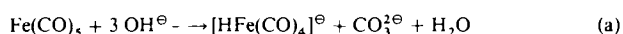


Hochreduzierte Metallcarbonyle**

Von Wolfgang Beck*

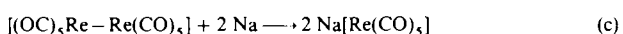
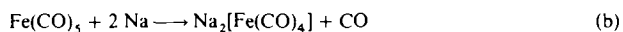
Anionische Carbonylkomplexe (Carbonylmetallate) enthalten Metalle mit formal negativen Oxidationszahlen und sind eine der wichtigsten Verbindungsklassen der Metallorganischen Chemie. Seit den grundlegenden Arbeiten von Hieber et al.^[1] erwiesen sich diese Verbindungen als überaus wertvolle Edukte für die Synthese einer Vielzahl von – auch mehrkernigen – Metallcarbonylen und ihren Derivaten^[2]. Auch in der Organischen Synthese werden sie verwendet^[3].

Die ersten anionischen Carbonylkomplexe, $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^\ominus$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2\ominus}$, wurden durch Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Alkaliläugen erhalten^[4] [Hieber-Basen-Reaktion, Gl. (a)].



Diese Reaktion wurde von Kruck et al. so gedeutet, daß ein Hydroxid-Ion zunächst am C-Atom eines CO-Liganden angreift^[5].

Der einfachste und übersichtlichste Zugang zu Carbonylmetallaten ist die Reduktion von Metallcarbonylen, meist durch Alkalimetalle, wobei formal ein CO-Ligand (Zweielektronendonator) durch zwei Elektronen ersetzt [Gl. (b)] oder eine Metall-Metall-Bindung reduktiv gespalten wird [Gl. (c)].



Pionierarbeiten von Behrens^[6] zeigten bereits im Jahre 1941, daß diese Reduktion vorteilhaft in flüssigem Ammoniak durchgeführt wird.

Durch Anwendung der 18e-Regel lassen sich Reihen von einkernigen neutralen und anionischen Carbonylkomplexen aufstellen, in denen das Zentralatom jeweils Edelgaskonfiguration aufweist (Tabelle 1). Die Verbindungen innerhalb einer Spalte sind isostrukturell. Die Anionen einer Zeile leiten sich von dem rechts stehenden Metallcarbonyl durch Ersatz eines CO-Liganden durch zwei Elektronen ab.

Tabelle 1. Einkernige neutrale und anionische Carbonylkomplexe mit Edelgaskonfiguration [a].

Metall	tetraedrisch	Struktur trigonal- bipyramidal	oktaedrisch
Ni	$\text{Ni}(\text{CO})_4$		
Co, Rh, Ir	$\text{M}(\text{CO})_4^\ominus$		
Fe, Ru, Os	$\text{M}(\text{CO})_4^{2\ominus}$	$\text{M}(\text{CO})_5$	
Mn, Re	$\text{M}(\text{CO})_5^\ominus$	$\text{M}(\text{CO})_5^\ominus$	$\text{M}(\text{CO})_6^\ominus$
Cr, Mo, W	$\text{M}(\text{CO})_5^{2\ominus}$	$\text{M}(\text{CO})_5^{2\ominus}$	$\text{M}(\text{CO})_6^\ominus$
V, Nb, Ta	$\text{M}(\text{CO})_5^{3\ominus}$	$\text{M}(\text{CO})_5^{3\ominus}$	$\text{M}(\text{CO})_6^\ominus$
Ti, Zr, Hf	$\text{M}(\text{CO})_5^{4\ominus}$	$\text{M}(\text{CO})_5^{4\ominus}$	$\text{M}(\text{CO})_6^{2\ominus}$

[a] Von den in Klammern angegebenen Verbindungen sind Derivate bekannt.

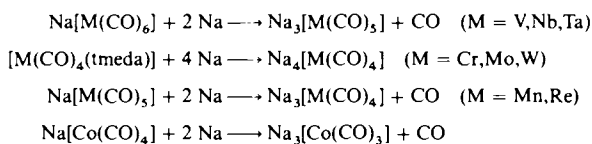
[*] Prof. Dr. W. Beck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

[**] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist eine ausführliche Übersicht über „Highly Reduced Metal Carbonyl Anions“ erschienen: J. E. Ellis, *Adv. Organomet. Chem.* 31 (1990) 1.

Ellis et al.^[7] konnten in den letzten Jahren durch eine Reihe von beeindruckenden, experimentell anspruchsvollen und konsequent durchgeführten Arbeiten den bekannten Carbonylmetallaten neue hochreduzierte, d.h. drei- und vierfach negativ geladene Metallcarbonyle („Ellis-Verbindungen“) an die Seite stellen. An die Existenz von Anionen wie $\text{Cr}(\text{CO})_4^{4\ominus}$ hätte man wohl vor einigen Jahren kaum gedacht!

