

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

111. Jahrg. Nr. 11

S. 3525 – 3754

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XXXVIII¹⁾

Carbinligandübertragung durch Umsetzung von neutralen und kationischen Carbinkomplexen mit Octacarbonyldicobalt oder Bis(π -cyclopentadienyl)nickel

Ernst Otto Fischer* und Albrecht Däweritz

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 29. Dezember 1977

trans-Halogenotetracarbonyl(organylcarbin)chrom, -molybdän und -wolfram (**1–3**) oder Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)(phenylcarbin)mangan-tetrachloroborat (**4**) reagieren unter sehr milden Bedingungen mit Octacarbonyldicobalt zu (π -Alkin)bis(tricarbonylcobalt) (*Co–Co*) (**5**) oder (μ_3 -Alkyldin)-tris(tricarbonylcobalt) (*Co–Co*) (**6**). Mit Bis(π -cyclopentadienyl)nickel ergibt *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)chrom (**1b**) unter den gleichen Bedingungen (π -Tolan)-bis[$(\pi$ -cyclopentadienyl)nickel] (*Ni–Ni*) (**7b**). Daneben konnte (μ_3 -Benzylidin)-tris[$(\pi$ -cyclopentadienyl)nickel] (*Ni–Ni*) (**8b**) massenspektrometrisch in Spuren nachgewiesen werden.

Transition Metal Carbyne Complexes, XXXVIII¹⁾

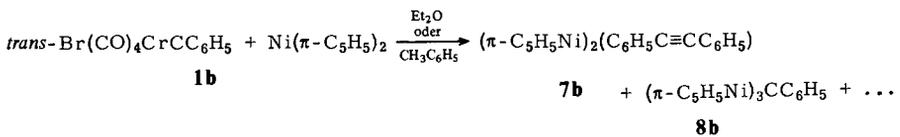
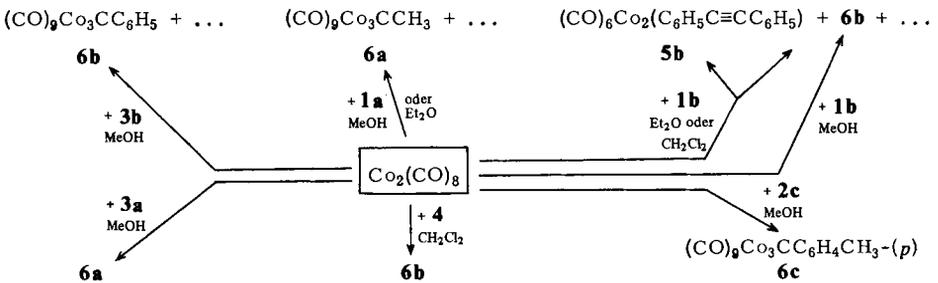
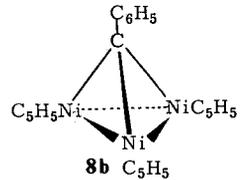
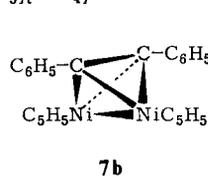
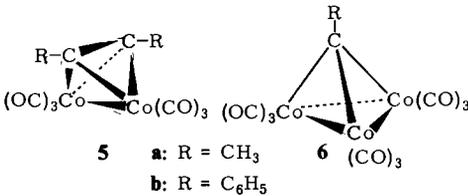
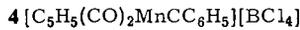
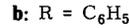
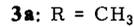
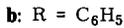
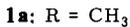
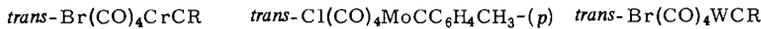
Carbyne Ligand Transfer by Reaction of Neutral and Cationic Carbyne Complexes with Octacarbonyldicobalt or Bis(π -cyclopentadienyl)nickel

