

HETERONUCLEARE CLUSTERSYSTEME

XV *. μ_2 -GERMANDIYL- UND μ_3 -GERMANTRIYL-KOBALTCARBONYLE

GÜNTER ETZRODT und GÜNTER SCHMID **

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Lahnberge, 3550 Marburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. September 1978)

Summary

GeBr_4 and CH_3GeCl_3 treated with $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ under mild conditions gives $\text{BrGeCo}_3(\text{CO})_{11}$ and $\text{CH}_3\text{GeCo}_3(\text{CO})_{11}$, respectively. Thermolysis of $\text{CH}_3\text{GeCo}_3(\text{CO})_{11}$ at 80°C leads under loss of CO to the germylidynetricobalt nonacarbonyl cluster $\text{CH}_3\text{GeCo}_3(\text{CO})_9$. The comparison of the IR and mass spectra with homohomologous compounds, investigated by X-ray analysis, allows structure proposals.

Zusammenfassung

GeBr_4 und CH_3GeCl_3 reagieren mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ unter milden Bedingungen zu $\text{BrGeCo}_3(\text{CO})_{11}$ bzw. $\text{CH}_3\text{GeCo}_3(\text{CO})_{11}$. Die Thermolyse von $\text{CH}_3\text{GeCo}_3(\text{CO})_{11}$ bei 80°C führt unter CO-Abspaltung zu dem Germylidyn-trikobaltnonacarbonyl-Cluster $\text{CH}_3\text{GeCo}_3(\text{CO})_9$. Der Vergleich der IR- und Massenspektren mit röntgenstrukturanalytisch untersuchten homologen Verbindungen erlaubt Strukturvorschläge.

Einleitung

Die vor kurzem gelungene Synthese des "Germylidyn-Clusters" μ_3 -(Tetracarbonylkobalt-germantriyl)-cyclo-tris(tricarbonylkobalt)-(3 Co—Co), $(\text{Co})_9\text{Co}_3\text{—Ge—Co}(\text{CO})_4$ [2] aus GeBr_4 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ veranlasste uns zum genaueren Studium der Reaktionsabläufe in diesem und in verwandten Systemen. Wie wir verschiedentlich dargelegt haben, verläuft die Bildung tetraedrischer hetero-

* XIV. Teil s. Ref. 1.

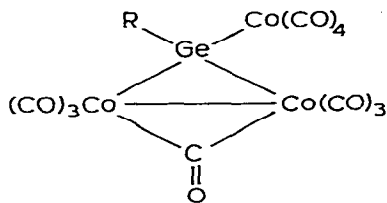
** Korrespondenzautor. Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Essen, Universitätsstr. 5–7, 4300 Essen 1 (B.R.D.).

nuclearer Kobaltcluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E}(\text{R}_n)$ vermutlich über die offenen Komplexe $(\text{R}_n)\text{E}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$. In Fällen, in denen das Heteroelement E zu gross ist und damit die Knüpfung von Co—Co-Bindungen verhindert, können diese offenen Komplexe als stabile Verbindungen isoliert werden [3,4]. Beispiele liegen in den Verbindungen $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$, $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ [4] oder $\text{Bi}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ [5] vor. Im Falle des Germaniums sollten eventuell offene Komplexe als Zwischenprodukte nachweisbar und in die Clusterverbindungen überführbar sein.

Ergebnisse

Die Bildung des Clusters $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ aus GeBr_4 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ erfolgte in siedendem Petrolether im Verlaufe von 20 Stunden [2]. Setzt man dagegen GeBr_4 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ im Molverhältnis 1/3 bei Raumtemperatur in Petrolether um, so bildet sich als lösliche Verbindung $\text{BrGeCo}_3(\text{CO})_{11}$ in 80 proz. Ausbeute. Analog verläuft die Umsetzung von CH_3GeCl_3 mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$. Hier muss allerdings im Verlaufe von 4 Stunden langsam auf 65°C erhitzt werden, um die Reaktion zu bewerkstelligen. $\text{CH}_3\text{GeCo}_3(\text{CO})_{11}$ kann ebenfalls in 80 proz. Ausbeute in Form rotbrauner Kristalle isoliert werden. Eine Verbindung des Typs $\text{RGeCo}_3(\text{CO})_{11}$ mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ wurde bereits früher beschrieben [6]. Sie bildet sich aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeH}_3$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Die Röntgenstrukturanalyse ergab einen Molekülaufbau, der sich von der bekannten Struktur des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dadurch ableitet, dass eine Brückencarbonylgruppe durch die $\mu_2\text{-Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe substituiert ist. Der Vergleich der IR-Spektren im Bereich der CO-Valenzschwingungen der strukturell gesicherten und der beiden neuen Verbindungen zeigt, dass analoge Molekülstrukturen vorliegen dürften.

