

Thomas Kruck, Mathias Höfler und Lothar Liebig

Nucleophile Additionsreaktion an Metallcarbonylen, I

## Reaktionen von $\sigma$ -Alkyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Komplexen mit Cyanid-Ionen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 29. November 1971)

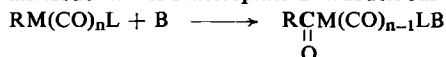
$\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>R und  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>3</sub>R (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; M = Mo, W) reagieren mit KCN in Methanol zu den entsprechenden Cyano- $\sigma$ -acyl-metallaten K[ $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>n</sub>(COR)CN] (1–4), die mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>AsCl aus wäßriger Lösung fällbar sind (1a–4a). So konnte an dem reaktionsträgen Wolframkomplex  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>W(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> erstmals eine durch eine Base induzierte Acylierung („Insertionsreaktion“) durchgeführt werden. Die Methylierung der Metallate führt zu den neutralen Isonitrilderivaten  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>n</sub>(CNCH<sub>3</sub>)(COR) (5–7). Ferner wird nachgewiesen, daß  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> mit KCN in einer stereospezifischen Reaktion primär das *cis*-Derivat K[ $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>2</sub>(CN)(COCH<sub>3</sub>)] bildet, das sich zum *trans*-Isomeren umlagert. IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen sowie ihre Struktur werden diskutiert.

### Carbonyl Insertion Reactions, I

#### Reactions of $\sigma$ -Alkyl- $\pi$ -cyclopentadienylmetal Carbonyl Complexes with Cyanid Ions

$\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>R und  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>3</sub>R (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; M = Mo, W) react with KCN in methanol to afford the corresponding cyano(acyl)metallates K[ $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>n</sub>(COR)CN] (1–4). By treatment with an aqueous solution of (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>AsCl this anions yield the (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>As<sup>+</sup> salts (1a–4a). So for the first time we succeeded to get an insertion reaction of the very low reactiv  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>W(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>. Methylation of the metallates yields the corresponding neutral isonitril complexes  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(CO)<sub>n</sub>(CNCH<sub>3</sub>)(COR) (5–7). Furthermore it is shown that the insertion reaction of  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> with KCN yields stereospecifically the *cis*-complex K[ $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>2</sub>(CN)(COCH<sub>3</sub>)]. This reaction is followed by an isomerisation which leads to the *trans*-isomer. — The structures of the newly prepared substances are elucidated by i.r. and <sup>1</sup>H n.m.r. spectroscopy.

Umsetzungen von  $\sigma$ -Alkyl-metall-carbonyl-Komplexen mit nucleophilen Agentien, die zu den entsprechenden Acyl-Komplexen führen und als „Carbonylinsertionsreaktionen“ in die Fachliteratur eingegangen sind, wurden in verschiedenen Arbeitskreisen<sup>1,2)</sup> eingehend untersucht. Als *Nucleophile B* wurden für Reaktionen des Typs



(R = Alkyl; L =  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> oder nicht vorhanden)

1) I. S. Butler, F. Basolo und R. G. Pearson, Inorg. Chem. 6, 2074 (1967).

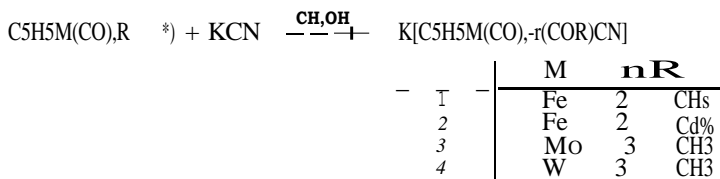
2) F. Calderazzo und K. Noack, J. organomet. Chem. 4, 250 (1965).

fast ausschließlich *ungeladene Liganden* verwendet. Das einzige geladene Nucleophil, das eine derartige Reaktion eingeht und genau untersucht wurde<sup>2)</sup>, ist das Jodid-Ion. Auf eine ähnliche Aktivität anderer Tonen gab es lediglich einen IR-spektroskopischen Hinweis<sup>3)</sup>. Bei der Suche nach geeigneten Donatoren für „Carbonylinsertionsreaktionen“ hat es sich gezeigt, daß ein dazu brauchbares Agens neben der  $\sigma$ -Donorfähigkeit (freies Elektronenpaar) vor allem freie Orbitale zur Bildung einer  $\pi$ -Rückbindung besitzen sollte<sup>4)</sup>. So eignen sich besonders Phosphine und Phosphite, weniger gut jedoch Amine, für derartige Reaktionen. Da das Jodid-Ion nur ein schwach  $\pi$ -bindender Ligand ist, ist es nicht verwunderlich, daß es nur mit dem sehr reaktiven  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ , nicht aber mit dem reaktionsträgeren  $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_5\text{C}_6\text{H}_5$  1) eine Reaktion eingeht. Selbst hier führt die Umsetzung jedoch nur zu einem Gleichgewicht 2).

