

Journal of Organometallic Chemistry, 137 (1977) 367–371.
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON μ_3 -(TETRACARBONYL-KOBALTOGERMYLIDYN)-CYCLO-TRIS(TRICARBONYLKOBALT)- (3 Co—Co), $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge—Co}(\text{CO})_4$

GÜNTER SCHMID * und GÜNTER ETZRODT

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Lahnberge, 355 Marburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 29. April 1977)

Summary

GeBr_4 and $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ react to form the germylidyne—tricobalt cluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge—Co}(\text{CO})_4$. The comparison of the IR and mass spectra with the silylidyne cluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si—Co}(\text{CO})_4$, investigated by X-ray analysis, shows that $(\text{CO})_9\text{CoGe—Co}(\text{CO})_4$ corresponds structurally to $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si—Co}(\text{CO})_4$. The synthesis of the carbon homologue $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C—Co}(\text{CO})_4$ fails.

Zusammenfassung

GeBr_4 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ reagieren zu dem Germylidyne—trikobaltcluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge—Co}(\text{CO})_4$. Der Vergleich der IR- und Massenspektren mit dem röntgenstrukturanalytisch untersuchten Silylidynecluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si—Co}(\text{CO})_4$ zeigt, dass $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge—Co}(\text{CO})_4$ strukturell dem $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si—Co}(\text{CO})_4$ entspricht. Die Synthese des Kohlenstoffhomologen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C—Co}(\text{CO})_4$ gelingt nicht.

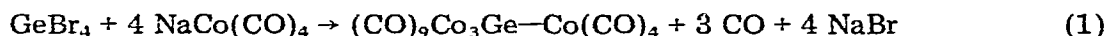
Einleitung

Kürzlich konnten wir über den ersten strukturell gesicherten Silylidyne—trikobaltcluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si—Co}(\text{CO})_4$ berichten [1], nachdem die homologen Methylidyne-Cluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C—R}$ seit nahezu 20 Jahren bekannt waren [2]. Dagegen scheint die Synthese von Zinn- und Blei-haltigen Clustern dieses Typs nicht zu gelingen. Unsere eigenen Versuche zur Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Sn—Co}(\text{CO})_4$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Pb—Co}(\text{CO})_4$ führten zur Isolierung von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ bzw. $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ [3]. Die Tendenz, mit Kobalt tetraedrische Cluster zu bilden, ist bei Zinn und Blei somit nicht mehr zu beobachten. Vielmehr werden die "offenen" tetraedrischen Komplexe gebildet. Die Frage nach der Existenz des Germylidyne—trikobaltclusters $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge—Co}(\text{CO})_4$ war für uns deshalb von besonderem Interesse. Bereits 1970 wurde das $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge—C}_6\text{H}_5$ erwähnt

[4], doch finden sich kaum Angaben über chemische oder spektroskopische Eigenschaften.

Darstellung von μ_3 -(Tetracarbonylkobaltogermylidyn)-cyclo-tris(tricarbonylkobalt)(3 Co—Co), $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge—Co}(\text{CO})_4$

Lässt man Germaniumtetrabromid und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ bei 55°C in n-Hexan einen Tag lang reagieren (Gl. 1), so kann aus der Lösung der Germylidyn-Cluster in



dunkelvioletten bis schwarzen Kristallen in 62 proz. Ausbeute isoliert werden. Zwischenprodukte wie sie im Falle von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ in den Verbindungen $\text{J}_3\text{Si—Co}(\text{CO})_4$ [5] bzw. $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si—J}$ gefunden wurden [1], liessen sich nicht nachweisen. Überraschend ist die vergleichsweise hohe Ausbeute, nachdem der Siliciumkomplex nur in 5% Ausbeute angefallen war. $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge—Co}(\text{CO})_4$ löst sich in trockenen, sauerstofffreien aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln sehr gut mit rot-violetter Farbe. An Luft tritt im Verlauf einiger Tage Zersetzung ein, während unter Inertgasschutz und Temperaturen unterhalb 10°C eine unbeschränkte Lagerfähigkeit zu bestehen scheint. Der Schmelzpunkt (unter N_2) liegt bei $131.5\text{—}132.5^\circ\text{C}$. Darüber tritt Zersetzung ein.

Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge—Co}(\text{CO})_4$ ist im $\nu(\text{CO})$ -Bereich bis auf geringe Frequenzunterschiede nahezu deckungsgleich mit demjenigen des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si—Co}(\text{CO})_4$ (s: Fig. 1) *.

Auch der übrige Teil der beiden Spektren ist praktisch identisch und zeigt ausschliesslich CO-Deformations- und Co—C-Valenzschwingungsbanden (Tabelle 1).

Auch das Massenspektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge—Co}(\text{CO})_4$ entspricht mit seinen charakteristischen Abbaureihen demjenigen des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si—Co}(\text{CO})_4$ weitgehend.

Tabelle 2 enthält die registrierten Peaks $>1\%$ bis zur Massenzahl m/e 251 (Co_3Ge^+). Die wenigen noch vorhandenen kleineren Massepeaks sind weggelassen, da sie wenig charakteristisch sind. Die Fragmente konnten durch das Isotopenmuster des Germaniums (^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge und ^{76}Ge) einwandfrei zugeordnet werden. In der Tabelle sind die Signale mit dem häufigsten Isotop ($^{74}\text{Ge} = 36.54\%$) angegeben. Ausgehend vom Molekülpeak bei m/e 674 wird der Abbau sämtlicher 13 CO-Gruppen bis zum Co_4Ge^+ beobachtet, welches gleichzeitig mit grösster Intensität auftritt und deshalb gleich 100% gesetzt wurde. Neben der Abbaureihe $(\text{CO})_n\text{Co}_4\text{Ge}^+$ mit $n = 13$ bis 0 treten noch die Fragmente $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{Ge}^+$ mit $n = 2$ bis 0 auf, die durch den Verlust der externen $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe zustandekommen. In einem Feldionisationsspektrum tritt der Molekülpeak (^{12}CO) $_{13}\text{Co}_4\text{Ge}^+$ mit der relativen Intensität von 100% auf, die Signale mit den übrigen Germaniumisotopen entsprechend ihrer natürlichen Häufigkeit.

* Die schwache Bande bei 2064 cm^{-1} wird durch geringe Mengen $(\text{CO})_{12}\text{Co}_4$ verursacht, die sich bei der Aufnahme des Spektrums bilden.

