

# Homoleptische Isocyanidmetallate

Lothar Weber\*

Isocyanide leiten sich von CO durch den Ersatz des Sauerstoffatoms mit dem isoelektronischen – aber weniger elektronegativen – NR-Baustein ab. Es verwundert daher nicht, daß auch Isocyanide stabile Metallkomplexe bilden, die in Zusammensetzung und Struktur den Metallcarbonylen weitgehend ähneln. Es fällt jedoch auf, daß bis zur Mitte dieses Jahrhunderts einer Fülle neutraler und anionischer homoleptischer Metallcarbonylkomplexe ausnahmslos homoleptische Isocyanidkomplex-Kationen gegenüber standen.<sup>[1–5]</sup> Diese Verbindungen wurden entweder durch erschöpfende Alkylierung von Cyanometallaten oder durch die Umsetzung von Metallsalzen mit dem freien Liganden gewonnen.<sup>[1]</sup>

Während unsere Kenntnis über das erste homoleptische Metallcarbonyl,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ , bereits aus dem Jahre 1890 datiert,<sup>[6]</sup> stammen Informationen über die ersten hierzu analogen Isocyanidkomplexe,  $[\text{Ni}(\text{CNPh})_4]$  und  $[\text{Ni}(\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt})_4]$ , erst aus den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts.<sup>[7,8]</sup> Auch zum gegenwärtigen Zeitpunkt übertrifft die Zahl neutraler homoleptischer Metallcarbonyle die der entsprechenden Isocyanidkomplexe deutlich (Tabelle 1).<sup>[3]</sup> Homoleptische Carbonylmetall-Kationen waren demgegenüber im Unterschied zu den zahlreichen stabilen Isocyanidkom-

plexen von Metallen in positiven Oxidationsstufen über nahezu hundert Jahre die weißen Flecken auf dem Gebiet der Carbonylchemie. Erst jüngste Ergebnisse lieferten uns die noch fehlenden Informationen über isolierbare und thermisch überraschend stabile Salze von Kationen wie  $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$ ,  $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ ,  $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ),  $[\text{M}(\text{CO})_6]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) und  $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ , sieht man einmal von den schon länger bekannten Kationen  $[\text{M}(\text{CO})_6]^+$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ ) ab.<sup>[9]</sup>

Auch das Forschungsgebiet der Isocyanidkomplexe wies weiße Flecken auf, die sich über ein Jahrhundert lang hartnäckig hielten: die homoleptischen Isocyanidmetallate  $[\text{M}_n(\text{CNR})_m]^{x-}$ , denen ihrerseits eine große Zahl – zum Teil hochreduzierter – Carbonylanaloga  $[\text{M}_n(\text{CO})_m]^{x-}$  entsprachen.<sup>[10,11]</sup> Aus präparativen Befunden, IR-Daten, elektrochemischen Studien und theoretischen Berechnungen war abzuleiten, daß CO als schwacher  $\sigma$ -Donor- aber ausgezeichneter  $\pi$ -Acceptorligand geradezu prädestiniert ist, Metalle in Oxidationsstufen  $\leq 0$  zu stabilisieren. Dagegen erwiesen sich Alkyl- und Arylisocyanide als wesentlich bessere  $\sigma$ -Donor-, aber schwächere  $\pi$ -Acceptorliganden im Vergleich zu CO, wobei allerdings einschränkend angemerkt werden muß, daß

Tabelle 1. Vollständig charakterisierte kationische und neutrale homoleptische Metall-Isocyanid-Komplexe.<sup>[3]</sup>

