π -Cyclopentadienyl- π -allyl-mono-carbonyl-kobalt(III)-Kation

Von ERNST OTTO FISCHER und RAINER DIETER FISCHER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforschg. 16 b, 475 [1961]; eingegangen am 4. April 1961)

Aus Cyclopentadienyl-kobalt-dicarbonyl und Allylbromid wurde in Cyclohexan gemäß

grünlichgelbes π -Cyclopentadienyl- π -allyl-mono-carbonyl-kobalt(III)-bromid dargestellt. Das in Wasser gut beständige gelbe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_3\text{H}_5\text{CO}]^+$ -Ion ist mit PF_6^- , ClO_4^- , Br_3^- fällbar und stellt den ersten kationischen Allylkomplex des Kobalts dar.

Ein weiterer Weg zu π -Allylkomplexen ist kürzlich in der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Allylhalogeniden beschrieben worden¹. Günstige Voraussetzungen für eine analoge Reaktion bot auch Cyclopentadienyl-kobalt-di-carbonyl, u. a. wegen der ähnlich leichten Austauschbarkeit seiner CO-Gruppen. Die bereitwillig erfolgende Umsetzung mit Allylbromid führte jedoch nicht wie im Falle des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu einer Allylverbindung mit kovalent gebundenem Halogen, sondern zu einem echten komplexen Salz:

Das grünlichgelbe Bromid bildet haltbare, gelbe, wäßrige Lösungen, aus denen das Kation z. B. als Tribromid, Perchlorat oder Hexafluorophosphat fällbar ist. Stark polare organische Solventien wie Acetonitril oder Aceton führen unter allmählicher Grünfärbung zur Zersetzung des gelösten Komplexes.

Sehr gut handhaben läßt sich das völlig luftbeständige, rein gelbe Hexafluorophosphat, das haltbare Lösungen in Aceton bildet und thermisch erst ab 110° zerfällt. Im IR-Spektrum dieses Salzes finden sich außer den leicht identifizierbaren Banden des zentrisch

π -gebundenen C_5H_5 -Ring² und des PF_6^- -Anions Absorptionen bei 1495(w), 1475(m), 1445(s), 1399(sh), 1027(m), 975(m), 953(w), 926(w), 586(s) und 390(m)/cm, die in meist guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von FRITZ³ dem C_3H_5 -Liganden zugeordnet werden können. Eine einzige $\nu\text{-C}-\text{O}$ -Bande erscheint bei 2088/cm.

Farbe, Stabilität und die sehr kurzweilige $\nu\text{-C}-\text{O}$ -Bande der Verbindung sprechen für die naheliegende Annahme, daß es sich hier in Analogie zum Di-cyclopentadienyl-kobalt(III)-Kation $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ ebenfalls um einen Komplex mit formal sechsbändigem Co(III) handelt, in dem der C_5H_5 -Ring drei, das C_3H_5 -System zwei und der CO-Ligand eine Koordinationsstelle besetzen.

Darstellung

In einem 50-ml-Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Hg-Ventil wird unter N_2 -Schutz ein Gemisch aus 5 g (0,028 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$, 10 g (0,083 Mol) Allylbromid und 5 ml Cyclohexan 5 Std. bei 60° kräftig gerührt. Das ausgefallene grünlichgelbe Pulver wird unter N_2 -Schutz abfiltriert, mit Äther gewaschen, getrocknet und in dest. H_2O gelöst. Durch Zufügen einer gesättigten wässrigen Lösung von 5,5 g (0,034 Mol) NH_4PF_6 wird das komplexe Kation als Hexafluorophosphat ausgefällt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Äther wird das Salz mehrmals nacheinander in Aceton gelöst und mit Äther wieder aus der Lösung gedrückt. Ausbeute: 3,4 g entspr. 36% der Theorie bezogen auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_3\text{H}_5\text{CO}]\text{PF}_6$ (338,08)

Ber. C 31,97 H 2,98 Co 16,94 P 9,16 F 33,72.

Gef. C 32,0 H 3,1 Co 17,4 P 8,9 F 33,3.

Wir danken der Badischen Anilin & Sodafabrik A.G. für die Unterstützung unserer Arbeiten durch Überlassung von Kobalt-carbonyl.

