

# Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid als Protonenacceptor gegenüber organischen Liganden in substituierten Metallcarbonylen

Sodium Bis[trimethylsilyl]Amide as a Proton Acceptor  
with Respect to Organic Ligands in Substituted Metal Carbonyls

MATTHIAS MOLL, HELMUT BEHRENS, REINHARD KELLNER, HANS KNÖCHEL  
und PETER WÜRSTL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. **31b**, 1019-1020 [1976]; eingegangen am 3. März 1976)

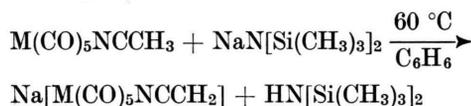
Monocyanomethanido Pentacarbonyl Metallates, Pivalonitrile Cyano Tetracarbonyl Chromate,  
Tricarbonyl Iron Cycloheptatrienide, Chromium, Molybdenum

The reaction of  $M(\text{CO})_5\text{NCCH}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) and  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$  with sodium bis-[trimethylsilyl] amide does not lead to the transformation of a CO group into  $\text{CN}^-$ , but instead, to a deprotonation to give the anions  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{NCCH}_2]^-$  and  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ .

Die von WANNAGAT und SEYFERTH<sup>1</sup> erstmals beschriebenen Umsetzungen von Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid,  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ , mit  $\text{CO}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , die zur Bildung von  $\text{NaCN}$ ,  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}]$  und  $\text{Na}[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{CN}]$  führen, wurden von verschiedenen Arbeitskreisen auch auf die Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe<sup>2</sup> sowie auf Metallcarbonylderivate<sup>3-5</sup> angewendet. Sämtlichen Reaktionen ist gemeinsam, daß bei der Einwirkung von  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  auf die betreffenden Carbonyl-Komplexe ein CO-Molekül in eine  $\text{CN}^-$ -Gruppe überführt wird und hierbei die entsprechenden Monocyano-carbonyl-metallate entstehen.

Wir konnten nun zeigen, daß  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  ein grundsätzlich andersartiges Reaktionsverhalten gegenüber substituierten Metallcarbonylen aufweist, wenn ein Ligand acide Wasserstoffatome besitzt.

Setzt man nämlich  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  mit  $\text{M}(\text{CO})_5\text{NCCH}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) in Benzol um, so erhält man nicht die Acetonitril-cyano-tetracarbonyl-metallat(0)-Anionen  $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{NCCH}_3]^-$ , sondern gemäß



Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. HELMUT BEHRENS, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen.

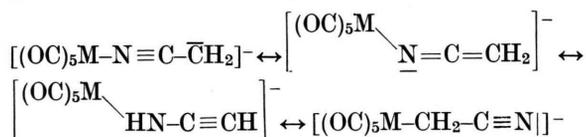
die extrem luftempfindlichen Natrium-monocyanomethanido-pentacarbonylmetallate des Chroms, Molybdäns und Wolframs.

Es ist somit charakteristisch, daß bei diesen Reaktionen nicht eine der CO-Gruppen angegriffen wird, sondern  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  *ausschließlich* als Protonenacceptor fungiert.

Diese Reaktionen des komplexgebundenen Acetonitrils verlaufen analog der von KRÜGER<sup>6</sup> bereits 1967 beschriebenen Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ , bei der unter Deprotonierung  $\text{Na}[\text{CH}_2\text{CN}]$  gebildet wird.

Die IR-Spektren der in Aceton gelösten Anionen  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{NCCH}_2]^-$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) zeigen neben fünf  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (2050-2030, 1980-1962, 1940-1930, 1910-1894, 1860  $\text{cm}^{-1}$ ) eine für anionische Cyanoverbindungen relativ kurzwellige  $\nu(\text{CN})$ -Absorption zwischen 2200-2180  $\text{cm}^{-1}$ .

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (4 Signale bei *ca.* ( $\delta$ ) 0,2; 0,4; 2,0 und 7,4 ppm) deuten auf ein Tautomerengemisch im Sinne des folgenden Schemas hin:



Die Anionkomplexe  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{NCCH}_2]^-$  werden durch Säuren augenblicklich unter Rückbildung der Ausgangsverbindungen  $\text{M}(\text{CO})_5\text{NCCH}_3$  protoniert. Im Falle des  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCCH}_2]^-$ -Anions gelang auch

die Methylierung mit  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  zum Propionitril-pentacarbonyl-chrom(0)  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCC}_2\text{H}_5$ .

