

Johann-Friedrich Guttenberger

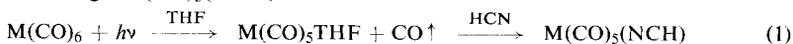
Blausäure- und Isoblausäure-Derivate der Metallhexacarbonyle

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 20. Juli 1967)

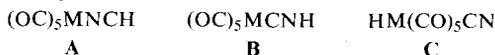
Metall-pentacarbonyl-blausäure-Komplexe, $(OC)_5MNCH$, lassen sich (für $M = Cr$ und W) aus $(OC)_5M \cdot THF$ und reinem HCN herstellen. IR-, UV- und 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß HCN über eine $M-N$ -Bindung an das Metallcarbonylbruchstück gebunden ist. Bei der Deprotonierung dieser Komplexsäuren durch Piperidinumsalze tritt eine Umlagerung $[(OC)_5MNC]^\ominus \rightarrow [(OC)_5MCN]^\ominus$ auf und es entstehen Piperidiniumsalze mit einem Metall-pentacarbonyl-cyanid-Anion. Die Protonierung dieser Salze führt zu Metall-pentacarbonyl-isoblausäure-Komplexen, $(OC)_5MCNH$.

Blausäure sollte ihrer Struktur $|N \equiv C-H$ entsprechend ähnliche Ligandeneigenschaften besitzen wie ein Nitril. Während in der Literatur eine große Zahl von Nitrilderivaten der Metall- und Aromatenmetallcarbonyle beschrieben sind¹⁾, findet man für HCN lediglich den Hinweis, daß die thermische Umsetzung mit $Ni(CO)_4$ nicht zu einem Metallcarbonylderivat führt²⁾. Durch Anwendung der photochemischen Substitutionsmethode¹⁾ sollte sich nun der Ersatz eines CO -Liganden erzwingen lassen. Da HCN unter dem Einfluß von UV-Licht in Radikale dissoziiert³⁾, ist eine direkte photochemische Reaktion zwischen dem Metallcarbonyl und dem Donator nicht möglich. Es wurde daher ein Syntheseweg gewählt, bei dem ein CO -Molekül photochemisch abgespalten und der lichtempfindliche Donator erst durch eine nachfolgende Dunkelreaktion in das Metallcarbonyl eingebaut wird⁴⁾. Jeweils 2 mMol $M(CO)_6$ in 25 ccm Tetrahydrofuran (THF) wurden bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt und dann das gebildete Metall-pentacarbonyl-tetrahydrofuranat mit HCN umgesetzt. Dabei ließen sich für $Me = Cr$ und W gelbe Komplexverbindungen der Zusammensetzung $Me(CO)_5(HCN)$ isolieren.



A. Struktur der Metall-pentacarbonyl-blausäure-Komplexe

Blausäure und Isoblausäure stehen miteinander im Tautomeriegleichgewicht. Obwohl dieses fast völlig auf der Seite der Blausäure liegt, wäre auch eine Reaktion aus der Isoblausäureform heraus denkbar. Grundsätzlich können dabei folgende Typen von Komplexverbindungen entstehen:



¹⁾ W. Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 730 (1964).

²⁾ F. Klages und K. Mönkemeyer, Chem. Ber. 83, 501 (1950).

³⁾ L. S. Nelson und D. A. Ramsay, J. chem. Physics 25, 372 (1956).

⁴⁾ J. F. Guttenberger, Dissertat., Univ. Würzburg 1965.

Bei **A** und **B** handelt es sich um normale $(OC)_5MD$ -Komplexe. Dementsprechend sollten in den IR-Spektren in beiden Fällen drei CO-Absorptionsbanden (Symmetrie C_{4v}) im Bereich von 2100–1800/cm gefunden werden.