¹ E. O. FISCHER u. G. BÜRGER, Z. Naturforschg. 16 b, 77 [1961]; Chem. Ber., im Erscheinen. Vergleiche auch die dort zitierte Literatur über Allylkomplexe.

² H. P. FRITZ, Chem. Ber. 92, 780 [1959]; H. P. FRITZ u. R. SCHNEIDER, Chem. Ber. 93, 1171 [1960].

³ H. P. FRITZ, Chem. Ber., im Erscheinen.

Äthylen-Metall-Komplexe II¹

Mesitylen-chrom(0)-äthylen-di-carbonyl

Von ERNST OTTO FISCHER und PETER KUZEL

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforschg. 16 b, 475—476 [1961]; eingegangen am 5. Mai 1961)

Durch Umsetzung von Mesitylen-chrom(0)-tricarbonyl mit Äthylen in n-Hexan unter UV-Bestrahlung wurde nach

rotes, kristallines, thermisch labiles Mesitylen-chrom(0)-äthylen-di-carbonyl als erster π -Komplex des Metalls mit dem Monoolefin erhalten.

Nachdem wir früher über die Darstellung eines ersten Äthylenkomplexes des Mangans in Gestalt des braun-roten $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnC}_2\text{H}_4(\text{CO})_2$ ² berichtet hatten und seither

kationische Äthylenkomplexe wie

von weiteren Übergangsmetallen¹ beschreiben konnten, gelang uns nun auch die Isolierung eines ersten gemischten Äthylenkomplexes des Chroms.

Wir setzten hierzu Mesitylen-chrom(0)-tricarbonyl drucklos mit durchströmendem Äthylen unter UV-Bestrahlung und Rühren in n-Hexan um. Die dabei allmählich von gelb nach weinrot verfärbte Lösung ergab nach dem Abfiltrieren von wenig Zersetzungsprodukt

¹ I. Mitt.: E. O. FISCHER u. K. FICHTEL, Chem. Ber. 94, 1200 [1961].

² E. O. FISCHER u. H. P. KÖGLER, Z. Naturforschg. 15 b, 676 [1960].

bei nicht zu starkem Einengen rote Kristalle von nach

entstandenem Mesitylen-chrom(0)-äthylen-di-carbonyl. Ihre Reinigung von meist noch mitgehaltenem wenigem Ausgangsprodukt gelang durch Waschen mit warmem Hexan. Ein Zusatz von metallischem Quecksilber verblieb im Gegensatz zu den Erfahrungen bei der Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnC}_2\text{H}_4(\text{CO})_2$ ² ohne wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute.

Ber. Cr 20,29 C 60,92 H 6,29 O 12,49.

Gef. Cr 20,30 C 60,80 H 6,30 O 12,60.

Die roten, z. T. stäbchenförmigen, diamagnetischen Kristalle von $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{CrC}_2\text{H}_4(\text{CO})_2$ zersetzen sich vor einem Schmp. ab $\sim 100^\circ$ im N_2 -gefüllten zugeschmolzenen Röhrchen unter Dunkelfärbung. Im Hochvakuum ist die Verbindung ab 60° sublimierbar, jedoch erfolgt dabei bereits z. T. Äthylenabspaltung und Rückbildung von Mesitylen-chrom(0)-tricarbonyl. In N_2 -gesättigten organischen Medien wie Benzol oder Hexan ist der Komplex gut löslich, zugleich aber auch recht luft- und wärmeempfindlich. Die in Lösung hier ab $\sim 50^\circ$ beginnende Zersetzung verhindert eine wirkliche Umkristallisation. Im IR-Spektrum der festen Verbindung ist das komplexgebundene Äthylen durch Banden bei 1497 und 1209 cm^{-1} zu erkennen, dem zentrisch π -gebundenen Mesitylen entsprechen Absorptionen z. B. bei 3060, 2985, 2890, 1451, 1421, 1376 cm^{-1} , die beiden CO-Liganden werden durch Banden bei 1917 und 1863 cm^{-1} charakterisiert.