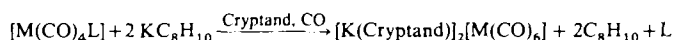
Darstellung

Hochreduzierte Metallcarbonyle und ihre Derivate wurden von Ellis et al. mit Alkalimetallen oder Naphthalin-Alkalimetall als Reduktionsmittel in flüssigem Ammoniak, in Hexamethylphosphorsäuretriamid oder auch in THF hergestellt (Schema 1). Als Edukte wurden einfach geladene Anionen oder Metallcarbonyle mit Donorliganden (Amine, Phosphane) eingesetzt (tmeda = Tetramethylethylen-diamin) (siehe z. B.^[8, 9]).



Schema 1. Synthese hochreduzierter Metallcarbonyle.

Die Darstellung der Komplex-Anionen Hexacarbonyltitanat(-II), -zirconat(-II) und -hafnat(-II), den ersten stabilen binären Carbonylen der Elemente der Gruppe 4, gelang unter anderem durch reduktive Carbonylierung von $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}]$ (L = $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$, M = Ti, Zr, Hf) mit Naphthalin-Kalium als Reduktionsmittel in Gegenwart von Cryptanden [Gl. (d)]^[10].

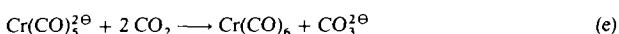


Die Titan- und Zirkonium-Verbindungen sind unter ähnlichen Bedingungen auch direkt aus den Metalltetrachloriden zugänglich. – Die „erschöpfend“ reduzierten Carbonylmetallate $\text{M}(\text{CO})_4^{2\ominus}$ (M = V, Nb, Ta), $\text{M}(\text{CO})_4^{6\ominus}$ (M = Ti, Zr, Hf) und $\text{M}(\text{CO})_3^{5\ominus}$ (M = Cr, Mo, W) konnten noch nicht charakterisiert werden; jedoch wurden von Ellis et al. Triphenylstannylderivate isoliert (siehe unten).

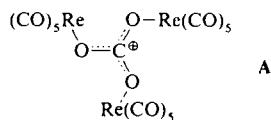
Eigenschaften und Reaktivität

Die Solvens-freien Salze der tri- und tetraanionischen Carbonylmetallate sind erwartungsgemäß starke Reduktionsmittel; sie sind extrem pyrophor. Die isolierten Salze $\text{Na}_4[\text{M}(\text{CO})_4]$ (M = Cr, Mo, W) und $\text{Cs}_3[\text{Ta}(\text{CO})_5]$ können unter Argon (!) auch ohne äußere Einwirkung explodieren! Die extrem empfindlichen Verbindungen wurden daher meist in situ eingesetzt.

Carbonylmetallate, z. B. $\text{Cr}(\text{CO})_3^{2\ominus}$, können CO_2 reduzieren [Gl. (e)]^[11]. Eine solche Reaktion ist möglicherweise für

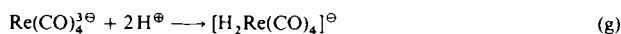
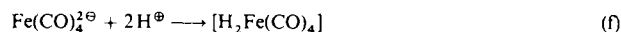


die unerwartete Bildung des neuartigen μ_3 -Carbonato-Komplexes A verantwortlich, der neben $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{H})-$

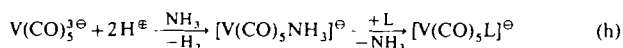


$(\text{CO})_3\text{Re}(\text{CO})_5]$ aus $\text{Ir}(\text{CO})_3^{3+}$ und $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]^\oplus$ beim Stehenlassen der Reaktionslösung an Luft entsteht^[12].

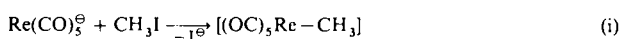
Die Protonierung von Carbonylmetallaten ist eine ihrer wichtigsten Reaktionen und führt im allgemeinen zu Hydridokomplexen [Gl. (f) und (g)].



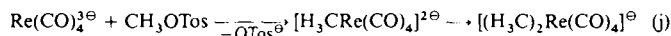
$\text{V}(\text{CO})_5^{3+}$ reagiert mit NH_4Cl in flüssigem Ammoniak unter H_2 -Eliminierung (H^\oplus als Oxidationsmittel) und Bildung von $[\text{V}(\text{CO})_5\text{NH}_3]^\ominus$; in diesem Anion läßt sich Ammoniak leicht durch stärkere Donorliganden L (Isocyanid, Phosphan) substituieren [Gl. (h)].



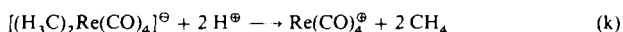
Als Nucleophile setzen sich Carbonylmetallate mit Alkyl- und Arylhalogeniden um, wobei man zu der wichtigen Klasse der Organometallkomplexe mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung kommt [Gl. (i)]. Entsprechende Reaktionen lassen



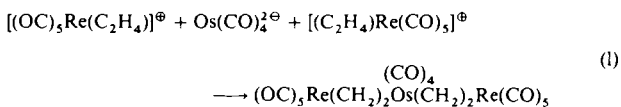
sich auch mit dem hochreduzierten Anion $\text{Re}(\text{CO})_4^{3+}$ (Tos = *p*-Toluolsulfonat) durchführen [Gl. (j)]^[8].



