

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.^[1–5] Diese Verbindungen wurden entweder durch erschöpfende Alkylierung von Cyanometallaten oder durch die Umsetzung von Metallsalzen mit dem freien Liganden gewonnen.^[1]

Während unsere Kenntnis über das erste homoleptische Metallcarbonyl, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, bereits aus dem Jahre 1890 datiert,^[6] stammen Informationen über die ersten hierzu analogen Isocyanidkomplexe, $[\text{Ni}(\text{CNPh})_4]$ und $[\text{Ni}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{OEt})_4]$, erst aus den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts.^[7, 8] Auch zum gegenwärtigen Zeitpunkt übertrifft die Zahl neutraler homoleptischer Metallcarbonyle die der entsprechenden Isocyanidkomplexe deutlich (Tabelle 1).^[3] 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 $[\text{Au}(\text{CO})_2]^+$, $[\text{Hg}(\text{CO})]^{2+}$, $[\text{M}(\text{CO})_4]^+$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$), $[\text{M}(\text{CO})_6]^+$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) 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.^[9]

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.^[10, 11] Aus präparativen Befunden, IR-Daten, elektrochemischen Studien und theoretischen Berechnungen war abzuleiten, daß CO als schwacher σ -Donor- aber ausgezeichneter π -Acceptorligand geradezu prädestiniert ist, Metalle in Oxidationsstufen ≤ 0 zu stabilisieren. Dagegen erwiesen sich Alkyl- und Arylisocyanide als wesentlich bessere σ -Donor-, aber schwächere π -Acceptorliganden im Vergleich zu CO, wobei allerdings einschränkend angemerkt werden muß, daß

Tabelle 1. Vollständig charakterisierte kationische und neutrale homoleptische Metall-Isocyanid-Komplexe.^[3]

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

[a] CNRNC = Diisocyanato-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 π -Acceptorvermögen von CNR durch den Rest R in gewissen Grenzen beeinflußt werden kann.^[5]

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

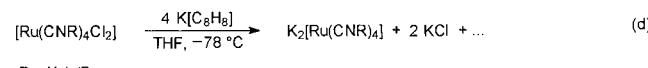
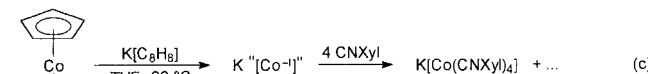
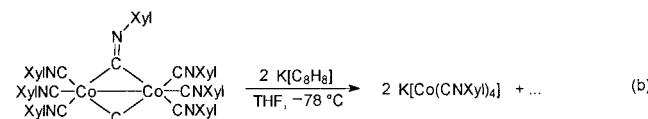
HIGHLIGHTS

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

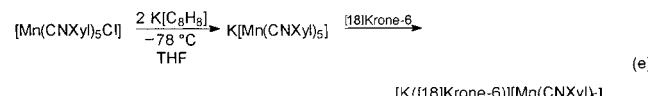
Nahezu zeitgleich mit diesen Entdeckungen berichteten Cooper et al. über Synthese, Struktur und Reaktivität von $\text{K}[\text{Co}(\text{CNXyl})_4]$ (Xyl = 2,6-Me₂C₆H₃), dem ersten Isocyanidometallat.^[12] Auch diese Exoten sind damit auf dem besten Weg, sich zu vertrauten Reagentien im Synthesearsenal 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^[12] [Gl. (a)]. Später konnte die Verbindung in Analogie zur Synthese von Carbonylmetallaten auch durch Reduktion von Oktakis(isocyanid)di-cobalt [Gl. (b)] oder Cobaltocen mit Kaliumnaphthalinid [Gl. (c)] hergestellt werden.^[13] 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.^[13] 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 °C herstellen [Gl. (d)].^[14] Das



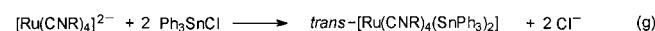
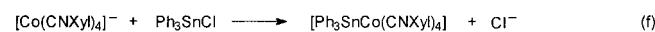
$\text{R} = \text{Xyl}, t\text{Bu}$



Vorliegen der Isocyanidruthenate wird durch Derivatisierung mit Ph₃SnCl 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)].^[15]

Chemische Eigenschaften

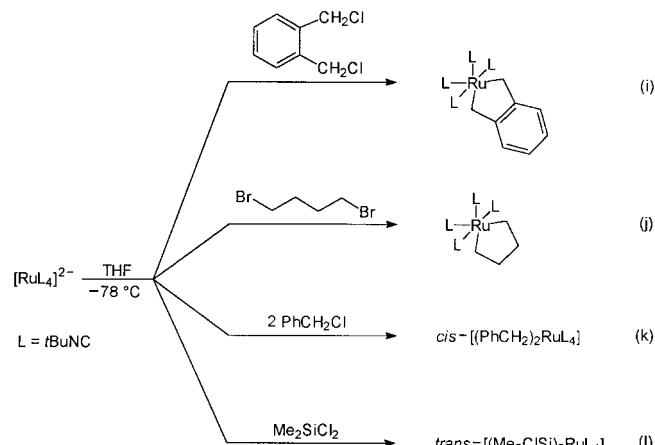
Die hier vorgestellten sehr reaktiven Anionen werden in Analogie zu den Carbonylmetallaten^[11] durch Umsetzung mit der entsprechenden Menge Ph₃SnCl in stabile Neutralkomplexe überführt [Gl. (f)–(h)]. Elektrophile mit Si und C als



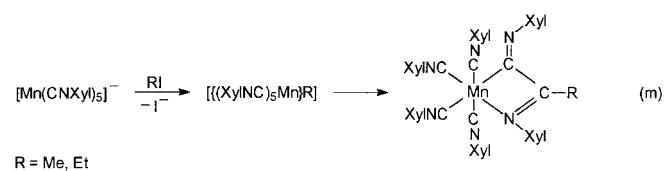
$\text{R} = \text{Xyl}, t\text{Bu}$



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^[16] und ähnelt der von $[\text{Fe}(\text{CN}t\text{Bu})_5]$.^[17] 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 $[\text{Mn}(\text{XyINC})_3(t\text{BuNC})\{\text{XyIN=C-(Me)=NXyl}\}]$.^[16]

Struktur und Bindungsverhältnisse

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



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

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

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

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

[a] $\tilde{\nu}(\text{CNXyl}) = 2116\text{ cm}^{-1}$ (TMF). [b] $\tilde{\nu}(\text{CN}t\text{Bu}) = 2145\text{s}, 2115\text{w}, 2079\text{w}$ (CCl₄).

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

Ausblick

Mit den ersten Ergebnissen zu Synthese, Struktur und Reaktivität der homoleptischen Isocyanidmetallate $[\text{Co}(\text{CNXyl})_4]^-$, $[\text{Ru}(\text{CNR})_4]^{2-}$ ($\text{R} = \text{Xyl}, t\text{Bu}$) 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 negativen Oxidationsstufen durch effektive π -Rückbindung stabilisieren. Im Hinblick auf die reichhaltige Chemie der Carbonylmetallate darf man gespannt sein, wie sich die Chemie der Isocyanidmetallate entwickelt.

Stichwörter: Cobalt • Isocyanidkomplexe • Mangan • Ruthenium

- [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**, 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.