Für **A** ist ferner, wie ein Vergleich mit dem freien Liganden zeigt (Tab., Zeile 1), eine C–H-Bande bei ca. 3250–3300/cm und eine CN-Schwingung bei 2100–2180/cm⁵⁾ zu erwarten. Die UV-Spektren müssen im Gebiet von 390–350 m μ ein Maximum besitzen, da die analogen Nitrilkomplexe ebenfalls in diesem Bereich absorbieren, und in den ¹H-NMR-Spektren sollte das scharfe Signal der freien Blausäure ebenfalls wieder auftauchen, nur jetzt zu schwächerem Feld hin verschoben.

Für Struktur **B** mit Isoblausäure als Ligand ist dagegen in den IR-Spektren eine NH-Schwingung mit $\nu_{NH} > 3300/cm$ und eine CN-Schwingung zu erwarten, für deren Wellenzahl sich keine exakte Voraussage machen läßt. Da jedoch allgemein $\nu_{CN-R} < \nu_{NC-R}$ ist, liegt diese Bande vermutlich bei Wellenzahlen unter 2100/cm. Die UV-Spektren dürfen keine Maxima zwischen 390 und 350 m μ aufweisen, da auch die analogen Isonitrilkomplexe hier nicht absorbieren. Für die ¹H-NMR-Spektren lassen sich bezüglich der Lage des Resonanzsignals keine Voraussetzungen treffen.

Struktur **C**, ein heptakoordinierter Komplex mit Hydridcharakter, kann IR-spektroskopisch leicht an der größeren Zahl von CO-Valenzschwingungen, am Fehlen einer CH- bzw. NH-Schwingung und ¹H-NMR-spektroskopisch an der großen chemischen Verschiebung des Resonanzsignals zu höherem Feld⁶⁾ erkannt werden.

Durch Vergleich der spektroskopischen Daten (Tab., Zeilen 1, 2 und 3) geht eindeutig hervor, daß die nach (1) hergestellten Komplexe, für welche keine N–H-Schwingung gefunden wurde, und deren N=C-Schwingung höher als im freien HC≡N liegt, nur die Struktur eines Metall-pentacarbonyl-blausäure-Komplexes $(CO)_5M-N\equiv C-H$ haben können.

B. Reaktion der Metall-pentacarbonyl-blausäure-Komplexe mit Basen

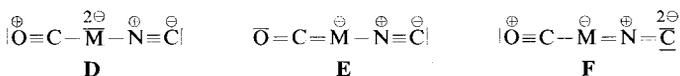
Gelingt es, aus den genannten Komplexverbindungen durch Basen das Proton abzulösen, so sollten Salze mit einem Metall-pentacarbonyl-isocyanid-Anion⁷⁾, $[(OC)_5MNC]^\ominus$, erhalten werden. Dies wäre der erste Fall, in dem ein Cyanidion über das N-Atom an ein Metall gebunden wäre. Als Stammsubstanz aller Metall-pentacarbonyl-nitril-Derivate wäre dieses Anion dabei von besonderem Interesse. Allerdings ist für eine M–NC-Gruppierung, wie sich anhand der mesomeren Grenz-

⁵⁾ Eine Erhöhung der CN-Schwingungsfrequenz bis zu 80/cm wird für Nitrile beobachtet, wenn das freie Elektronenpaar am N durch einen Acceptor besetzt wird: *W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora und J. W. Wallis, J. chem. Soc. [London] 1960, 2182.*

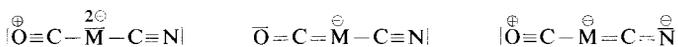
⁶⁾ *F. A. Cotton, J. L. Down und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1959, 833.*

⁷⁾ Es wurde hier die Bezeichnung „Isocyanid“ gewählt, um die Existenz einer M–NC-Bindung anzuzeigen. Da diese Anionen jedoch durch Ablösung des Protons der, wenn auch komplex gebundenen, Blausäure entstehen, könnte man mit einer gewissen Berechtigung auch von Metall-pentacarbonyl-cyanid-Anionen sprechen. Dies würde jedoch in Widerspruch zu der für $M(CN)_x^y$ -Komplexe gebräuchlichen Bezeichnungsweise stehen.

