

Fixierung von Metallcarbonylen auf Poly-Isocyaniden [1]

Anchoring of Metal Carbonyls on Poly Isocyanides [1]

Hartmut Menzel, Wolf Peter Fehlhammer und Wolfgang Beck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Franz Patat zum 75. Geburtstag gewidmet.

Z. Naturforsch. 37b, 201–208 (1982); eingegangen am 1. Oktober 1981

Isocyanide-Functionalized Polystyrene, Polymer Supported Isocyanide Complexes

Polyisocyanides with the groups $-\text{CH}_2\text{N}\equiv\text{C}$ and $-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}\equiv\text{C}$ attached to polystyrene have been prepared and reacted with various metal carbonyl compounds resulting in the fixation on the polymeric supports of $-\text{M}(\text{CO})_5$, $-\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $-\text{Mo}(\text{Cl})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$, $-\text{Mn}_2(\text{CO})_n$, $-\text{Mn}(\text{CO})_n\text{X}$ ($n = 3, 4$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $-\text{Fe}(\text{CO})_4$, $-\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$, $-\text{FeI}_2(\text{CO})_2$, $-\text{FeX}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $-\text{Ru}(\text{CO})_4$, $-\text{Ru}_3(\text{CO})_9$, „ $-\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}$ “, and $-\text{RhCl}(\text{CO})_2$. The cyano complexes $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}]^-$ and $[\text{Mo}(\text{CN})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ have been immobilized by alkylation with chloromethylated polystyrene.

Metallkomplexe werden auf polymere Träger mit dem Ziel aufgebracht, homogene Katalysatoren zu heterogenisieren. Zur Fixierung von Metallcarbonylverbindungen wurden bisher vor allem N- und P-Liganden verwendet [2]. In Fortführung unserer Untersuchungen über polymere Metallkomplexe [3, 4] berichten wir über die Synthese von Polystyrolderivaten mit Isocyanidfunktionen und die Fixierung von Metallcarbonylen auf diesen Trägern.

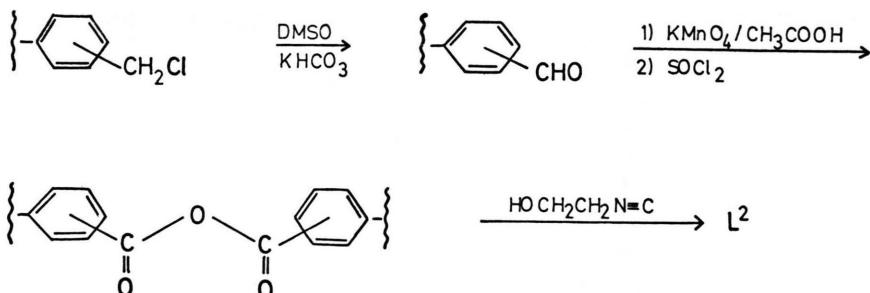
Verschiedene Isocyanide auf Polystyrol – darunter Isocyanmethylopolystyrol – wurden inzwischen von Ugi und Mitarbeitern dargestellt [5, 6].

Wir erhielten das Isocyanid L^1 durch Formylierung von Aminomethyl-polystyrol und anschließende Wasserabspaltung mit Tosylchlorid in Pyri-

din. Die Intensität der $\nu(\text{NC})$ -IR-Absorption von L^1 bei 2147 cm^{-1} weist auf eine mindestens 20-proz. Umsetzung hin [5].



Zur Darstellung von L^2 wird die Chlormethyl- in eine Aldehydfunktion übergeführt [7]; anschließende Oxydation und Behandlung mit Thionylchlorid ergibt ein Säureanhydrid, das mit der Hydroxygruppe von β -Isocyanoethanol [8, 9] zum Ester (L^2) reagiert:



Das IR-Spektrum von L^2 zeigt eine mittelstarke, scharfe Absorption bei 2149 cm^{-1} ($\nu(\text{NC})$); die Esterbande erscheint bei 1722 cm^{-1} . Eine breite Absorption bei 1650 cm^{-1} lässt auf Nebenprodukte schließen, die im Oxydationsschritt gebildet werden.