Somit ist sowohl für $\text{CH}_3\text{GeCo}_3(\text{CO})_{11}$ als auch $\text{BrGeCo}_3(\text{CO})_{11}$ eine Struktur mit einer $\mu_2\text{-GeCo}(\text{CO})_4(\text{R})$ -Gruppe ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Br}$) anzunehmen:



Die Massenspektren der beiden Verbindungen bestätigen durch die Molpeaks die angenommenen Molekülgrössen und zeigen die erwarteten Fragmentierungsverläufe. Tabelle 2 gibt die gefundenen Peaks bis zur Massenzahl m/e 192 (GeCo_2^+) wieder.

Die Fragmente konnten durch das Isotopenmuster des Germaniums (^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge und ^{76}Ge) leicht identifiziert werden. Die Tabelle 2 enthält nur die Peaks mit den häufigsten Isotopen ^{74}Ge (36.74%) und ^{79}Br (50.54%). Neben den Molekülpeaks beobachtet man den schrittweisen CO-Abbau, jeweils bis zum Fragment RGeCo_3^+ , sowie dessen weitere Zersetzung in GeCo_3^+ , GeCo_2^+ und die Ionen Ge^+ und Co^+ , die nicht angegeben sind.

Die Bildung der Verbindungen $\text{CH}_3\text{GeCo}_3(\text{CO})_{11}$ und $\text{BrGeCo}_3(\text{CO})_{11}$ aus $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ und RGeX_3 ($\text{R} = \text{X} = \text{Br}$; $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$) sollte notwendigerweise über die offenen Komplexe $\text{RGe}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ verlaufen, woraus sich unter Abspal-

TABELLE 1

 IR-DATEN VON $C_6H_5GeCo_3(CO)_{11}$, $CH_3GeCo_3(CO)_{11}$ UND $BrGeCo_3(CO)_{11}$ IM $\nu(CO)$ -BEREICH (cm^{-1})

$C_6H_5GeCo_3(CO)_{11}$ ^a	$CH_3GeCo_3(CO)_{11}$ ^b	$BrGeCo_3(CO)_{11}$ ^b
2104schw ^c	2105m	2113schw
2082st	2082st	2099schw
2056st	2056st	2090st
2044schw	2046(Sch)	2080schw
2036st	2030st	2064st
2025m	2020/25m	2048m
2014m	2007schw	2033(Sch)
1998schw	1998schw	2004schw
1850schw	1850m	1856schw
1835(Sch)	1838schw	1846schw

^a In Cyclohexan. ^b In n-Hexan. ^c schw = schwach; st = stark; m = mittel; Sch = Schulter.

tung einer CO-Gruppe die μ_2 -Germandiyl-Komplexe bilden. Wie bereits von Graham et al. gezeigt [6], lässt sich $C_6H_5GeCo_3(CO)_{11}$ in siedendem n-Hexan in das μ_3 -(Phenylgermantriyl)-cyclo-tris(tricarbonylkobalt)-(3 Co—Co), $(CO)_9Co_3GeC_6H_5$ überführen. Erhitzt man $H_3CGeCo_3(CO)_{11}$ in siedendem Cyclohexan 5 Stunden, so erfolgt ein Farbumschlag von rotbraun nach violett. Aus der Lösung lässt sich in 63 proz. Ausbeute der "Germlydyn"-Cluster $(CO)_9Co_3GeCH_3$ in dunkelvioletten, sublimierbaren. Kristallen isolieren. Thermolyse- und Photolyseversuche mit $BrGeCo_3(CO)_{11}$ verliefen dagegen nicht eindeutig. Offensichtlich treten bei höheren Temperaturen Umhalogenierungsreaktionen ein, welche die Bildung von $BrGeCo_3(CO)_9$ verhindern.