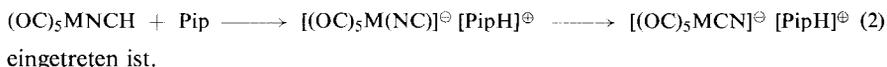
formeln zeigen läßt, keine große Stabilität zu erwarten, da eine Stabilisierung der Metall-Liganden-Bindung durch eine d_{π} - p_{π} -Bindung nicht erfolgen kann, weil die



Grenzstruktur **F** bei der Beschreibung des Bindungszustandes aus energetischen Gründen nur geringes Gewicht besitzt. Für den Fall einer $\text{M}-\text{CN}$ -Gruppierung dagegen kann es zur Ausbildung einer d_{π} - p_{π} -Bindung und damit zu einer Stabilisierung der $\text{M}-\text{CN}$ -Bindung kommen.



Es wäre daher denkbar, daß bei Ablösung des Protons eine Umlagerung $\text{M}-\text{NC}^{\ominus} \rightarrow \text{M}-\text{CN}^{\ominus}$ eintreten kann. Zur Klärung dieser Frage wurden benzolische Lösungen der Metall-pentacarbonyl-blausäure-Komplexe mit Piperidin umgesetzt und die entstandenen farblosen Produkte untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalysen und die gemessenen, hohen molaren Leitfähigkeiten von $6.5 \cdot 10^{-2}$ (Cr) bzw. $7.4 \cdot 10^{-2}$ (W) $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ zeigen, daß es sich um Komplex-Salze der Bruttoformel $[(\text{OC})_5\text{M}(\text{CN})]$ $[\text{PipH}]$ handeln muß. Die Frage, ob eine $\text{M}-\text{NC}$ - oder eine $\text{M}-\text{CN}$ -Bindung vorliegt, läßt sich anhand der UV-Spektren entscheiden. Wie Spalte e der Tab. zeigt, besitzen diese Verbindungen im Bereich $390-350 \text{ m}\mu$ kein Absorptionsmaximum. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich daher um Verbindungen mit einer $\text{M}-\text{CN}^{\ominus}$ -Gruppierung. Dies beweist, daß bei Ablösung des Protons eine Umlagerung nach



C. Protonierung der Komplexsalze und Struktur der entstandenen Metall-pentacarbonyl-isoblausäure-Komplexe

Ein weiterer Beweis für die obige Umlagerung läßt sich durch die Umsetzung der Piperidiniumsalze mit halbkonz. kalter Salzsäure erbringen. Bei der Protonierung des Anions $[(\text{OC})_5\text{M}(\text{CN})]^{\ominus}$ entstehen zwar, wie die Elementaranalysen zeigen, Komplexe der Zusammensetzung $(\text{OC})_5\text{M}(\text{HCN})$, sie unterscheiden sich jedoch eindeutig von den ursprünglichen Ausgangsverbindungen $(\text{OC})_5\text{MNCH}$. Wie aus Spalte d der Tab. ersichtlich, besitzen diese Verbindungen eine NH -Valenzschwingung und zeigen kein Absorptionsmaximum im Bereich von $390-350 \text{ m}\mu$. Dieses Verhalten ist nur mit Struktur **B** der eingangs diskutierten Strukturmöglichkeiten in Einklang zu bringen. Die in Rede stehenden farblosen Komplexverbindungen sind daher identisch mit den Isoblausäurederivaten der Metallhexacarbonyle, $(\text{OC})_5\text{MCNH}$, die kürzlich King⁸⁾ beschrieben hat. Auf eine eingehende Beschreibung dieser Verbindungen wird daher verzichtet.

⁸⁾ R. B. King, Inorg. Chem. 6, 25 (1967).

