

ERNST OTTO FISCHER, KONRAD FICHTEL und KARL ÖFELE

Über Cyclopentadienyl-metall-tetracarbonyl-Kationen des Molybdän(II) und Wolfram(II) und ein Mangan(I)-hexacarbonyl-Kation

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 16. Juni 1961)

Durch Umsetzung von Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-chlorid und Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-chlorid mit Aluminiumchlorid bei 60 bis 70° und 240 at CO-Druck in Benzol gelang nach

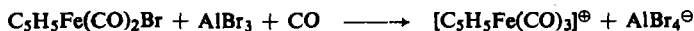


die Darstellung von gelben, in Wasser nur kurzzeitig beständigen Cyclopentadienyl-metall-tetracarbonyl-Kationen des Molybdäns und Wolframs. Sie wurden als Hexafluorophosphate isoliert und untersucht. — Mangan-pentacarbonyl-chlorid ließ sich mit AlCl_3 bei 100° und 300 at CO-Druck in Cyclohexan wie auch direkt in einer Trockenreaktion nach



zu analysenreinem, farblosem Tetrachloroaluminat des bisher unbekanntenen Mangan(I)-hexacarbonyl-Kations umsetzen. Das Salz zersetzt sich selbst unter N_2 in wenigen Tagen, mit Wasser wird augenblicklich CO_2 freigesetzt, als Sekundärprodukt kann $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gefaßt werden. Dieses entsteht auch bei der thermischen Zersetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{AlCl}_4$.

Vor kurzem berichteten wir über kationische Cyclopentadienyl-metall-äthylen-carbonyl-Komplexe des Eisens, Molybdäns und Wolframs der Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^{\oplus}$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^{\text{II}}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]^{\oplus}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}^{\text{II}}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]^{\oplus 1)}$. Das bei ihrer Darstellung verwendete neuartige Reaktionsprinzip hatte in der Umsetzung der Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-halogenide $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit Aluminiumhalogenid unter Äthylen-Druck in Benzol bei niedrigen Temperaturen bestanden. Die durch den Halogenabzug unter dem Einfluß des Friedel-Crafts-Katalysators entstehende hoch reaktionsfähige Koordinationslücke ließ sich auch durch CO als Liganden besetzen, so daß nach



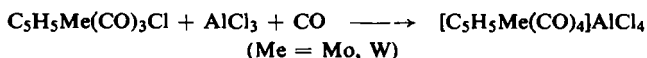
gelbes, wasserlösliches Cyclopentadienyl-eisen-tricarbonyl-Kation, gefällt als Hexafluorophosphat, erstmals zugänglich wurde. Das Salz ist durch zwei intensive CO-Banden bei 2132 und 2079/cm sowie eine schwächere bei 1996/cm, ferner durch Absorptionen des symmetrisierten π -gebundenen Fünfringes bei 3125, 1429/1401, 1119 und 1011/cm in seinem Kation charakterisiert. Die PF_6^{\ominus} -Bande liegt bei 844/cm. Während der Äthylenkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^{\oplus}$ in Wasser bemerkenswert

¹⁾ E. O. FISCHER und K. FICHTEL, Chem. Ber. 94, 1200 [1961].

stabil ist, zersetzen sich die hellgelben Lösungen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^\oplus$ bereits nach einigen Minuten. Die thermische Stabilität des gemischten Carbonylkations ist in geeigneten Salzen jedoch beträchtlich. Verändert sich $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ bereits bei 165° , so tritt vollkommene Schwarzfärbung bei $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ erst bei 250° ein. Wie beim dimeren $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ kann dabei die Bildung von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ beobachtet werden.

Wir untersuchten ferner die Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ zu den noch unbekanntenen Cyclopentadienyl-metall-tetracarbonyl-Kationen dieser Metalle. Es wurde mit Benzol als Solvens, AlCl_3 als Friedel-Crafts-Katalysator bei 240 at CO und $60-70^\circ$ gearbeitet.

