se pudo obtener el compuesto **3b** en forma de cristales rojos.

3b:	Rendimiento:	26 mg (0,6% referido a 2)
	Punto de fusión:	a $60^\circ C$ hay descomposición con coloración oscura.
	Análisis:	Calc. C 51,07 H 3,49 W 28,96
		Obt. C 51,05 H 3,59 W 29,98

b) Una solución de 0.8 g (1.7 mmol) de **2** y 0.7 g (2 mmol) de $(C_6H_5)_3GeCl$ en 100 ml de THF absoluto se hizo reaccionar con 0,3 g (0.04 at-g) de litio finamente dividido. La mezcla de reacción se agitó 16 horas a temperatura ambiente, finalmente se concentró en un evaporador rotatorio sin calentamiento y se separó por cromatografía de columna (sílica-gel, CH_2Cl_2/n -pentano 1:1). De aquí se aisló una zona roja, la cual contenía el compuesto **3b**. la fracción se concentró en un evaporador rotatorio y se tomó espectro IR (Tabla 1).

El compuesto **3b** no pudo ser purificado de la fracción antes mencionada. De los intentos de recristalización de CH_2Cl_2 , acetona, mezclas de CH_2Cl_2/n -pentano bajo atmósfera inerte de argón se formó, de la solución

(muy sensible al aire), $(C_6H_5)_3Ge-Ge(C_6H_5)_3$, descomponiéndose **3b** completamente.

2.3 Preparación y reacciones de dicarbonil (h⁷-cicloheptatrienil) trifenilestano, $TpW(CO)_2SnPh_3$ (**3c**) y obtención de **4**.

a) Reacción de **2** con $(C_6H_5)_3SnCl$ y litio

Se agitó durante 20 horas y a temperatura ambiente una solución de 3g (6,5 mmol) de **2** y 2,5 g (6,5 mmol) de $(C_6H_5)_3SnCl$ en 80 ml de THF absoluto con 0,4 g (0,06 at-g) de litio finamente dividido. Luego de este tiempo de reacción no se comprueba ya la presencia de producto de partida. A la solución de reacción ya filtrada, se le extrajo el solvente en un evaporador rotatorio sin calentamiento y utilizando el vacío generado por trompa de agua. El resto aceitoso marrón se extrajo con 150 ml de CH_2Cl_2 y se filtró sobre lana de vidrio bien compacta sobre una placa porosa G4. El espectro IR de la solución de CH_2Cl_2 mostró, en la región ν_{CO} , dos bandas fuertes a 1945 y 1884 cm^{-1} . De la solución concentrada a 50 ml y conservada a $-2^\circ C$, se obtuvo cristales rojos escarlata de **4**. Los cristales no eran solubles en ningún solvente orgánico.

4:	$C_{117}H_{96}O_6Sn_5W_3$	(2743 UMA)
	Punto de fusión:	178°C (Descomposición)
	Espectro IR (ν_{CO}):	1948(vs), 1890(vs) cm^{-1} (Nujol)
	Análisis: Obt.	C 51,10 H 3,69 W 21,30 Sn 22,20
	Calc.	C 51,18 H 3,50 W 20,12 Sn 21,69

El licor madre de los cristales rojo-escarlata contenía aún un poco de **4** y pudo realizarse una cromatografía de columna (sílica-gel, CH_2Cl_2/n -pentano 2:3). De aquí se pudo aislar una fracción roja a la cual, luego de concentrarse, se agregó n-pentano en igual volumen. De la mezcla de solventes cristalizó a $0^\circ C$ el compuesto **4** en forma de cristales rojo-escarlata. Estos cristales a su vez no eran solubles en ningún solvente orgánico. En el intento de recrystallizar el compuesto de n-pentano, así como de acetona caliente en atmósfera inerte de argón, se descompuso el complejo. El rendimiento total fue de 1,67 g.

b) Preparación de (3c) a partir de 2.

Variante 1:

A una suspensión de hexafenildiestaño [11] (preparada de 3.2 g = 8,3 mmol de cloruro de trifenilestaño y 0,3 g = 0,04 at-g de litio) en 30 ml de THF absoluto se le agrega una solución de 3 g (6.5 mmol) de 2 en 50 ml de THF absoluto. La solución resultante se mezcló con 0.4 g (0.06 at-g) de litio finamente dividido y se agitó a temperatura ambiente durante 3 días. Finalmente se filtró la mezcla de reacción rojo-marrón, se concentró y se separó por cromatografía de columna (sílica-gel, acetona). Se pudo observar dos fracciones:

La primera zona, amarillo pálido, consistió de varias sustancias y no mostró en el espectro IR ninguna banda CO. La fracción eluída fue concentrada y mezclada con 30 ml de n-pentano. De esta solución cristalizó por enfriamiento a 0°C el hexafenilestaño que no había reaccionado (7 mg, pf 230°C (lit 231-233°C)).