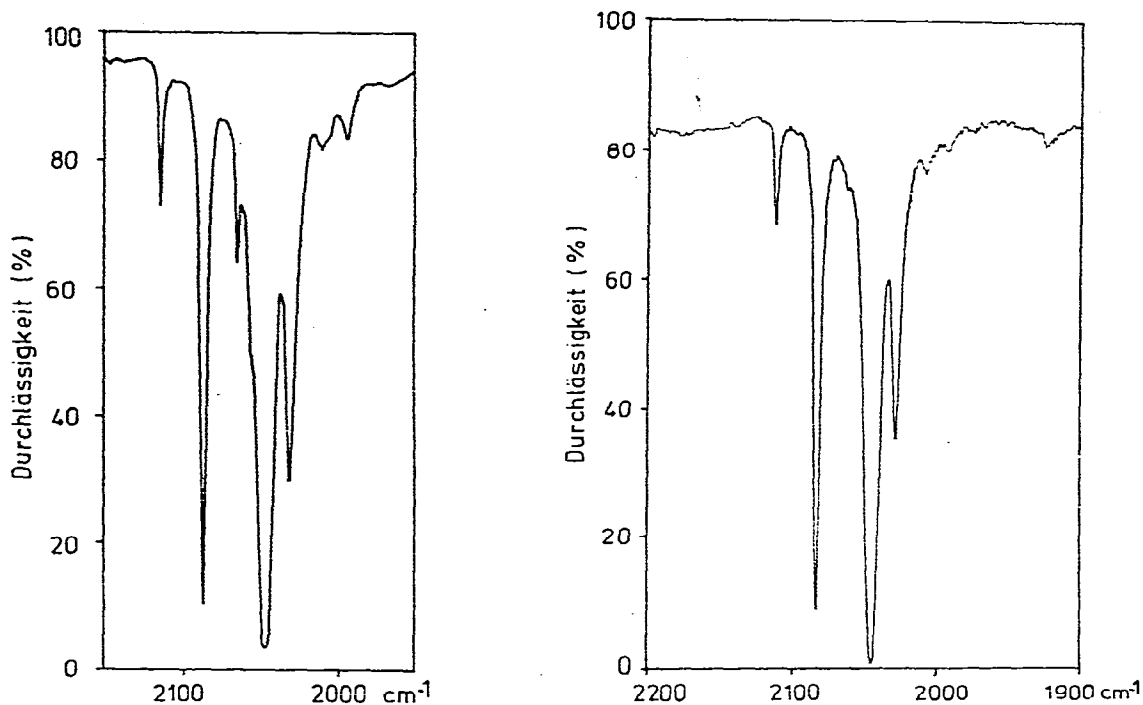


Fig. 1. IR-Spektren in $\nu(\text{CO})$ -Bereich von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$ (a) und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge}-\text{Co}(\text{CO})_4$ (b).

TABELLE 1

IR-DATEN VON $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$ UND $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge}-\text{Co}(\text{CO})_4$ ^a (cm^{-1})

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge}-\text{Co}(\text{CO})_4$
2114schw ^{b, c}	2112schw
2087st	2083st
2047sst	2045sst
2031m	2029m
2011sschw	2008sschw
1993sschw	1991sschw
545Sch	545Sch
540sst	540sst
518sst	518st
510sst	510st
497schw	497schw
482schw	482schw
	468schw
	450schw
443m	440m
423schw	423schw
408schw	408schw
	330m

^a Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich wurden die Spektren in n-Hexan-Lösung, (PE 225), von 600 bis 250 cm^{-1} als CsJ-Pressling (PE 457) aufgenommen. ^b Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen sind gegenüber l.c. [1] mit einem PE 225 Gitter-Spektrophotometer aufgenommen. ^c schw = schwach; m = mittel; st = stark; sst = sehr stark; sschw = sehr schwach.

TABELLE 2

MASSENSPEKTROSKOPISCHES FRAGMENTIERUNGSSCHEMA VON $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge}-\text{Co}(\text{CO})_4$ (70 eV, 20°C)

m/e	Rel. Intensität (%)	Ion
674	2.2	$(\text{CO})_{13}\text{Co}_4\text{Ge}^+$
646	6.2	$(\text{CO})_{12}\text{Co}_4\text{Ge}^+$
618	1.8	$(\text{CO})_{11}\text{Co}_4\text{Ge}^+$
590	3.9	$(\text{CO})_{10}\text{Co}_4\text{Ge}^+$
562	5.4	$(\text{CO})_9\text{Co}_4\text{Ge}^+$
534	40.6	$(\text{CO})_8\text{Co}_4\text{Ge}^+$
506	38.9	$(\text{CO})_7\text{Co}_4\text{Ge}^+$
478	32.4	$(\text{CO})_6\text{Co}_4\text{Ge}^+$
450	32.6	$(\text{CO})_5\text{Co}_4\text{Ge}^+$
422	38.4	$(\text{CO})_4\text{Co}_4\text{Ge}^+$
394	46.7	$(\text{CO})_3\text{Co}_4\text{Ge}^+$
366	35.7	$(\text{CO})_2\text{Co}_4\text{Ge}^+$
338	40.7	$(\text{CO})\text{Co}_4\text{Ge}^+$
335	8.5	$(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{Ge}^+$
310	100.0	Co_4Ge^+
307	16.1	$(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{Ge}^+$
279	13.7	$(\text{CO})\text{Co}_3\text{Ge}^+$
251	88.9	Co_3Ge^+

Diskussion

Die Identität der IR-Spektren von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge}-\text{Co}(\text{CO})_4$ sowie das Massenspektrum der Germaniumverbindung lassen keinen Zweifel an deren Struktur. Da der Silylidyn-trikobaltnonacarbonyl-Cluster durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist, folgt somit für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge}-\text{Co}(\text{CO})_4$ ein völlig analoger Molekülaufbau mit der Co_3Ge -Tetraedereinheit sowie einer externen $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe.

