

DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG EINER DIMETHYLIDYNTRI-KOBALT-HEXACARBONYL-CLUSTERVERBINDUNG

GÜNTER SCHMID und BERND STUTTE

Chemische Institute der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 2. November 1971)

SUMMARY

The reaction between $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in the molar ratio of 7/9 leads to the paramagnetic cluster compound $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$. IR-, ^{11}B and mass spectroscopic investigations as well as the determination of the magnetic moment of 1.9 BM support the proposed trigonal bipyramidal structure with a Co_3C_2 cluster unit.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion zwischen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ im Molverhältnis 7/9 führt zu der paramagnetischen Clusterverbindung $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$. IR-, ^{11}B - und massenspektroskopische Untersuchungen sowie die Ermittlung des magnetischen Moments von 1.9 BM stützen die Annahme einer trigonal-bipyramidalen Struktur mit einer Co_3C_2 -Cluster-Einheit.

Die Substanzklasse der Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Verbindungen $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CY}$ ($\text{Y} = \text{H}$, Halogen, Alkyl, Aryl, COOCH_3 u.a.)¹, deren gemeinsames Strukturelement ein tetraedrischer Cluster aus einem Kohlenstoff- und drei Kobaltatomen darstellt, zeichnet sich durch ihre leichte Zugänglichkeit, ihre relativ geringe chemische Reaktionsfähigkeit und besonders ihren Diamagnetismus aus. Strukturell analoge Verbindungen, bei denen ein anderes Nichtmetallatom das C-Atom ersetzt, sind bislang von den Elementen Schwefel^{2,3}, Selen^{4,5}, Tellur⁵ und Germanium⁶ bekannt geworden. Überraschend ist, dass noch keine entsprechenden Silylidyn-Verbindungen hergestellt werden konnten. Zwei Si enthaltende Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Verbindungen wurden kürzlich beschrieben. Die Si-Atome sind hier jedoch nicht Bestandteil der Clustereinheit, sondern des Liganden Y [$\text{Y} = \text{OSiR}_3$ ⁷, $\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_4$ ⁸]. Entsprechendes gilt für die Verbindung $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBH}_2\text{NR}_3$ ^{8,9}. Versuche, durch Umsetzung von Cl_3BNR_3 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu Bor-haltigen Clustereinheiten zu gelangen, führten, je nach den verwendeten Molverhältnissen, zu $\text{Co}_3(\text{CO})_9[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ ¹⁰ oder $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$. Über letztere Verbindung wird im Folgenden berichtet.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$

Lässt man Dikobalt-oktacobonyl mit Triäthylamin-trichlorboran im Molverhältnis 7/9 bei 60° in Benzol reagieren, so setzt alsbald Gasentwicklung ein, während die Lösung eine tief dunkelrote Farbe annimmt. Nach etwa 2 Stunden ist die Gasentwicklung beendet. Man trennt das gebildete CoCl_2 ab und kann aus der Lösung schwarze Kristalle von $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ in etwa 50%iger Ausbeute isolieren. Der Komplex löst sich in inerten organischen Lösungsmitteln wie

$$2 \text{Co}_2(\text{CO})_8 + 2 \text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2 + \text{CoCl}_2 + 8 \text{CO}$$

Pentan, Benzol, Tetrahydrofuran u.a. mässig. Beim Erhitzen tritt ab etwa 100° langsame Zersetzung ein, ohne dass ein definierter Schmelzpunkt zu beobachten ist. Gegenüber Luftwirkung ist die Verbindung relativ inert, doch scheint sie, auch unter Inertgas, einer langsamen Eigenzersetzung zu unterliegen. Dies äussert sich in der Bildung von elementarem Kobalt bzw. farblosen und grünen Verunreinigungen, die bislang noch nicht identifiziert wurden. Dagegen scheint $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ röntgenstabil zu sein, wie orientierende Messungen mit Cu-K_α -Strahlung über mehrere Tage zeigten.

Spektroskopische und magnetische Untersuchungen

Die folgenden spektroskopischen und magnetischen Untersuchungen der Verbindung $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ dienen im wesentlichen zur Aufklärung von Struktur- und Bindungsfragen. Es ist naheliegend, die Geometrie dieser Verbindung von den bekannten Strukturen der Methylidyntrikobalt-nonacarbonyle abzuleiten, wobei das strukturell aufgeklärte $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{COBH}_2\text{NR}_3)$ die grösste Verwandtschaft zum $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ zeigen sollte. Die Verbindungen unterscheiden sich in der Zahl der CO- und Methylidyn-Gruppen. Mit der berechtigten Annahme, dass beide $\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Gruppen im $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ in gleicher Weise gebunden sind wie die COBH_2NR_3 -Gruppe im $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{COBH}_2\text{NR}_3)$, resultiert als Struktur eine trigonale Bipyramide, in der an jedes der drei Co-Atome 2 terminale CO-Gruppen gebunden sind.

