

# Addition von Hydrofullerid $[C_{60}H]^-$ an koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe: Bindung von Fulleren an Metallkomplexe über Kohlenwasserstoffbrücken<sup>☆</sup>

Wolfgang Beck\*, Hanns-Jörg Bentele und Stephan Hüffer

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, 80333 München, Germany

Received July 3, 1995

**Key Words:** Fullerene / Hydrofulleride / Manganese complex / Rhenium complex / Iron complexes / Ruthenium complex

## Addition of Hydrofulleride $[C_{60}H]^-$ to Coordinated, Unsaturated Hydrocarbons: Binding of Fullerene to Metal Complexes through Hydrocarbon Bridges<sup>☆</sup>

Hydrofulleride  $[C_{60}H]^-$  is added to the hydrocarbon ligands of the cationic complexes  $[(OC)_5Re(\eta^2-C_2H_4)]^+$ ,  $[(OC)_3Mn-$

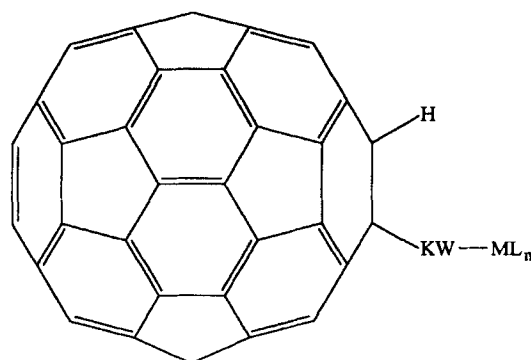
$(\eta^6-C_6H_6)]^+$ ,  $[(OC)_3M(\eta^5-C_6H_7)]^+$  ( $M = Fe, Ru$ ),  $[(OC)_3Fe(\eta^5-C_7H_9)]^+$ , and  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^6-C_5H_4CH_2)]^+$ .

Die Addition von Nucleophilen an koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe in kationischen Metallkomplexen ist eine der am besten untersuchten und grundlegenden Reaktionen in der metallorganischen Chemie<sup>[1]</sup> und wird häufig in der organischen Synthese angewendet<sup>[2]</sup>. Von Fullerenen<sup>[3]</sup> ist eine Reihe von Metallkomplexen mit direkter Bindung von  $C_{60}$  oder  $C_{70}$  an das Metallatom bekannt<sup>[3,4]</sup>. Im Zuge unserer Arbeiten über die Addition von metallorganischen Nucleophilen an metallkoordinierte Kohlenwasserstoffe<sup>[5]</sup> setzten wir auch das bisher wenig untersuchte Hydrofullerid  $C_{60}H^-$ <sup>[6]</sup> als Nucleophil ein. Dies eröffnet einen Weg, um den  $C_{60}$ -Käfig über einen Kohlenwasserstoff-„Arm“ an Metallkomplexfragmente zu binden.  $LiC_{60}H$  ist aus  $C_{60}$  und  $Li[BET_3H]$  zugänglich; es ließ sich mit Methyljodid nicht alkylieren<sup>[6]</sup>. Wir fanden, daß  $[C_{60}H]^-$  mit  $HBF_4 \cdot Et_2O$  protoniert sowie mit  $Et_3O^+BF_4^-$  alkyliert werden kann. Die  $^1H$ -NMR-Daten dieser Produkte stimmen mit denen der auf anderem Weg erhaltenen Verbindungen  $1,2-C_{60}H_2$ <sup>[3]</sup> und  $1,2-C_{60}(H)(Et)$ <sup>[7]</sup> überein. Das  $C_{60}H^-$  Anion setzen wir mit den Kationen  $[(OC)_5Re(\eta^2-C_2H_4)]^+$ <sup>[8]</sup>,  $[(OC)_3Fe(\eta^5-Cyclohexadienyl)]^+$ <sup>[9]</sup>,  $[(OC)_3Ru(\eta^5-Cyclohexadienyl)]^+$ <sup>[9]</sup>,  $[(OC)_3Fe(\eta^5-Cycloheptadienyl)]^+$ <sup>[10]</sup>,  $[(OC)_3Mn(\eta^6-Benzol)]^+$ <sup>[11]</sup> sowie  $(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^6-C_5H_4CH_2)]^+$ <sup>[12]</sup> um, wobei unter Addition von  $C_{60}H^-$  an die koordinierten Kohlenwasserstoffe die Komplexe **1–6** entstehen.

