

Journal of Organometallic Chemistry, 247 (1983) 239–246
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

ÜBERGANGSMETALL-CARBIN-KOMPLEXE

LXXIII *. SYNTHESE UND PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN DES KOMPLEXES *trans*-(TETRACARBONYLCOBALT)- TETRACARBONYL(PHENYLCARBIN)WOLFRAM

ERNST OTTO FISCHER*, PETER FRIEDRICH, TASSILO LOTHAR LINDNER, DIETMAR
NEUGEBAUER, FRIEDRICH ROLAND KREISSL, WOLFGANG UEDELHOVEN,

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching
(B.R.D.)*

NGUYEN QUY DAO

*Laboratoire de Chimie et Physico-Chimie Minérales, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie
des Vignes, F-92290 Chatenay-Malabry (France)*

und GOTTFRIED HUTTNER

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie, Universität Konstanz, Postfach 7733,
D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. Dezember 1982)

Summary

A dinuclear carbyne complex containing a Co–W bond has been prepared analogously to previously described dinuclear carbyne complexes. The X-ray structure determination shows that the $(\text{CO})_4\text{Co}$ fragment has approximate C_{3v} symmetry and one of the Co–C–O equatorial bonds is in an eclipsed position with one of the W–C–O bonds of the tetracarbonyltungsten-carbyne fragment. IR and Raman spectra of the C–O region, and mass and NMR spectra of the compound are discussed.

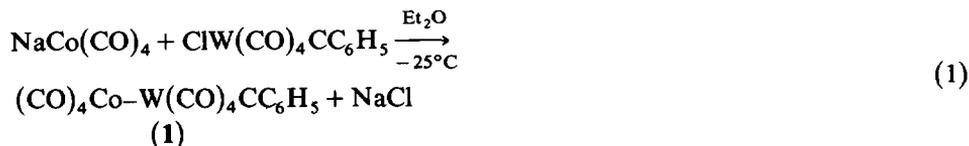
Zusammenfassung

Entsprechend der früher beschriebenen Darstellung von zweikernigen Carbin-komplexen konnte ein Carbinkomplex mit einer Co–W-Bindung synthetisiert werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass das $(\text{CO})_4\text{Co}$ -Fragment annähernde C_{3v} -

* LXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Symmetrie aufweist und eine der äquatorialen Co–C–O Bindungen in einer "eclipsed" Position zu einer der W–C–O-Bindungen des Tetracarbonylwolframcarbin-Fragmentes steht. Die IR- und Ramanspektren im C–O-Bereich, die Massen- und NMR-Spektren der Verbindung werden diskutiert.

Zweikernige Übergangsmetallcarbinkomplexe mit einer Metall–Metall-Bindung können formal durch die Umsetzung von *trans*-Halogenocarbin-Komplexen mit den entsprechenden Carbonylmetallaten erhalten werden [2]. Analog wird *trans*-(Tetracarbonylcobalt)tetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram (**1**) durch eine Halogensubstitution ausgehend von *trans*-Chlorotetracarbonylphenylcarbinwolfram mittels Natriumtetracarbonylcobaltat nach Gleichung 1 synthetisiert. Ein besonderes Interesse



an der Darstellung von **1** bestand auf Grund der unterschiedlichen Koordinationsgeometrie der beiden Metallatome. Die resultierende Ligandenorientierung bei der Verknüpfung im Komplex sollte strukturanalytisch und spektroskopisch untersucht werden.

Röntgenstrukturanalyse von **1**

Die Bestimmung der Zellkonstanten und die Sammlung der Messdaten erfolgten auf einem Vierkreisdiffraktometer P2₁ (Fa. Syntex, Mo-K_α, λ = 71.069 pm, Graphit-Monochromator). Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der Kristalldaten. Die Lösung der Struktur erfolgte konventionell. Die Koordinaten des Wolframatoms konnten eindeutig durch Auswertung einer Patterson-Synthese berechnet werden. Die leichteren Atome wurden aus den zwei darauffolgenden Differenz-Fourieranalysen gefunden. Die Wasserstoffatome wurden nicht bestimmt. Die Verfeinerung sämtlicher Parameter (Cobalt und Wolfram anisotrop) mit vollständiger Matrix führte zu einem R-Faktor von 0.048. Tabelle 2 gibt die Lage- und Temperaturparameter, Tabelle 3 die wichtigsten Abstände und Winkel und Abbildung 1 zeigt die Geometrie von **1**.

