

**Neuartige Darstellung, spektroskopische Daten und
Molekülstruktur von
Cyclo[tris(tricarbonylcobalt)]- μ_3 -(ethoxymethylidin),
 μ_3 -(COCH₂CH₃)[(CO)₉Co₃]**

Ernst Otto Fischer*, Johannes Schneider und Dietmar Neugebauer

Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München,
D-8046 Garching, Bundesrepublik Deutschland

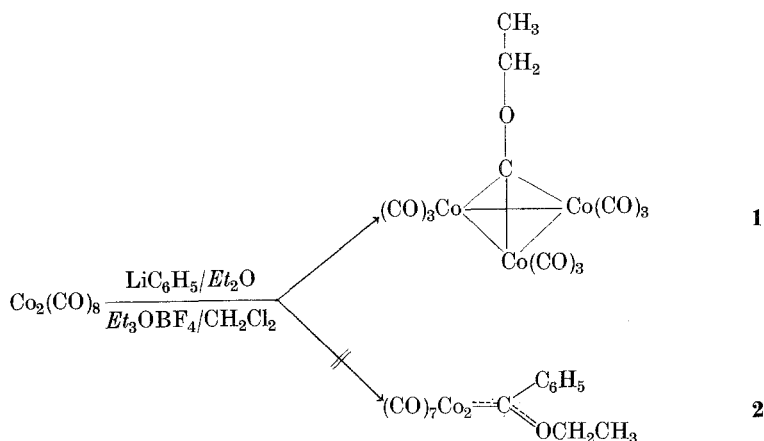
(Eingegangen 4. Mai 1983. Angenommen 30. Mai 1983)

Novel Synthesis, Spectroscopic Data and Molecular Structure of Cyclo[tris(tricarbonylcobalt)]- μ_3 -(ethoxymethylidyne), μ_3 -(COCH₂CH₃)[(CO)₉Co₃]

Reaction of octacarbonyldicobalt with LiC₆H₅ and subsequent treatment with Et₃OBF₄ yields the cluster complex **1**. The expected complex **2** is not obtained. Preparation, spectroscopic data and X-ray analysis are described.

(Keywords: μ_3 -Methylidyne-nonacarbonyltricobalt cluster complex; X-ray analysis)

Mit dem Ziel Heptacarbonyl[phenyl(ethoxy)carben]dicobalt (**2**) als zweikernigen Cobaltcarbonylcarbenkomplex darzustellen, acylierten wir, wie in¹ beschrieben, Octacarbonyldicobalt mit LiC₆H₅ und alkylierten anschließend mit Et₃OBF₄. Nach entsprechender Aufarbeitung und Reinigung fanden wir jedoch überraschenderweise nicht den erwarteten Carbenkomplex **2**, sondern stattdessen μ_3 -Methylidin-nona-carbonyltricobalt **1**. Diese Clusterverbindung war, bisher auf völlig anderem Weg erhalten, nur kurz massen- und IR-spektroskopisch festgelegt gewesen².



Der Komplex **1** fällt in blauschwarzen, luft-, und raumtemperaturstabilen Kristallen an.

Das IR-Spektrum zeigt die für μ_3 -Methylidin-nonacarbonyltricobalt-Clusterverbindungen charakteristischen vier $\nu(\text{C—O})$ -Valenzschwingungen^{3,4} im Bereich endständiger Carbonylgruppen: 2103 m, 2051 vs, 2037 vs, 2013 s (in cm^{-1} ; Lösungsmittel: Pentan).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden sich ein Triplett und ein Quartett bei $\delta = 1,52$ ppm, bzw. bei $\delta = 4,16$ ppm für die Ethoxyprotonen (δ rel. zu CH_2Cl_2).

Im Massenspektrum beobachtet man neben dem Molekülpeak (m/e 486) die für μ_3 -Methylidin-nonacarbonyltricobalt-Komplexe charakteristische stufenweise Abspaltung aller Carbonylgruppen bis zum Cluster-Ion Co_3C^+ (m/e 189)³.

Eine weitere Fragmentierungsreihe beginnt beim $(\text{CO})_7\text{Co}_3^+$.