Komplexe ohne Metall-Metallbindungen

Die unterschiedliche Länge des Arms, d. h. des Abstandes der Isocyanidgruppe vom polymeren Gerüst, lässt eine unterschiedliche Produktverteilung in Reaktionen mit Metallcarbonylen erwarten. So sollte bei Umsetzungen mit L^2 in erhöhtem Maße Mehrfachsubstitution auftreten, was in der Tat auch beobachtet wird. Aus Lage und Intensität der

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Beck.
0340-5087/82/0200-0201/\$ 01.00/0

charakteristischen $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{NC})$ -Frequenzen sowie durch Vergleich mit „monomeren“ Isocyanidkomplexen kann auf die Zahl der durch Isocyanid ersetzenen CO-Liganden geschlossen werden (Tab. I).

Tab. I. $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{NC})$ -Banden der polymeren Isocyanid-Komplexe (fest in KBr).

Umsetzung von	Produkte	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NC})$	Vergleichsverbindung	Lit.
$\text{L}^2 + \text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}^2$	2066 m 1959 sh 1940 s	2172 m	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_3$	[11]
	<i>cis</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}^2_2$	2013 sh	2172 m 2135 sh	<i>cis</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)_2$	[11]
$\text{L}^2 + \text{Mo}(\text{CO})_5\text{THF}$	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}^2$	2070 m 1997 m 1947 s	2173 m	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CNCH}_3$	[12]
	<i>cis</i> - $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}^2_2$	2019 m	2173 m 2140 w	<i>cis</i> - $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)_2$	[12]
$\text{L}^2 + \text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$	$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}^2$	2068 m 1988 sh 1938 s	2173 m	$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_3$	[13]
	<i>cis</i> - $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}^2_2$	2013 sh	2173 m 2013 sh	<i>cis</i> - $\text{W}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)_2$	[13]
$\text{L}^1 + \text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	<i>cis</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}^1_2$	2014 m 1935 sh 1918	2163 m 2128 m		
	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}^1$ <i>cis</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}^2_2$	2064 w 2014 m 1932 sh 1912 s	2163 m 2170 m 2138 m		
$\text{L}^1 + \text{NEt}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}^2$ <i>cis</i> - $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}^1_2$	2065 vw 2018 m 1950 vs 1922 sh	2170 m 2167 m 2132 w		
	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}^1$	2069 m 1995 w	2167 m		
$\text{L}^2 + \text{NEt}_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	<i>cis</i> - $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}^2_2$	2018 m 1950 vs 1932 s 1914 sh	2172 m 2145 m		
	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}^2$	2070 m 1997 sh	2172 m		
$\text{L}^1 + \text{NEt}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	$\text{NEt}_4[\text{W}(\text{Cl})(\text{CO})_4\text{L}^1]$	1999 m 1890 s 1870 sh 1815 m	2157 m	$\text{NEt}_4[\text{W}(\text{Cl})(\text{CO})_4\text{CNCH}_3]$ [14]	
	<i>cis</i> - $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}^1$	2010 w 1948 s	2190 sh		
$\text{L}^2 + \text{NEt}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$	$\text{NEt}_4[\text{W}(\text{Cl})(\text{CO})_4\text{L}^2]$	2000 m 1888 vs 1872 sh 1812 s	2153 m		
	<i>cis</i> - $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}^2_2$	2011 sh 1942 s			
$\text{L}^1 + \text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}^2$	2068 w 2034 m 1942 s			
	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}^1$	2058 s 1990 m 1965 s 1957 s	2193 m	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CNCH}_3$	[15]
$\text{L}^2 + \text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}^2$	2059 m 1989 s 1958 s	2193 m		

Tab. I (Fortsetzung)