TABELLE 1

KRISTALLDATEN VON **1**

C₁₅H₅O₈CoW, Mol. Gew. 555.98
 P2₁/c, monoklin, Z = 4, a 904(1), b 1839(2),
 c 1328(1) pm, β 129.6(2)°, V 1703 × 10⁶ pm³,
 d(ber) 2.17 g cm⁻³
 1454 unabhängige Reflexe, I ≥ 3σ, sin φ/λ ≤ 0.5043

TABELLE 2

DIE LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON 1^a

Atom	x/a	y/b	z/c	B
W(1)	0.45282(7)	0.24516(2)	0.06629(5)	
C(1)	0.5852(20)	0.2559(6)	0.2576(14)	1.9(3)
O(1)	0.6530(15)	0.2597(5)	0.3685(11)	3.4(2)
C(2)	0.2192(19)	0.1978(7)	0.0352(13)	3.0(3)
O(2)	0.0951(14)	0.1654(6)	0.0152(10)	4.2(2)
C(3)	0.6932(18)	0.2908(7)	0.1057(12)	2.3(2)
O(3)	0.8317(14)	0.3117(5)	0.1330(10)	3.9(2)
C(4)	0.3109(18)	0.2391(6)	-0.1297(13)	1.6(2)
O(4)	0.2355(15)	0.2308(5)	-0.2369(11)	3.7(2)
C(10)	0.5606(16)	0.1560(6)	0.0938(11)	1.9(2)
C(11)	0.6609(16)	0.0877(6)	0.1222(11)	1.8(2)
C(12)	0.6384(19)	0.0303(7)	0.1749(13)	3.0(3)
C(13)	0.7380(21)	-0.0323(8)	0.2020(14)	4.0(3)
C(14)	0.8599(21)	-0.0390(8)	0.1704(14)	3.9(3)
C(15)	0.8786(20)	0.0172(8)	0.1148(14)	3.7(3)
C(16)	0.7811(19)	0.0811(7)	0.0897(13)	3.0(3)
Co(1)	0.32771(24)	0.39778(8)	0.01660(17)	
C(20)	0.3535(20)	0.3988(7)	-0.1055(14)	3.5(3)
O(20)	0.3742(15)	0.4031(6)	-0.1832(11)	4.8(2)
C(21)	0.2394(19)	0.4844(7)	0.0032(13)	3.1(3)
O(21)	0.1854(15)	0.5430(6)	-0.0014(11)	4.9(2)
C(22)	0.1248(21)	0.3522(8)	-0.0312(14)	3.6(3)
O(22)	-0.0266(17)	0.3288(6)	-0.0737(12)	5.7(3)
C(23)	0.5379(17)	0.4069(7)	0.1766(12)	2.5(3)
O(23)	0.6840(14)	0.4207(5)	0.2812(10)	4.0(2)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
W(1)	2.15(4)	1.97(3)	1.78(4)	0.16(2)	1.48(3)	0.09(2)
Co(1)	2.32(8)	1.97(8)	2.04(8)	0.23(6)	1.35(7)	0.20(6)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor T ist gegeben durch: $T = \exp(-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + \dots + 2hka^*b^*B_{12} + \dots))$; B_{ij} in 10^4 pm^2 .

Ergebnisse

Die Strukturanalyse bestätigt den Aufbau des Moleküls aus den beiden Fragmenten $\text{Co}(\text{CO})_4$ und $(\text{CO})_4\text{W} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5$, die über eine Metall-Metall-Bindung

TABELLE 3

DIE WICHTIGSTEN ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad) VON 1

Co(1)-W(1)	294.0(2)	Co(1)-C _{Co(gem)}	174.6
W(1)-C _{Co(gem)}	204.7	W(1)-C(10)	182.1(12)
C(10)-C(11)	145.2(18)		
Co(1)-W(1)-C(10)	169.9(4)	W(1)-C(10)-C(11)	175.6(11)