Im IR-Spektrum von **1–5** entsprechen die  $\nu(CO)$ -Daten (vgl. Exp. Teil), denen von Addukten aus den genannten Kationen und anderen Nucleophilen<sup>[5]</sup>. Alle Komplexe **1–6** zeigen im  $^1H$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 5.9–6.5$ , das für Verbindungen  $1,2-C_{60}(H)(R)$  charakteristisch ist<sup>[3]</sup>. Die neuen  $C_{60}$ -Verbindungen sind mit Ausnahme von **1** nur sehr wenig in organischen Solventien löslich. Für Verbindung **1** beobachtet man in den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren die erwarteten Signale.

Im FAB-Massenspektrum von **6** wird das Signal des Moleküls gefunden. Bei den Verbindungen **1–5** treten im Massenspektrum nur Fragmente (stets  $C_{60}^+$ ,  $HC_{60}^+$  sowie das Signal des zur Synthese eingesetzten Kations) auf.

Die Intensitäten des  $C_{60}$ -Fragments aus **1**, **3** und **5** mit  $m/z = 720$ ,  $721$ ,  $722$  und  $723$  entsprechen dem Isotopenmuster von Kohlenstoff, wenn man eine  $\beta$ -Eliminierung aus  $C_{60}H$  annimmt. Bei allen anderen Verbindungen sind die Intensitäten der höheren Signale größer als es der Isotopenverteilung entspricht. Dies bedeu-



**1–6**

|          | KW-ML <sub>n</sub>        |          | KW-ML <sub>n</sub>                     |
|----------|---------------------------|----------|----------------------------------------|
| <b>1</b> | $-CH_2CH_2-Re(CO)_5$      | <b>4</b> | $-C_7H_9-\eta^4-Fe(CO)_3$              |
| <b>2</b> | $-C_6H_7-\eta^4-Fe(CO)_3$ | <b>5</b> | $-C_6H_6-\eta^5-Mn(CO)_3$              |
| <b>3</b> | $-C_6H_7-\eta^4-Ru(CO)_3$ | <b>6</b> | $-CH_2C_5H_4-\eta^6-Fe(\eta^5-C_5H_5)$ |

tet, daß auch  $C_{60}H^+$  zu ihrer Entstehung beiträgt. **1** zerfällt unter doppelter  $\beta$ -Eliminierung in  $C_{60}^+$ ,  $H_3CCH_2Re(CO)_5^+$  und  $HRe(CO)_5^+$ .

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für großzügige Förderung. Herrn Prof. Dr. A. Hirsch, Karlsruhe, danken wir für wertvolle Hinweise.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet, gereinigt und unter Argon aufbewahrt. Alle Produkte wurden mindestens 5 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Fulleren  $C_{60}$  (Goldgrade, Hoechst AG);  $LiBET_3H$  (1 M in THF, Aldrich). – Die Ausgangskomplexe  $[(OC)_5Re(\eta^2-C_2H_4)]^+BF_4^-$ ,  $[(OC)_3Fe(\eta^5-Cyclohexadienyl)]^+BF_4^-$ ,  $[(OC)_3Ru(\eta^5-Cyclohexadienyl)]^+BF_4^-$ ,  $[(OC)_3Fe(\eta^5-Cycloheptadienyl)]^+BF_4^-$ ,  $[(OC)_3Mn(\eta^6-Benzol)]^+PF_6^-$ ,  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^6-C_5H_4CH_2)]^+BF_4^-$  wurden nach z.T. leicht modifizierten Literaturschriften<sup>[8–12]</sup> dargestellt.

**Allgemeine Synthesevorschrift für die Verbindungen 1–6:** 108 mg (0.15 mmol) Fullerene  $C_{60}$  werden in 30 ml Toluol gelöst. Binnen 2 h werden 0.16 ml (0.16 mmol) der  $LiBEt_3H$ -Lösung in 4 Portionen bei Raumtemp. zugegeben. Der dabei anfallende schwarze Niederschlag von  $C_{60}(H)(Li)^{[6]}$  wird abzentrifugiert, mit Toluol gewaschen und anschließend in 5 ml THF suspendiert. Dann wird eine Lösung des Ausgangskomplexes (0.15 mmol) in 5 ml THF bei  $-78^\circ C$  zugegeben.  $HBf_4 \cdot Et_2O$  (0.15 mmol) und  $Et_3O^+BF_4^-$  (0.15 mmol) wurden in  $CH_2Cl_2$ -Lösung zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Produkt mit Toluol aus dem Rückstand extrahiert; die Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Ausb. 50–70%.

$C_{60}H_2$ :  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_8]Toluol$ ):  $\delta = 5.93$  (s, 2H).