Hinsichtlich seiner Donor- und vor allem seiner Acceptoreigenschaften sollte sich somit das *Cyano- $\pi$ -Zon* ausgezeichnet für Reaktionen des obigen Typs eignen. Wir haben daher die Umsetzungen einer Reihe von  $\pi$ -Alkyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Komplexen mit Cyanid-Ionen untersucht, wobei wir – im Gegensatz zu den bisher nur spektroskopischen Hinweisen am System  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5/\text{CN}^-$ , a – in hohen Ausbeuten zu Cyano-acyl-carbonyl-metallaten gelangt sind.

### Priiparative Ergebnisse

Als geeignetes L&Msmittel für unsere Untersuchungen erwies sich Methanol bzw. ein Methanol/Wasser-Gemisch. Die Reaktionen verliefen stets vollständig und führten dabei zu den  $\pi$ -Acyl-Komplexen **1-4** gemäß



Auffallend war dabei die stark *unterschiedliche Reaktionsfähigkeit* der eingesetzten Alkylverbindungen, die *große Lösungsmittelabhängigkeit* sowie die *Einheitlichkeit* des Reaktionsablaufes.

Während sich bei der Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_5\text{H}_3$  mit KCN in siedendem Methanol bereits nach 15 Min. quantitativ das Acylmetallat bildet, muß man  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_5\text{C}_6\text{H}_5$  mehrere Stdn. den gleichen Reaktionsbedingungen aussetzen um auch hier eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Ein Vergleich der Reaktivität der Methyl-Komplexe verschiedener Zentralmetalle führt zu einer Abstufung der Reaktivität gegenüber Cyanid-Ionen, die gleich der gegenüber Phosphinen und Phosphiten ist 1). So erhält man ausgehend von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CH}_3$  in siedendem Methanol mit KCN bereits nach 15 Min. quantitativ das Acylmetallat,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_5\text{CH}_3$  ist jedoch

\*) Hier und im folgenden handelt es sich ausschließlich um  $\pi$ -gebundene Cyclopentadienylringe.

3) F. Calderazzo und K. Noack, *Coordinat. Chem. Rev.* [Amsterdam] 1, 118 (1965).

4) J. P. Bibler und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* 5, 889 (1966).

in siedendem Methanol nach 60 Stdn. nur zu etwa 50% umgesetzt. Dies ergibt eine Reihe abnehmender Reaktivität  $\text{Mo} > \text{Fe} > \text{W}$ . Obige Reaktion stellt gleichzeitig das erste Beispiel einer Acylierung („Insertionsreaktion“) an einer der bekanntlich sehr reaktionsträgen Alkyl-Wolfram-Verbindungen dar.

Besonders auffällig ist die starke Abhängigkeit der Reaktion vom verwendeten Lösungsmittel. So ist die Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  mit KCN in Methanol bei 40° nach ca. 25 Min. vollständig, während in Tetrahydrofuran (THF) auch bei langen Reaktionszeiten (bis zu 48 Stdn.) kein Reaktionsprodukt nachgewiesen werden konnte.

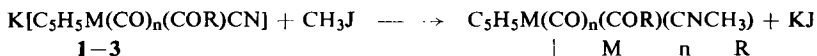
Decarbonylierungsreaktionen, die bei „Insertionsreaktionen“ mit Phosphor-Donatoren<sup>5)</sup> beobachtet wurden, traten bei unseren Umsetzungen selbst bei langen Reaktionszeiten und höheren Temperaturen nicht ein. Die Stabilität der Cyano- $\pi$ -cyclopentadienyl-acyl-carbonyl-metallate gegenüber Decarbonylierungsreaktionen führen wir auf die Fähigkeit des Acylliganden zurück, negative Ladung über die Keto-funktion abziehen zu können; eine Stabilisierungsmöglichkeit, die den entsprechenden Alkyl-Komplexen fehlt. Da den Acyl-metallaten durch ein Cyanid-Ion mehr negative Ladung zugeführt wird als durch einen Phosphinliganden, dürfte die Delokalisierung wesentlich zur Stabilisierung der komplexen Anionen 1–4 beitragen.

Der Salzcharakter der Acyl-metallate 1–4 wurde durch Fällung mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$  zu 1a–4a nachgewiesen.

		M	n	R
	1a	Fe	1	$\text{CH}_3$
	2a	Fe	1	$\text{C}_2\text{H}_5$
	3a	Mo	2	$\text{CH}_3$
	4a	W	2	$\text{CH}_3$



Einen chemischen Beweis für ihre Zusammensetzung liefert die Umsetzung mit Methyljodid, die zu den entsprechenden Isonitrilverbindungen führt:



1–3

		M	n	R
	5	Fe	1	$\text{CH}_3$
	6	Fe	1	$\text{C}_2\text{H}_5$
	7	Mo	2	$\text{CH}_3$

Die Alkylierung des Wolframs 4 gelang bisher nicht. Die Isonitrilkomplexe 5–7 müßten auch direkt durch Umsetzung der Alkyl-Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_n\text{R}$  mit Isonitrilen in einer „Insertionsreaktion“ zugänglich sein. Diese Reaktion ist jedoch lediglich von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  bekannt<sup>6)</sup>.