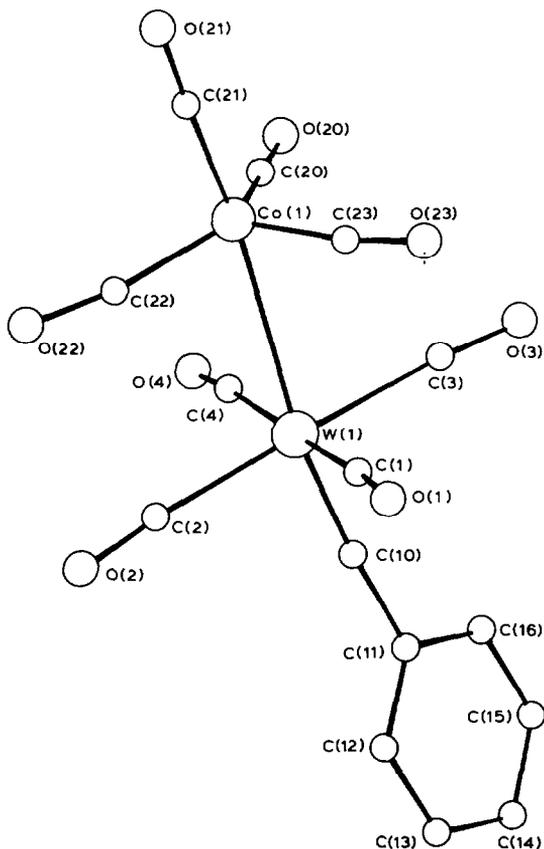


Fig. 1. Die Geometrie von 1.

miteinander verknüpft sind. Für das Cobaltatom resultiert dabei eine trigonal-bipyramidale, für das Wolframatom eine oktaedrische Koordinationssphäre. Die Bindung W–Co ist mit 294.0(2) pm etwas länger als der aus den entsprechenden Einfachbindungsradien berechnete Wert (W: 162 pm [3]; Co: 126 pm [4]). Ein *trans*-Effekt des Carbinliganden, der zu einer Bindungsverkürzung führen müsste, kann daher nicht abgeleitet werden.

Das Kobaltatom ist um 24 pm aus der Ebene der äquatorialen Carbonylkohlenstoffatome C(20), C(22), C(23) in Richtung der axialen CO-Gruppe C(21), O(21) verschoben. Die Winkel $C_{CO(\text{äq})}-Co(1)-W(1)$ weichen dementsprechend stark von 90° ab (82° gem.). Ähnliche Werte werden auch in Verbindungen des Typs $M[Co(CO)_4]_2$ [5,6] ($M = Zn: 81.1^\circ$; $Hg: 83^\circ$) gefunden. Mit diesen Verbindungen vergleichbar ist auch der mittlere Co–C_{CO}-Abstand von 175 pm (Zn: 176 pm; Hg: 175 pm). Das Wolframatom liegt dagegen in der durch die Carbonylkohlenstoffatome C(1), C(2), C(3), C(4) aufgespannten Ebene. Die entsprechenden Bindungslängen schwanken um einen Mittelwert von 205 ± 4 pm und sind mit denen in *trans*-Halogeno-tetracarbonylwolfram-carbin-Komplexen vergleichbar. Der Einfluss des $Co(CO)_4$ -Restes auf das Rückbindungsvermögen des Wolframatoms ist damit ebensowenig strukturanalytisch nachweisbar wie der des Ferrocenylcarbinliganden

im Komplex *trans*-Br(CO)₄Cr≡CC₅H₄FeC₅H₅ [7]. Die gegenseitige Orientierung der Carbonylgruppen am Cobalt- bzw. Wolframatom ist dergestalt, dass sich die Liganden C(2)–O(2) bzw. C(22)–O(22) nahezu "eclipsed" gegenüberstehen (Torsionswinkel C(2)–W(1)–Co(1)–C(22) 9°), während die Atome C(3)–O(3) in gleich guter Näherung "staggered" zu C(20)–O(20) bzw. C(23)–O(23) angeordnet sind. Trotzdem beträgt die Abwinkelung der beiden äquatorialen Carbonylebenen gegeneinander nur 4°; diese ist jedoch so gerichtet, dass die gegenseitige Beeinflussung der ekliptischen Carbonylgruppen verringert wird.

Auch auf die W–C_{Carbin}-Bindungsordnung hat der *trans*-(Carbonylmetallat)-Ligand keinen merklichen Einfluss. Mit 182(1) pm fügt sich die betreffende Bindungslänge zwanglos in die Werte vergleichbarer Carbinkomplexe ein. Die Atome W–C(10)–C(11) sind in Rahmen der Fehlergrenzen linear angeordnet. Der Abstand C(10)–C(11) weicht mit 145(2) pm ebenfalls kaum vom erwarteten Wert ab (th. 143 pm; C_{sp} 69 pm, C_{sp²} 74 pm). Die Orientierung der Aromatenebene bezüglich der äquatorialen CO-Gruppen des Wolframatoms differiert 14° (in Richtung C(3)–O(3)) von einer "auf Lücke"-Stellung (eine bevorzugte Ausrichtung ist nach den bestehenden Bindungstheorien nicht zu erwarten).