Durch analoge Umsetzung von Mesitylen-molybdän(0)-tricarbonyl mit durchströmendem Äthylen bei UV-Bestrahlung in einem Mesitylen-Hexan-Gemisch ließ sich auch bereits in Untersuchung stehendes gelbes Mesitylen-molybdän(0)-äthylen-dicarbonyl

erhalten³. Es zersetzt sich ab $\sim 85^\circ$ unter Schwarzfärbung. Die den bei der Chromverbindung angeführten entsprechenden Banden liegen hier für Äthylen bei 1490 und 1197 cm^{-1} , für Mesitylen bei 3040, 2965, 2905, 1451, 1418, 1377 cm^{-1} , für CO bei 1924 und 1860 cm^{-1} .

Wir danken Herrn Dr. H. P. FRITZ für die Diskussion der IR-Spektren sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik A.G. für die Förderung unserer Untersuchungen.

³ Untersuchungen von M. HERBERHOLD.

⁴ E. O. FISCHER, H. P. KÖGLER u. P. KUZEL, Chem. Ber. **93**, 3006 [1960].

⁵ Hochdruckbrenner Q 81, Quarzlampen GmbH., Hanau.

Experimenteller Teil

Darstellung von Mesitylen-chrom(0)-äthylen-di-carbonyl

Die Umsetzung wird in der bereits früher für die Darstellung von π -Komplexen des Butadiens-(1,3) beschriebenen Apparatur vorgenommen⁴. Man bringt unter N_2 in den 250- cm^3 -Drehalskolben 0,4 g (0,00156 Mol) $\text{s-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und 125 cm^3 abs. n-Hexan ein und beschickt den Kühlturm mit Trockeneis/Methanol, um später größere Lösungsmittelverluste zu vermeiden. Dann wird ohne Unterbrechung 7 bis 8 Stdn. über das Einleitungsrohr Äthylen in langsamem Strom durch die Reaktionslösung geleitet und mit einem Magnetrührer gerührt. Nach Einschalten der etwa 1,5 cm unter dem Reaktionskolben angebrachten UV-Lampe⁵ kommt das Hexan allmählich durch die ausgestrahlte Wärme zum schwachen Rückfluß, das zunächst teilweise heterogen vorliegende Mesitylen-chrom-tricarbonyl geht dabei völlig in Lösung. Man beobachtet bereits nach kurzer Zeit einen Farbumschlag von gelb nach orangerot, die Lösung bleibt nahezu klar und wird zuletzt weinrot. Eine Verlegung des Einleitungsrohrs ist sorgfältig zu vermeiden, da sonst bei Unterbrechung des Äthylenstromes rasch Zersetzung unter Dunkelfärbung und Abscheidung schwarzer Flocken eintritt.

Nach der Umsetzung entfernt man sofort den Kühlturm im N_2 -Gegenstrom und filtriert die noch warme Lösung möglichst schnell über eine G3-Fritte, auf deren Filterplatte sich eine Schicht Filterflockenmasse befindet, in ein 250- cm^3 -Schlenk-Rohr. Auf dem Filter verbleibt wenig graugrünes Zersetzungsprodukt, das rote Filtrat ist völlig klar. Beim Einengen, das ohne Erwärmen im Wasserstrahlvakuum sowie zur Vermeidung von Siedeverzügen unter Rühren zu erfolgen hat, fallen mit zunehmender Abkühlung rote Kristalle aus, während am oberen Rand der Lösung sich gelbe Ringe abscheiden. Sobald das Volumen nur mehr 20–30 cm^3 beträgt, beginnt die zuvor rote Lösung grünstichig zu werden und ein gelbgrünes Produkt abzusetzen. Man bricht das Einengen sofort ab und filtriert unter N_2 über eine G3-Fritte. Der Rückstand, der mitunter bereits die reine Äthylenverbindung darstellt, wird in diesem Fall 4–5-mal mit jeweils 5 cm^3 abs. Pentan gewaschen und bei Raumtemperatur i. Vak. getrocknet. Enthält er noch Ausgangsmaterial, was an der mehr orangeroten Farbe erkenntlich ist, so kann dieses durch mehrmaliges Behandeln mit jeweils 5 cm^3 abs. Hexan von 30–40° entfernt werden. Man wäscht auch hier zuletzt nochmals mit wenig abs. Pentan und trocknet die schwach lichtempfindlichen Kristalle.

Ausbeute: 0,22 g entspr. 55% der Theorie bez. auf $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$.