trans-Halogenotetracarbonyl(organylcarbyne)chromium, -molybdenum, and -tungsten (**1–3**) or dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)(phenylcarbyne)manganese tetrachloroborate (**4**) react with octacarbonyldicobalt under very mild conditions to give (π -alkyne)bis(tricarbonylcobalt) (*Co–Co*) (**5**) or (μ_3 -alkyldyne)-tris(tricarbonylcobalt) (*Co–Co*) (**6**). The reaction of bis(π -cyclopentadienyl)-nickel with *trans*-bromotetracarbonyl(phenylcarbyne)chromium (**1b**) under the same conditions yields (π -tolane)bis[$(\pi$ -cyclopentadienyl)nickel] (*Ni–Ni*) (**7b**). Besides that, traces of (μ_3 -benzylidene)-tris[$(\pi$ -cyclopentadienyl)nickel] (*Ni–Ni*) (**8b**) could be identified by means of mass spectrometry.

¹⁾ XXXVII. Mittell.: E. O. Fischer und A. Ruhs, Chem. Ber. **111**, 2774 (1978).

Carbin-Komplexe werden durch einen mit einer $C\equiv M$ -Dreifachbindung an das Zentralatom M gebundenen Liganden charakterisiert. In ihnen ist der Carbin Kohlenstoff weitgehend sp -hybridisiert, wie sich durch Röntgenstrukturanalysen belegen läßt²⁻⁴⁾. Im Gegensatz dazu liegt bei den Clusterverbindungen **6** und **8** sp^3 -Hybridisierung am Brücken-C-Atom vor^{5, 6)}.

Bei unseren Untersuchungen über die Reaktivität des Carbinliganden konnten wir nun zeigen, daß die Carbinübertragung von den Komplexen **1 a, b, 2 c, 3 a, b** und **4** auf Octacarbonyldicobalt und von **1 b** auf Bis(π -cyclopentadienyl)nickel unter sehr milden Bedingungen verläuft. Dabei werden die Cluster **5 b, 6 a-c** bzw. **7 b** und **8 b** gebildet (s. Reaktionsschema). Die Produktverteilung ist stark lösungsmittelabhängig.



In Methanol reagieren **1 a, b, 2 c** und **3 a, b** mit Octacarbonyldicobalt in einem Temperaturbereich von -30 bis $+20^\circ\text{C}$ in homogener Reaktion zu **6 a-c**. Die Produkte

²⁾ E. O. Fischer, Nobelvortrag 11. 12. 1973 Stockholm, Angew. Chem. **86**, 651 (1974); Adv. Organomet. Chem. **14**, 1 (1976).

³⁾ E. O. Fischer und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **100**, 59 (1975).

⁴⁾ G. Huttner, A. Frank und E. O. Fischer, Isr. J. Chem. **15**, 133 (1977/78).

⁵⁾ A. D. Beveridge und H. C. Clark, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 95 (1967).

⁶⁾ T. Voyevodskaya, I. Pritbytkova und Yu. Ustynyuk, J. Organomet. Chem. **37**, 187 (1972).

werden bei -95°C mit Pentan aus dem Reaktionsmedium extrahiert und anschließend durch Chromatographie an Al_2O_3 (2% H_2O) oder Sublimation im Hochvakuum gereinigt.

In Ether ergeben sich abhängig vom organischen Substituenten am Carbin-C-Atom unterschiedliche Produkte: **1a** reagiert wie in Methanol zu **6a**, **1b** dagegen hauptsächlich zu **5b**, **6b** tritt hier nur in Spuren auf.

In Methylenchlorid findet sich ausgehend von **4** lediglich **6b**, während **1b** ähnlich der Umsetzung in Ether beide Produkte **5b** und **6b** liefert. Hierbei bestätigt sich erneut das unterschiedliche chemische Verhalten kationischer und neutraler Carbinkomplexe^{3, 7)}.