Umsetzung von	Produkte	ν (CO)	ν (NC)	Vergleichsverbindung	Lit.
$L^1 + Ni(CO)_4$	$Ni(CO)_3L^1$	2070 m 2007 s	2170 m	$Ni(CO)_3CNCH_3$	[12]
	$Ni(CO)_2L^1_2$	1995 sh 1957 m 2007 s	2170 m 2125 m 2175 m	$Ni(CO)_2(CNCH_3)_2$	[12]
$L^2 + Ni(CO)_4$	$Ni(CO)_3L^2$	2070 m 2007 s	2175 m		
	$Ni(CO)_2L^2_2$	1995 sh 1957 m	2175 m 2130 w		
$L^1 + Mn(CO)_5Cl$	$Mn(CO)_4L^1Cl$	2103 m 2023 s 1970 m	2206 m		
	<i>cis</i> - $Mn(CO)_3L^1_2Cl$	2042 m 1991 m 1937 s	2186 m		
$L^2 + Mn(CO)_5Cl$	$Mn(CO)_4L^2Cl$	2103 w 2025 sh	2207 m		
	<i>cis</i> - $Mn(CO)_3L^2_2Cl$	2039 s 1990 s 1939 s	2207 m 2190 m		
$L^1 + Mn(CO)_5Br$	$Mn(CO)_4L^1Br$	2099 m 2022 s	2203 m	$Mn(CO)_4(CNCH_3)Br$	[16]
	<i>cis</i> - $Mn(CO)_3L^1_2Br$	2040 s 1987 s 1940 s	2183 m	$Mn(CO)_3(CNCH_3)_2Br$	[16]
$L^1 + C_5H_5Mo(CO)_3Cl$	$C_5H_5Mo(CO)_2L^1Cl$	1997 sh 1977 s 1907 s	2163 m	$C_5H_5Mo(CO)_2(CNCH_3)Cl$	[17]
	$C_5H_5Mo(CO)_2L^2Cl$	1995 sh 1975 s 1907 s	2207 sh 2170 m 2128 sh		
$L^1 + C_5H_5Fe(CO)_2Cl$	$C_5H_5Fe(CO)L^1Cl$	1984 w	2184 m		
	$C_5H_5Fe(CO)L^2Cl$	1982 w	2191 m	$C_5H_5Fe(CO)(CNC_6H_{11})Cl$	[18]
$L^1 + C_5H_5Fe(CO)_2Br$	$C_5H_5Fe(CO)L^1Br$	1982 m	2170 m		
	$C_5H_5Fe(CO)L^2Br$	1980 w	2165 m		
$L^1 + C_5H_5Fe(CO)_2I$	$C_5H_5Fe(CO)L^1I$	1976 m	2152 m		
	$[C_5H_5Fe(CO)L^1_2]I$	2026 w	2200 sh		
$L^2 + C_5H_5Fe(CO)_2I$	$C_5H_5Fe(CO)L^2I$	1972 m	2155 m	$C_5H_5Fe(CO)(CNC_6H_{11})I$	[18]
	$[C_5H_5Fe(CO)L^2_2]I$	2026 w	2195	$[C_5H_5Fe(CO)(CNCH_3)_2]I$	[19]
$L^1 + Rh_2(CO)_4Cl_2$	$Rh(CO)_2L^1Cl$	2067 m 2003 s	2186 s	$Rh(CO)_2(CN\text{-Anisyl})Cl$	[20]
	$Fe(CO)_2L^2_2I_2$	2074 m 2020 m	2187 br	$Fe(CO)_2(CNC(CH_3)_3)_2I_2$	[22]
$L^1 + Mn_2(CO)_{10}$	$Mn_2(CO)_{10-n}L^1_n$	2085 w 2054 w 2035 sh 2025 m 1990 s 1980 sh 1945 s 1923 sh	2169 m 2140 m	$Mn_2(CO)_{10-n}(CNCH_3)_n$	[23]
	$Co_4(CO)_{12-n}L^2_n$	2092 vw 2084 vw 2067 w 2040 sh 2022 s 2014 s 2000 sh	2166 m, br	$Co_4(CO)_{12-n}(CNCH_2Ph)_n$	[24]
$L^1 + Fe_3(CO)_{12}$ (Reaktionszeit 16 h)	$Co(CO)_4^-$ $Fe(CO)_4L^1$	1885 s, br 2058 m 1996 s 1969 s	2187 w, br		
	$Fe(CO)_4L^1$	2058 m 1992 s	2180 m, br		

Tab. I (Fortsetzung)

Umsetzung von	Produkte	ν (CO)	ν (NC)	Vergleichsverbindung	Lit.
		1965 s 1955 s 2083 w 2027 vs 2010 s		$\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{PPh}_3$	[25]
$\text{L}^2 + \text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (Reaktionszeit 16 h)	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}^2$	2058 m 1987 s 1963 s	2188 w, br		
$\text{L}^2 + \text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (Reaktionszeit 1 h)	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}^2$	2058 m 1990 sh 1965 m	2179 m, br		
	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{L}^2$	2083 w 2032 sh 2012 s			
$\text{L}^1 + \text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Ru}(\text{CO})_4\text{L}^1$	2070 m 1995 s, br 1972 s	2177 m, br	$\text{Ru}_3(\text{CO})_n\text{PPh}_3$	[26]
	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{L}^1$	2044 sh 2032 s 1995 s, br			
$\text{L}^1 + \text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$	$\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_{10}\text{L}^1$	2099 m 2056 s 2048 s 2013 s 2002 sh 1983 s	—		
Chlormethylpolystyrol + $\text{K}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_2]$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})\text{L}^1$	1987 vs	2106 m 2174 s	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})\text{CNCH}_2\text{Ph}$	[29]
Chlormethylpolystyrol + $\text{K}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})_2] +$ NaI	$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoI}(\text{CO})_2\text{L}^1$	1975 s 1915 s	2127 m, br	$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoI}(\text{CO})_2\text{CNPh}$	[31]