Gruppe 5	6	7	8	9	10	11
$[\text{V}(\text{CNR})_6]^+$	$[\text{Cr}(\text{CNR})_6]$ $[\text{Cr}(\text{CNR})_6]^+$ $[\text{Cr}(\text{CNR})_6]^{2+}$ $[\text{Cr}(\text{CNR})_6]^{3+}$ $[\text{Cr}(\text{CNR})_7]^{2+}$ $[\text{Mo}(\text{CNR})_6]$ $[\text{Mo}(\text{CNR})_7]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^+$	$[\text{Fe}(\text{CNR})_5]$ $[\text{Fe}_2(\text{CNR})_9]$     $[\text{Ru}(\text{CNR})_5]$ $[\text{Ru}_2(\text{CNR})_9]$ $[\text{Ru}_2(\text{CNR})_{10}]^{2+}$	$[\text{Co}_2(\text{CNR})_8]$ $[\text{Co}(\text{CNR})_5]^+$ $[\text{Co}(\text{CNR})_5]^{2+}$ $[\text{Co}_2(\text{CNR})_{10}]^{2+}$   $[\text{Rh}(\text{CNR})_4]^+$ $[\text{Rh}_2(\text{CNR})_8]^{2+}$ $[\text{Rh}_2(\text{CNRNC})_4]^{2+ [a]}$	$[\text{Ni}(\text{CNR})_4]$ $[\text{Ni}_4(\text{CNR})_7]$ $[\text{Ni}(\text{CNR})_4]^{2+}$     $[\text{Pd}_3(\text{CNR})_6]$ $[\text{Pd}_2(\text{CNR})_8]^{2+}$ $[\text{Pd}_3(\text{CNR})_8]^{2+}$ $[\text{Pd}(\text{CNR})_4]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{CNR})_4]^+$           $[\text{Ag}(\text{CNR})_2]^+$           $[\text{Au}(\text{CNR})_2]^+$
	$[\text{W}(\text{CNR})_6]$ $[\text{W}(\text{CNR})_7]^{2+}$	$[\text{Re}(\text{CNR})_6]^+$	$[\text{Os}(\text{CNR})_5]$ $[\text{Os}_2(\text{CNR})_{10}]^{2+}$	$[\text{Ir}(\text{CNR})_4]^+$	$[\text{Pt}_3(\text{CNR})_6]$ $[\text{Pt}_7(\text{CNR})_{12}]$ $[\text{Pt}(\text{CNR})_4]^{2+}$ $[\text{PdPt}(\text{CNR})_6]^{2+}$ $[\text{Pt}_2(\text{CNR})_6]^{2+}$	

[a] CNRNC = Diisocyano-Chelatligand.

[\*] Prof. Dr. L. Weber  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld  
Fax: (+49) 521-106-6146  
E-mail: lothar.weber@uni-bielefeld.de

das  $\pi$ -Acceptorvermögen von CNR durch den Rest R in gewissen Grenzen beeinflusst werden kann.<sup>[5]</sup>

Es liegt auf der Hand, daß diese Bindungsvorstellungen kaum als Anlaß taugten, gezielt nach homoleptischen Carbonylmetall-Kationen oder Isocyanidmetallat-Anionen zu su-

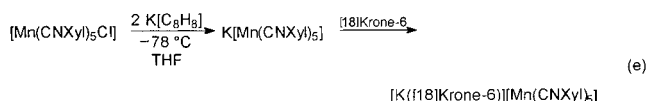
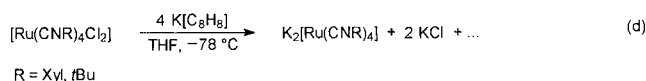
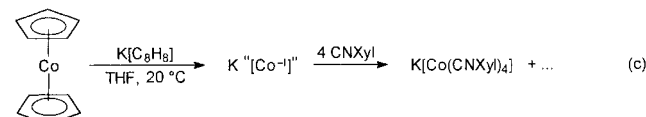
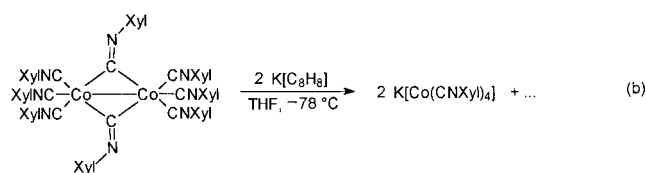
## HIGHLIGHTS

chen. Es ist deshalb auch nicht verwunderlich, daß die genannten Carbonylmetall-Kationen von Fluorchemikern und nicht von Metallorganikern gefunden wurden.<sup>[9]</sup>

Nahezu zeitgleich mit diesen Entdeckungen berichteten Cooper et al. über Synthese, Struktur und Reaktivität von  $\text{K}[\text{Co}(\text{CNXyl})_4]$  ( $\text{Xyl} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), dem ersten Isocyanidmetallat.<sup>[12]</sup> Auch diese Exoten sind damit auf dem besten Weg, sich zu vertrauten Reagentien im Synthesearsenal präparativ arbeitender Chemiker zu entwickeln.