Sämtliche kristallinen Kalium-Salze 1–4 sind stark hygroskopisch, in Wasser und polaren Lösungsmitteln sehr gut, in Benzol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen jedoch nicht löslich. Säuren führen zu spontanem Zerfall der Salze unter Bildung der entsprechenden Aldehyde, die vorerst nur spektroskopisch nachgewiesen wurden. Die Tetraphenylarsonium-Salze 1a–4a sind in den meisten organischen Lösungsmitteln, jedoch nicht in Wasser löslich. Sie sind wesentlich luftstabiler als die entsprechenden Kalium-Salze. Die aus 1–4 dargestellten neutralen Isonitrilkomplexe 5–7 sind in

<sup>5)</sup> K. W. Barnett, Inorg. Chem. 8, 2009 (1969).

<sup>6)</sup> Y. Yamamoto und H. Yamazaki, Bull. chem. Soc. Japan 43, 143 (1970).

Wasser unlöslich, sie lösen sich jedoch sehr gut in Benzol und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Ihre Temperaturbeständigkeit ist gering; so zersetzt sich  $C_5H_5Mo(CO)_2(COCH_3)(CNCH_3)$  (**7**) in Lösung bereits ab 30°. Die entsprechenden Eisenkomplexe **5** und **6** sind dagegen deutlich stabiler.

### IR-Spektren

Zwischen 2000 und 1800/cm erscheinen die den terminalen CO-Liganden zuzuordnenden CO-Valenzschwingungen (Tab. 1). Diese  $\nu C\equiv O$ -Absorptionen sind bei den Kalium- und Tetraphenylarsonium-Salzen gegenüber denen der Ausgangsverbindungen und gegenüber denen der vergleichbaren neutralen Acylkomplexe (vgl. Tab. 2) stark nach niedrigen Wellenzahlen verschoben und stützen damit deren ionische Formulierung.

Tab. 1. IR-Spektren der Cyano-acyl-carbonyl-metallate und der sich daraus ableitenden Isonitril-Komplexe im  $\nu CO$ - und  $\nu CN$ -Bereich (in  $cm^{-1}$ ; fest in KBr, Beckman-Spektrometer Mod. IR 10)

Verbindung		CO-Valenzfrequenz		CN-Valenzfrequenz
		$\nu C\equiv O$	$\nu C=O$	
$K[C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)CN]$	(1)	1905	1570, 1555	2080
$K[C_5H_5Fe(CO)(COC_2H_5)CN]$	(2)	1900	1575	2085
$K[C_5H_5Mo(CO)_2(COCH_3)CN]$	(3)	1930, 1832	1520	2080
$K[C_5H_5W(CO)_2(COCH_3)CN]$	(4)	1935, 1835	1525	2090
$[(C_6H_5)_4As]^{\ominus}$ -Salze	(1a)	1880	1560	2088
	(2a)	1880	1575	2085
	(3a)	1930, 1830	1570	2090
	(4a)	1925, 1828	1562	2095
$C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)(CNCH_3)$	(5)	1935	1610	2170
$C_5H_5Fe(CO)(COC_2H_5)(CNCH_3)$	(6)	1938	1615	2165
$C_5H_5Mo(CO)_2(COCH_3)(CNCH_3)$	(7)	1955, 1860	1590	2110

Tab. 2. Vergleich der  $\nu CO$ -Absorptionen der Komplexe  $[C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)L]^m$   
L = CO,  $P(C_6H_5)_3$ ,  $CNCH_3$ ; m = 0; L = CN: m = -1

Verbindungen	$\nu C\equiv O$	$\nu C=O$
$C_5H_5Fe(CO)_2(COCH_3)^{7)}$	2018, 1963	1655
$C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)(CNCH_3)$ ( <b>5</b> )	1935	1610
$C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)[P(C_6H_5)_3]^4)$	1920	1598
$[(C_6H_5)_4As][C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)CN]$ ( <b>1a</b> )	1880	1560

Besonders auffällig ist die langwellige Verschiebung der  $\nu C=O$ -Schwingung der Acylgruppen. Während die der Ketofunktion zuzuordnende Valenzschwingung bei den neutralen Acylkomplexen bei 1600–1750/cm liegt, findet man diese bei den anionischen Komplexen im Bereich von 1520–1570/cm.