Schon durch Einwirkung von THF-Lösungen von $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ oder $\text{NET}_4[\text{MCl}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) auf L^1 oder L^2 werden die Penta- und Tetracarbonylmallfragmente auf dem Polymer fixiert. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bildet nur Tetracarbonyl(isocyanid)-verbindungen, wie sie auch aus L^1 oder L^2 und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ erhalten werden (vgl. unten); mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ entstehen wieder Mono- und Disubstitutionsprodukte. Während die direkte photochemische Reaktion von Tricarbonyl-(η -toluol)chrom mit L^2 nur $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}^2$ und cis - $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2]^2$ liefert, resultiert aus Tricarbonyl(η -methylcyclopentadienyl)mangan eine braune Substanz, die durch die IR-Absorptionsbanden bei 2117 cm^{-1} ($\nu(\text{NC})$) und 1940 und 1811 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$) als Monosubstitutionsprodukt $[\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{L}^2]$ ausgewiesen wird (zum Vergleich: $[\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_{11}]$: $1949, 1898 \text{ cm}^{-1}(\nu(\text{CO}))$; 2120 cm^{-1} ($\nu(\text{NC})$), aufgenommen in Benzol [10]).

Durch Umsetzung der polymeren Isocyanide L^1 , L^2 mit Metalcarbonylhalogeniden lässt sich eine weitere Verbindungsklasse heterogenisieren. Die

Pentacarbonylhalogenide des Mangans ergeben ein Gemisch aus $\text{MnX}(\text{CO})_4\text{L}$ und cis - $\text{MnX}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), wobei der Anteil an monosubstituiertem Produkt im Falle von L^1 stets höher ist als im Falle von L^2 . Aus $\text{FeI}_2(\text{CO})_4$ erhält man dagegen nur $\text{FeI}_2(\text{CO})_2\text{L}_2$, in dem beide Isocyanidgruppen *trans* zueinander angeordnet sind.

Die Cyclopentadienylverbindungen $\text{MoCl}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) liefern hauptsächlich die Monosubstitutionsprodukte $\text{MoCl}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{L}$ und $\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})\text{L}$. Zwei im IR-Spektrum des Reaktionsprodukts von $\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{I}(\text{CO})_2$ mit den Isocyaniden auftretende Banden bei 2200 cm^{-1} (sh) und 2026 cm^{-1} (w) weisen auf $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{L}_2]\text{I}$ hin. Ebenso lassen zwei Schultern bei 2207 und 2128 cm^{-1} im Falle des Produkts aus $\text{MoCl}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ und L^2 auf höhersubstituierte Komplexe schließen; im Bereich der Carbonylstreckschwingungen ist jedoch keine Veränderung gegenüber der Verbindung aus L^1 zu erkennen. Reak-

tion mit dem dimeren Rhodiumkomplex $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ führt bei Raumtemperatur zu einem Gemisch der Spezies $\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{L}^1$ und $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2^1$. Die Mono-isocyanidverbindung beschrieben bereits Howell und Berry [21], die auch die entsprechende Isocyanethyl-polystyrolverbinding sowie einen auf Kieselgel verankerten Propylisocyanid-Rhodiumkomplex synthetisierten.

Heterogenisierte Metallcarbonylcluster

Die Reaktionen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ führen zu Produkten mit nicht eindeutig interpretierbaren IR-Spektren. Nach Newman und Manning [24] erhält man aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Isocyaniden Clusterverbindungen des Typs $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12-n}(\text{Isocyanid})_n]$, die erst unter drastischen Bedingungen und Überschuß des Isocyanids in das „Basenreaktionsprodukt“ $[\text{Co}(\text{Isocyanid})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$ übergehen. Obwohl letzterer Fall, bei dem fünf Isonitrilgruppen an ein Cobaltatom gebunden sind, mit dem polymeren Isocyanid nicht erwartet wurde, tritt im Reaktionsprodukt von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit L^2 eine starke Bande bei 1885 cm^{-1} auf, die eindeutig dem Tetracarbonylcobaltat(-I)-Anion zuzuordnen ist. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2084 cm^{-1} und 2067 cm^{-1} könnten auf die Spezies $\text{Co}_4(\text{CO})_{11}\text{L}^2$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{L}_2^2$ hindeuten, die breite stark strukturierte Absorption zwischen 2060 und 1840 cm^{-1} spricht ebenfalls für ein Gemisch aus Clusterverbindungen; jedoch können auch $[\text{Co}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n^2]^{+}$ -Kationen vorliegen. Die Bildung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ wurde auch bei der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Diphenylphosphinomethylpolystyrol beobachtet [1, 2]. Das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus L^1 und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ entspricht qualitativ dem aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und Diphenylphosphinomethylpolystyrol [1] und weist auf ein Gemisch aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{L}^1$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{L}_2^1$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_7\text{L}_3^2$ hin.