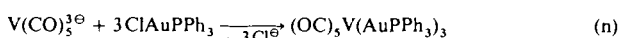
Die Protonierung von $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{Re}(\text{CO})_4]^\ominus$ mit HBF_4 [Gl. (k)] liefert, wie wir zeigen konnten, das zweifach koordinativ ungesättigte $\text{Re}(\text{CO})_4^\oplus$ ^[13a], eine nützliche metallorganische Lewis-Säure^[13b] für Reaktionen mit Nucleophilen.



In unserem Arbeitskreis setzten wir Carbonylmetallate als Nucleophile für die Addition an koordinierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe ein. Die Addition von Carbonylmetallaten an ungesättigte Kohlenwasserstoffe in kationischen Komplexen erweist sich als gezielte Synthese für zahlreiche kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe [Gl. (l)]^[14].



Besonders nützlich sind die hochreduzierten Metallcarbonyle zum Aufbau von mehrkernigen Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen zwischen Elementen von Haupt- und Nebengruppen, z. B. in den Reaktionen (m) und (n).



Von fast allen hochreduzierten Metallcarbonylen sind nach Ellis et al. Triphenylstannylderivate bekannt:



Diese mehrkernigen Komplexe zeigen interessante Strukturen mit hohen Koordinationszahlen des Übergangsmetallatoms. Die Darstellung, die Struktur und das in Lösung dynamische Verhalten von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_4\text{M}(\text{CO})_4^{2-}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) werden in dieser Ausgabe beschrieben^[7].

Die Arbeiten über hochreduzierte Metallcarbonyle führten Ellis et al. auch zu neuartigen Carbonylverbindungen der frühen Übergangsmetalle^[15]. So konnte mit dem auch strukturell charakterisierten $[\text{Ti}(\text{CO})_5(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)]$ das CO-reichste Derivat des bisher unbekannten $\text{Ti}(\text{CO})_7$ dargestellt werden.

Bindungsverhältnisse

Die hohe negative Ladung führt zu starken Metall-CO- π -Rückbindungen; die negative Ladung wird auf die antibindenden π^* -CO-Orbitale entsprechend $\text{M}=\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{M}^-\equiv\text{C}-\text{O}^-$ verteilt. Entsprechend wird mit zunehmender negativer Ladung die C-O-Bindung geschwächt, wie die Wellenzahlen der CO-Schwingungen (Tabelle 2) zeigen.

Tabelle 2. CO-Schwingungsfrequenzen binärer Metallcarbonyle.

Metallcarbonyl	$\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	Metallcarbonyl	$\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
$\text{Mn}(\text{CO})_6^\oplus$	2090	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2050
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	1980	$\text{Co}(\text{CO})_5^\ominus$	1890
$\text{V}(\text{CO})_6^\ominus$	1860	$\text{Fe}(\text{CO})_4^{2+}$	1790
$\text{Ti}(\text{CO})_6^{2+}$	1750	$\text{Mn}(\text{CO})_5^{2+}$	1670
		$\text{Cr}(\text{CO})_4^{4+}$	1460

Die Lage der CO-Bande von Tetracarbonylchromat(-iv) entspricht fast der einer C-O-Einfachbindung, d. h. die CO-Gruppe kann als Carbin-Ligand formuliert werden.

Die erstaunlichen Verbindungen mit Metallatomen in den niedrigsten bekannten Oxidationsstufen haben die Chemie der Metallcarbonyle in hohem Maße bereichert. Man darf auf weitere Ergebnisse gespannt sein.

- [1] W. Hieber, W. Beck, G. Braun, *Angew. Chem.* 72 (1960) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1961) 65; W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* 8 (1970) 1.
- [2] J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* 86 (1975) 1.
- [3] Vgl. z. B. *Collmans Reagents* $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen. Vielseitige Anwendung in der Organischen Synthese und Katalyse findet $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^\ominus$ (J.-J. Brunet, *Chem. Rev.* 90 (1990) 1041).
- [4] W. Hieber, F. Leutert, *Naturwissenschaften* 19 (1931) 360; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 204 (1932) 145.
- [5] T. Kruck, M. Höfler, M. Noack, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1153.
- [6] H. Behrens, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 1.
- [7] 29. Mitteilung über hochreduzierte Organometallverbindungen: J. E. Ellis, K.-M. Chi, A.-J. DiMaio, S. R. Frerichs, J. R. Stenzel, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Angew. Chem.* 103 (1991) 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) Nr. 2, und frühere Mitteilungen.
- [8] G. F. P. Warnock, L. C. Moodie, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2131.
- [9] J. E. Ellis, P. T. Barger, M. L. Winzenburg, G. F. Warnock, *J. Organomet. Chem.* 383 (1990) 521.
- [10] J. E. Ellis, K.-M. Chi, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6022.
- [11] G. R. Lee, J. M. Maher, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2956.
- [12] J. Breimair, C. Robl, W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [13] a) E. Lippmann, W. Beck, unveröffentlicht; b) W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1405.
- [14] W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 79; W. Beck, B. Niemer, B. Wagner, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1705.
- [15] J. E. Ellis, *Polyhedron* 8 (1989) 1611.