Spektroskopische Daten der Metall-pentacarbonyl-blausäure- und -isoblausäure-Komplexe

Nr.	Verbindung	a	b	c	d	e	f
		IR (cm ⁻¹)		¹³ C	¹ NH	UV	¹ H-NMR
		^v CO	^v CN	^v CH	^v NH	Maximum d. UV-Absorpt. zwischen 390 und 350 m μ	δ_{C-H} (Hz)
1	NCH		2093	3280		—	—258
2	(OC) ₅ CrNCH	2071 schw 1956 s	1936 m	3267 schw	—	378 (386) *	—346
3	(OC) ₅ W ⁺ NCH	2070 schw 1950 s	1936 m	3261 schw	—	367 (372) **	—376
4	(OC) ₅ CrCNH	2071 ssschw 1964 s	1936 schw	—	3544 m	—	—
5	(OC) ₅ WCNH	2069 schw 1964 s	1931 schw	—	3535 m	—	—
6	[(OC) ₅ CrCN][PipH]	2044 m	1980 schw 1935 s	—	—	—	—
7	[(OC) ₅ WCN][PipH]	2040 m	1979 m 1929 s	—	—	—	—

a: in C₆H₁₂; nur 6 und 7 in CS₂; 4 und 5 zeigen neben den in der Tabelle angegebenen Banden zwei weitere schwache Absorptionen im CO-Gebiet, bei 2025 und bei 2005/cm.

b: in C₆H₆, nur 6 und 7 in Poly-(chlorotrifluoräthylen)-Öl-Suspension.

c und d: in CCl₄.

e: in CH₂Cl₂.

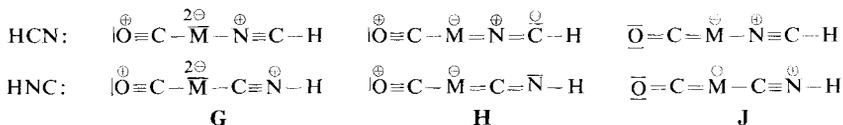
f: in Hexadeuterioacetone gegen TMS als äußeren Standard, Werte in Hz bei 60 MHz.

*) von (OC)₅CrNCCCH₃.

**) von (OC)₅W⁺NCCCH₃.

D. Unterschiede in den Ligandeneigenschaften von HCN und HNC

Isonitrile besitzen ein größeres π -Acceptorvermögen als Nitrile⁹⁾. Isoblausäure und Blausäure sollten sich diesbezüglich in der gleichen Weise unterscheiden. Diese Annahme wird, wie ein Vergleich der jeweils intensivsten CO-Schwingungsbande in den beiden Komplextypen zeigt, bestätigt (Tab., Spalte a). Im Fall der $(OC)_5MCNH$ -Komplexe liegt diese Bande um 10 bis 15/cm bei höheren Wellenzahlen als in den $(OC)_5MNCH$ -Komplexen. Diese unterschiedliche π -Bindungstendenz läßt sich anhand mesomerer Grenzstrukturen wie folgt erklären:



Bei einer Valence Bond-Beschreibung des Bindungszustandes in den Blausäure-Komplexen $(OC)_5MNCH$ bzw. Isoblausäure-Komplexen $(CO)_5MCNH$ besitzen im Fall der Blausäure-Derivate die Strukturen **G** und **H** aus energetischen Gründen ein geringeres Gewicht als Struktur **J**. Der Bindungszustand dürfte daher im wesentlichen durch Struktur **J** wiedergegeben werden. Das entspricht einer fast reinen σ -Bindung zwischen M und N und einer Erniedrigung der CO-Bindungsordnung. Bei den Isoblausäure-Derivaten dagegen sollten die Grenzstrukturen **H** und **J** ungefähr gleiches Gewicht haben. Damit ergibt sich in den $(OC)_5MCNH$ -Komplexen für die M-C-Bindung ein gewisser Doppelbindungscharakter und für die CO-Bindung eine, verglichen mit den HCN-Komplexen, höhere Bindungsordnung. Übereinstimmend damit wird auch für die Isoblausäure-Komplexe eine größere Stabilität beobachtet. Im Gegensatz zur freien Blausäure ist also in der komplex gebundenen „Blausäure“ die Isoblausäure-Struktur energetisch begünstigt.