Das IR-Spektrum von $CH_3GeCo_3(CO)_9$ zeigt im $\nu(CO)$ -Bereich 5 Schwingungen in Petrolether, die denen der homologen Methylydynverbindung $CH_3CCo_3(CO)_9$,

TABELLE 2

 MASSENSPEKTROSKOPISCHES FRAGMENTIERUNGSSCHEMA VON $CH_3GeCo_3(CO)_{11}$ UND $BrGeCo_3(CO)_{11}$ (70 eV, 20°C)

$CH_3GeCo_3(CO)_{11}$			$BrGeCo_3(CO)_{11}$		
m/e	Rel. Intensität (%)	Ion	m/e	Rel. Intensität (%)	Ion
574	6.0 ^a	$H_3CGeCo_3(CO)_{11}^+$	638	3.0	$BrGeCo_3(CO)_{11}^+$
546	6.5	$H_3CGeCo_3(CO)_{10}^+$	610	20.4	$BrGeCo_3(CO)_{10}^+$
518	26.1	$H_3CGeCo_3(CO)_9^+$	582	15.3	$BrGeCo_3(CO)_9^+$
490	34.1	$H_3CGeCo_3(CO)_8^+$	554	39.2	$BrGeCo_3(CO)_8^+$
462	10.8	$H_3CGeCo_3(CO)_7^+$	526	7.4	$BrGeCo_3(CO)_7^+$
434	40.2	$H_3CGeCo_3(CO)_6^+$	498	20.7	$BrGeCo_3(CO)_6^+$
406	89.6	$H_3CGeCo_3(CO)_5^+$	470	49.3	$BrGeCo_3(CO)_5^+$
378	58.6	$H_3CGeCo_3(CO)_4^+$	442	71.5	$BrGeCo_3(CO)_4^+$
350	52.2	$H_3CGeCo_3(CO)_3^+$	414	44.4	$BrGeCo_3(CO)_3^+$
322	74.5	$H_3CGeCo_3(CO)_2^+$	386	56.1	$BrGeCo_2(CO)_2^+$
294	75.9	$H_3CGeCo_3(CO)^+$	358	54.2	$BrGeCo_3(CO)^+$
266	92.4	$H_3CGeCo_3^+$	330	100.0	$BrGeCo_3^+$
251	72.8	$GeCo_3^+$	271	30.1	$BrGeCo_2^+$
192	42.6	$GeCo_2^+$	251	5.2	$GeCo_3^+$
			192	52.3	$GeCo_2^+$

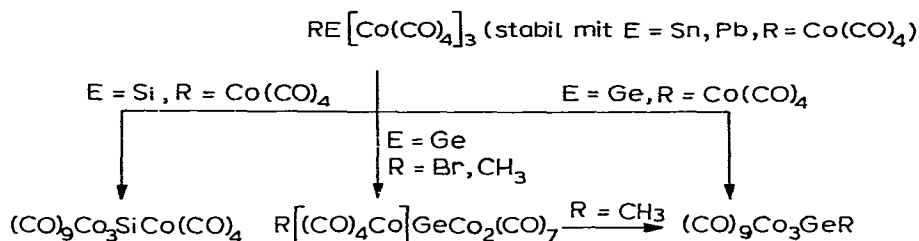
^a Referenzpeak m/e 28 = 100% (CO^+).

entsprechen (in Klammern) [7]: 2108m (2104m), 2055sst (2052sst), 2045st (2038st), 2018m (2018schw), 1992schw (2008schw). Auch das Massenspektrum ist mit der Annahme eines Germylidyn-trikobaltnonacarbonyl-Clusters in Einklang. Neben dem Molekülpeak bei m/e 518 finden sich dieselben Abbauprodukte wie die in Tabelle 2 von m/e 518 für $\text{H}_3\text{CGeCo}_3(\text{CO})_9^+$ bis m/e 192 für GeCo_2^+ aufgeführt sind.

Diskussion

Die Bildung tetraedrischer, heteronuclearer Kobaltcluster des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{-ER}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) verläuft offensichtlich über die "offenen" Komplexe $\text{RE}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$. Während im Falle von $\text{E} = \text{Si}$ keine Zwischenprodukte isoliert sind, kann mit $\text{E} = \text{Ge}$ der Weg zum Cluster temperaturabhängig gesteuert werden. Isolierbare Zwischenprodukte sind Verbindungen des Typs $\text{RGeCo}_3(\text{CO})_{11}$, die eine μ_2 -Germandiyl-Gruppe enthalten. Temperaturanstieg leitet eine weitere CO-Abspaltung unter Bildung eines Clusters ein. Wie kürzlich beschrieben [4], wird mit $\text{E} = \text{Sn}$ und Pb die Clusterbildung ganz unterbunden, wobei die Reaktionen bei der Bildung von $\text{E}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ stehenbleiben.