Ein Einfluß des Zentralmetalls Chrom, Molybdän, Wolfram oder Mangan auf die Entstehung von **5** oder **6** konnte nicht festgestellt werden. Es ließ sich lediglich eine Parallelität zwischen den Ausbeuten an **6a**–**c** und der thermischen Instabilität der Ausgangssubstanzen **2c** > **4** > **1a** > **1b** > **3a** > **3b** beobachten.

Bei dem Versuch, durch Übertragung des Carbinliganden von **1b** auf Bis(π -cyclopentadienyl)nickel den mit **6b** isoelektronischen Komplex **8b** darzustellen, konnte trotz Einsatz verschiedener Lösungsmittel wie Ether, Aceton, Acetonitril, Methanol, Methylenchlorid und Toluol sowie Variation der Reaktionsführung nur **7b** in nennenswerten Mengen isoliert werden. Die Ausbeuten lagen immer unter 8%, bezogen auf **1b**. Bei Ansätzen in Ether oder Toluol konnte **8b** im Massenspektrum anhand der Isotopenverteilung des Massenpeaks bei $m/e = 458$ nachgewiesen werden.

Carbinkomplexe dimerisieren bei der Thermolyse⁸⁾. Diese Thermolyseprodukte erklären das Entstehen der Tolankomplexe **5b** und **7b**^{9, 10)}. Ihre Weiterreaktion zu den Komplexen **6b** und **8b** unter den gewählten Bedingungen konnte experimentell ausgeschlossen werden. Für die Bildung der Clustertypen **6** und **8** ist also ein direkter Übergang des Carbinliganden auf die Metallcarbonylkomplexe anzunehmen.

Wir danken der *BASF AG*, Ludwigshafen, und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit sorgfältig gereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na , P_4O_{10} , CaH_2) und mit Stickstoff gesättigt. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Gerät Varian EM 360. – IR-Spektren: Perkin Elmer Modell 21 im ν_{CO} -Bereich sowie Beckman IR 10 (Abkürzungen: s stark, m mittel, w schwach, vw sehr schwach, sh Schulter). – Massenspektren: Atlas CH 4, Ionenquelle TO 4.

Ausgangsverbindungen: **1a**, **b**, **3a**, **b**¹¹⁾, **2c**¹²⁾, **4**⁷⁾ und $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ¹³⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde durch Extraktion mit Pentan und Abdunsten des Lösungsmittels gereinigt.

⁷⁾ E. O. Fischer, E. W. Meineke und F. R. Kreißl, Chem. Ber. **110**, 1140 (1977).

⁸⁾ E. O. Fischer, A. Ruhs und D. Plabst, Z. Naturforsch. Teil B **32**, 802 (1977).

⁹⁾ H. Greenfield, H. W. Sternberg, R. A. Friedel, J. H. Wotiz, R. Markby und I. Wender, J. Am. Chem. Soc. **78**, 120 (1955).

¹⁰⁾ J. F. Tilney-Bassett und O. S. Mills, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4757 (1959).

¹¹⁾ E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, Angew. Chem. **85**, 618 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 564 (1973); E. O. Fischer und G. Kreis, Chem. Ber. **109**, 1673 (1976).

¹²⁾ F. R. Kreißl und W. Uedelhoven, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹³⁾ J. F. Cordes, Chem. Ber. **95**, 3084 (1962).

Carbin-Übertragungen

1. *Umsetzung von 1a, b mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Methanol*¹⁴⁾: 677 mg (2.5 mmol) **1a** bzw. 833 mg (2.5 mmol) **1b** werden mit 1.29 g (3.75 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei -30°C mit 100 ml Methanol versetzt und unter Rühren während 4 h auf 20°C erwärmt. Das Gemisch verfärbt sich dabei von ocker nach braun-violett. Nach beendeter Gasentwicklung wird es bei -95°C mehrmals mit Pentan extrahiert. Aus den vereinigten Extrakten wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. an einen Trockeneisfinger sublimiert.