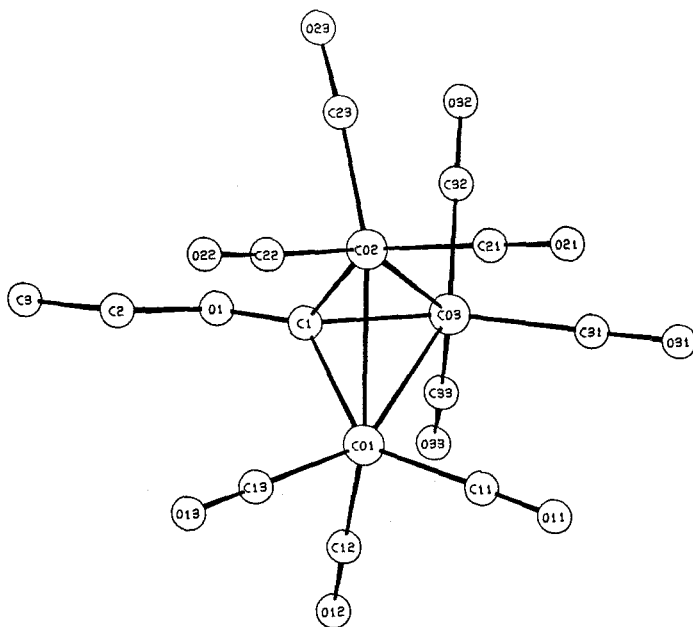
Tabelle 1. Massenspektrum von $\mu_3\text{-(COCH}_2\text{CH}_3\text{)}[(\text{CO})_9\text{Co}_3]$

m/e	Rel. Int. %	Zuordnung
486	15,8	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COC}_2\text{H}_5^+$
458	77,8	$(\text{CO})_8\text{Co}_3\text{COC}_2\text{H}_5^+$
430	15,1	$(\text{CO})_7\text{Co}_3\text{COC}_2\text{H}_5^+$
402	35,5	$(\text{CO})_6\text{Co}_3\text{COC}_2\text{H}_5^+$
374	100,0	$(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{COC}_2\text{H}_5^+$
373	5,0	$(\text{CO})_7\text{Co}_3^+$
346	91,4	$(\text{CO})_4\text{Co}_3\text{COC}_2\text{H}_5^+$
345	45,3	$(\text{CO})_6\text{Co}_3^+$
318	34,4	$(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COC}_2\text{H}_5^+$

Tabelle 1 (Fortsetzung)

m/e	Rel. Int. %	Zuordnung	
317	40,0		$(\text{CO})_5\text{Co}_3^+$
290	16,5	$(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COC}_2\text{H}_5^+$	
289	38,1		$(\text{CO})_4\text{Co}_3^+$
262	16,8	$(\text{CO})\text{Co}_3\text{COC}_2\text{H}_5^+$	
261	57,1		$(\text{CO})_3\text{Co}_3^+$
234	11,7	$\text{Co}_3\text{COC}_2\text{H}_5^+$	
233	64,3		$(\text{CO})_2\text{Co}_3^+$
205	51,7		$(\text{CO})\text{Co}_3^+$
189	7,1	Co_3C^+	
177	60,3		Co_3^+
118	59,6		Co_2^+
59	24,7		Co^+

Der Feinaufbau der μ_3 -Methylinonacarbonyltricobalt-Verbindung (**1**) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert.

Abb. 1. Geometrie von **1**

Es wurde ein Kristall der ungefähren Größe $0,3 \times 0,3 \times 0,35$ mm auf ein Syntex P2₁-Diffraktometer montiert und vermessen. Kristalldaten: Summenformel $C_{12}H_5Co_3O_{10}$, d (ber.) = 1,91 g/cm³, 2650 unabhängige Reflexe, Molekulargewicht 485,8, Raumgruppe $P \bar{1}$, ($Z = 2$). Zelldaten: $a = 824,4$ (2), $b = 858,4$ (2), $c = 1252,9$ (2) pm, $\alpha = 95,02$ (2), $\beta = 102,83$ (2), $\gamma = 100,06$ (2)°, $V = 843,7 \cdot 10^6$ pm³ (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan, $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, $T = 293$ K).

Die Reflexintensitäten wurden unter Berücksichtigung von Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen in Strukturfaktoren umgerechnet. Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden (Multan, Syntex XTL). Die Lagen der Cobaltatome konnten der besten E -Map entnommen werden, alle anderen Leichtatome wurden aus den anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix (die Wasserstoffatome blieben unverfeinert, alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert) führte zu den Übereinstimmungswerten $R = 0,045$ und $R_w = 0,061$ mit 2278 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 3,92 \sigma F_0$) und $1/w = \sigma^2 + F_0^2$.

Tab. 2 gibt die Lage- und Temperaturparameter von (1) an, Tab. 3 die wichtigsten Abstände und Winkel. Abb. 1 zeigt die Geometrie von (1).