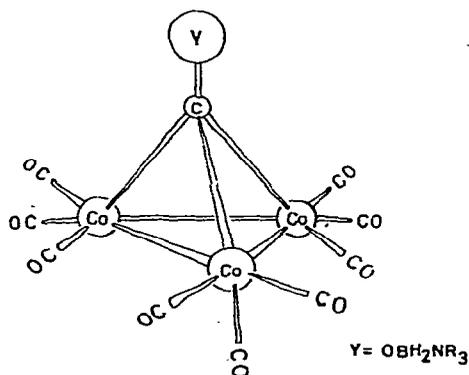
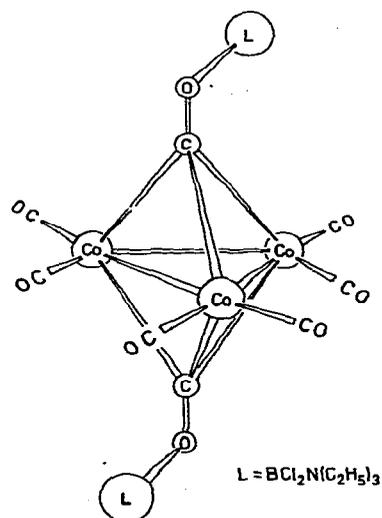
Das Massenspektrum von $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ wurde bei 70° und einer Energie von 70 eV aufgenommen. In der Tabelle sind die Molekülbruchstücke für die Massenzahlen $m/e > 100$ zusammengestellt. Intensitäten sind nicht angegeben, da diese im Bereich $m/e > 100$ unter 3% lagen. Wie ersichtlich, konnte das Molekülion der Massenzahl 765 nicht nachgewiesen werden.

Das Bruchstück mit der grössten Masse findet sich bei 612 und entspricht dem $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{COC}_2\text{H}_5)\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$, das durch Abspaltung von $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entstanden sein kann. Vom Ion $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{COC}_2\text{H}_5)\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ leiten sich 2 Zerfallsreihen ab. Das massereichste Ion (583) in Spalte a besitzt eine Äthylgruppe, dasjenige in Spalte c (511) eine Triäthylamin-Gruppe weniger als das genannte Ion bei $m/e = 612$. Das Mutterion der Zerfallsreihe a, $\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$, wird unter sukzessiver Abspaltung von 7 CO-Gruppen und der $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Gruppe zum $\text{Co}_3\text{COBCl}_2^+$ abgebaut. Auch die Zerfallsreihe c führt unter C_2H_5 - und CO-Abspaltung zum $\text{Co}_3\text{COBCl}_2^+$. Die beiden Zerfallsreihen a und c unterscheiden sich somit nur darin, dass einmal zuerst eine Äthylgruppe und zuletzt $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ abgespalten wird, während dieser Vorgang in Reihe c umgekehrt verläuft.

TABELLE 1

FRAGMENTIERUNGSSCHEMA DES $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$

m/e	Ion		
	a	b	c
612	$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{COC}_2\text{H}_5)\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
583	$\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
555	$\text{Co}_3(\text{CO})_6\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
527	$\text{Co}_3(\text{CO})_5\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
511			$\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{COC}_2\text{H}_5)\text{COBCl}_2^+$
499	$\text{Co}_3(\text{CO})_4\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
482			$\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{COBCl}_2^+$
471	$\text{Co}_3(\text{CO})_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
454			$\text{Co}_3(\text{CO})_6\text{COBCl}_2^+$
443	$\text{Co}_3(\text{CO})_2\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
426			$\text{Co}_3(\text{CO})_5\text{CoBCl}_2^+$
415	$\text{Co}_3(\text{CO})\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
398			$\text{Co}_3(\text{CO})_4\text{COBCl}_2^+$
387	$\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$		
370			$\text{Co}_3(\text{CO})_3\text{COBCl}_2^+$
342			$\text{Co}_3(\text{CO})_2\text{COBCl}_2^+$
314			$\text{Co}_3(\text{CO})\text{COBCl}_2^+$
286		$\text{Co}_3\text{COBCl}_2^+$	
224		Co_3CCl^+	
182		$\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	
172		?	
154		$\text{Cl}_2\text{BNH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	
144		?	
118		$\text{ClBN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	
101		$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	

Fig. 1. Struktur von $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{COBH}_2\text{NR}_3)$.Fig. 2. Strukturvorschlag für $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$.