### Herstellung

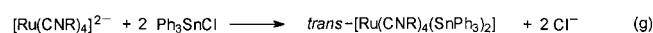
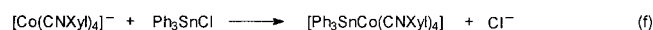
Die Synthese des orangegelben Komplexes  $\text{K}[\text{Co}(\text{CNXyl})_4]$  gelang zunächst über die Substitution aller Ethenliganden in  $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$  mit Xylylisocyanid<sup>[12]</sup> [Gl. (a)]. Später konnte die Verbindung in Analogie zur Synthese von Carbonylmetallaten auch durch Reduktion von Oktakis(isocyanid)dibocobalt [Gl. (b)] oder Cobaltocen mit Kaliumnaphthalinid [Gl. (c)] hergestellt werden.<sup>[13]</sup> Auch die Kaliumnaphthalinid-Reduktion von  $[\text{Co}(\text{CNR})_5]\text{BF}_4$  sowie  $[\text{Co}(\text{CNR})_4\text{I}_2]$  führte in ähnlich guten Ausbeuten (70–80 %) zur Zielverbindung.<sup>[13]</sup> Ganz ähnlich lassen sich burgunderrote Lösungen der thermolabilen und nicht isolierbaren Salze  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CNR})_4]$  ( $\text{R} = \text{Xyl}, t\text{Bu}$ ) in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  herstellen [Gl. (d)].<sup>[14]</sup> Das



Vorliegen der Isocyanidruthenate wird durch Derivatisierung mit  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  und andere Abfangreaktionen belegt (siehe unten). Dieselbe Strategie hat sich auch als erfolgreich für die Herstellung des Manganat-Ions  $[\text{Mn}(\text{CNXyl})_5]^-$  erwiesen. Aus den blutroten THF-Lösungen, die bei der Reduktion von  $[\text{Mn}(\text{CNXyl})_5\text{Cl}]$  erhalten werden, lassen sich nach Zugabe von [18]Krone-6 schwarzrote Kristalle der Verbindung  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][\text{Mn}(\text{CNXyl})_5]$  in 53 % Ausbeute isolieren [Gl. (e)].<sup>[15]</sup>

### Chemische Eigenschaften

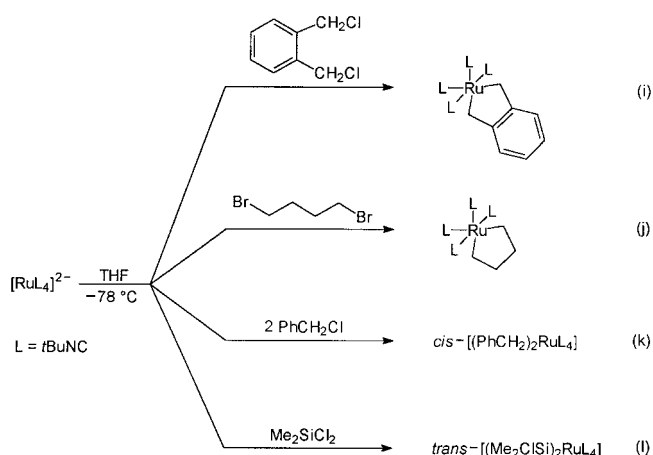
Die hier vorgestellten sehr reaktiven Anionen werden in Analogie zu den Carbonylmetallaten<sup>[11]</sup> durch Umsetzung mit der entsprechenden Menge  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  in stabile Neutralkomplexe überführt [Gl. (f)–(h)]. Elektrophile mit Si und C als