130 mg (μ_3 -Ethylidin)-tris(tricarbonylcobalt)(Co-Co) (**6a**) (10.6%, bez. auf **1a**), rotes Kristallpulver, Schmp. $183-185^\circ\text{C}$ (Zers.). — IR (ν_{CO} -Bereich, Hexan): 2101 w, 2050 vs, 2037 s, 2016 w cm^{-1} . — MS: $m/e = 456$.

$\text{C}_{11}\text{H}_3\text{Co}_3\text{O}_9$ (455.9) Ber. C 28.98 H 0.66 Co 38.78 O 31.58
Gef. C 28.88 H 0.72 Co 38.65 O 31.90

92 mg (μ_3 -Benzylidin)-tris(tricarbonylcobalt)(Co-Co) (**6b**) (7.1%, bez. auf **1b**), dunkelviolettes Kristallpulver, Schmp. $104-105^\circ\text{C}$. — IR (ν_{CO} -Bereich, Hexan): 2101 m, 2053 vs, 2039 s, 2020 sh cm^{-1} . — MS: $m/e = 518$.

$\text{C}_{16}\text{H}_5\text{Co}_3\text{O}_9$ (518.0) Ber. C 37.10 H 0.97 Co 34.13 O 27.80
Gef. C 36.68 H 1.08 Co 33.94 O 28.05

2. *Reaktion von 1a mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Ether*: 677 mg (2.5 mmol) **1a** und 855 mg (2.5 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden bei -30°C in 100 ml Ether gelöst und in 4 h unter starkem Rühren auf $+20^\circ\text{C}$ erwärmt. Die nun blauschwarze Lösung wird zur Trockene gebracht und der Rückstand mit Pentan an Kieselgel chromatographiert. Der Rückstand der ersten, rotvioletten Zone wird wie in 1. sublimiert. 90 mg **6a** (7.9% bez. auf **1a**). Identifiziert durch IR-Vergleich und Misch.-Schmp.

3. *Reaktion von 1b mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Ether*: 940 mg (2.82 mmol) **1b** und 1.73 g (5.05 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden wie in 1., jedoch in 100 ml Ether, umgesetzt. Nach Entfernen des Ethers wird das Gemisch in 50 ml Methanol aufgenommen und die Lösung mehrmals bei -95°C mit Pentan extrahiert. Nach Einengen werden die vereinigten Extrakte zunächst an Aluminiumoxid (neutral, 2% Wasser) und anschließend an Kieselgel mit Pentan chromatographiert. Bei der ersten Chromatographie lassen sich die Carbonylkomplex-Rückstände vom Säulenkopf abheben. **6b** läßt sich im Vorlauf in Spuren nachweisen. 485 mg (π -Tolan)bis(tricarbonylcobalt)(Co-Co) (**5b**) (37% bez. auf **1b**), rotviolette Kristalle, Schmp. $107-109^\circ\text{C}$. — IR (ν_{CO} -Bereich, Hexan): 2090 m, 2053 s, 2028 s, 2024 sh, 2011 vw cm^{-1} . — MS: $m/e = 464$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{O}_9$ (464.2) Ber. C 51.75 H 2.17 Co 25.39 Gef. C 52.12 H 2.29 Co 25.23

4. *Umsetzung von 2c mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Methanol*: 350 mg (1.01 mmol) **2c** und 850 mg (2.5 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden wie in 1. umgesetzt. Nach der Extraktion werden die vereinigten Pentanextrakte an Aluminiumoxid (neutral, 2% H_2O) und danach an Kieselgel mit Pentan chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird aus Pentan umkristallisiert. 150 mg (μ_3 -4-Methylbenzylidin)-tris(tricarbonylcobalt)(Co-Co) (**6c**) (27.7%, bez. auf **2c**), dunkelviolette Kristalle, Schmp. $105-106^\circ\text{C}$. — IR (ν_{CO} -Bereich, Hexan): 2101 w, 2053 vs, 2041 s, 2020 sh cm^{-1} . — MS: $m/e = 532$.