La segunda zona, rojo-marrón, fue concentrada en un evaporador rotatorio. El residuo aceitoso fue extraído con 20 ml de CH₂Cl₂ y se realizó nuevamente una cromatografía de columna (sílica-gel, CH₂Cl₂/n-pentano 1:1). De aquí se pudo aislar el compuesto 3c como una zona roja ancha. Luego de evaporar el solvente en un evaporador rotatorio, el residuo rojo se disolvió repetidas veces en acetona y se filtró de la solución el (C₆H₅)₃Sn-Sn(C₆H₅)₃ que se formó (bajo atmósfera inerte de argón). A la solución en acetona se agregó un poco de metanol y se concentró lentamente la mezcla de solventes a 0°C en alto vacío. De la solución concentrada cristalizó el complejo en forma de agujas rojas.

3c: Rendimiento:	150 mg (3,8% referido a 2)
Punto de fusión:	222°C (Descomposición)
Análisis: Calc.	C 47,65 H 3,23
Obt.	C 47,71 H 3,34

Variante 2:

Una solución de 1,3 g (3,4 mmol) de cloruro de trifenilestaño en 50 ml de THF absoluto se agitó 2 horas con 0,2 g (0,009 at-g) de sodio finamente dividido. Luego se añadió a esta solución incolora y turbia de (C₆H₅)Sn-Sn(C₆H₅)₅ una solución de 1.5 g (3,3 mmol) de 2 en 50 ml de THF absoluto. la mezcla de reacción se agitó durante 3 días a temperatura ambiente y finalmente la solución de reacción roja fue tratada como se describe en la variante 1. El rendimiento de 3c fue de 90 mg (4% referido a 2).

c) Preparación de **3c** a partir de $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2]$ (**1**)

Se agregó amalgama de sodio, preparada con 100 mg (0.5 at-g) de Hg y 1,5 g (0.06 at-g) de Na, en 100 ml de THF absoluto, luego se disolvió 1,2 g (2,6 mmol) de **2**. Tras agitar 2 horas se extrajo la amalgama sobrante y se hizo reaccionar la solución rojo-marrón de $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2]$ con 1 g (2,8 mmol) de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$. La mezcla de reacción se agitó durante 20 horas, se concentró la solución ya filtrada y se trató como se describe en b) variante 1.

Rendimiento: 238 mg (13% referido al yoduro **2**).

d) Preparación de Dicarbonil (h^7 - cicloheptatrienil) clorodifenil-estanilungsteno, $\text{C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (**5**)

Variante 1: Mediante reacción de **2** con $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$

Se agitó una solución de 6 g (17,5 mmol) de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ en 30 ml de THF absoluto con 0,8 g (0,11 at-g) de litio finamente dividido. El comienzo de la reacción se advierte por el calentamiento y la coloración verde oscura. La mezcla de reacción se agitó 2 horas. A la solución verde se goteó una solución de 2 g (4,4 mmol) de **2** en 80 ml de THF absoluto y se agitó 3 horas más. Luego la solución de reacción se concentró y se hizo una columna cromatográfica de alúmina (A I, neutra). Usando benceno como eluyente se separaron dos fracciones.

La primera zona roja ancha no mostró en el espectro IR ninguna banda CO. El solvente fue evaporado en un rotavapor rotatorio, el residuo se extrajo con 50 ml de CH_2Cl_2 y se le agregó 150 ml de ciclohexano. De la mezcla de solventes concentrada a 50 ml se obtuvo cristales rojos, los cuales pudieron ser recristalizados de benceno.

Rendimiento: 25 mg
Punto de fusión: $> 280^\circ\text{C}$
Análisis: C 56,69 H 4,79

Los datos del análisis no permitieron una caracterización de la sustancia roja cristalina.

A la segunda zona eluída se le extrajo el solvente y el residuo se disolvió en algo de acetona. El espectro IR de la solución en acetona mostró en la región de vibración del carbonilo dos bandas agudas a 1988 y 1934 cm^{-1} , una indicación que el compuesto **5** estaba presente en la solución. Los intentos de

recristalización de acetona, mezcla de CH_2Cl_2 /acetona y CH_2Cl_2 a temperaturas de hasta -78°C fracasaron.

Variante 2: Mediante la reacción de $\text{C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ con HCl

Se goteó sobre una solución de 65 mg de $\text{C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**3c**) en 50 ml de benceno, en el lapso de una hora, 100 ml de una mezcla de metanol y ácido clorhídrico (20:1). Para el tratamiento posterior de la mezcla de reacción se suspendió alúmina (A I, neutra) en metanol y con esta mezcla se llenó una columna. Luego se virtió la solución de reacción sobre la columna y se eluyó con metanol. De aquí se aisló el compuesto **5** como una zona roja ancha. A la fracción eluida se le extrajo el solvente en un evaporador rotatorio y el residuo se disolvió en acetona (2 x 25 ml). El extracto purificado mostró en el espectro IR dos bandas ν_{CO} agudas a 1988 y 1934 cm^{-1} . No se pudo cristalizar el producto de acetona, CH_2Cl_2 y mezclas acetona/ CH_2Cl_2 a -78°C . El compuesto se descompuso en la solución al cabo de un corto tiempo.