Tabelle 2. Lage- und Temperaturparameter von 1; der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch $T = \exp[-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^*b^* B_{12} + 2hla^*c^* B_{13} + 2klb^*c^* B_{23})]$

Atom	x/a	y/b	z/c	B11 bzw. B	B22	B33	B12	B13	B23
CO1	0,33237(11)	0,70253(11)	0,31476(7)	2,58(4)	3,69(5)	2,77(4)	0,53(3)	0,42(3)	0,64(3)
CO2	0,08587(12)	0,83764(11)	0,28713(7)	3,15(4)	2,84(4)	3,58(4)	0,70(3)	1,20(3)	0,32(3)
CO3	0,20415(11)	0,76315(10)	0,12835(7)	2,70(4)	3,18(4)	2,41(4)	0,43(3)	0,72(3)	0,61(3)
O1	0,1079 (8)	0,6355 (8)	0,2247 (5)	2,6 (3)	3,2 (3)	2,9 (3)	0,6 (2)	0,6 (2)	0,5 (2)
O1	0,0038 (6)	0,4942 (5)	0,1948 (4)	3,0 (2)	2,7 (2)	4,8 (2)	-0,2 (2)	0,9 (2)	0,7 (2)
O2	0,0639 (12)	0,4216 (11)	0,2748 (7)	6,5 (5)	5,2 (4)	4,0 (4)	-1,6 (4)	2,0 (4)	0,6 (3)
O3	0,1688 (11)	0,2654 (10)	0,2373 (7)	5,5 (4)	4,3 (4)	4,1 (4)	-0,7 (3)	1,7 (3)	0,0 (3)
O11	0,5035 (11)	0,8792 (11)	0,5635 (6)	3,9 (4)	5,8 (5)	3,1 (3)	-0,1 (4)	0,3 (3)	0,5 (3)
O11	0,6104 (9)	0,9851 (9)	0,3907 (5)	6,6 (4)	8,4 (4)	4,3 (3)	-2,9 (3)	0,5 (3)	-0,6 (3)
O12	0,4322 (11)	0,5531 (12)	0,2695 (6)	4,7 (4)	7,6 (6)	3,4 (3)	2,5 (4)	0,4 (3)	1,7 (3)
O12	0,4947 (11)	0,4541 (10)	0,2326 (6)	9,6 (5)	9,9 (5)	8,1 (5)	6,9 (5)	2,7 (4)	2,2 (4)
O13	0,3175 (11)	0,6260 (11)	0,4399 (7)	3,6 (4)	6,2 (5)	5,1 (5)	-0,8 (3)	0,4 (3)	1,2 (4)
O13	0,3097 (10)	0,5838 (10)	0,5239 (5)	8,6 (5)	11,2 (5)	2,5 (2)	1,6 (4)	1,7 (3)	2,2 (3)
O21	0,1987 (11)	1,0457 (11)	0,3200 (7)	5,3 (4)	4,2 (4)	4,6 (4)	0,5 (3)	1,9 (3)	-0,6 (3)
O21	0,2703 (10)	1,1733 (8)	0,3378 (6)	8,8 (5)	4,3 (3)	8,6 (4)	-0,9 (3)	3,3 (4)	-1,3 (3)
O22	0,0333 (12)	0,8069 (10)	0,4179 (8)	5,0 (4)	4,4 (4)	6,1 (5)	1,5 (3)	1,9 (4)	0,4 (3)
O22	0,0058 (10)	0,7842 (9)	0,4930 (5)	10,6 (5)	9,6 (5)	4,2 (3)	2,7 (4)	4,6 (3)	1,8 (3)
O23	0,1252 (11)	0,8376 (10)	0,2088 (7)	4,1 (4)	5,2 (4)	3,9 (4)	1,7 (3)	1,4 (3)	-0,0 (3)
O23	0,2594 (9)	0,8352 (9)	0,1671 (5)	4,9 (3)	10,2 (5)	5,0 (3)	3,1 (3)	0,5 (3)	-0,6 (3)
O31	0,3517 (10)	0,9480 (10)	0,1229 (6)	4,4 (4)	5,4 (4)	2,5 (3)	0,5 (3)	1,1 (3)	0,5 (3)
O31	0,4414 (9)	1,0611 (8)	0,1184 (6)	6,3 (4)	5,9 (3)	6,5 (3)	-1,9 (3)	1,6 (3)	1,4 (3)
O32	0,0232 (10)	0,7817 (9)	0,0221 (7)	3,8 (4)	3,8 (4)	4,9 (4)	1,0 (3)	1,1 (3)	1,1 (3)
O32	0,0888 (8)	0,7960 (8)	0,0418 (5)	5,5 (3)	9,0 (4)	3,6 (3)	3,0 (3)	0,0 (2)	0,7 (3)
O33	0,2751 (10)	0,6156 (10)	0,0451 (6)	3,8 (4)	5,3 (4)	2,8 (3)	1,8 (3)	0,7 (3)	0,9 (3)
O33	0,3205 (9)	0,5247 (9)	0,0004 (6)	6,5 (4)	8,0 (4)	6,7 (4)	3,8 (3)	1,6 (3)	-0,9 (3)
H3	-0,193	0,180	0,295	6,0					
H21	-0,132	0,493	0,304	6,0					
H22	0,033	0,411	0,336	6,0					
H31	-0,122	0,213	0,182	6,0					
H32	-0,285	0,284	0,200	6,0					