Bei Ablösung des Protons in $(CO)_5MNCH$ unter Bildung eines Salzes $[(CO)_5M(CN)]^{\ominus}[BH]^{\oplus}$ wird durch die Spaltung der C-H-Bindung in $(CO)_5MNC-H$ dann eine spontane Umlagerung der M-NC- in eine M-CN-Gruppierung ermöglicht. Diese Umlagerung wird bei allen Liganden NCR, bei welchen die C-R-Bindung leicht gespalten werden kann und so die Bildung eines $[(OC)_5MCN]^{\ominus}$ -Anions ermöglicht, zu erwarten sein.

Die Annahme von Wannagat et al.¹⁰⁾, daß z. B. für den freien Liganden R_3SiCN ein Gleichgewicht $R_3SiCN \rightleftharpoons R_3SiNC$ bestehen muß, da dieser vornehmlich als Nitril formulierte Ligand in Metallcarbonyle als Isonitril eingebaut wird, ist somit nicht zwingend. Es ist durchaus möglich, daß primär der Nitrilkomplex $(CO)_5MCNSiR_3$ gebildet wird, der sich unter den Reaktionsbedingungen durch Umlagerung zum Isonitrilkomplex $(CO)_5MCNSiR_3$ stabilisiert.

Herrn Prof. Dr. W. Strohmeier danke ich für anregende Diskussionen und für das fördernde Interesse, welches er dieser Arbeit entgegengebracht hat. Mein Dank gilt ferner Fräulein K. Grünter für ihre Hilfe bei den Experimenten.

⁹⁾ W. Strohmeier und H. Hellmann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 481 (1964).

¹⁰⁾ U. Wannagat und H. Seyffert, Angew. Chem. 77, 457 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 438 (1965).

Beschreibung der Versuche

Zur photochemischen Herstellung der Metallpentacarbonyl-Tetrahydrofuran-Verbindungen wurde die von *Strohmeier* und *Gerlach*¹¹⁾ beschriebene apparative Anordnung benutzt. Sämtliche Arbeiten wurden unter N₂ als Schutzgas ausgeführt.

1. Metall-pentacarbonyl-blausäure-Komplexe, (CO)₅MNCH

2 mMol M(CO)₆ (M = Cr: 440 mg; M = W: 704 mg) wurden in 25 ccm THF bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt, die Lösung mit 50 mMol (135 mg~0.2 ccm) reinem HCN versetzt und nach einigen Min. das Lösungsmittel und überschüss. HCN im Rotationsverdampfer bei 30°/40 Torr entfernt. Aus dem festen Rückstand ließ sich die Chromverbindung bei 55° und die Wolframverbindung bei 65° und 10⁻² Torr heraussublimieren. Ausbeute etwa 50%, bez. auf M(CO)₆.

Die gelben Verbindungen sind unlöslich in H₂O, gut löslich in Basen, THF, Aceton und Benzol, aber schlechter löslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen. Sie zersetzen sich an der Luft und sind auch unter N₂ nur für einige Tage beständig. Sie besitzen keine Schmelzpunkte.

a) Chrom-pentacarbonyl-blausäure, (OC)₅CrNCH (2).

C₆HCrNO₅ (219.1) Ber. C 32.89 H 0.46 N 6.39 Cr 23.74
Gef. C 33.08 H 0.66 N 6.54 Cr 24.5

b) Wolfram-pentacarbonyl-blausäure, (OC)₅WNCH (3).