Zusammenfassend lassen sich die Reaktionsabläufe folgendermassen darstellen:



Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden in absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. CH_3GeCl_3 , GeBr_4 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (zur Darstellung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$) wurden käuflich erworben. Die IR-Spektren wurden an Spektrometern 457 und 225 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Für die Aufnahme der Massenspektren stand ein Gerät der Firma Varian CH 7 zur Verfügung. Die Analysen wurden in der Zentralen Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg erstellt.

Darstellung von $\text{CH}_3\text{GeCo}_3(\text{CO})_{11}$

1.31 g CH_3GeCl_3 (6.74 mMol) und 3.99 g $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ (20.57 mMol) werden nacheinander in 150 ml Cyclohexan eingetragen und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur, eine weitere halbe Stunde bei 50°C gerührt. Schliesslich wird bei 65°C weitere 3 Stunden umgesetzt. Nach dem Erkalten wird von Ungelöstem abgefrittet und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel und flüchtigen Bestandteilen befreit. Der dunkelbraune Rückstand wird anschliessend aus Petrolether umkristallisiert (40°C). Ausbeute: 3.09 g rotbraune Kristalle (80%, bezogen auf eingesetztes CH_3GeCl_3). (Gef.: C, 25.07; H, 0.69; Co, 28.49; Ge,

12.94. $C_{12}H_3Co_3GeO_{11}$ ber.: C, 25.17; H, 0.53; Co, 30.88; Ge, 12.68%. Mol-Gew. (massenspektrometrisch): gef. 574; ber. 574).

Darstellung von $BrGeCo_3(CO)_{11}$

1.82 g $GeBr_4$ (4.63 mMol) und 2.69 g $NaCo(CO)_4$ (13.89 mMol) werden in Petrolether bei Raumtemperatur einen Tag lang gerührt. Anschliessend wird wie zuvor beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute: 2.36 g (80%, bezogen auf eingesetztes $GeBr_4$). (Gef.: C, 20.87; Br, 12.50; Co, 25.49; Ge, 11.63. $C_{11}BrCo_3GeO_{11}$ ber.: 20.73; Br, 12.54; Co, 27.74; Ge, 11.39%. Mol-Gew. (massenspektrometrisch): gef. 638; ber. 638).

Darstellung von $(CO)_9Co_3GeCH_3$

Man löst 0.82 g $H_3CGeCo_3(CO)_{11}$ (1.43 mMol) in 20 ml Cyclohexan und erhitzt 5 Stunden lang zum Sieden unter Rückfluss. Dabei färbt sich die Lösung von braunrot nach dunkelviolet. Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und sublimiert den Rückstand bei etwa $60^\circ C$ an einen auf $0^\circ C$ gekühlten Finger. Ausbeute: 0.46 g (63% d. Theorie). Gef.: C, 22.93; H, 0.75; Co, 32.65; Ge, 13.82. $C_{10}H_3Co_3GeO_9$ ber.: 23.25; H, 0.59; Co, 34.23; Ge, 14.05%. Mol-Gew. (massenspektrometrisch): gef. 518, ber. 518).

Dank

Wir danken dem "Fonds der Chemischen Industrie" für seine finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 B. Stutte und G. Schmid, J. Organometal. Chem., 155 (1978) 203.
- 2 G. Schmid und G. Etzrodt, J. Organometal. Chem., 137 (1977) 367.
- 3 G. Schmid, Angew. Chem., 90 (1978) 417; Angew. Chem. Int. Ed., 17 (1978) 392.
- 4 G. Schmid und G. Etzrodt, J. Organometal. Chem., 131 (1977) 477.
- 5 G. Etzrodt, R. Boese und G. Schmid, Chem. Ber., im Druck.
- 6 R. Ball, M.J. Benetti, E.H. Brocks, W.A.G. Graham, J. Hoyano und S.M. Illingsworth, Chem. Commun., (1970) 592.
- 7 R. Markby, J. Wender, R.A. Friedel, F.A. Cotton und H.W. Sternberg, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 6529.