Die nach



sich bildenden körnigen, gelben Komplexsalze wurden vom Lösungsmittel abfiltriert und unmittelbar mit NH_4PF_6 -Lösung hydrolysiert, weil die gemischten neuen Tetracarbonyl-Kationen in wäßriger Lösung noch ungleich labiler waren als $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^\oplus$. Die durch diese Methodik unmittelbar abgefangenen gelben Hexafluorophosphate $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ wurden durch Umfällen aus Aceton/Äther analysenrein erhalten. Sie zersetzen sich erst bei 195° bzw. 260° unter Dunkel-färbung. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ ist durch CO-Banden bei 2128, 2041 und 1980/cm, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ durch solche bei 2128, 2028 und 1965/cm charakterisiert. Der symmetrisierte, π -gebundene Fünfring gibt sich mit Absorptionen bei 3106, 1427/1399, 1110 und 1012 (Mo) bzw. 3115, 1425/1399, 1110 und 1011 (W) zu erkennen, PF_6^\ominus mit solchen bei 844 bzw. 840–846/cm.

Das zu breiter Anwendung geeignete neue Reaktionsprinzip¹⁾ gab uns nun auch Hoffnung, die alte Frage nach der Existenz kationischer reiner Metallcarbonyl-Komplexe vielleicht auf diesem Wege erfolgreich aufgreifen zu können. Hohe Instabilität war auf Grund der Arbeiten von W. HIEBER für solche von vornherein anzunehmen. Wir wählten als Beispiel das sechsfach koordinierte hypothetische Mangan(I)-hexacarbonyl-Kation $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CO})_6]^\oplus$, das auf Grund seiner Elektronen-isosterie mit $\text{Cr}^0(\text{CO})_6$ und $[\text{V}^{-\text{I}}(\text{CO})_6]^\ominus$ relativ stabil sein sollte. (Farbloses $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CNR})_6]^\oplus$ ²⁾ und $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CN})_6]^{5\ominus}$ ³⁾ sind schon länger bekannt). Bei zahlreichen Versuchen, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ ⁴⁾ mit AlBr_3 unter CO-Druck bei verschiedensten Bedingungen zu $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{AlBr}_4$ in Benzol oder in Cyclohexan umzusetzen, konnten wir nie ein analysenreines Salz isolieren, obwohl offensichtlich Reaktion eingetreten war. Das hellgelbliche Produkt erwies sich als zu zersetzlich für jegliche Reinigungsverfahren. Es gelang jedoch schließlich, im Chloridsystem mit dem beständigeren Anion AlCl_4^\ominus zum Erfolg zu kommen. Das aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ⁴⁾, AlCl_3 bei 100° unter 300 at CO-Druck in Cyclohexan wie auch in direkter Trockenreaktion nach

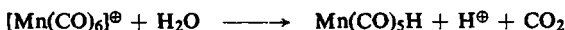


²⁾ A. SACCO, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **75**, 646 [1956].

³⁾ W. MANCHOT und H. GALL, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 1135 [1928]; W. D. TREADWELL und W. E. RATHS, *Helv. chim. Acta* **35**, 2259, 2275 [1952].

⁴⁾ G. WAGNER, *Dissertat. Techn. Hochschule München*, 1958; E. W. ABEL und G. WILKINSON, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 1501.

erhaltene Tetrachloroaluminat konnte durch mehrmaliges Umfällen mit Tetrahydrofuran/Dimethylglykoläther-Äther-Gemisch von mit enthaltenem gelbem $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ befreit und schließlich als völlig farbloses analysenreines Salz isoliert werden. Die Isosterie von $[\text{V}(\text{CO})_6]^{+5}$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^{+6}$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^{+6}$ tritt damit eindrucksvoll zutage. Die bisherige Untersuchung des Hexacarbonylmangan(I)-Kations bestätigt seine große Labilität. Im Laufe einiger Tage tritt selbst unter N_2 langsame Zersetzung des Salzes unter Gelbfärbung ein. In Wasser bildet es unter CO_2 -Abgabe augenblicklich Mangan-pentacarbonyl-hydrid; vermutlich verläuft die Hydrolyse etwa nach