Schliesslich sei die Frage erörtert, warum Kohlenstoff, Silicium und Germanium zur Bildung der Tetraeder Co_3E ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) befähigt sind, Zinn und Blei nach unseren eigenen Untersuchungen jedoch nicht. Trotz ausgiebiger Bemühungen ist es nicht gelungen, den Methylydyncuster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{Co}(\text{CO})_4$ zu isolieren, obwohl die Co_3C -Clustereinheit als besonders leicht zugänglich und stabil bekannt ist. Dieser Befund, sowie die Tatsache, dass $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$ in 5%,

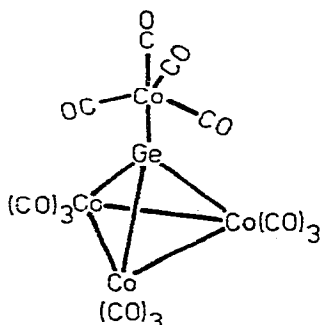


Fig. 2. Strukturvorschlag für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge}-\text{Co}(\text{CO})_4$.

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge}-\text{Co}(\text{CO})_4$ dagegen in etwa 60% Ausbeute anfällt, legen nahe, dass die Grösse der Atome C, Si, Ge, Sn und Pb die entscheidende Rolle für die Stabilität dieser Clustertypen spielt. Kohlenstoff, Silicium und Germanium bilden zwar sämtlich heteronukleare, tetraedrische Kobaltcluster, jedoch ist nur Silicium und insbesondere Germanium gross genug, noch eine $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe zu binden. Die Existenz von $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ und $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ [3] andererseits zeigt, dass Zinn und Blei zwar 4 $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen binden können, jedoch für den Aufbau eines Co_3Sn - bzw. Co_3Pb -Tetraeders zu gross sind.

Die Existenz von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge}-\text{C}_6\text{H}_5$ [4] zeigt, dass es möglich sein sollte, die Reste am Germanium noch weitgehend zu variieren.

Beschreibung der Versuche

GeBr_4 und das zur Darstellung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ benötigte $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden käuflich erworben. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit den Perkin-Elmer Spektrophotometern 457 und 225. Das Massenspektrum wurde mit einem Gerät der Firma Varian MAT 711 aufgenommen.

Die Handhabung der Substanzen geschah stets in einer Atmosphäre trockenen Stickstoffs, die Umsetzungen erfolgten in sorgfältig absolutierten und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln in herkömmlichen Schliffapparaturen.

Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge}-\text{Co}(\text{CO})_4$

4.13 g GeBr_4 (10.7 mMol) und 8.01 g $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ (41.3 mMol) werden in fester Form in einem 250 ml Stickstoffkolben, versehen mit Rückflusskühler und Stickstoffüberleitung, vorgelegt und mit 100 ml Petroläther und 50 ml Benzol versetzt. Man rührt 2.5 Stunden bei Raumtemperatur, wobei unter Braunfärbung der Lösung Gasentwicklung (CO) einsetzt. Anschliessend wird bei einer Ölbadtemperatur von 55°C weitere 20 Stunden gerührt, um nach dem Erkalten von ungelöstem NaBr und geringen Verunreinigungen abzufritten. Man entfernt im Vakuum die Lösungsmittel und kristallisiert den nahezu schwarzen Rückstand aus Petroläther um. Ausbeute: 4.45 g (61.9%, bezogen auf eingesetztes GeBr_4). (Gef.: C, 23.23; Co, 35.73; Ge, 9.11. $\text{C}_{13}\text{Co}_4\text{GeO}_{13}$ ber.: C, 23.22; Co, 35.05; Ge, 10.80%. Mol.-Gew. (massenspektrometrisch): gef. 674; ber. 674.)

Dank

Beim "Fonds der Chemischen Industrie" bedanken wir uns verbindlichst für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 G. Schmid, V. Bätzel und G. Etzrodt, J. Organometal. Chem., 112 (1976) 345.
- 2 R. Markby, J. Wender, R.A. Friedel, F.A. Cotton und H.W. Sternberg, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 6529.
- 3 G. Schmid und G. Etzrodt, J. Organometal. Chem., 131 (1977) 477.
- 4 R. Ball, M.J. Bennet, E.H. Brooks, W.A.G. Graham, J. Hoyano und S.M. Illingworth, Chem. Commun., (1970) 592.
- 5 G. Etzrodt, Dissertation, Universität Marburg, 1977.