Die übrigen Bruchstücke sind für Strukturaussagen ohne Bedeutung, da es sich um Abbauprodukte des $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ handelt. Die zugeordneten Fragmente zeigen alle das geforderte Isotopenmuster, das im wesentlichen durch die Bor- und Chlorisotope der BCl_2 -Gruppen geprägt ist. Der vorliegende Abbau zeigt, dass der Co_3C -Gruppierung grosse Stabilität zukommt, wie dies auch aus den Abbaumechanismen von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CY}$ -Molekülen hervorgeht¹¹⁻¹³. Dies lässt verständlich werden, weshalb hier vor der Abspaltung von CO-Gruppen eine Umlagerung der wohl instabileren trigonal-bipyramidalen Clustereinheit in $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CY}$ -ähnliche Moleküle erfolgt.

Das IR-Spektrum von $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ belegt die Abwesenheit von brückengebundenen CO-Gruppen. Im Bereich terminaler CO-Gruppen sind dagegen 4 scharfe Absorptionsbanden bei 2092 (m), 2054 (s), 2040 (ss) und 2022 (s) cm^{-1} (m=mittel, s=stark, ss=sehr stark) zu beobachten. Sie sind mit der vorgeschlagenen Struktur in guter Übereinstimmung. Zwischen 1400 und 250 cm^{-1} entspricht das Spektrum bis auf 4 neue Banden bei 1224, 976, 954 und 525 cm^{-1} demjenigen von $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Während die Schwingungen bei 976 und 954 cm^{-1} nicht eindeutig zuzuordnen sind, kann jene bei 525 cm^{-1} mit Carbonyl-Deformationsschwingungen, die andere bei 1224 mit der Anwesenheit einer B-O-Bindung in Einklang gebracht werden.

Das UV-Spektrum der in Benzol gelösten Substanz weist eine breite Absorption bei 19700 cm^{-1} auf. Diese Bande kann mit derjenigen des $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bei 19400 cm^{-1} verglichen werden⁹.

Die Anwesenheit vierbindigen Bors im Molekül belegt das ^{11}B -Kernresonanzspektrum. Die Lage des allerdings sehr breiten und intensitätsschwachen Signals bei -7.5 ± 2 ppm (bezogen auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als ext. Standard) ist charakteristisch für sp^3 -hybridisiertes Bor, wie Vergleiche mit ähnlichen Verbindungen zeigen: $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{CH}_3)_3$, -10.2 ppm; $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, -10.5 ppm.

Die ungerade Gesamtzahl der Elektronen im $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ legte von vornherein die Anwesenheit mindestens eines ungepaarten Elektrons im Cluster nahe. Nachdem das schlecht aufgelöste ^{11}B -Kernresonanzspektrum sowie das völlige Versagen der ^1H -NMR-Methode den Paramagnetismus der Verbindung vermuten liessen, konnte dieser durch magnetische Messungen bewiesen werden. Die an einer Substanzprobe nach der Gouy-Methode ermittelten Werte von 1.9 BM bei 293 K und 1.7 BM bei 93 K sind mit der Anwesenheit eines ungepaarten Elektrons in guter Übereinstimmung und unterstützen die vermutete Struktur*. Die Verbindungen $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CY}$, die sämtlich diamagnetisch sind, erfüllen die Edelgasregel. Jedes Co-Atom erhält durch Bindung mit 3 CO-Gruppen 6, durch die Co-C-Bindung 1 und durch die Co-Co-Bindungen 2 zusätzliche Elektronen. Die vorliegende Clusterverbindung dagegen besitzt pro Co-Atom ein Elektron weniger, da je eine CO-Gruppe durch eine Co-C-Bindung ersetzt ist. Die Tatsache, dass beim $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ kein 3 ungepaarten Elektronen entsprechendes magnetisches Moment zu finden ist, spricht für die zu erwartende Elektronendelokalisierung im Co_3C_2 -Cluster, die Spinpaarung bewirkt. Die Anzahl bekannter paramagnetischer Cluster-Verbindungen ist recht gering. $\text{Ni}_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_2$ ¹⁴ oder $\text{Ni}_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{S}_2$ ¹⁵,

* Über noch laufende detaillierte magnetische Untersuchungen soll an anderer Stelle berichtet werden.

ebenfalls bipyramidaler Struktur, zeigen magnetische Momente von 1.7 bis 1.8 BM, ebenfalls entsprechend einem ungepaarten Elektron.