Nachdem die Wasserstoffatome im Pivalonitril  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$  weniger acid sind als im Acetonitril, wurde auf photochemischem Wege aus  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$  in THF das in der Literatur noch nicht beschriebene  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$  (IR:  $\nu(\text{CN})$  2260;  $\nu(\text{CO})$  2060, 1987, 1952, 1926  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ ) 1,38 (s) ppm) dargestellt und mit  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  umgesetzt. Hierbei erfolgt charakteristischer Weise keine Deprotonierung, sondern Bildung von Pivalonitril-cyano-tetracarbonyl-chromat(0)

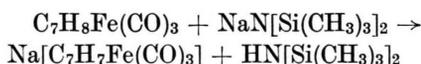
$[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{NCC}(\text{CH}_3)_3]^-$ :



$\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{NCC}(\text{CH}_3)_3] + \text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$   
(IR: fest/KBr  $\nu(\text{CN})$  2120, 2062;  $\nu(\text{CO})$  1991, 1905 ( $\text{cm}^{-1}$ );  $^1\text{H-NMR}$ : ( $\delta$ ) 0,8 ppm.)

Damit ist es unseres Wissens erstmals gelungen, in einem komplexen Anion ein Nitril und eine Cyanogruppe gleichzeitig an ein Übergangsmetall mit einer Metall-N-C- und Metall-C-N-Verknüpfung zu binden, was das Auftreten von 2  $\nu(\text{CN})$  Absorptionen zur Folge hat.

Die unterschiedlichen Reaktionsweisen von  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  beobachtet man auch bei dessen Umsetzungen mit Olefin-eisentricarbonylen. Während die Komplexe mit Butadien ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ), 1,3-Cyclohexadien ( $\text{C}_6\text{H}_8$ ) und Cyclooctatetraen ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ) zu den Monocyano-dicarbonylferat(0)  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$  und  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]^-$  reagieren<sup>5,7</sup>, setzt sich Cycloheptatrien-eisen-tricarbonyl,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ , zum tiefroten, äußerst luftempfindlichen Natriumtricarbonyl-eisen(0)-cycloheptatrienid<sup>8,9</sup> um:



Im Gegensatz zum  $\text{Li}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]$ , dessen Bildung aus  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$  und Lithiumbutyl MALTZ und KELLY<sup>10</sup> nur in THF-Lösung nachweisen konnten, ist das mit  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  erhaltene Natriumsalz analysenrein und frei von paramagnetischen Verunreinigungen. Das IR-Spektrum ( $\nu(\text{CO})$  1949, 1871, 1851  $\text{cm}^{-1}$ , Lsg/Aceton) weist das Anion eindeutig als Tricarbonylverbindung aus, das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt in  $d_8$ -THF nur ein scharfes Singulett bei ( $\delta$ ) 4,55 ppm. Auch bei  $-95^\circ\text{C}$  beobachtet man sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ebenfalls nur ein Signal, so daß zur Zeit noch keine sicheren Aussagen über die Struktur des  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Ringes gemacht werden können. Wahrscheinlich handelt es sich in Analogie zum  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>11-13</sup> um einen anionischen Eisentricarbonyl-dien-Komplex mit einem nicht ebenen  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Ringsystem und ähnlich fluktuierendem Verhalten.

Über die Reaktionsweisen des  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ -Anions mit Protonendonatoren, Chlorameisensäureestern, Trialkylchlorsilanen bzw. -germanen wird in der folgenden Mitteilung berichtet. Die Umsetzungen von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{CH}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_x\text{CH}_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$  für  $x = 3$ ;  $\text{M} = \text{Fe}$  für  $x = 2$ ) mit  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ , bei denen ebenfalls Deprotonierung erfolgt, werden zur Zeit untersucht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemie, danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

<sup>1</sup> U. WANNAGAT und H. SEYFERTH, *Angew. Chem.* **77**, 457 [1965].

<sup>2</sup> R. B. KING, *Inorg. Chem.* **6**, 25 [1967].

<sup>3</sup> H. BRUNNER, *Chem. Ber.* **102**, 305 [1969].

<sup>4</sup> H. BEHRENS, H.-J. RANLY und E. LINDNER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **409**, 299 [1974].

<sup>5</sup> H. BEHRENS und M. MOLL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **416**, 193 [1975].

<sup>6</sup> C. R. KRÜGER, *J. Organometal. Chem.* **9**, 125 [1967].

<sup>7</sup> H. BEHRENS, M. MOLL und P. WÜRSTL, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1017 [1976].

<sup>8</sup> H. KNÖCHEL, Dissert. Universität Erlangen-Nürnberg 1971.

<sup>9</sup> H. BEHRENS, K. GEIBEL, R. KELLNER, M. MOLL und P. WÜRSTL, VII. Internat. Conf. on Organomet. Chem., Abstracts of Papers 1975, 30.

<sup>10</sup> H. MALTZ und B. A. KELLY, *Chem. Commun.* **1971**, 1390.

<sup>11</sup> B. DICKENS und W. N. LIPSCOMB, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4862 [1961].

<sup>12</sup> C. G. KREITER, A. MAASBÖL, F. A. L. ANET, H. D. KAESZ und S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3444 [1966].

<sup>13</sup> F. A. COTTON, D. L. HUNTER und P. LAHUERTA, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 7926 [1974].