Je nach Reaktionsdauer erhält man aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und L^1 bzw. L^2 Produkte, in denen der Metalldreiring erhalten geblieben ist (Reaktionszeit 1 h), oder es entstehen (nach 12–24 h) die gleichen Verbindungen wie bei der Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Die Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit L^1 führt dagegen, unabhängig von der Reaktionsdauer, zu einem Gemisch aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{L}_3^1$ und $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{L}^1$. Die violette Lösung von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ [27] in THF wird bei Zugebung von L^1 rasch entfärbt. Im IR-Spektrum treten die für Verbindungen des Typs $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{L}$ charakteristischen $\nu(\text{CO})$ -Banden auf. Ein ähn-

liches Bandenmuster zeigen auch die Produkte aus $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ und Diphenylphosphinomethylpolystyrol bzw. auf Polystyrol gebundenem „Diop“ [1]. Im IR-Spektrum des auf L^1 fixierten $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ wird bis auf eine schwache Absorption bei 2147 cm^{-1} (freie Isonitrilfunktion) im $\nu(\text{NC})$ -Bereich keine Bande gefunden. Vermutlich kommt es zu einer – in homogener Phase nachgewiesenen [28] – Hydrierung des Isocyanid-Liganden.

Polymere Verbindungen durch Reaktion des Polymeren am koordinierten Liganden: Isocyanide durch Alkylierung von Cyanokomplexen

Die Darstellung von Isonitrilkomplexen durch Alkylierung von Cyanokomplexen mit Alkylhalogeniden ist seit langem bekannt [29]. Diese Methode lässt sich auch zur Synthese polymerer Verbindungen einsetzen. Durch Reaktion von Chlormethylpolystyrol als alkylierendem Agens können so mit $\text{K}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_2]$ bzw.

$\text{K}[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CN})_2(\text{CO})_2]$ und NaI die Isonitrilverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})\text{L}^1$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoI}(\text{CO})_2\text{L}^1$ erhalten werden. Nach den Stickstoffanalysen erfolgt in beiden Fällen eine etwa 80-proz. Alkylierung. Ohne Zusatz von Iodid tritt keine Reaktion ein; die Nukleofugie des Chloridions im Gegensatz zu der des Iodids reicht offensichtlich nicht aus. Dieses Ergebnis stimmt mit den bei analogen Monomeren erhaltenen Resultaten überein [30]. Zweifache Alkylierung, die im Falle des Eisenkomplexes zu der kationischen Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}^1_2]\text{I}$ führen würde, kann nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, wenngleich zwei schwach ausgebildete Schultern im IR-Spektrum bei etwa 2210 und 2030 cm^{-1} auftreten (vgl. auch das Reaktionsprodukt aus $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ und L^1). Die IR-spektroskopischen Daten sind in Tab. I zusammengefaßt.

Katalyse-Versuche

Das Produkt aus $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ und L^1 ist bei der katalytischen Hydrierung von Cyclohexen bei Raumtemperatur und 50 bar Wasserstoffdruck nach einer mehrstündigen Induktionsphase aktiv. Bei einer erneuten Verwendung erfolgt sofortige Reaktion unter Erwärmung. Das IR-Spektrum des Katalysators zeigt nach der ersten Reaktion im wesentlichen nur noch die Monocarbonylverbindung $\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2^1\text{Cl}$ (deutliche Abnahme der $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 2067 cm^{-1}). Die Gesamtmenge der am

Träger gebundenen Carbonylverbindung hat sich ebenfalls deutlich vermindert.

Auch als Hydroformylierungskatalysator kann diese Verbindung verwendet werden, wenngleich hier drastische Bedingungen erforderlich sind (160 °C, 30 bar CO, 40 bar H₂, Substrat: Cyclohexen). Das Fehlen einer Isonitrilbande im IR-Spektrum des Katalysators nach der Reaktion, sowie die Lage der ν(CO)-Absorptionen bei 2068 und 1993 cm⁻¹ lassen auf eine Reduktion der Isonitril- zur Methylamino-funktion schließen; die dabei entstehende Verbindung ist möglicherweise die katalytisch aktive Spezies.