$C_{60}(H)(Et)$ :  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CS_2/CDCl_3$ ):  $\delta = 6.42$  (s, 1H,  $C_{60}H$ ), 3.50 (q, 2H,  $-CH_2-$ ), 2.09 (t, 3H,  $CH_3$ ), Nebenprodukte:  $\delta = 2.60$  (q, 2H), 1.66 (t, 3H).

**1:** IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2126$  (w, CO),  $1990\text{ cm}^{-1}$  (s, CO). –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_8]Toluol$ ):  $\delta = 6.64$  (s, 1H,  $C_{60}H$ ), 3.55 (m, 2H,  $ReCH_2$ ), 1.94 (m, 2H,  $C_{60}CH_2$ ). –  $^{13}C$ -NMR (100.5 MHz,  $[D_8]Toluol$ ):  $\delta = 185.5$  ( $ReCO$ ), 143.3–152.4 ( $C_{60}$ ), 67.2 ( $C_{60}$ ), 34.3 ( $CH_2C_{60}$ ), 23.5 ( $C_{60}$ ),  $-13.7$  ( $ReCH_2$ ). – FAB-MS (Matrix *m*-Nitrobenzylalkohol),  $m/z$  (%): 723 (4)  $[HC_{60}^+, M^+ - (OC)_5Re(C_2H_4)]$ , 722 (12)  $[C_{60}^+, M^+ - (OC)_5ReCH_2CH_3]$ , 721 (35),  $[C_{60}^+, M^+ - (OC)_5ReCH_2CH_3]$ , 720 (44)  $[C_{60}^+, M^+ - (OC)_5ReCH_2CH_3]$ , 355 (100)  $\{[(OC)_5ReCH_2CH_3]^+, M^+ - C_{60}\}$ , 327 (80)  $\{[(OC)_5ReH]^+, M^+ - C_{60}-C_2H_4\}$ . –  $C_{67}H_5O_5Re$  (1076.0): ber. C 74.80, H 0.50; gef. C 70.43, H 0.86.

**2:** IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2049$  (s, CO),  $1979\text{ cm}^{-1}$  (s, CO). –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_8]Toluol$ ):  $\delta = 6.55$  (s, 1H,  $C_{60}H$ ). – FAB-MS (Matrix *m*-Nitrobenzylalkohol),  $m/z$  (%): 723 (6)  $[HC_{60}^+, M^+ - (C_6H_7)Fe(CO)_3]$ , 722 (14)  $[C_{60}^+, M^+ - (C_6H_8)Fe(CO)_3]$  und  $HC_{60}^+$ ,  $M^+ - (C_6H_7)Fe(CO)_3]$ , 721 (26)  $[C_{60}^+, M^+ - (C_6H_8)Fe(CO)_3]$ , 720 (30)  $[C_{60}^+, M^+ - (C_6H_8)Fe(CO)_3]$ , 219 (100)  $\{[(C_6H_7)Fe(CO)_3]^+, M^+ - C_{60}H\}$ . –  $C_{69}H_8FeO_3$  (940.7): ber. C 88.10, H 0.85; gef. C 86.94, H 1.38.

**3:** IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2063$  (s, CO),  $1987\text{ cm}^{-1}$  (s, CO). –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CS_2$ ):  $\delta = 6.27$  (s, 1H,  $HC_{60}$ ). – FAB-MS (Matrix *m*-Nitrobenzylalkohol),  $m/z$  (%): 723 (5)  $[HC_{60}^+, M^+ - (C_6H_7)Ru(CO)_3]$ , 722 (27)  $[C_{60}^+, M^+ - (C_6H_8)Ru(CO)_3]$ , 721 (65)  $[C_{60}^+, M^+ - (C_6H_8)Ru(CO)_3]$ , 720 (100)  $[C_{60}^+, M^+ - (C_6H_8)Ru(CO)_3]$ , 265 (46)  $\{[(C_6H_8)Ru(CO)_3]^+, M^+ - C_{60}\}$ . –  $C_{69}H_8O_3Ru$  (985.9): ber. C 84.07, H 0.82; gef. C 81.02, H 2.03.