C₆HNO₅W (350.9) Ber. C 20.53 H 0.29 N 3.99 W 52.39
Gef. C 21.12 H 0.30 N 3.68 W 51.6

2. Piperidinium-metall-pentacarbonyl-cyanide, [(OC)₅MCN][⊖][PipH][⊕]

1 mMol (OC)₅MNCH wurde in 15 ccm Benzol gelöst, mit 1.5 mMol (127 mg) Piperidin versetzt und filtriert. Zum klaren Filtrat wurden 10 ccm Heptan gegeben und dann im Rotationsverdampfer bei 40°/40 Torr bis zur beginnenden Trübung eingeeengt. Durch Kühlen auf -40° wurde die Substanz völlig zur Abscheidung gebracht. Das Lösungsmittel wurde dekantiert, die farblosen Kristalle mit wenig kaltem Heptan auf eine Fritte gespült, abgenutscht und dann bei 50°/10⁻² Torr getrocknet. Ausb. 38% (Cr) bzw. 44% (W), bez. auf (OC)₅MNCH.

Die farblosen, salzartigen Verbindungen sind schwer löslich in aliphat. Kohlenwasserstoffen, schlecht löslich in Benzol und H₂O. Sie lösen sich gut in Alkoholen und Aceton. Die Chromverbindung schmilzt bei 130°, die Wolframverbindung bei 140° (Koflerbank). Unter N₂ sind sie über Monate haltbar.

a) Piperidinium-chrompentacarbonylcyanid, [(OC)₅CrCN][⊖][PipH][⊕] (6).

C₁₁H₁₂CrN₂O₅ (304.2) Ber. C 43.42 H 3.95 N 9.21 Cr 17.10
Gef. C 43.90 H 4.16 N 9.45 Cr 16.6

b) Piperidinium-wolframpentacarbonylcyanid, [(OC)₅WCN][⊖][PipH][⊕] (7).

C₁₁H₁₂N₂O₅W (436.1) Ber. C 30.29 H 2.75 N 6.43 W 42.16
Gef. C 30.78 H 2.76 N 6.30 W 43.0

3. Metall-pentacarbonyl-isoblausäure-Komplexe

1 mMol [(OC)₅MCN][⊖][PipH][⊕] wurde nach Zugabe von 25 ccm Methylenchlorid mit 20 ccm eiskalter, halbkonz. Salzsäure umgesetzt und die wäbr. Phase dreimal mit je 25 ccm CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet, dann filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 30°/40 Torr entfernt. Aus dem Rückstand ließen sich die farblosen Isoblausäure-Komplexe bei 60°/10⁻² Torr heraussublimieren. Ausb. 30%, bez. auf [(OC)₅MCN][⊖][PipH][⊕].

¹¹⁾ W. Strohmeier und K. Gerlach, Chem. Ber. 94, 398 (1961).

Beide Verbindungen entsprechen in ihrer Löslichkeit den Metall-pentacarbonyl-blausäure-Komplexen, jedoch sind ihre Lösungen stabiler. Die Schmp. stimmen mit den von King⁸⁾ angegebenen Werten überein.

a) *Chrom-pentacarbonyl-isoblausäure*, $(OC)_5CrCNH$ (4).

C_6HCrNO_5 (219.1) Ber. C 32.89 H 0.46 N 6.39 Cr 23.74

Gef. C 33.08 H 0.70 N 6.21 Cr 24.43

b) *Wolfram-pentacarbonyl-isoblausäure*, $(OC)_5WCNH$ (5).

C_6HNO_5W (350.9) Ber. C 20.53 H 0.29 N 3.99 W 52.39

Gef. C 20.88 H 0.44 N 3.71 W 52.1

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Perkin-Elmer 337 G-Gitterspektralphotometer unter Spreizung der Abszisse aufgenommen. Als Eichspektrum diente Polystyrol. Die angegebenen Wellenzahlen sind auf $\pm 2/cm$ genau.

Zur Aufnahme der *UV-Spektren* diente ein selbstregistrierendes Gerät vom Typ RPQ 20 A der Firma E. Leitz.

Die *1H -NMR-Spektren* wurden mit einem 60 MC-Gerät der Firma Varian Associates erhalten. Der NMR-Abteilung des Institutes für Organische Chemie der Universität Würzburg danke ich für diese Aufnahmen.

[324/67]