Unter noch drastischeren Reaktionsbedingungen (180 °C, 30 bar CO, 40 bar H₂) kann auch mit dem Produkt aus L² und Co₂(CO)₈ eine Hydroformylierung von Cyclohexen zu Hexahydrobenzaldehyd erreicht werden. Die schwarze Farbe des Katalysators nach der Reaktion sowie fehlende Absorption im ν(CO)- und ν(NC)-Bereich lassen jedoch vermuten, daß die Katalyse auf Zersetzungspprodukte zurückzuführen ist.

Experimenteller Teil

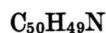
Die Umsetzungen wurden in absoluten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln unter N₂ ausgeführt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 325.

Chlormethyliertes Polystyrol (Merrifield-Harz) wurde von der Fa. Merck, Darmstadt, bezogen. Eigenschaften [32]: mit 2% Divinylbenzol vernetzt; 60% der Poren besitzen einen Radius von 50–250 Å; das gesamte Porenvolumen beträgt 0,40 ml/g, die innere Oberfläche 56 m²/g; Korngröße: 0,2–0,5 mm. Das Polymere enthält 5,8% Cl, davon sind 5,05% als Chlormethylgruppen gebunden [33].

Isocyanmethyl-polystyrol (L¹)

2 g (3 mmol) Aminomethyl-polystyrol [33, 34] werden in 20 ml Ameisensäuremethylester 24 h am Rückfluß gekocht. Das Polymere wird abfiltriert, mit Ether und Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird es in 40 ml Pyridin suspendiert, mit 3 g (15,7 mmol) Tosylchlorid versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird filtriert, das Polymere mit Pyridin, Wasser, Alkohol und Ether gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.



Ber. C 90,50 H 7,39 N 2,11,
Gef. C 83,17 H 6,91 N 2,07.

Polymer-benzoësäure-2-isocyanoethylester (L²)

a) Darstellung von *Formylpolystyrol*

5 g Merrifield-Harz werden in 50 ml DMSO mit 5 g Kaliumhydrogencarbonat 4 h auf 120 °C erhitzt. Das Polymere wird abfiltriert, mit verd. HCl, Alkohol und Ether gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet (ν(C=O): 1695 cm⁻¹).

b) Darstellung von *Carboxylpolystyrol*

5 g Formylpolystyrol werden in Eisessig mit 5 g KMnO₄ rückflußgekocht, bis die Lösung hellgelb ist. Anschließend wird filtriert, das Polymere mit Wasser, Alkohol und Ether gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet (ν(C=O): 1685 cm⁻¹, breit).

c) Darstellung von *Carboxylpolystyrolanhydrid*

5 g Carboxylpolystyrol werden in einer Mischung aus 20 ml Methylenchlorid und 20 ml Thionylchlorid 48 h rückflußgekocht. Das abfiltrierte Polymere wird mit THF und Ether gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet (ν(C=O): 1771, 1733 cm⁻¹; 1208, 1170 cm⁻¹).

d) Veresterung mit *2-Isocyanoethanol*

2 g Carboxylpolystyrolanhydrid in 40 ml Dioxan werden mit 5 ml Triethylamin und 1,5 ml 2-Isocyanoethanol versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird der Feststoff mit Ethanol und Ether gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Gef. C 76,00 H 6,37 N 3,62.

Darstellung der Komplexe

Umsetzung mit M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W)

220 mg (1 mmol) Cr(CO)₆ werden in 30 ml THF bis zu einer Abspaltung von 22 ml CO bestrahlt. Zu der entstandenen gelben Lösung werden 50 mg L² gegeben und die Mischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, das Polymere gründlich mit THF und Pentan gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ebenso werden 260 mg (1 mmol) Mo(CO)₆ und 350 mg (1 mmol) W(CO)₆ umgesetzt.

360 mg NEt₄[Cr(CO)₅Cl] werden mit 50 mg L¹ bzw. L² in 20 ml THF 16 h gerührt. Anschließend wird das Polymere abfiltriert, mit THF gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ebenso werden 400 mg (1 mmol) NEt₄[Mo(CO)₅Cl] und 490 mg (1 mmol) NEt₄[W(CO)₅Cl] umgesetzt.