Analytische Zusammensetzung, IR- ^{11}B - und Massenspektrum sowie vor allem die magnetischen Daten unterstützen die vorgeschlagene Struktur, die keine sinnvolle Alternative zuzulassen scheint. Endgültigen Aufschluss soll eine Röntgenstrukturanalyse bringen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung, Reinigung und Aufbewahrung von $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ erfolgten in einer Stickstoffatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden absolutiert und frisch destilliert eingesetzt.

Das Massenspektrum wurde mit einem Atlas CH4-Gerät, das IR-Spektrum mit einem Gitterspektrometer Perkin-Elmer 225 aufgenommen. Für die Kernresonanzuntersuchungen stand ein Gerät der Firma Varian HA 100 zur Verfügung. Die Suszeptibilitätsmessungen wurden nach der Gouy-Methode ermittelt, wozu ein Elektromagnet vom Typ B-E-10 C8 der Firma Bruker-Physik-AG und eine Vakuum-Mikrowaage, Modell 4107 der Firma Sartorius verwendet wurden.

$\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wurde nach Literaturvorschrift¹⁶ hergestellt, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ käuflich erworben. Die Analysen wurden in der Analytischen Abteilung des Fachbereiches Chemie der Universität Marburg und bei der Firma A. Bernhardt, Elbach, ausgeführt.

Darstellung von $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$

12.0 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (35 mmol) und 10.0 g $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (46 mmol) wurden in 150 ml Benzol gelöst und auf 60° erhitzt. Dabei machte sich eine heftige Gasentwicklung bemerkbar. Die Lösung, die sich tiefrot färbte, wurde 2 Stdn. bei $58\text{--}62^\circ$ gerührt. Dabei schieden sich blaugrüne Kristalle ab. Diese wurden abgefrittet. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, wobei 12.6 g einer dunkelbraunen Substanz übrigblieben. Diese wurde 8 mal mit je 300 ml Pentan extrahiert. Die Extrakte wurden eingedampft und der dabei zurückbleibende Feststoff 3 Stdn. lang auf 70° erhitzt, wobei geringe Mengen von $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ absublimierten. Umkristallisieren aus 600 ml Benzol mit anschließendem Trocknen im HV lieferte 9.6 g feinkristallines Produkt. Versuche zur Erzielung einer maximalen Ausbeute wurden nicht unternommen. Ausbeute 9.6 g $\text{Co}_3(\text{CO})_6[\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$, 52% bezogen auf eingesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. (Gef.: C, 31.6; H, 3.7; B, 2.2; Cl, 17.1; Co, 24.6; N, 3.3. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{Co}_3\text{N}_2\text{O}_8$ ber.: C, 31.33; H, 3.94; B, 2.82; Cl, 18.59; Co, 23.06; N, 3.65%.)

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 G. Pályi, F. Piacenti und L. Markó, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 4 (1970) 109.
- 2 E. W. Abel und B. C. Crosse, *Organometal. Chem. Rev.*, 2 (1967) 443.

- 3 E. Klumpp, G. Bor und L. Markó, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1454.
- 4 L. F. Dahl, *Progress in Coordination Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1968, S. 244.
- 5 C. E. Stronse und L. F. Dahl, *15th ACS National Meeting*, Minneapolis, Abstracts of Papers, INOR 180, 1969.
- 6 R. Ball, M. J. Bennett, E. H. Brooks, W. A. G. Graham, J. Hoyano und S. M. Illingworth, *J. Chem. Soc. D*, (1970) 592.
- 7 C. D. Mann, A. J. Cleland, S. A. Fieldhouse, B. H. Freeland und R. J. O'Brien, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C61.
- 8 S. A. Fieldhouse, A. J. Cleland, B. H. Freeland, C. D. M. Mann und R. J. O'Brien, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2536.
- 9 F. Klanberg, W. B. Askew und L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2265.
- 10 G. Schmid, unveröffentlichte Versuche.
- 11 B. H. Robinson und J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2045.
- 12 M. J. Mays und R. N. F. Simpson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1444.
- 13 R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2075.
- 14 E. O. Fischer und C. Palm, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1725.
- 15 H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman und L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3272.
- 16 W. Gerrard, M. F. Lappert und C. A. Pearce, *J. Chem. Soc.*, (1953) 381.

J. Organometal. Chem., 37 (1972)