$\text{C}_{17}\text{H}_7\text{Co}_3\text{O}_9$ (532.0) Ber. C 38.38 H 1.33 Co 33.23 O 27.06
Gef. C 38.51 H 1.41 Co 33.16 O 27.50

5. *Umsetzung von 3a, b mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Methanol*: 860 mg (2.14 mmol) **3a** bzw. 3.02 g (6.5 mmol) **3b** und 1.1 g (3.22 mmol) bzw. 4.1 g (12 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden in 100 ml Methanol wie in 1.

¹⁴⁾ E. O. Fischer und A. Däweritz, *Angew. Chem.* **87**, 360 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 346 (1975).

umgesetzt. Die Pentanextrakte werden nach Einengen an neutralem Aluminiumoxid (2% H₂O) mit Pentan chromatographiert und die Produkte durch Sublimation und Umkristallisation gereinigt. 12 mg **6a** (1.2%, bez. auf **1a**), MS: $m/e = 456$. 15 mg **6b** (0.45%, bez. auf **1b**), $m/e = 518$.

6. *Reaktion von 4 mit Co₂(CO)₈ in Methylenchlorid*: 750 mg (1.6 mmol) **4** und 1.31 g (3.8 mmol) Co₂(CO)₈ werden wie in 4. umgesetzt und aufgearbeitet. 137 mg **6b** (16.2%, bez. auf **4**). – MS: $m/e = 518$.

C₁₆H₅Co₃O₉ (518.0) Ber. C 37.10 H 0.97 Co 34.13 Gef. C 37.52 H 1.07 Co 34.07

7. *Umsetzung von 1b mit Co₂(CO)₈ in Methylenchlorid*: Wie in 3. werden 450 mg (1.73 mmol) **1b** und 590 mg (1.73 mmol) Co₂(CO)₈ in 75 ml CH₂Cl₂ umgesetzt und aufgearbeitet. 258 mg **5b** (41.2%, bez. auf **1b**), 43 mg **6b** (6.1%, bez. auf **1b**).

8. *Versuche zur Darstellung von 8b*: 550 mg (1.65 mmol) **1b** und 450 mg (2.4 mmol) Bis(π-cyclopentadienyl)nickel werden in 50 ml Ether gelöst und in 4 h von –30°C auf +20°C unter kräftigem Rühren erwärmt. Nach Ende der Gasentwicklung wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. entfernt und unumgesetztes Bis(π-cyclopentadienyl)nickel sowie Cr(CO)₆ durch Sublimation i. Hochvak. abgetrennt. Der Rückstand wird an neutralem Aluminiumoxid (2% H₂O) chromatographiert. Dabei lassen sich mit Pentan Bis(π-cyclopentadienyl)nickel und Tolan, danach mit Pentan/Toluol (3:1) (π-C₅H₅NiCO)₂ und schließlich eine olivgrün bis braun gefärbte Zone isolieren, in der neben **7b** im Massenspektrum **8b** ($m/e = 458$, bez. auf ⁵⁸Ni) nachgewiesen werden kann. 52 mg (π-Tolan)bis[(π-cyclopentadienyl)nickel]/(Ni–Ni) (**7b**) (7.5%, bez. auf **1b**), schwarze Kristalle, Schmp. 149–150°C. – IR (KBr): 3080 vw, 3070 vw, 1620 m, 1590 vw, 1572 vw, 1485 w, 1472 w, 1440 m, 1422 vw, 1338 w, 1260 vw, 1152 vw, 1105 vw, 1065 m, 1045 sh, 1025 vw, 1005 sh, 995 m, 910 vw, 885 vw, 815 vw, 800 sh, 795 s, 760 s, 745 sh, 690 s cm⁻¹. – MS: $m/e = 424$ (bez. auf ⁵⁸Ni).

C₂₄H₂₀Ni₂ (425.9) Ber. C 67.69 H 4.73 Ni 27.57 Gef. C 67.97 H 4.94 Ni 27.38

[459/77]