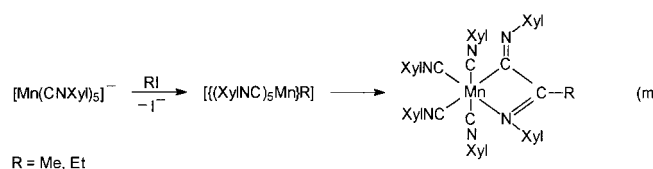
$\text{R} = \text{Xyl}, t\text{Bu}$



Zentralatom reagieren mit  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CN}t\text{Bu})_4]$  ebenfalls unter oxidativer Addition [Gl. (i)–(l)]. Demgegenüber verläuft die



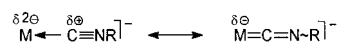
Alkylierung des Pentakis(isocyanid)manganats mit Methyl- oder Ethyliodid anders<sup>[16]</sup> und ähnelt der von  $[\text{Fe}(\text{CN}t\text{Bu})_5]$ .<sup>[17]</sup> In beiden Fällen folgt der Alkylierung am Metallzentrum die Insertion zweier Isocyanidliganden unter Bildung von 1,4-Diazabutadien-2-yl-Komplexen [Gl. (m)]. Wird dem Ansatz



vor der Methylierung  $t\text{BuNC}$  zugesetzt, so entsteht der gemischte Komplex  $[\text{Mn}(\text{XylNC})_3(t\text{BuNC})\{\text{XylN}=\text{C}-\text{C}(\text{Me})=\text{NXyl}\}]$ .<sup>[16]</sup>

## Struktur und Bindungsverhältnisse

Die negative Ladung führt zu starken Metall-CN- $\pi$ -Rückbindungen (Schema 1), wobei die antibindenden  $\pi^*$ -CN-Orbitale populiert werden. Entsprechend werden die Wel-



Schema 1. Die starke Metall-CN- $\pi$ -Rückbindung in homoleptischen Isocyanidmetallaten unter Beteiligung antibindender  $\pi^*$ -CN-Orbitale.

lenzahlen der  $\tilde{\nu}(\text{CN})$ -Schwingung der terminalen Xylyliso-cyanid-Liganden von 2150 und 2115  $\text{cm}^{-1}$  in  $[\text{Co}(\text{CNXyl})_5]^+$  über 2010  $\text{cm}^{-1}$  in  $[\text{Co}_2(\text{CNXyl})_8]$  zu 1815  $\text{cm}^{-1}$  im Anion  $[\text{Co}(\text{CNXyl})_4]^-$  verschoben. Die Schwingung des freien Li-ganden liegt bei  $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2116 \text{ cm}^{-1}$  (Tabelle 2).

Tabelle 2. CN-Schwingungsfrequenzen  $\tilde{\nu}(\text{CN})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] homoleptischer Iso-cyanidkomplexe.

Isocyanidkomplex	$\tilde{\nu}(\text{CN})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Lösungsm.	Lit.
$[\text{Co}(\text{CNXyl})_4]^-$ <sup>[a]</sup>	1890 sh, 1815 br.	THF	[12, 13]
$[\text{Co}_2(\text{CNXyl})_8]$	2010, 1680	THF	[13]
$[\text{Co}(\text{CNXyl})_5]^+$	2150, 2115	THF	[13]
$[\text{Ru}(\text{CNXyl})_4]^{2-}$	1670 vs	THF	[14]
$[\text{Ru}(\text{CN}t\text{Bu})_3]^{[b]}$	2059 sh, 2032 s, 1832 s br.	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	[18]
$[\text{Fe}(\text{CN}t\text{Bu})_5]$	2110 sh, 2005 s, 1830 s	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	[18]
$[\text{Fe}(\text{CNXyl})_5]$	2036 sh, 1978 vs, 1870 sh	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	[18]
$[\text{Mn}(\text{CNXyl})_5]^-$	1920 s, 1710 m	THF	[15]

[a]  $\tilde{\nu}(\text{CNXyl}) = 2116 \text{ cm}^{-1}$  (TMF). [b]  $\tilde{\nu}(\text{CN}t\text{Bu}) = 2145 \text{ s}$ , 2115 w, 2079 w (CCl<sub>4</sub>).