Der Komplex ist aufgebaut aus dem μ_3 -Methylen-nonacarbonyl-tricobalt-Cluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}$ - und der Ethoxy-Gruppierung $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$. Die Bindungsabstände im Cobaltdreiring (Co—Co 248,3 pm) sowie die Cobalt-Carbonylkohlenstoff- und die C—O-Abstände entsprechen den in $\mu_3\text{-(C—OCOCH}_3\text{)}[(\text{CO})_9\text{Co}_3]_3$ gefundenen Werten. Auch der Wert für die Co—C1-Bindungen liegt mit 190,2 pm im erwarteten Bereich. Wie bei dieser Verbindung weist das Sauerstoffatom O1 zwei unterschiedliche Bindungslängen zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen auf. Eine kürzere zu C1 mit 132,7 pm und eine längere zu C2 mit 139,4 pm, was auf den elektronischen Einfluß des Clusters zurückzuführen ist. Die Ebene aus den Atomen C1—O1—C2 steht dabei senkrecht zur Ebene der Cobaltatome.

Tabelle 3. Wichtigste Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) von **1**

Co1—Co2	248,5 (1)	C1—Co1	190,1 (7)
Co1—Co3	248,0 (1)	C1—Co2	189,5 (7)
Co2—Co3	248,4 (1)	C1—Co3	190,9 (7)
		C1—O1	132,7 (8)
		O1—C2	139,4 (10)
		C2—C3	143,9 (12)
Co2—Co1—Co3	60,04 (4)	Co1—C1—Co2	81,3 (3)
Co1—Co2—Co3	59,88 (4)	Co1—C1—Co3	81,2 (3)
Co2—Co3—Co1	60,07 (4)	Co2—C1—Co1	81,6 (3)
		O1—C1—Co2	133,1 (5)
		O1—C1—Co2	134,0 (5)
		O1—C1—Co3	125,8 (5)
		C1—O1—C2	118,4 (6)

Ebene Co1—Co2—Co3/Ebene C1—O1—C2 90,0°

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 283 B; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol C60 HL; Massenspektren: Varian-Mat 311 A.

Alle Arbeiten wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (Na, P_4O_{10} , CaH_2 und Na/Pb) und stickstoffgesättigt.

Cyclo[tris(tricarbonylcobalt)]- μ_3 -(ethoxymethylen)



Zu einer Suspension von 5,5 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (16,0 mmol) in 250 ml Et_2O gibt man bei -60°C eine stöchiometrisch entsprechende Menge LiC_6H_5 , erwärmt innerhalb von 3 h auf -10°C und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Die Reaktionsmischung wird anschließend in etwas CH_2Cl_2 aufgenommen und mit

einem Überschuß an Et_3OBF_4 alkyliert, wobei sich die Lösung braun färbt. Bei der darauffolgenden Säulenchromatographie an Kieselgel bei $-25^\circ C$ kann nach Abtrennung einer $Co_2(CO)_8$ enthaltenden Zone mit CH_2Cl_2 eine braunrote Fraktion eluiert werden, aus der neben $Co_2(CO)_8$ in geringer Ausbeute der Komplex **1** isoliert wird. Seine weitere Reinigung erfolgt durch Vakuumsublimation. Zersetzungspunkt $\sim 112^\circ C$. Ausbeute $\sim 4\%$.

Analyse	C	H	O	Co
Ber.	29,6	1,0	32,9	36,3
Gef.	29,8	1,2	33,1	35,5

Literatur

- ¹ Fischer E. O., Nobelvortrag, Angew. Chem. **86**, 651 (1974); Adv. Organomet. Chem. **14**, 1 (1976).
- ² Bou A., Pericás M. A., Serratosa F., Afinidad **35**, 134 (1978).
- ³ Bätzel V., Schmid G., Chem. Ber. **109**, 3339 (1976), sowie dort zitierte Literatur.
- ⁴ Seyferth D., Hallgren J. E., Hung P. L. K., J. Organomet. Chem. **50**, 265 (1973).