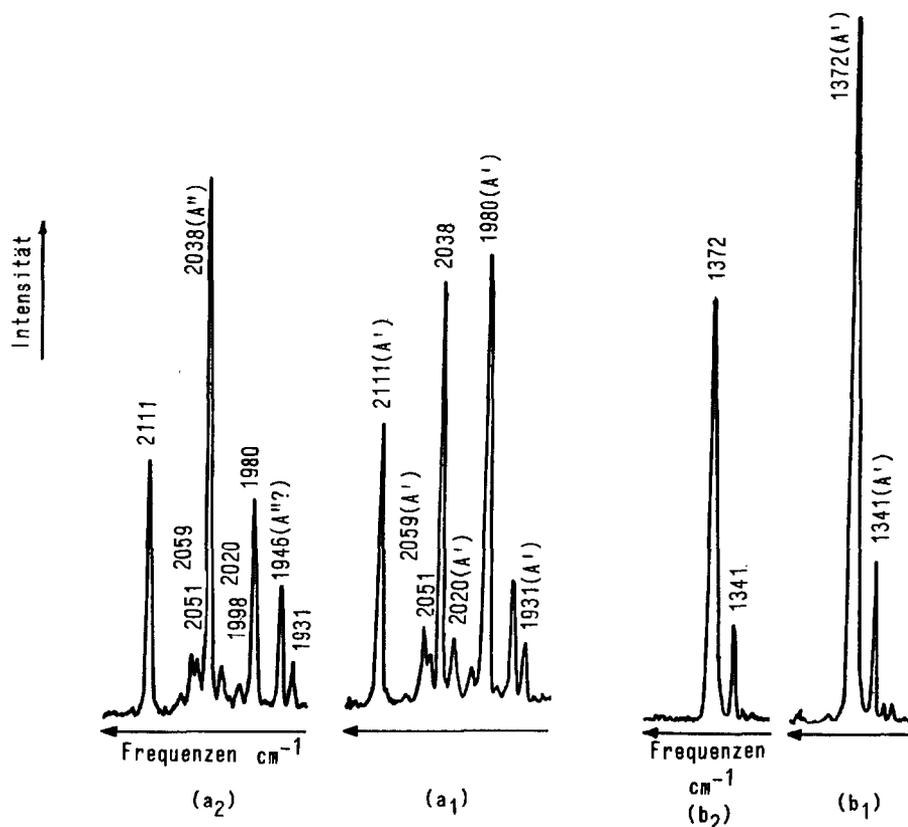


Fig. 2. Polarisationsramanspektren von 1.

- (a₁) C–O-Bereich mit Polarisation ZZ (Aufspalt. 6 cm⁻¹)
- (a₂) C–O-Bereich mit Polarisation ZX
- (b₁) W=C-Bereich mit Polarisation ZZ (Aufspalt. 4 cm⁻¹)
- (b₂) W=C-Bereich mit Polarisation ZX

IR- und Ramanspektren

Figur 2 zeigt die Polarisationsramanspektren für zwei verschiedene Orientierungen des Kristalls im Bereich der Carbin- und CO-Schwingung, Figur 3 das IR-Spektrum von **1** in n-Hexan im Bereich von 2000 cm^{-1} .

Zur Bestimmung des Polarisierungseffektes der Ramanspektren gingen wir von der $\text{W}\equiv\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Schwingung sowie von zwei weiteren intensiven Banden der Rasse A' aus, welche der Phenylgruppe zuzuordnen sind. Bei den meisten Banden beobachtet man eine eindeutige Intensitätsänderung in den verschiedenen Polarisationsrichtungen. Die $\text{W}\equiv\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Schwingung liegt im allgemeinen im Bereich zwischen 1200 und 1400 cm^{-1} [8–10]. In **1** finden wir sie in Form einer sehr starken Bande bei 1372 cm^{-1} . Sie ist etwa zwölfmal so stark wie die intensivste CO-Valenzschwingung. Diese Tatsache entspricht genau dem Verhalten der Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{M}(\text{CO})_4\text{CC}_6\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [11].

