

Bis(trifluormethylisocyanid)-(η-pentamethylcyclopentadienyl)-cobalt. Darstellung und Oxidation zu Trifluormethylisocyanid-(η-pentamethylcyclopentadienyl)-dihalogeno-cobalt

Dieter Lentz * und Brigitte Pötter

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Freie Universität Berlin, Fabeckstrasse 34–36, 1000 Berlin 33

(Eingegangen den 29. Mai 1987)

Abstract

Ligand substitution in $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) by trifluoromethyl isocyanide yields $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)_2$. Due to the high electron density at the metal atom, the NC vibrations are shifted to low wavenumbers ($1906, 1832 \text{ cm}^{-1}$) compared to the free isocyanide. This compound is rapidly oxidized by halogenes to the corresponding halogeno complexes $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$).

Zusammenfassung

Ligandensubstitution von $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) durch Trifluormethylisocyanid ergibt $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)_2$. Auf Grund der hohen Elektronendichte am Metallatom liegen die NC-Valenzschwingungen, verglichen mit dem freien Isocyanid, sehr tief ($1906, 1832 \text{ cm}^{-1}$). Mit Halogen erfolgt rasche Oxidation zu den entsprechenden Halogenokomplexen $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$).

Einleitung

Unsere Untersuchungen des Trifluormethylisocyanidliganden haben gezeigt, dass dieser ein starker π-Akzeptorligand ist, der ähnlich wie der Carbonylligand in der Lage ist, niedrige Oxidationsstufen zu stabilisieren [1–3]. Trifluormethylisocyanidkomplexe mit Metallen in höheren Oxidationsstufen waren hingegen bisher noch nicht bekannt.

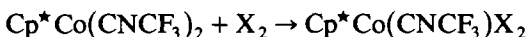
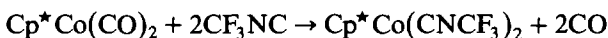
Ergebnisse und Diskussion

Trifluormethylisocyanid reagiert mit Dicarbonyl(η-pentamethylcyclopentadienyl)cobalt in glatt verlaufender Reaktion zu Bis(trifluormethylisocyanid)-(η-pentamethylcyclopentadienyl)cobalt.

Tabelle 1

Spektroskopische Daten von $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)_2$, $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)\text{Cl}_2$, $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)\text{Br}_2$ und $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)\text{I}_2] \cdot \text{I}_2$

	$\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)_2$	$\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)\text{Cl}_2$	$\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)\text{Br}_2$	$\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)\text{I}_2 \cdot \text{I}_2$
IR (cm^{-1})	1906s 1932vs	2140s	2099s	2075s
$^1\text{H-NMR}$ (ppm)	1.70	1.51	1.72	2.15
$^{19}\text{F-NMR}$ (ppm)	-48.2	-47.6	-47.2	-47.0
$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm)	9.8(CH_3) $^1\text{J}(\text{CH})$ 128 Hz 99.2 (C_5) 114.0(CF_3) $^1\text{J}(\text{CF})$ 260 Hz 231.4(CN)		10.5(CH_3) $^1\text{J}(\text{CH})$ 129.5 Hz 101.0(C_5) zu geringe Intensität 180.3(CN)	11.4(CH_3) $^1\text{J}(\text{CH})$ 129 Hz 101.0(C_5) zu geringe Intensität zu geringe Intensität



$\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)_2$ bildet orange, luftempfindliche Kristalle, die sich in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut lösen. Wie auch $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CNC})_3$ [2] zeigt auch $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)_2$ die NC-Valenzschwingungen bei sehr niedrigen Wellenzahlen und die Resonanz des Isocyanidkohlenstoffatoms im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird bei sehr niedrigem Feld beobachtet (Tab. 1). Dies steht in Einklang mit dem schon bei anderen Komplexen beobachteten sehr starken π -Akzeptorvermögen des Trifluormethylisocyanidliganden. Der Austausch eines Trifluormethylisocyanidliganden durch Triphenylphosphan gelingt im Einklang mit einer sehr starken Metall-Kohlenstoff-Bindung nicht.