2.4 Preparación de Dicarbonil (h^7 -cicloheptatrienil) trifenil-plumbilotungsteno, $\text{C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{-Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**3d**)

Una solución de 1 g (2,2 mmol) de **2** y 0,9 g (1,9 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$ en 40 ml de THF absoluto se agitó 4 días a temperatura ambiente con 0,2 g (0,03 at-g) de litio finamente dividido. La solución de reacción rojo-marrón se concentró a sequedad bajo vacío, el residuo se extrajo con CH_2Cl_2 (4 x 25 ml). A la fracción purificada se le extrajo el solvente en un evaporador rotatorio y se le tomó espectro IR al residuo aceitoso (Tabla 1). El espectro IR mostró las bandas típicas de especies $\text{C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{-M}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Las operaciones posteriores (intento de cristalización, columna cromatográfica) para obtener el compuesto **3d** en forma cristalina fracasaron. El residuo aceitoso se descompuso rápidamente sobre la columna. La fracción amarilla aquí obtenida por cromatografía no mostró ya banda CO alguna en el espectro IR.

La reacción análoga con $\text{C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{Br}$ en lugar del yoduro **2** dio igualmente un aceite rojo que mostraba en el espectro IR las mismas bandas CO arriba mencionadas. No se pudo obtener el compuesto **3d** cristalino del aceite rojo.

Agradecimientos

Agradecemos a la Deutsche Forschungsgemeinschaft y a Fonds der Chemischen Industrie por la concesión de fondos para cobertura de costos de material y personal.

R.P. Korswagen agradece a la Fundación Alexander von Humboldt de Bad Godesberg, RFA, por una Beca de Investigación en Heidelberg, RFA.

A la Srta. María Isabel Díaz Tang por la exposición del presente trabajo en el XV Congreso Peruano de Química, Lima 12-17 de octubre de 1987.

REFERENCIAS

1. E. E. Isaacs y W.A.G. Graham (1975). *Can. J. Chem.* **53**, 975.
2. E. A. Sasse, G. Hoch y M. L. Ziegler (1974). *Z. Anorg Allg. Chem.* **406**, 263.
3. Abreviaturas de las intensidades de absorción en espectros infrarrojos: vs = muy intensa, s = intensa, m = mediana, w = débil, sh = "hombro".
4. H. Gilman y G.D. Lichtenwalter; (1958). *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 608.
5. C. Tamborski, F. E. Ford, W. L. Lehn, G. J. Moore y E. J. Soloski (1962). *J. Org. Chem.* **27**, 619.
6. H. Gilman y C. W. Gerow; (1955). *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5740.
7. H. Gilman, O. L. Marss y S. Y. Sim (1962). *J. Org. Chem.* **27**, 4232.
8. R. B. King y A. Fronzaglia (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 1837.
9. G. Hoch, R. Panter y M. L. Ziegler (1975) *Z. Naturforsch.* **31b**, 294.
10. H. Gilman y G. E. Dunn (1951). *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5077.
11. J. Douben, C. R. Honnen y K. M. Hermann; (1960). *J. Org. Chem.* **25**, 1442.

**Tabla 1a: Espectros IR (sólo absorciones ν'_{CO}) de los compuestos
 $\text{TpW}(\text{CO})_2\text{MPh}_3$ (3) en solución en CH_2Cl_2 .
 Valores en cm^{-1} [3]**

3a, M=Si	3b, M = Ge	3c, M = Sn	3d, M - Pb
1976 s	1967 vs	1963 vs	1912 vs
1905 s	1910 s	1905 vs	1845 s
1864 m [#]			

Tabla 1b: Espectro de masas de 3c y distribución isotópica del pico molecular. (Temp. de la fuente: 250°C; temp. de vaporización: 170°C, energía de ionización: 100 eV).

m/e	I. rel. (%)	Fragmento	m/e	I. calc. (%)	I. exp. (%)
680	26.3	$\text{M}^+ = \text{TpW}(\text{CO})_2\text{SnPh}_3^+$	672	1.0	1.2
652	4.1	$\text{TpW}(\text{CO})\text{SnPh}_3^+$	673	0.8	1.1
624	8.3	TpWSnPh_3^+	674	2.2	3.0
603	47.2	$\text{TpW}(\text{CO})_2\text{SnPh}_2^+$	675	1.4	1.7
575	3.0	$\text{TpW}(\text{CO})\text{SnPh}_2^+$	676	18.0	20.2
547	38.8	TpWSnPh_2^+	677	22.6	25.5
526	3.3	$\text{TpW}(\text{CO})_2\text{SnPh}^+$	678	55.4	58.0
498	2.7	$\text{TpW}(\text{CO})\text{SnPh}^+$	679	49.4	48.9
468	27.7	TpWSnPh^+	680	100.0	100.0
350	100.0	SnPh_3^+	681	67.6	66.2
272	16.6	SnPh_2^+	682	90.6	87.6
196	23.6	SnPh^+	683	37.9	39.8
91	5.5	C_7H_7^+	684	58.3	61.2
78	9.7	C_6H_6^+	685	20.0	21.4
77	3.3	C_6H_5^+	686	16.5	18.4
			687	4.4	6.2
			688	7.5	9.2
			689	2.1	3.3

¿Impureza?