Die Zuordnung der Banden im CO-Bereich erfolgt einerseits auf Grund der Polarisationsstudien an Einkristallen, andererseits für den $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Liganden durch Vergleich mit analogen $\text{Co}(\text{CO})_4$ -haltigen Komplexen, die bereits in der Literatur beschrieben sind [12–22]. Die für den $\text{W}(\text{CO})_4\text{CC}_6\text{H}_5$ -Rest auftretenden Schwingungen konnten mit Hilfe eigener Forschungsergebnisse zugeordnet werden [8–11].

Betrachtet man die Fragmente $\text{Co}(\text{CO})_4$ und $\text{W}(\text{CO})_4$ unabhängig voneinander

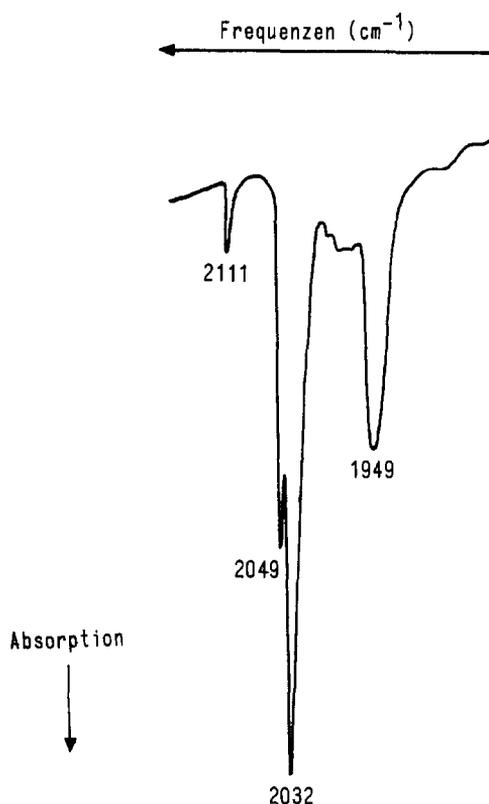


Fig. 3. IR-Spektrum von **1** im C–O-Bereich.

TABELLE 4

ZUORDNUNG DER BEOBACHTETEN FREQUENZEN ^a IM C–O-BEREICH VON 1

Raman (Einkristall)	IR (in n-Hexan)	IR (KBr)	Zuordnung
2111(vs)	2111 (m)	2117 (sh) 2111 (m)	A_1^{Co} (C–O) ₃
2059 (w)		2061 (sh)	A_1^{Co} (C–O) _{ax}
2051 (w)	2049 (sh)	2045 (sh)	A_1^W (C–O) ₄
2038 (vs)	2032 (vs)	2032 (vs)	
2020	–	–	E^{Co} (C–O) ₃
1998	–	–	–
1980 (vs)	–	1985 (sh)	B_1^W (C–O) ₄
1946 (m)	1949 (s)	1952 (sh)	
1931 (w)		1937 (m)	E^W (C–O) ₄
1372 (vvs)		1371 (m)	W=C (Carbin)

^a vs = sehr stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter.

und nimmt man ihre Symmetrie als ideal an, also C_{3v} bzw. C_{4v} , so sollte man auf Grund der Gruppentheorie für jedes Fragment drei Valenzschwingungen erwarten, und zwar $2A_1 + 1E$ für $Co(CO)_4$ und $1A_1 + 1B_1 + 1E$ für $W(CO)_4$. Da das Molekül jedoch in Wirklichkeit die C_s -Symmetrie aufweist, müssen wir die Aufspaltung der zweifach entarteten Frequenzen sowie eine Aktivitätsänderung in Betracht ziehen. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die beobachteten Schwingungsbanden und deren Zuordnung gemäss unserer bisherigen Ausführungen.

Massenspektrometrische Untersuchungen

Vom Molekülion ausgehend beobachtet man bei 1 die sukzessive Abspaltung von acht Carbonylliganden und parallel dazu den Bruch der Cobalt–Wolframbindung unter Abtrennung des $[(CO)_4Co]$ -Teilchens. Der Abbau des Carbinliganden selbst beginnt erst vom $[WCC_6H_5]^+$ -Ion ausgehend durch Eliminierung von Acetylen und endet mit $[WC]^+$.