Umsetzung mit Fe(CO)₅ und Ni(CO)₄

Eine Suspension von 50 mg L¹ bzw. L² in 20 ml THF wird mit 0,2 ml (1,5 mmol) Fe(CO)₅ versetzt und 16 h gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird das Polymere gründlich mit THF gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ebenso werden 0,2 ml (0,5 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ umgesetzt.

Umsetzung mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

340 mg (1 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ werden mit 50 mg L^1 in Toluol 6 h rückflußgekocht. Das Polymere wird abfiltriert, gründlich mit THF gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Eine Lösung von 280 mg (1 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 20 ml Benzol wird mit 50 mg L^2 versetzt, das Reaktionsgefäß evakuiert und die Mischung 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Polymere abfiltriert, mit Benzol gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Umsetzung mit Aromatenkomplexen

230 mg (1 mmol) (Toluol) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ werden zusammen mit 50 mg L^2 in 30 ml THF 16 h bestrahlt. Das abfiltrierte Polymere wird mit THF und Pentan gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ebenso werden 220 mg (1 mmol) $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ umgesetzt.

Umsetzung mit $\text{Mn}(\text{CO})_5X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)

230 mg (1 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ werden mit 50 mg L^1 bzw. L^2 in 20 ml THF 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Polymere abfiltriert, mit THF gründlich gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Ebenso werden 280 mg (1 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ umgesetzt.

Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$

210 mg (0,5 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ werden mit 50 mg L^2 in 20 ml THF 16 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Polymere gründlich mit THF gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Umsetzung mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

210 mg (1 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ werden in 20 ml HCCl_3 mit 50 mg L^1 bzw. L^2 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymere wird abfiltriert, mit Chloroform gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ebenso werden 260 mg (1 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und 300 mg (1 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ umgesetzt.

Umsetzung mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$

280 mg (1 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ werden mit 50 mg L^2 in 30 ml THF 6 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird filtriert, das Polymere gründlich mit THF gewaschen und im Hochvakuum mehrere Stunden bei Raumtemperatur getrocknet.

Umsetzung mit $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$

80 mg (0,2 mmol) $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ werden mit 100 mg L^1 in 20 ml THF bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Polymere gründlich mit THF gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Reaktion mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

500 mg (1 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ werden mit 100 mg L^1 bzw. L^2 in 20 ml HCCl_3 60 min gerührt. Dann wird das Polymere abfiltriert, mit Chloroform gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Reaktion mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

50 mg (0,08 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ werden in 10 ml Benzol mit 50 mg L^1 72 h gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Polymere mit Benzol und Pentan gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Umsetzung mit $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$

Zu 50 mg L^1 in 10 ml THF wird $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ portionsweise solange zugegeben, bis eine leichte Violettfärbung der überstehenden Lösung besteht bleibt. Anschließend wird filtriert, mit THF gründlich gewaschen und das Polymere im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Polymer Verbindungen durch Reaktion des Polymeren am koordinierten Liganden; Alkylierung von Cyanokomplexen

Umsetzung von Chlormethylpolystyrol mit $K[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_2]$

240 mg (1 mmol) $K[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_2]$ und 300 mg (0,44 mval) Merrifield-Harz werden in 10 ml Acetonitril unter Zusatz einer katalytischen Menge an Natriumiodid 18 h rückflußgekocht. Das Polymere wird dann abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Ether gründlich gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur mehrere Stunden getrocknet.



Ber. C 81,62 H 6,44 N 3,34,
Gef. C 80,37 H 7,85 N 2,82.

Aus der Stickstoffanalyse ergibt sich eine Alkylierung von 84%.

Umsetzung von Chlormethylpolystyrol mit $K[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CN})_2(\text{CO})_2]$

310 mg (1 mmol) $K[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CN})_2(\text{CO})_2]$ werden mit 300 mg (0,44 mval) Merrifield-Harz in 10 ml Acetonitril unter Zusatz von Natriumiodid 15 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wird das Polymere mit heißem Acetonitril gründlich gewaschen und im Hochvakuum mehrere Stunden bei Raumtemperatur getrocknet.



Ber. C 67,92 H 5,36 N 1,39,
Gef. C 69,07 H 6,05 N 1,12.

Aus der Stickstoffanalyse ergibt sich eine Alkylierung von 81%.

Katalyse-Versuche

Hydrierung und Hydroformylierung mit dem Produkt aus $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ und L^1

10–20 mg des Katalysators werden in einem Autoklaven zu 10 ml Cyclohexan gegeben und unter einem Druck von 50 bar H_2 gerührt. Nach zwei bis drei Stunden setzt die Reaktion ein. Nach weiteren 3–4 h ist alles Substrat in Cyclohexan umgewandelt.

