

## ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

### XCIX \*. CYANID UND ISOTHIOCYANAT ALS SUBSTITUENTEN IN CARBEN-LIGANDEN

ERNST OTTO FISCHER \*, PETER STÜCKLER und FRITZ ROLAND KREISSL

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, D 8 München 2, Arcisstrasse 21 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. September 1976)

#### Summary

The reaction of cationic carbyne complexes of manganese and rhenium with the pseudohalides cyanide and isothiocyanate yields novel carbene complexes. The reaction proceeds by nucleophilic attack of the anions at the carbyne carbon in the cationic complex. The structures of the new complexes are derived from spectroscopic data and elemental analyses.

#### Zusammenfassung

Kationische Carbinkomplexe des Mangans und Rheniums lassen sich mit den Pseudohalogeniden Cyanid und Rhodanid in glatter Reaktion zu neuartigen Carbenkomplexen umsetzen. Die Reaktion läuft über einen nukleophilen Angriff am Carbinkohlenstoff des kationischen Komplexes. Die Strukturen der neuen Komplexe werden aus spektroskopischen Untersuchungen und analytischen Befunden abgeleitet.

---

#### Einleitung

Die Stabilisierung eines Carbenkohlenstoffatoms in Übergangsmetallicarbenkomplexen erfolgt vornehmlich durch ein Heteroatom in  $\alpha$ -Stellung. Nach der Darstellung der ersten Alkoxyorganylcarbenliganden [2] konnten durch Folgereaktionen [3,4] oder andere Synthesewege [5,6] als weitere Heteroatome Silizium, Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Selen in den Carbenliganden eingeführt werden.

In neueren Arbeiten wurden verschiedene Darstellungsarten für Carbenkom-

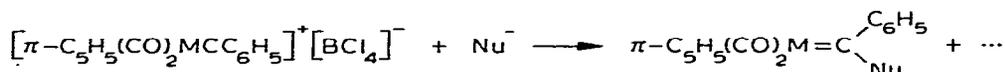
---

\* XCVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

plexe, darunter ein Methylenkomplex, beschrieben, die entweder zu einem Halogensubstituenten am Carbenliganden [7,8] führen, oder bei denen das Carben-C-Atom ohne jedes Heteroatom lediglich durch mesomere Effekte [9] der Substituenten am Carbenkohlenstoff oder durch Koordination am Übergangsmetall [10–16] stabilisiert wird. Darüberhinaus ist eine weithin anwendbare Reaktion die Umsetzung kationischer Carbinkomplexe mit nukleophilen Reaktionspartnern [17–19].

### Präparative Ergebnisse

Die Reaktion von kationischen Carbinkomplexen des Typs  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MCC}_6\text{H}_5]^+[\text{BCl}_4]^-$  mit Cyanid- und Rhodanidanionen gemäss Gl. 1 führt bei



Gl. 1: (a) Nu = CN, M = Mn; (b) Nu = CN; M = Re; (c) Nu = SCN; M = Mn; (d) Nu = SCN; M = Re.

tiefen Temperaturen zu intensiv gefärbten, diamagnetischen Cyclopentadienylcyanophenylcarben-dicarbonylmetall- (a, b) bzw. Cyclopentadienyl-isothiocyanatophenylcarben-dicarbonylmetallkomplexen (c, d).

Die Komplexe c und d sind in Hexan mässig, in polaren Lösungsmitteln etwas besser löslich und besitzen einen unangenehm stechenden Geruch. Die Komplexe a und b lösen sich nahezu nicht mehr in Hexan und auch nur wenig in Methylenchlorid. Ihre Stabilität in Substanz und in Lösung ist ausgezeichnet, mit Ausnahme von a; hier findet bei längerem Stehen in Methylenchlorid bei Raumtemperatur Zersetzung statt.

### Spektroskopische Identifizierung

#### IR-Spektren

Im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich treten die für einen Dicarbonylkomplex zu erwartenden zwei Absorptionen für die Carbonylliganden und eine schwache (a und b) oder mittlere breite (c und d) Bande für die CN-Streckschwingung auf.

Die Zuordnung in Tabelle 1 erfolgte anhand der Intensitätsverhältnisse, da für die CO-Schwingungen gewöhnlich sehr starke Absorptionsbanden beobachtet werden.

Mit den Daten der  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen kann man die  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der neuen Carbenliganden abschätzen. Beispielsweise wandern in den Komplexen  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}$  die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen in der Reihenfolge X = NR<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, NCS und CN zu grösseren Wellenzahlen, was gleichbedeutend ist mit einem kleiner werdenden  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis in dieser Reihenfolge.