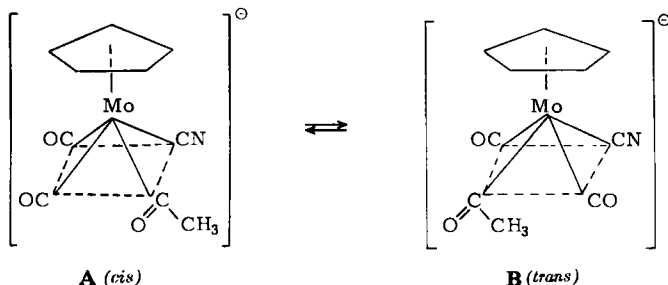
Die bei 2050–2100/cm (vgl. Tab. 1) zu beobachtenden Banden sind den Valenzschwingungen des CN-Liganden zuzuordnen. Die durch Alkylierung der Anionen

<sup>7)</sup> R. B. King, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1918 (1963).

1–3 dargestellten neutralen Isonitrilkomplexe 5–7 zeigen die  $\nu\text{CN}$ -Banden um ca. 40–80/cm zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Verschiebung der  $\nu\text{CO}$ -Banden erfolgt gleichsinnig.

Die Strukturen der Komplexe  $\text{K}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{COCH}_3)\text{CN}]$  (3) und  $\text{K}[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{COCH}_3)\text{CN}]$  (4) lassen sich aus den  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Schwingungen ableiten. Es ist bekannt, daß die Stereochemie von Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{XL}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{L} = \text{PR}_3, \text{X} = \text{Alkyl, Acyl}$ ) aus den optischen Dichten der asymmetrischen und symmetrischen  $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Schwingung angegeben werden kann<sup>8,9)</sup>.

Danach liegen die Verbindungen 3 und 4 im Festzustand in der *trans*-Form **B** vor. Während 4 auch in Lösung als *trans*-Isomeres vorliegt, existiert 3 in Lösung als Gemisch von *cis*- (**A**) und *trans*-Form (**B**).



### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erscheinen die Resonanzsignale der Protonen der Acetylgruppen stets als Singulett bei  $\tau$  7.2 bis 7.7 (vgl. Tab. 3). Die Propionylverbindung  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COC}_2\text{H}_5)\text{CN}]^-$  zeigt das für eine Äthylgruppe übliche Spektrum von getrenntem Triplett und Quartett, während in der Ausgangssubstanz  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_5)$  die Signale der Methyl- und Methylengruppe nicht getrennt erscheinen.

Die  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylringe liefern stets scharfe Singuletts der fünf magnetisch äquivalenten Protonen im Bereich von  $\tau$  4.5 bis 5.2. Im Falle von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{COCH}_3)\text{CN}]^-$  werden jedoch zwei Singuletts unterschiedlicher Intensität für die Cyclopentadienylprotonen beobachtet. Dies läßt sich nur mit der Existenz von *cis*- und *trans*-Isomeren in Lösung erklären, die auch IR-spektroskopisch festgestellt wurden. Die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Messung der Isomerenverteilung in  $\text{CD}_3\text{CN}$  ergibt zu 70–80% *trans*- und zu 20–30% *cis*-Isomeres. Somit ist das intensivere Singulett bei höherem Feld den Cyclopentadienylprotonen der *trans*-Form **B** und das weniger intensive bei tieferem Feld denen der *cis*-Form **A** zuzuordnen. Die Signale der Acetylprotonen beider Isomeren-Formen konnten jedoch nicht getrennt wahrgenommen werden. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei den von anderen Autoren dargestellten Verbindungen des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{COCH}_3)\text{CNR}$  vor, die im Festzustand in der *trans*-Form **B** und in Lösung als Gemisch beider Isomeren existieren<sup>6)</sup>. Während die Molybdänverbindungen 3 und 3a in allen untersuchten

<sup>8)</sup> W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, Chem. Ber. **99**, 3721 (1966).

<sup>9)</sup> A. R. Manning, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 1964.

Lösungsmitteln (Methanol, Aceton, Wasser, Acetonitril) stets als Isomerengemisch vorliegen, konnte indessen bei den entsprechenden Wolframverbindungen **4** und **4a** das *cis*-Isomere in Lösung nicht nachgewiesen werden.

Die durch Methylierung der Cyano-acyl-carbonyl-metallate **1**, **2** dargestellten neuen Isonitrilkomplexe **5**, **6** zeigen die Resonanzsignale der CH<sub>3</sub>-Protonen der Isonitrilgruppen bei ca.  $\tau$  6.7 (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Cyano-acyl-carbonyl-metallate und der sich daraus ableitenden Isonitril-Komplexe (Varian A 60)