Nach Eindampfen des Hydrolysegemisches kann durch Hochvakuumsublimation des gelben Rückstandes Manganpentacarbonyl erhalten werden. Bei thermischer Zersetzung des $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{AlCl}_4$ entsteht unter CO-Entwicklung u. a. direkt $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Hexacarbonylmangan(I)-Kations mit Wasser war es vorerst nicht möglich, andere schwerlösliche Salze darzustellen. Das Tetrachloroaluminat ist unzersetzt nur in absol. Tetrahydrofuran und reinstem Acetanhydrid gut, in Dimethylglykoläther und Dioxan schwer löslich. Mit Alkoholen tritt Solvolyse des AlCl_4^- -Anions ein, während das $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^{+6}$ -Kation nach IR-spektroskopischen Untersuchungen des Reaktionsproduktes noch nicht angegriffen wird. Lösungsmittel mit stärkerer Donorfunktion, wie Pyridin und Dimethylformamid, reagieren heftig unter Freisetzung von CO.

Im IR-Spektrum von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{AlCl}_4$, aufgenommen unter N_2 in Nujol und Hostafion, findet sich nur *eine* scharfe CO-Bande bei 2101/cm. Wir schließen demzufolge auf die Ausbildung eines regulären Oktaeders mit 6 CO-Liganden. Mit der Folgerung eines so gebauten, hochsymmetrischen Durchdringungskomplex-Kations des Mn^{+1} mit Kryptonkonfiguration des Metalls steht auch der an der festen Verbindung ermittelte *Diamagnetismus* entsprechend einer Molsuszeptibilität von $\chi_{\text{Mol}}^{T \rightarrow \infty} = -168.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ⁷⁾ in bester Übereinstimmung.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt, die Arbeiten über reine kationische Metall-Kohlenoxyd-Komplexe von W. HIEBER und seinen Mitarbeitern.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. HIEBER für wertvolle Diskussionen und Unterstützung mit Geräten seines Instituts sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen a. Rhein, für Überlassung von Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ ^{*)}: 280 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ⁸⁾, 400 mg (0.003 Mol) AlCl_3 und 10 ccm absol. Benzol werden in einem Glaseinsatz in einen beheizbaren Rotierautoklaven von 50 ccm Druckraum eingebracht und 16 Stdn. bei 60–70° mit CO unter 240 at umgesetzt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wird das überschüssige CO abgebrannt und

^{*)} Untersuchungen von K. FICHEL.

⁵⁾ F. CALDERAZZO, R. CINI, P. CORRADINI, R. ERCOLI und G. NATTA, Chem. and Ind. 1960, 500.

⁶⁾ A. JOB und A. CASSAL, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 183, 392 [1926].

⁷⁾ Wir danken H. MÖDL, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule München, für die Durchführung der Messungen.

⁸⁾ T. S. PIPER und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. 3, 104 [1956].

das Reaktionsgefäß zur weiteren Verarbeitung entnommen. Die überstehende gelbe Lösung wird dekantiert und der gelbe Niederschlag getrocknet. Anschließend wird vorsichtig unter Eiskühlung mit NH_4PF_6 -Lösung hydrolysiert. Das ausgefallene Produkt wird auf einer G3-Fritte gesammelt und getrocknet. Anschließend wird solange mit Aceton extrahiert, bis keine Gelbfärbung mehr zu beobachten ist. Durch Zugabe von Äther kann $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ wieder ausgefällt werden. Nach zweimaligem Umfällen ist die Verbindung analysenrein. Ausb. 158 mg (38% d. Th.). Gelbes, luftstabiles Pulver, das sich ab $\sim 170^\circ$ verfärbt und bei 195° braun wird.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ (418.1) Ber. C 25.86 H 1.21 F 27.27 Mo 22.95 P 7.41
Gef. C 25.57 H 1.29 F 27.20 Mo 22.20 P 7.30

2. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{PF}_6^*$: Man bringt, wie unter 1. beschrieben, 368.5 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}^{9)}$, 400 mg (0.003 Mol) AlCl_3 und 10 ccm absol. Benzol in den Rotierautoklaven ein und setzt 16 Stdn. bei $60-70^\circ$ und 240 at CO-Druck um.