Die Interpretation der IR-Spektren von c und d beantwortet gleichzeitig die Frage, ob der SCN-Substituent über den Schwefel oder den Stickstoff am Carbenkohlenstoff gebunden vorliegt. Bei organischen Thiocyanaten (R–SCN) erscheint die  $\nu(\text{CN})$ -Absorption im Bereich von 2170–2135 cm<sup>-1</sup>, während sie bei Isothiocyanaten (R–N=C=S) zwischen 2150 und 2050 cm<sup>-1</sup> erscheint. Aufgrund der Lage der asymmetrischen  $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingung bei 2064 cm<sup>-1</sup> (c)

TABELLE 1

IR-LÖSUNGSSPEKTREN IM  $\nu(\text{CO})$ -BEREICH DER KOMPLEXE a–d, ABSORPTIONEN IN  $\text{CM}^{-1}$  IN  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Nr.	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	
a	2141vw	1994ss	1932ss
b	2159vw	1988ss	1912ss
c	2064m(br)	1970ss	1913ss
d	2070m(br)	1962ss	1895ss

und  $2070 \text{ cm}^{-1}$  (d) wird daher angenommen, dass die Bindung zum Carbenkohlenstoff in den beiden Komplexen über das Stickstoffatom erfolgt und der Carbenligand demzufolge als Isothiocyanatophenylcarben zu bezeichnen ist.

### $^1\text{H-NMR-Spektren}$

Die Protonenspektren der Komplexe a–d (s. Tab. 2) sind relativ übersichtlich: ein Multiplett mit der Intensität 5 für die Phenylprotonen und ein scharfes Singulett gleicher Intensität für die Protonen des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Rings.

Auch hier wird die oben aufgestellte Reihe bestätigt, dass die Cyano- und Isothiocyanatophenylcarbenliganden stärkere  $\pi$ -Akzeptoren und schwächere  $\sigma$ -Donoren sind, denn die chemischen Verschiebungen sämtlicher Protonen erscheinen bei diesen Komplexen bei tiefem Feld, verglichen mit den Methoxycarbenkomplexen [20,21].

Die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen (s. Tab. 3) in den Komplexen b–d belegen deren Carbenstruktur. Die kräftige diamagnetische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Signale der Carbenkohlenstoffatome um 50–60 ppm bei den Komplexen b–d verglichen mit den entsprechenden Alkoxy-carbenkomplexen [19,20] deutet auf eine erhebliche Stabilisierung durch die Pseudohalogensubstituenten hin, während die starken  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der Carbenliganden sich deutlich in der chemischen Verschiebung der C-Atome des  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylrings mit einer 5–10 ppm grösseren Entschirmung als in den Alkoxy-carbenkomplexen [18,19] ausdrücken.

Der Betrag der chemischen Verschiebung für die Carbonylkohlenstoffatome ist mit 233 ppm (c) und 204 ppm (b und d) ebenso gross wie bei den Alkoxy-carbenkomplexen [18]. Der Einfluss eines sinkenden  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnisses auf die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung der Carbonylkohlenstoffatome, man würde eine diamagnetische Verschiebung erwarten [22], kann also bei den Komplexen b–d nicht festgestellt werden.

TABELLE 2

$^1\text{H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE a–d}$

In Aceton- $d_6$ ;  $\delta$ -Werte (rel.  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 = 2.08 \text{ ppm}$ ), Multiplizität

Nr.	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )
a	8.28m	5.65s	–50
b	8.02m	6.32s	0
c	7.74m	5.50s	20
d	7.85m	6.28s	20

TABELLE 3

<sup>13</sup>C-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER KOMPLEXE b–dIn Aceton-d<sub>6</sub>, δ-Werte (rel. CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> = 206.5 ppm) gemessen bei Raumtemperatur

Nr. <sup>a</sup>	δ(M–C)	δ(M–CO)	δ(C <sub>1</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))	δ(C <sub>O,m,p</sub> )	δ(π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
b	229.16	203.59	156.98	132.38 131.31 129.15	<sup>b</sup> 98.08
c	285.14 <sup>c</sup>	233.57 <sup>c</sup>	152.44	131.29 129.24 126.55	δNCS 124.82 94.46
d	239.94	204.13	157.31	131.74 130.33 127.42	127.30 94.19

<sup>a</sup> Die Aufnahme eines Spektrums von a scheiterte an der geringen Löslichkeit. <sup>b</sup> Signal der CN-Gruppe konnte nicht gefunden werden. <sup>c</sup> Breite Signale für die an Mangan gebundenen Kohlenstoffatome.

## Diskussion

Aus spektroskopischen Untersuchungen wird die Struktur der bei der Umsetzung von kationischen Carbinkomplexen des Mangans und Rheniums mit Cyanid- und Rhodanidionen entstehenden Carbenkomplexe abgeleitet.