Verbindung	$\tau$ -Werte	Multiplizität	Relat. Intensität	Zuordnung
<b>1 a)</b>	7.23	Singulett	3	CH <sub>3</sub>
	5.15	Singulett	5	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
<b>2 a)</b>	9.0	Triplett	3	CH <sub>3</sub>
	6.9	Quartett	2	CH <sub>2</sub>
	5.2	Singulett	5	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
<b>3 a)</b>	7.35	Singulett	3	CH <sub>3</sub>
	4.55	Singulett	5	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
	4.41	Singulett		
<b>4 a)</b>	7.28	Singulett	3	CH <sub>3</sub>
	4.42	Singulett	5	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
<b>1 a b)</b>	7.7	Singulett	3	CH <sub>3</sub>
	5.7	Singulett	5	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
	2.08	Singulett	20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>2 a b)</b>	9.33	Triplett	3	CH <sub>3</sub>
	7.23	Quartett	2	CH <sub>2</sub>
	5.7	Singulett	5	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
	2.08	Singulett	20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>3 a b)</b>	7.7	Singulett	3	CH <sub>3</sub>
	4.85	Singulett	5	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
	5.1	Singulett		
	2.08	Singulett	20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>4 a b)</b>	7.65	Singulett	3	CH <sub>3</sub>
	5.0	Singulett	5	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
	2.08	Singulett	20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>5 c)</b>	7.67	Singulett	3	CH <sub>3</sub> CO
	6.7	Singulett	3	CH <sub>3</sub> NC
	5.5	Singulett	5	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
<b>6 c)</b>	9.2	Triplett	3	CH <sub>3</sub>
	7.73	Quartett	2	CH <sub>2</sub>
	6.63	Singulett	3	CH <sub>3</sub> NC
	5.5	Singulett	5	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>

a) Aufgenommen in D<sub>2</sub>O; Standard TMS extern.

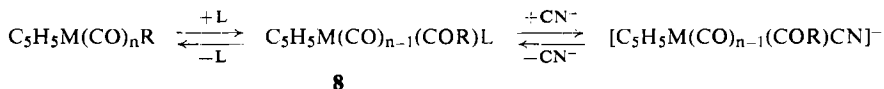
b) Aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>; Standard TMS extern.

c) Aufgenommen in Schwefelkohlenstoff; Standard TMS intern.

### Zum Mechanismus der Reaktionen

Es besteht heute nur wenig Zweifel, daß es sich bei den sogenannten „CO-Insertionsreaktionen“, die durch die Addition eines Nucleophils induziert werden, nicht um eine CO-Insertion, sondern um eine *Alkylwanderung* unter Bildung eines Acylliganden

handelt<sup>1,10,11</sup>). Ebenso unzweifelhaft handelt es sich um sehr stark lösungsmittelabhängige Reaktionen, die mit meßbarer Geschwindigkeit erst in einem entsprechend polaren Lösungsmittel ablaufen. Diese Beobachtung und die Tatsache, daß bei den Untersuchungen bisher stets eine große negative Aktivierungsentropie gefunden wurde, veranlaßte verschiedene Autoren<sup>1,4,12</sup>), die Reaktion entsprechend dem folgenden vorangestellten Gleichgewicht über ein lösungsmittelsubstituiertes Zwischenprodukt **8** (L = Lösungsmittel) zu formulieren:

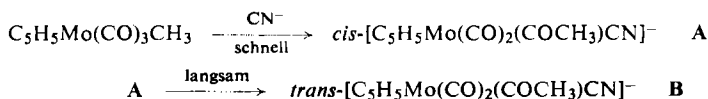


Unsere Ergebnisse hinsichtlich des Lösungsmiteleinflusses auf die Reaktion von Cyanid-Ionen mit  $\sigma$ -Alkyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Komplexen sprechen ebenfalls für eine derartige Formulierung.

Von besonderem Interesse ist der *sterische Ablauf* dieser Reaktionen. So konnte von *Calderazzo* und Mitarbb.<sup>10</sup>) bei der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  primär die Bildung des *cis*-Acylderivates nachgewiesen werden, das sich dann zum *trans*-Isomeren umlagert. Im Gegensatz dazu ließ sich bei Acylierungsreaktionen an Alkylderivaten von Metallcarbonylen der 6. Nebengruppe nie die *primäre* Bildung des *cis*-konfigurierten Acylderivates beobachten. So wurden in verschiedenen Arbeitskreisen<sup>12-14</sup>) bei der Umsetzung von Phosphordonoratoren mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{R}$  lediglich die *trans*-Acylderivate erhalten. *Craig* und *Green*<sup>13</sup>) nahmen daher an, daß der *trans*-Acytkomplex möglicherweise direkt in einer kinetisch kontrollierten Reaktion gebildet würde.

Der Molybdänkomplex  $\text{K}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{COCH}_3)\text{CN}]$  (**3**) liegt in Lösung als Isomergemisch vor (vgl. Tab. 3). Daher wurde versucht, das primär gebildete Produkt der Reaktion von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  mit KCN nachzuweisen. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Verfolgung dieser Reaktion zeigt die Abbild.

Für den sterischen Gesamtablauf der Reaktion läßt sich damit folgendes Schema aufstellen:



Diese an einem Alkyl-metall-carbonyl-Komplex der 6. Nebengruppe erstmals nachgewiesene *stereospezifische* Acylierungsreaktion zeigt, daß primär das *cis*-Acylderivat gebildet wird, das erst im weiteren Verlauf der Reaktion zur stabileren *trans*-Form isomerisiert.