Bis(trifluormethylisocyanid)-(η -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt lässt sich mit Halogenen glatt oxidieren. Die Stabilität der Trifluormethylisocyanid-(η -pentamethylcyclopentadienyl)-(dihalogeno)-cobalt-Komplexe fällt in der Reihenfolge I, Br, Cl. So versetzt sich $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)\text{Cl}_2$ selbst im Vakuum abgeschmolzenen Ampullen bei Raumtemperatur langsam. Dennoch war es möglich, die Verbindung spektroskopisch zu charakterisieren. Die NC-Valenzschwingung, die entsprechend der niedrigeren Elektronendichte am Zentralatom zwischen 2070 und 2150 cm^{-1} beobachtet wird, verschiebt sich mit zunehmender Elektronegativität des Halogenoliganden zu höheren Wellenzahlen. In Gegenwart von Iod kristallisiert $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)\text{I}_2$ mit einem Molekül Iod pro Formeleinheit als $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)\text{I}_2] \cdot \text{I}_2$.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Argon-Atmosphäre durchgeführt. ^1H -, ^{19}F - und ^{13}C -NMR Spektren: FX 90Q der Firma JEOL (^{19}F : 84.25 MHz, ^1H : 89.55 MHz, ^{13}C : 22.49 MHz). IR-Spektren: Beckman ACCULAB TM 10 und Perkin-Elmer 983. Massenspektren: MAT 711 (80 eV) der Firma Varian. C,H,N-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts bzw. Fa. Beller, Göttingen.

Die Handhabung gasförmiger und leicht flüchtiger Verbindungen erfolgte an einer konventionellen Glasvakuumapparatur. Die Menge des eingesetzten Trifluor-

methylisocyanids wurde über PVT-Techniken bestimmt. Trifluormethylisocyanid [4] und $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2$ [5] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Bis(trifluormethylisocyanid)-(η-pentamethylcyclopentadienyl)-cobalt

Zu 560 mg (2.2 mmol) $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2$ in einem 100 ml Zweihalskolben mit Hahn werden 30 ml n-Pentan und 6 mmol CF_3NC zukondensiert. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur tritt heftige Gasentwicklung (CO) auf. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird in einen Sublimator überführt, das Lösungsmittel im Vakuum bei -40 bis -30°C abgepumpt und der Rückstand bei $40^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar an einen auf -20°C gekühlten Finger sublimiert. Ausb. 730 mg (87% d.Th.), orange, luftempfindliche Kristalle, Schmp. 42°C . Gef.: C, 43.97; H, 4.02; Co, 15.18; F, 29.4; N, 7.33. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{CoF}_6\text{N}_2$ (384.21) ber.: C, 43.77; H, 3.93; Co, 15.34; F, 29.67; N, 7.29%. MS (80 eV), $m/z = 384$ (M^+ , 56), 289 ($M - \text{CNCF}_3^+$, 83), 270 ($\text{Cp}^*\text{CoCNCF}_2^+$, 13), 194 (Cp^*Co^+ , 100) und kleinere Fragmentionen.

Trifluormethylisocyanid-(η-pentamethylcyclopentadienyl)-(diiodo)-cobalt · I₂

0.72 g (1.85 mmol) $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)_2$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Hierzu werden bei Raumtemperatur 1.01 g (4 mmol) I_2 in 60 ml innerhalb von 15 min zugegeben. Die orangebraune Lösung wird in einen 250 ml Einhalskolben überführt und mit 70 ml n-Hexan versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bis zu beginnender Kristallisation wird bei -20°C auskristallisiert. Ausb.: 0.84 g (50%), schwarze Kristalle, Schmp. 168°C . Gef.: C, 18.26; H, 1.93; Co, 7.76; F, 6.3; I, 63.72; N, 1.76. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{CoF}_3\text{I}_4\text{N}$ (796.80) ber.: C, 18.09; H, 1.90; Co, 7.40; F, 7.15; I 63.71; N, 1.76%. MS (80 eV) $m/z = 543$ ($\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)\text{I}_2^+$, 8), 448 ($\text{Cp}^*\text{COI}_2^+$, 4), 416 ($\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CNCF}_3)\text{I}$, 16), 321 (Cp^*CoI , 37).