Die Röntgenstrukturanalysen von  $[\text{K}(\text{dme})][\text{Co}(\text{CNXyl})_4]$  und  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{dme})][\text{Mn}(\text{CNXyl})_5]$  (dme = 1,2-Di-methoxyethan) zeigen neben diskreten Kationen diskrete verzerrt tetraedrische  $[\text{Co}(\text{CNXyl})_4]^-$  bzw trigonal-bipyra-midale  $[\text{Mn}(\text{CNXyl})_5]^-$ -Ionen. Die Isocyanidliganden des Cobaltat-Ions sind nicht linear, ihre C-N-C-Winkel liegen zwischen 147.7(9) und 165.2(14)°. Demgegenüber ähnelt die Struktur des Manganat-Ions der des homoleptischen Neu-tralkomplexes  $[\text{Fe}(\text{CN}t\text{Bu})_5]$ .<sup>[17, 18]</sup> Hier sind die axialen Iso-cyanidliganden wesentlich schwächer abgewinkelt (163°) als die äquatorialen (143–149°). Dies wird mit einer effektiveren Rückbindung vom niedervalenten Metallzentrum zu den äquatorialen Isocyanidliganden gedeutet. Im Einklang hier-mit liegen in kationischen Isocyanidkomplexen, bei denen die Rückbindung nur eine untergeordnete Rolle spielt, nahezu lineare CNC-Einheiten vor.<sup>[4, 19–23]</sup>

## Ausblick

Mit den ersten Ergebnissen zu Synthese, Struktur und Reaktivität der homoleptischen Isocyanidmetallate  $[\text{Co}(\text{CNXyl})_4]^-$ ,  $[\text{Ru}(\text{CNR})_4]^{2-}$  (R = Xyl, *t*Bu) und  $[\text{Mn}(\text{CNXyl})_5]^-$  ist die Tür zur Chemie dieser Verbindungs-klasse weit aufgestoßen worden. Es wurde eindrucksvoll demonstriert, daß ausgewählte Isocyanide Metalle in nega-tiven Oxidationsstufen durch effektive  $\pi$ -Rückbindung stabi-lisieren. Im Hinblick auf die reichhaltige Chemie der Carbo-nylmetallate darf man gespannt sein, wie sich die Chemie der Isocyanidmetallate entwickelt.

**Stichwörter:** Cobalt • Isocyanidkomplexe • Mangan • Ru-thenium

- [1] L. Malatesta, F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley, New York, **1969**.
- [2] P. M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 21–86.
- [3] Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *32*, 193–233.
- [4] E. Singleton, H. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 209–310.
- [5] D. Lentz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1377–1393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1315.
- [6] L. C. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1890**, *57*, 749.
- [7] W. Hieber, E. Böckly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, *262*, 344–352.
- [8] F. Klages, K. Mönkemeyer, *Chem. Ber.* **1950**, *83*, 501–508.
- [9] H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2506–2530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2402–2425; L. Weber, *ibid.* **1994**, *106*, 1131–1133 bzw. **1994**, *33*, 1077.
- [10] W. Beck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 173–174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 168.
- [11] J. E. Ellis, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 1–51.
- [12] G. F. Warnock, N. J. Cooper, *Organometallics* **1989**, *8*, 1826–1827.
- [13] P. A. Leach, S. J. Geib, J. A. Corella II, G. F. Warnock, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8566–8574.
- [14] J. A. Corella II, R. L. Thompson, N. J. Cooper, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 55–57, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 83.
- [15] T. L. Utz, P. A. Leach, S. J. Geib, N. J. Cooper, *Chem. Commun.* **1997**, 847–848.
- [16] T. L. Utz, P. A. Leach, S. J. Geib, N. J. Cooper, *Organometallics* **1997**, *16*, 4109–4114.
- [17] J.-M. Bassett, M. Green, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 853–854.
- [18] J.-M. Bassett, D. E. Berry, G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1003–1011.
- [19] J. C. Dewan, W. S. Mialki, R. A. Walton, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 133–136.
- [20] D. A. Bohling, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1426–1432.
- [21] D. L. Lewis, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2697–2702; C. T. Lam, M. Novotny, D. L. Lewis, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2127–2133.
- [22] L. D. Brown, D. R. Greig, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 645–649; F. A. Jurnak, D. R. Greig, K. N. Raymond, *ibid.* **1975**, *14*, 2585–2589.
- [23] P. Steil, U. Nagel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *339*, 111–124, zit. Lit.