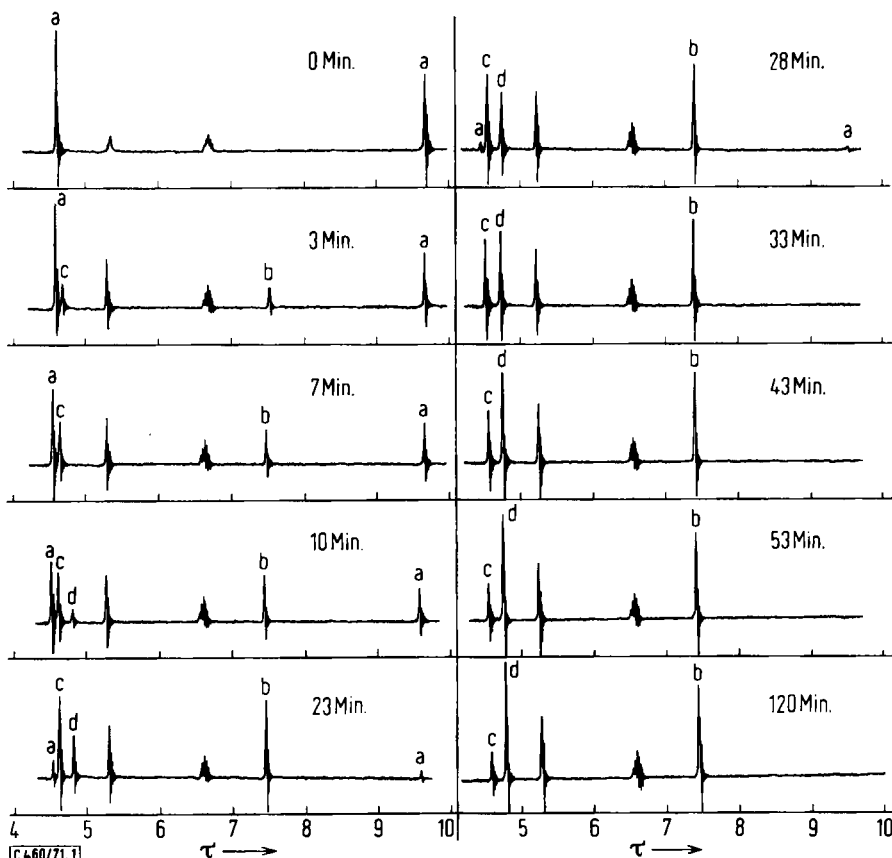
<sup>10</sup>) K. Noack, M. Ruch und F. Calderazzo, *Inorg. Chem.* **7**, 345 (1968).

<sup>11</sup>) P. K. Maples und C. S. Kraihanzel, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6645 (1968).

<sup>12</sup>) K. W. Barnett und P. M. Treichel, *Inorg. Chem.* **6**, 294 (1967).

<sup>13</sup>) P. J. Craig und M. Green, *J. chem. Soc. [London]* **A 1968**, 1978.

<sup>14</sup>) R. B. King, L. W. Houk und P. N. Kapoor, *Inorg. Chem.* **8**, 1792 (1969).



Zeitabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Umsetzung von  $C_5H_5Mo(CO)_3CH_3$  mit KCN in Methanol- $d_4$  bei  $40^\circ$

- |  |  |
|--|--|
| a: $C_5H_5Mo(CO)_3CH_3$                            | $\tau$ 9.6 ( $CH_3$ ); $\tau$ 4.5 ( $C_5H_5$ ) |
| b: $[C_5H_5Mo(CO)_2(CN)(COCH_3)]^-$                | $\tau$ 7.47 ( $CH_3CO$ )                       |
| c: <i>cis</i> - $[C_5H_5Mo(CO)_2(CN)(COCH_3)]^-$   | $\tau$ 4.6 ( $C_5H_5$ )                        |
| d: <i>trans</i> - $[C_5H_5Mo(CO)_2(CN)(COCH_3)]^-$ | $\tau$ 4.8 ( $C_5H_5$ )                        |

Protonensignale des Lösungsmittels:  $\tau$  6.6, 5.22

Drei Min. nach Reaktionsbeginn kann man bereits deutlich die Signale der *cis*-Form (b, c) neben denen des Ausgangsprodukts (a) erkennen. Diese wachsen im weiteren Reaktionsverlauf, während die Signale der Ausgangssubstanz kontinuierlich abnehmen. Nach 10 Min. sind ca. 50% der Ausgangssubstanz in das *cis*-Acylmetallat umgesetzt. Zu diesem Zeitpunkt beginnt die Isomerisierung des *cis*- zum *trans*-Isomeren (d). 23 Min. nach Reaktionsbeginn ist die Ausgangsverbindung fast quantitativ umgesetzt, so daß danach nur noch die fortschreitende Isomerisierung beobachtet wird; d wächst in dem Maße wie c abnimmt. Nach 33 Min. liegen ca. 50% *cis*- neben 50% *trans*-Form vor, während sich nach 120 Min. ein Isomerengleichgewicht – ca. 20% *cis*- und 80% *trans*-Form – eingestellt hat.