Die Grösse des σ-Donor/π-Akzeptorverhältnisses, die aus IR-spektroskopischen Daten abgeleitet werden kann, spricht dafür, dass die neuen Carbenliganden ein stärkeres π-Akzeptorvermögen besitzen als Alkoxy- und Aminocarbene und die Dialkyl- [14] und Diarylcarbene [12].

Die <sup>13</sup>C-Spektren neben der Strukturvorstellung die grössere Stabilisierungsmöglichkeit des Carbenkohlenstoffatoms durch einen Cyano- oder Isothiocyanatosubstituenten, als etwa durch eine Methyl- oder Phenylgruppe [14]. Die Resonanzsignale der Carbenkohlenstoffatome in b–d erfahren eine erhebliche Abschirmung.

Die Frage, ob das SCN-Anion mit dem Stickstoff oder dem Schwefel an den Carbenkohlenstoff gebunden ist, kann ebenfalls mit Hilfe spektroskopischer Daten beantwortet werden. Die relativ langwellige asymmetrische ν(CN)-Streckschwingung sowie die Fragmentierung unter CS-Abspaltung: (M – 2 CO)<sup>+</sup> → (M – 2 CO – CS)<sup>+</sup> (c: 267 → 223, m\* = 186.2; d: 399 → 355, m\* = 315.8) im Massenspektrum zeigen, dass das Rhodanidion mit dem Stickstoff an das Carben-C-Atom gebunden ist. Es lassen sich somit folgende Grenzstrukturen für



M = Mn, Re

die Komplexe b und d formulieren (Gl. 2), wobei das Gleichgewicht auf der linken Seite liegen wird. Für die Komplexe a und c wird entsprechend angenommen, dass das Cyanidion über den Kohlenstoff am Carben-C-Atom gebunden vorliegt und dessen Stabilisierung aufgrund der günstigen Hybridisierung des Cyano-kohlenstoffs erfolgt.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und mit getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin—Elmer IR 21 Gerät mit LiF Optik. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Jeol C60 HL-Gerät, die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit einem Bruker HFX 90 Gerät registriert.

### (a) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$

0.82 g (1.8 mmol)  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5]^+ [\text{BCl}_4]^- \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $-40^\circ\text{C}$  in einem 150 ml Zweihalskolben mit Stickstoffansatz und Überdruckventil vorgelegt. Dazu tropft man unter Rühren eine Lösung von 1.4 g (9 mmol)  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{CN}$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Anschliessend wird das Kühlbad entfernt und die grüne Reaktionsmischung auf 10 ml eingeeengt. Zur weiteren Reinigung chromatographiert man an einer kleinen wassergekühlten Säule (Durchmesser = 2.5 cm,  $l = 35$  cm) an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Akt. III). Mit Methylenchlorid/Pentan 3 : 1 läuft eine grüne Zone, die aufgefangan wird. Nach dem Einengen erhält man ein feinkristallines, hellgrünes Produkt, das am Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 0.33 g entspr. 63% bez. auf  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5]^+ [\text{BCl}_4]^-$ , Fp.  $92^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 62.02; H, 3.49; Mn, 18.65; N, 4.76; O, 10.80; Mol.-Gew. massenspektrometr., 291.  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{MnNO}_2$  ber.: C, 61.87; H, 3.46; Mn, 18.87; N, 4.81; O, 10.99%; Mol.-Gew., 291.2.)

### (b) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$

1.19 g (2 mmol)  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReCC}_6\text{H}_5]^+ [\text{BCl}_4]^-$  werden in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und portionsweise bei  $0^\circ\text{C}$  mit festem  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{CN}$  versetzt. Dabei muss gut gerührt werden. Anschliessend wird auf 5 ml eingeeengt und auf die Säule gegeben. Bei der anschliessenden Chromatographie unter den Bedingungen wie oben mit Pentan/Methylenchlorid 1 : 1 läuft eine graue Zone, die aufgefangan wird. Nach dem Einengen und Umkristallisieren aus Methylenchlorid erhält man rotviolette, metallisch glänzende Kristalle, die am Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 0.62 g entspr. 67% bezogen auf  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReCC}_6\text{H}_5]^+ [\text{BCl}_4]^-$ , Fp.  $163^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 42.37; H, 2.37; N, 3.51; O, 7.50; Re, 44.50; Mol.-Gew. massenspektrometr. bez. auf  $^{187}\text{Re}$ , 423.  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Re}$  ber.: C, 42.65; H, 2.39; N, 3.32; O, 7.57; Re, 44.08%; Mol.-Gew., 422.5.)