¹³C-NMR-Spektren

Im ¹³C-[¹H]-NMR-Spektrum (chem. Verschiebung relativ CD_2Cl_2 54.2 ppm; –35°C) findet sich das Signal des Carbinkohlenstoffes bei 282.6 ppm. Die Cobaltcarbonyl-C-Atome erscheinen infolge des Kernquadrupoleffektes von Cobalt als breites Signal bei 204.8 ppm, während die Wolframcarbonylkohlenstoffe als ein von Satelliten begleitetes Singulett bei 198.9 ppm auftreten. Der Phenylring zeigt die zu erwartenden vier Resonanzen bei 146.6, 132.4, 131.0 und 128.7 ppm.

Experimenteller Teil

trans-Tetracarbonyl(tetracarbonylcobalt)(phenylcarbin)wolfram (1): Eine Lösung von 0.97 g (5 mmol) $NaCo(CO)_4$ wird bei –25°C mit 2.1 g (5 mmol)

$\text{ClW}(\text{CO})_4\text{CC}_6\text{H}_5$ in 50 ml Ether unter N_2 25 h gerührt. Anschliessend entfernt man das Lösungsmittel im Hochvakuum und extrahiert den braunen Rückstand zweimal mit je 25 ml CH_2Cl_2 . Die vereinigten Extrakte werden durch eine auf -20°C gekühlte Kieselgelschicht filtriert. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird durch Chromatographie auf Kieselgel mit Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1) bei -20°C gereinigt. Umkristallisation aus Ether ergibt analysenreines **1**. Gelborange Kristalle, Schmp. 70°C (Zers.) Ausb. 2.4 g(86%). Gef.: Co, 10.71; W, 32.60; C, 32.54; H, 0.95; O, 23.90 Molmasse 556 (MS, bez. auf ^{184}W). $\text{CoWC}_{15}\text{H}_5\text{O}_8$ (556.0) ber.: Co, 10.60; W, 33.07; C, 32.40; H, 0.91; O, 23.02%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad-Godesberg, für eine wertvolle Sachbeihilfe und der NATO, die die Zusammenarbeit mit ausländischen Wissenschaftlern durch ein Stipendium unterstützte.

Literatur

- 1 W. Röhl, E.O. Fischer, D. Neugebauer und U. Schubert, Z. Naturforsch. B., 37 (1982) 1274.
- 2 E.O. Fischer, T.L. Lindner, F.R. Kreissl und P. Braunstein, Chem. Ber., 110 (1977) 3139.
- 3 F.C. Wilson und D.P. Shoemaker, Naturwiss., 43 (1956) 57.
- 4 A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- 5 B. Lee, J.M. Burlitch und J.L. Hoard, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 6362.
- 6 G.M. Sheldrick und R.N.F. Simpson, J. Chem. Soc. A, (1968) 1005.
- 7 P. Friedrich, Dissertation, TU München 1980.
- 8 E.O. Fischer, N.Q. Dao und W.R. Wagner, Angew. Chem., 90 (1978) 51; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17 (1978) 50.
- 9 E.O. Fischer, N.Q. Dao, W.R. Wagner und D. Neugebauer, Chem. Ber., 112 (1979) 2552.
- 10 N.Q. Dao, E.O. Fischer und C. Kappenstein, Nouv. J. Chim., 4 (1980) 85.
- 11 N.Q. Dao, E.O. Fischer und T.L. Lindner, J. Organometal. Chem., 209 (1981) 323.
- 12 G. Bor und L. Markó, Spectrochim. Acta, 16 (1960) 1105.
- 13 H. Stammreich, K. Kawai, O. Sala und P. Krumholz, J. Chem. Phys., 35 (1961) 2175.
- 14 K. Noack, Helv. Chim. Acta, 47 (1964) 1555.
- 15 G. Bor, Inorg. Chim. Acta, 3 (1969) 196.
- 16 R.J. Ziegler, J.M. Burlitch, S.E. Hayes und W.M. Risen Jr, Inorg. Chem., 11 (1972) 702.
- 17 G.C. van der Berg, A. Oskam und K. Vrieze, J. Organometal. Chem., 57 (1973) 329.
- 18 G.F. Bradley und S.R. Stobart, J. Chem. Soc. (Dalton), (1974) 264.
- 19 E.E. Ernstbrunner und M. Kilner, J. Chem. Soc. (Dalton), (1975) 2598.
- 20 D.J. Patmore und W.A.G. Graham, Inorg. Chem., 6 (1967) 981 und die hierin zitierten Referenzen.
- 21 L.F. Wuyts und G.P. van der Kelen, Inorg. Chim. Acta, 20 (1976) 133.
- 22 P.S. Braterman, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, London 1975, S. 217 und 225.