Ebenso werden 10 ml Cyclohexen bei 160 °C unter einem Druck von 30 bar CO und 40 bar H_2 umgesetzt. Nach 2 h erhält man eine Ausbeute von 35% Cyclohexylaldehyd.

Hydroformylierung mit dem Produkt aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und L^2

10–20 mg des Katalysators werden in einem Autoklaven zu 10 ml Cyclohexen gegeben und unter einem Druck von 30 bar CO und 40 bar H_2 bei 180 °C gerührt. Nach 16 h waren 35% in Cyclohexylaldehyd umgewandelt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung.

-
- [1] Auszug aus der Dissertation H. Menzel, Universität München 1977.
 - [2] D. C. Bailey und St. H. Langer, *Chem. Rev.* **81**, 109 (1981).
 - [3] W. Beck, R. Höfer, J. Erbe, H. Menzel, U. Nagel und G. Platz, *Z. Naturforsch.* **29b**, 567 (1974).
 - [4] U. Nagel, H. Menzel, P. W. Lednor, W. Beck, A. Guyot und M. Bartholin, *Z. Naturforsch.* **36b**, 578 (1981).
 - [5] G. Skorna, R. Stemmer und I. Ugi, *Chem. Ber.* **111**, 806 (1978).
 - [6] I. Ugi und G. Skorna, *Chem. Ber.* **111**, 3965 (1978).
 - [7] J. M. Frechet und C. Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 492 (1971).
 - [8] W. A. Böll, F. Gerhart, A. Hürrenbach und U. Schölkopf, *Angew. Chem.* **82**, 482 (1970).
 - [9] K. Bartel und W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **86**, 588 (1974).
 - [10] W. Strohmeier, J. F. Guttenberger, H. Hellmann und F. J. Müller, *Z. Naturforsch.* **19b**, 353 (1964); *ibid.* **22b**, 1091 (1967).
 - [11] J. A. Connor, E. M. Jones, G. K. McEwen, M. K. Lloyd und J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 1246.
 - [12] M. Bigorgne und A. Bonquet, *J. Organomet. Chem.* **1**, 101 (1963).
 - [13] R. B. King und M. Saran, *Inorg. Chem.* **13**, 474 (1974).
 - [14] H. D. Murdoch und R. Henzi, *J. Organomet. Chem.* **5**, 166 (1966).
 - [15] F. A. Cotton und F. Zingales, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 351 (1961).
 - [16] P. M. Treichel, G. E. Dirren und H. J. Much, *J. Organomet. Chem.* **44**, 339 (1972).
 - [17] R. D. Adams, *Inorg. Chem.* **15**, 169 (1976).
 - [18] Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *Inorg. Chem.* **13**, 2147 (1974).
 - [19] E. Coffey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 179 (1963).
 - [20] R. V. Parish und R. G. Simms, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 809.
 - [21] J. A. S. Howell und M. Berry, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1039.
 - [22] R. C. Taylor und W. D. Horrocks (Jr.), *Inorg. Chem.* **3**, 584 (1964).
 - [23] S. Grant, J. Newman und A. R. Manning, *J. Organomet. Chem.* **96**, C 11 (1975); R. D. Adams und D. F. Chodosh, *J. Organomet. Chem.* **87**, C 48 (1975).
 - [24] J. Newman und A. R. Manning, *J. Chem. Soc. Dalton* **1974**, 2549.
 - [25] R. J. Angelici und E. E. Siefert, *Inorg. Chem.* **5**, 1457 (1966); D. J. Dahm und R. A. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5106 (1968).
 - [26] J. P. Candlin, K. K. Joshi und D. T. Thompson, *Chem. Ind. (London)* **1966**, 1960.
 - [27] Herrn Dr. K. Schorpp danken wir für die Überlassung dieser Verbindung.
 - [28] R. D. Adams und N. M. Golembeski, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2579 (1979).
 - [29] E. Coffey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 2147 (1974).
 - [30] L. Malatesta und F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, J. Wiley Ltd., London 1969.
 - [31] R. B. King, *Inorg. Chem.* **6**, 25 (1967).
 - [32] Die Daten verdanken wir Herrn Prof. A. Guyot, Villeurbanne, Frankreich.
 - [33] Dissertation U. Nagel, Universität München 1978.
 - [34] Zur Darstellung von Aminomethyl-polystyrol vgl. [5].