Bei der Wolframverbindung 4 konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (Tab. 3) die Existenz des *cis*-Isomeren bisher nicht nachgewiesen werden. Bei der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion von  $C_5H_5W(CO)_3CH_3$  mit KCN könnte sich die



intermediäre Bildung des *cis*-Isomeren jedoch leicht der Beobachtung entzogen haben, da die Reaktion zu dem Acylmetallat sehr langsam erfolgt, so daß bei ähnlich schneller Isomerisierung wie bei der Molybdänverbindung **3** die Konzentration des *cis*-Isomeren zu ihrer spektroskopischen Entdeckung nicht ausreichte.

Wir möchten daher darauf hinweisen, daß auch in analogen, von Nucleophilen induzierten „Insertionsreaktionen“ an Alkyl-metall-carbonyl-Komplexen, bei denen nur das *trans*-Acylderivat aufgefunden wurde<sup>13)</sup>, die intermediäre Primärbildung des *cis*-Isomeren nicht ausgeschlossen werden sollte.

Die vorliegenden Ergebnisse sowie unsere weiteren Untersuchungen an Alkylderivaten des Mangan- und Kobaltcarbonyls, über die demnächst berichtet wird, zeigen ferner, daß das Cyanid-Ion das *aktivste* der bisher untersuchten *Nucleophile* für Acylierungsreaktionen an Metallcarbonylderivaten darstellt.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die analytischen Untersuchungen.

### Beschreibung der Versuche

Sämtliche Reaktionen wurden unter N<sub>2</sub>-Schutzgas durchgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren absolut und mit Stickstoff gesättigt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Cyano-cyclopentadienyl-acyl-carbonylmetallate 1–4:* In einem 100-ccm-Schlenk-Rohr wird die methanolische Lösung der Alkylverbindung mit der wäßrigen bzw. methanolischen KCN-Lösung versetzt. Die so erhaltene Emulsion bzw. Lösung wird unter ständigem Rühren (Magnetrührer) verschiedene Zeiten (je nach Alkylverbindung) unter Rückfluß gekocht und danach i. Wasserstrahlvak., zuletzt i. Hochvak., bis zur Trockene eingeeengt. Es wird mit THF extrahiert, das ungelöste KCN über eine mit 1 cm Cellulose beschichtete G<sub>3</sub>-Fritte abfiltriert und das Filtrat mit Äther versetzt. Die so erhaltenen *Kalium-Salze 1–4* enthalten stets Kristall-THF, das selbst bei längerem Trocknen i. Hochvak. nicht vollständig entfernt werden kann. Zu reinen Kalium-Salzen gelangt man durch anschließende Fällung aus methanolischer Lösung mit Äther.

*Kalium-cyano-cyclopentadienyl-acetyl-carbonyl-ferrat (1):* Ansatz: 1.9 g (10 mMol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Fe(CO)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>15)</sup>, 0.84 g (13 mMol) KCN, 15 ccm Methanol/Wasser (3:1). Reaktionszeit 6 Stdn. unter Rückfluß. Ausb. 1.95 g (78%, bez. auf C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

KC<sub>9</sub>H<sub>8</sub>FeNO<sub>2</sub> (256.9) Ber. K 15.20 Fe 21.72 N 5.45 Gef. K 14.9 Fe 21.2 N 5.4

*Kalium-cyano-cyclopentadienyl-propionyl-carbonyl-ferrat (2):* Ansatz: 2.25 g (11 mMol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 0.91 g (14 mMol) KCN, 15 ccm Methanol/Wasser (3:1). Reaktionszeit 30 Min. unter Rückfluß. Ausb. 2.7 g (92%, bez. auf C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

KC<sub>10</sub>H<sub>10</sub>FeNO<sub>2</sub> (270.9) Ber. K 14.42 C 44.30 H 3.72 Fe 20.60 N 5.17 O 11.80  
Gef. K 14.3 C 44.0 H 4.4 Fe 20.1 N 5.3 O 12.1

*Kalium-cyano-cyclopentadienyl-acetyl-dicarbonyl-molybdat (3):* Ansatz: 2.6 g (10 mMol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, 0.84 g (13 mMol) KCN, 15 ccm Methanol/Wasser (3:1). Reaktionszeit 30 Min. unter Rückfluß. **3** wurde aus THF umkristallisiert. Ausb. 3.4 g **3** · THF (83%, bez. auf C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>).

KC<sub>10</sub>H<sub>8</sub>MoNO<sub>3</sub> · C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (397.0) Ber. K 9.86 C 42.30 H 4.05 Mo 24.20 N 3.52 O 16.10  
Gef. K 10.5 C 40.6 H 4.3 Mo 24.5 N 3.6 O 16.5

<sup>15)</sup> J. J. Eisch und R. B. King, *Organometallic Synthesis*, Academic Press Inc., N.Y. 1965.