**4:** IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2047$  (s, CO),  $1977\text{ cm}^{-1}$  (s, CO). –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_8]Toluol$ ):  $\delta = 5.94$  (s, 1H,  $HC_{60}$ ). – FAB-MS (Matrix *m*-Nitrobenzylalkohol),  $m/z$  (%): 723 (37)  $[HC_{60}^+, M^+ - (C_7H_9)Fe(CO)_3]$ , 722 (54)  $[HC_{60}^+, M^+ - (C_7H_9)Fe(CO)_3]$  und  $C_{60}^+$ ,  $M^+ - (C_7H_{10})Fe(CO)_3]$ , 721 (99)  $[HC_{60}^+, M^+ - (C_7H_9)Fe(CO)_3]$ , 720 (100)  $[C_{60}^+, M^+ - (C_7H_{10})Fe(CO)_3]$ , 233 (24)  $\{[(C_7H_9)Fe(CO)_3]^+, M^+ - C_{60}H\}$ , 205 (12)  $\{[(C_7H_9)Fe(CO)_2]^+$ ,

$M^+ - C_{60}-H-CO\}$ . –  $C_{70}H_{10}FeO_3$  (954.7): ber. C 88.07, H 1.06; gef. C 89.13, H 1.70.

**5:** IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2017\text{ cm}^{-1}$  (s, CO),  $1935\text{ cm}^{-1}$  (s, CO). – FAB-MS (Matrix *m*-Nitrobenzylalkohol),  $m/z$  (%): 722 (31)  $[HC_{60}^+, M^+ - (C_6H_6)Mn(CO)_3]$  und  $C_{60}^+$ ,  $M^+ - (C_6H_7)Mn(CO)_3]$ , 721 (90)  $[HC_{60}^+, M^+ - (C_6H_6)Mn(CO)_3]$ , 720 (100)  $[C_{60}^+, M^+ - (C_6H_7)Mn(CO)_3]$ , 217 (47)  $\{[(C_6H_6)Mn(CO)_3]^+, M^+ - C_{60}H\}$ . –  $C_{69}H_7MnO_3$  (938.7): ber. C 88.28, H 0.75; gef. C 88.27, H 1.53.

**6:**  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_8]Toluol$ ):  $\delta = 5.93$  (s, 1H,  $HC_{60}$ ). – FAB-MS (Matrix *m*-Nitrobenzylalkohol),  $m/z$  (%): 920 (4)  $[M^+]$ , 723 (11)  $[HC_{60}^+, M^+ - (C_5H_5)Fe(C_5H_4CH_2)]$ , 722 (44)  $[HC_{60}^+, M^+ - (C_5H_5)Fe(C_5H_4CH_2)]$  und  $C_{60}^+$ ,  $M^+ - (C_5H_5)Fe(C_5H_4CH_3)]$ , 721 (100)  $[HC_{60}^+, M^+ - (C_5H_5)Fe(C_5H_4CH_2)]$ , 720 (93)  $[C_{60}^+, M^+ - (C_5H_5)Fe(C_5H_5CH_3)]$ . –  $C_{71}H_{12}Fe$  (920.7): ber. C 92.62, H 1.31; gef. C 92.81, H 2.04.

\* Herrn Professor Herbert Walter Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] J. P. Collman, L. S. Hege, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987; R. D. Pike, D. A. Swigart, *Synlett* 1990, 565–571; J.-E. Bäckvall, J. L. Davidson, St. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, J. A. S. Howell, P. Powell, *Reactions of Coordinated Ligands*, vol. 1, Plenum Press, New York, 1986.
- [2] St. G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: Application to Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1982.
- [3] A. Hirsch, *The Chemistry of Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994.
- [4] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1101; M. Rasinkangas, T. T. Pakkanen, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.* 1994, 476, C6–C8; P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.* 1992, 25, 134–142; J. P. Park, J.-J. Cho, H. Song, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 15–16; A. L. Balch, J. W. Lee, B. L. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10984–10985; V. V. Bashilov, P. V. Petrovskii, V. I. Sokolov, S. V. Lindeman, I. A. Guzey, Y. T. Struchkov, *Organometallics* 1993, 12, 991–992; S. Ballenweg, R. Gleiter, W. Krätschmer, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 3737–3740.
- [5] W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* 1993, 105, 969–996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 923–949.
- [6] F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. M. Webb in *Fullerenes* (Eds.: G. S. Hammond, V. J. Kuck), ACS Symposium Series 481, Washington, 1992.
- [7] A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.* 1993, 126, 1061–1067; A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* 1992, 104, 808–810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 766.
- [8] W. Beck, K. Raab, *Inorg. Synth.* 1989, 26, 106.
- [9] A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. A* 1968, 332–340.
- [10] R. B. King, *Organometallic Synthesis*, vol. 1, Academic Press, New York, 1965, p. 142.
- [11] G. Winkaus, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1961, 3807–3813.
- [12] St. Allenmark, *Tetrahedron Lett.* 1974, 371–374; W. E. Watts, *J. Organomet. Chem. Libr.* 1979, 7, 399.

[95098]