### (c) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCS}$

Zu 1.5 g (3.2 mmol)  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5]^+ [\text{BCl}_4]^-$  in 20 ml Acetonitril werden bei  $-10^\circ\text{C}$  unter Rühren 230 mg (3.5 mmol)  $\text{LiSCN}$  in 15 ml Acetonitril gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich momentan blau. Nach 30 min bei  $-10^\circ\text{C}$  wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Das Reaktionsprodukt nimmt dabei eine schmutzig braune Farbe an. Auf einer Säule (Durchmesser 2.5 cm,  $l = 45$  cm) wird bei  $-10^\circ\text{C}$  mit Methylenchlorid/Pentan 1 : 3 an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Akt. III) chromatographiert. Es wandert eine braune Zone, die den Carbenkomplex enthält. Sie wird aufgefangan, das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende Produkt am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 390 mg, 38% bez. auf  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5]^+ [\text{BCl}_4]^-$ , Fp.  $98^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 55.82; H, 3.13; Mn, 16.70; N,

4.41; Mol.-Gew. massenspektrometr. 323.  $C_{15}H_{10}MnNO_2S$  ber.: C, 55.73; H, 3.12; Mn, 16.99; N, 4.33%; Mol.-Gew., 323.3.)

(d)  $\pi-C_5H_5(CO)_2ReC(C_6H_5)NCS$

Wie unter c werden zu 850 mg (1.5 mmol)  $[\pi-C_5H_5(CO)_2ReCC_6H_5]^+[BCl_4]^-$  in 15 ml  $CH_3CN$  110 mg (1.7 mmol)  $LiSCN$  in 10 ml  $CH_3CN$  bei  $-10^\circ C$  gegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort braun. Durch anschliessende Chromatographie unter den Bedingungen von c lässt sich der Komplex reinigen. Nach dem Trocknen am Hochvakuum erhält man ein bläulich schimmerndes Produkt. Ausbeute 240 mg, 35% bez. auf  $[\pi-C_5H_5(CO)_2ReCC_6H_5]^+[BCl_4]^-$ , Fp.  $129^\circ C$  (Zers.). (Gef.: C, 39.55; H, 2.32; N, 2.97; O, 6.80; Re, 40.68; S, 7.20; Mol.-Gew. massenspektrometr. bez. auf  $^{187}Re$ , 455;  $C_{15}H_{10}NO_2ReS$  ber.: C, 39.64; H, 2.22; N, 3.08; O, 7.04; Re, 40.97; S, 7.05%; Mol.-Gew., 453.8.)

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft Bonn-Bad Godesberg und der BASF AG Ludwigshafen für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, S. Walz, G. Kreis und F.R. Kreissl, Chem. Ber. im Erscheinen.
- 2 E.O. Fischer und A. Maasböi, Angew. Chem., 76 (1964) 645; Angew. Chem. Int. Edit., 3 (1964) 580.
- 3 E.O. Fischer, Nobelvortrag 11-12-1973, Stockholm, Angew. Chem., 86 (1974) 651.
- 4 D.J. Cardin, B. Cetinkaya und M.F. Lappert, Chem. Rev., 72 (1972) 545.
- 5 E.O. Fischer, F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und E.W. Meineke, Chem. Ber., 105 (1972) 2558.
- 6 E.O. Fischer, H. Hollfelder, F.R. Kreissl und W. Uedelhoven, J. Organometal. Chem., 113 (1976) C31.
- 7 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, J. Organometal. Chem., 107 (1976) C23.
- 8 A.J. Hartshorn, M.F. Lappert und K. Turner, Chem. Commun., (1975) 929.
- 9 K. Öfele, Angew. Chem., 80 (1968) 1032; Angew. Chem. Int. Edit., 7 (1968) 950.
- 10 C.P. Casey und T.J. Burkhardt, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 8347.
- 11 E.O. Fischer und W. Held, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12 W.A. Hermann, Chem. Ber., 108 (1975) 486.
- 13 P. Hong, Chem. Commun., (1972) 993.
- 14 E.O. Fischer, R.L. Clough, G. Beal und F.R. Kreissl, Angew. Chem., 88 (1976) 584.
- 15 E.O. Fischer, R.L. Clough und P. Stückler, J. Organometal. Chem., 120 (1976) C6.
- 16 R.R. Schrock, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6577.
- 17 E.O. Fischer und K. Richter, Angew. Chem., 87 (1975) 359; Angew. Chem. Int. Edit., 14 (1975) 345.
- 18 E.O. Fischer, E.W. Meineke und F.R. Kreissl, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 19 P. Stückler, Dissertation Technische Universität, 1976.
- 20 E.W. Meineke, Dissertation Technische Universität München, 1975.
- 21 E.O. Fischer und A. Riedel, Chem. Ber., 101 (1968) 156.
- 22 B.E. Mann, Advan. Organometal. Chem., 12 (1974) 135.