*Kalium-cyano-cyclopentadienyl-acetyl-dicarbonyl-wolframat* (4): Ansatz: 1.74 g (5 mMol)  $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ , 0.65 g (10 mMol)  $KCN$ , 20 ccm Methanol/Wasser (3:1). Reaktionszeit 60 Stdn. unter Rückfluß. Ausb. 1.34 g (65%, bez. auf  $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ ).

$KC_{10}H_8NO_3W$  (412.9) Ber. K 9.46 C 29.0 H 1.94 N 3.39 O 11.60 W 44.40  
Gef. K 9.3 C 29.0 H 2.1 N 3.6 O 13.2 W 44.2

Zur Darstellung der  $(C_6H_5)_4As^{\oplus}$ -Salze 1a–4a wird die methanolische Lösung des entsprechenden Kalium-Salzes 1–4 mit einer wäßrigen  $(C_6H_5)_4AsCl$ -Lösung im Überschuß versetzt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt. Nach einigen Stdn. werden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert, in THF gelöst und mit Äther/Pentan (1:1) überschichtet. Die nach 24 Stdn. auskristallisierenden gelben Nadeln werden abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Sie enthalten kein Kristall-THF.

*Tetraphenylarsonium-cyano-cyclopentadienyl-acetyl-carbonyl-ferrat* (1a)

$C_{24}H_{20}As]C_9H_8FeNO_2$  (600.7) Ber. As 12.46 Fe 9.29 N 2.33 Gef. As 12.1 Fe 9.3 N 2.3

*Tetraphenylarsonium-cyano-cyclopentadienyl-propionyl-carbonyl-ferrat* (2a)

$C_{24}H_{20}As]C_{10}H_{10}FeNO_2$  (614.7) Ber. As 12.20 Fe 9.08 Gef. As 12.2 Fe 8.9

*Tetraphenylarsonium-cyano-cyclopentadienyl-acetyl-dicarbonyl-molybdat* (3a)

$C_{24}H_{20}As]C_{10}H_8MoNO_3$  (668.8) Ber. As 11.20 C 61.00 H 4.22 Mo 14.35 N 2.09 O 7.17  
Gef. As 11.4 C 59.5 H 4.0 Mo 14.7 N 2.1 O 7.6

*Tetraphenylarsonium-cyano-cyclopentadienyl-acetyl-dicarbonyl-wolframat* (4a)

$C_{24}H_{20}As]C_{10}H_8NO_3W$  (756.7) Ber. As 9.88 W 23.95 Gef. As 9.8 W 23.8

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Isonitrilkomplexe 5–7: In einem 100-ccm-Schlenk-Rohr wird zu der Acetonitrillösung des Kalium-Salzes 1–3 Methyljodid getropft. Die Lösung wird unter ständigem Rühren noch etwa 2–4 Stdn. bei 40–60° gehalten. Danach wird vom ausgefallenen Kaliumjodid abfiltriert, das Filtrat i. Wasserstrahlvak. bis zur Trockene eingengt und mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wird über Cellulose filtriert und anschließend mit Hexan versetzt. Die Isonitrilderivate fallen dabei häufig als Öle an, die nach einigen Tagen zu gelben Festkörpern kristallisieren.

*Cyclopentadienyl-methylisonitril-acetyl-carbonyl-eisen* (5): Ansatz: 1.28 g (5 mMol) **1**, 3.5 g (25 mMol)  $CH_3J$ , 25 ccm Acetonitril. Reaktionszeit 3 Stdn. unter Rückfluß. Ausb. 0.80 g (68%, bez. auf **1**).

$C_{10}H_{11}FeNO_2$  (232.8) Ber. Fe 24.03 Gef. Fe 23.7

*Cyclopentadienyl-methylisonitril-propionyl-carbonyl-eisen* (6): Ansatz: 1.35 g (5 mMol) **2**, 3.5 g (25 mMol)  $CH_3J$ , 25 ccm Acetonitril. Reaktionszeit 3 Stdn. unter Rückfluß. Ausb. 0.95 g (78%, bez. auf **2**).

$C_{11}H_{13}FeNO_2$  (246.8) Ber. Fe 22.70 Gef. Fe 21.9

*Cyclopentadienyl-methylisonitril-acetyl-dicarbonyl-molybdän* (7): Ansatz: 1.19 g (3 mMol) **3** · THF, 3.5 g (25 mMol)  $CH_3J$ , 25 ccm Acetonitril. Reaktionszeit 4 Stdn. bei Raumtemperatur. Ausb. 0.50 g (55%, bez. auf **3** · THF).

$C_{11}H_{11}MoNO_3$  (300.9) Ber. Mo 31.82 Gef. Mo 31.1