Dann läßt man abkühlen, brennt das nicht verbrauchte CO ab und arbeitet den gelben Niederschlag auf, wie unter 1. beschrieben. Schonende Hydrolyse mit kalter NH_4PF_6 -Lösung ergibt ein gelbes Produkt, das auf einer G3-Fritte gesammelt und i. Hochvak. getrocknet wird. Nach zweimaligem Umfällen aus Aceton/Äther liegt analysenreines $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ als gelbes, luftstabiles Pulver vor, das sich ab $\sim 150^\circ$ verfärbt und bei $260-263^\circ$ schwarz wird. Ausb. 268 mg (53% d. Th.).

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ (506.0) Ber. C 21.36 H 1.00 P 6.12 W 36.35
Gef. C 21.63 H 1.18 P 5.40 W 37.20

3. $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{AlCl}_4^{**)}$: In einen 50-ccm-Rotierautoklaven mit Cu-Auskleidung werden unter Luftausschluß 0.4 g (0.0017 Mol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, 0.45 g (0.0034 Mol) AlCl_3 und 10 ccm absol. Cyclohexan gegeben. Man preßt 300–320 at CO auf und läßt den Autoklaven 15 Stdn. bei $85-90^\circ$ rotieren. Nach dem Erkalten bringt man das gelbe bis orangefarbene Reaktionsprodukt unter N_2 -Schutz auf eine G4-Fritte und wäscht solange mit absol. Diäthyläther, bis die Waschflüssigkeit farblos bleibt. Das meist noch gelbe, trockene Produkt wird unter N_2 -Schutz in 5–10 ccm Tetrahydrofuran gelöst und vorsichtig filtriert. Aus dem klaren gelblichen Filtrat fällt man die Verbindung durch Zusatz von Dimethylglykoläther bzw. Dioxan/Äther-Gemisch 1:1, filtriert über eine G4-Fritte und wäscht mit Äther nach. Um ein analysenreines, farbloses Produkt zu erhalten, muß das Umfällen noch 2–3 mal wiederholt werden. Zum Schluß trocknet man i. Vak. Alle verwendeten Lösungsmittel müssen über Na destilliert und N_2 -gesättigt sein. Farbloses, kristallines Pulver, das auch bei Aufbewahren unter Stickstoff nach einigen Tagen langsam gelb wird. Ab $130-140^\circ$ zersetzt es sich unter Gelbfärbung. Ausb. 0.42 g (62% d. Th.).

$[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{AlCl}_4$ (391.6) Ber. C 18.39 Al 6.89 Cl 36.20 Mn 14.02 O 24.50
Gef. C 18.40 Al 6.90 Cl 36.10 Mn 13.85 O 24.30

$[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{AlCl}_4$ kann auch ohne Verwendung eines Lösungsmittels dargestellt werden. Das Reaktionsprodukt ist dann meist reiner, die Ausbeute größer. Man gibt dazu, wie oben, in einen 50-ccm-Rotierautoklaven ein fein zerriebenes Gemenge von 0.6 g (0.0026 Mol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und 0.7 g (0.0052 Mol) reinem, sublimiertem AlCl_3 und erhitzt unter Rotieren bei 300–320 at CO-Druck 20 Stdn. auf $95-100^\circ$. Das hellgraue pulverige Reaktionsprodukt wird auf einer G4-Fritte unter N_2 -Schutz solange mit luftfreiem absol. Äther gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos bleibt. Man arbeitet auf wie beschrieben. Ausb. 0.8 g (78% d. Th.).

***) Untersuchungen von K. ÖFELE.

9) In Anlehnung an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ dargestellt, vgl. l. c. 8).