Trifluormethylisocyanid-(η-pentamethylcyclopentadienyl)-(dibromo)-cobalt

0.62 g ($\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CF}_3\text{NC})_2$ (1.6 mmol) werden in 50 bis 60 ml n-Hexan gelöst. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren eine Lösung von 0.6 g Brom (3.7 mol) in n-Hexan dazugegeben. Es bildet sich sofort ein Niederschlag, der durch Zugabe von CH_2Cl_2 wieder gelöst wird. Ein eventuell durch Verunreinigung des Ausgangsproduktes verbleibender unlöslicher Rückstand wird über eine Umkehrfritte abfiltriert. Die Lösung wird eingeeengt und bis zur beginnenden Kristallisation mit Hexan versetzt. $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CF}_3\text{NC})\text{Br}_2$ wird bei -70°C auskristallisiert. Die Mutterlauge wird abpipettiert, die Kristalle werden mit Pentan gewaschen und im Argonstrom getrocknet. Ausb. 0.56 g (78%) schwarze Nadeln, die unter dem Mikroskop im Durchlicht rosa-braun erscheinen. Schmp. 160°C (Zers.). Gef.: C, 31.61; H, 3.74; N, 3.20. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{CoBr}_2\text{F}_3\text{N}$ (448.99) ber.: C, 32.10; H, 3.37; N, 3.12%. MS: m/z 546 (2%), 368 (3%), 352 (70%), 273 (31%), 272 (35%), 219 (5%), 194 (13%), 193 (6%), 192 (9%), 177 (4%), 135 (100%), 134 (31%), 133 (18%), 119 (80%), 105 (30%), 91 (24%), 69 (15%).

Trifluormethylisocyanid-(η-pentamethylcyclopentadienyl)-(dichloro)-cobalt

0.7 g $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CF}_3\text{NC})_2$ (1.8 mmol) werden in 50 ml Pentan gelöst. Bei 0°C wird Chlor durch die Lösung geleitet. Es fallen sofort kupferfarbene Kristalle aus, die über eine Umkehrfritte abfiltriert und mit wenig Pentan gewaschen werden. $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CF}_3\text{NC})\text{Cl}_2$ bildet Nadeln, die unter dem Mikroskop durchsichtig braun

erscheinen. Die Verbindung ist sehr sauerstoff- und temperaturempfindlich. Eine im Hochvakuum abgeschmolzene Probe zersetzt sich innerhalb 12 h bei RT vollständig. In Lösung erfolgt ebenfalls Zersetzung. Die Farbe verändert sich dabei von kupferfarben zu schwarzviolett. Ausb. 0.59 (77%), kupferfarbene Kristalle, Schmp.: > 89 °C (Zers.), MS: m/z 264 (6%), 229 (5%), 228 (4%), 194 (2%), 193 (3%), 192 (2%), 191 (3%), 136 (19%), 135 (63%), 134 (79%), 133 (22%), 120 (30%), 119 (100%), 105 (30%), 91 (36%), 69 (13%).

Eine Elementaranalyse war aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindung nicht möglich.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 D. Lentz, Chem. Ber., 117 (1984) 415.
- 2 D. Lentz, J. Kroll und Ch. Langner, Chem. Ber., 120 (1987) 303.
- 3 H. Oberhammer und D. Lentz, Inorg. Chem., 24 (1985) 1271.
- 4 D. Lentz, J. Fluor. Chem., 24 (1984) 523.
- 5 L.R. Byers und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 19 (1980) 277.