

WALTER STROHMEIER

Kinetische Messungen zur Synthese von Aromaten-Molybdäntricarbonyl-Komplexen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 3. Juni 1961)

Die Geschwindigkeit der CO-Abspaltung bei der Darstellung von Fluorbenzol-, Benzol-, Toluol- und *p*-Xylol-molybdäntricarbonyl hängt wesentlich von der Reaktionstemperatur ab, während die Elektronendonatorstärke des reagierenden Aromaten die Bildungsgeschwindigkeit nur wenig beeinflusst. Allerdings wird mit zunehmender Donatorstärke des Aromaten Ar die thermische Stabilität der gebildeten Verbindung $\text{ArMo}(\text{CO})_3$ größer, so daß mit stärkeren Donatoren bei höheren Temperaturen wesentlich schnellere Umsätze erzielt werden können. — Es gelang nicht, die Bildungsgeschwindigkeit unter dem Einfluß einer UV-Bestrahlung zu vergrößern. Neu dargestellt wurden Fluorbenzol-, Toluol- und Xylol-molybdäntricarbonyl.

In einer vorhergehenden Arbeit wurde am Beispiel des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ gezeigt¹⁾, daß die Bildung von Aromaten-Chromtricarbonylen im *offenen* System nach Reakt. (1) quantitativ verläuft. Dabei ergab sich für die Bildungsgeschwindigkeit von $\text{ArCr}(\text{CO})_3$,



gemessen an der in der Zeiteinheit abgespaltenen CO-Menge, eine starke Temperaturabhängigkeit. Die Reaktionstemperatur ist jedoch nach oben durch die thermische Zersetzungstemperatur der gebildeten Verbindung $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ begrenzt. Auf der Suche nach einem geeigneten System zur exakten Bestimmung der Kinetik und des Reaktionsmechanismus der nach Gl. (1) verlaufenden Reaktionen wurde zunächst versucht, ob die am $\text{Cr}(\text{CO})_6$ gemachten Erfahrungen auch für $\text{Mo}(\text{CO})_6$ als Reaktionspartner zutreffen, da von den einkernigen Aromaten $\text{ArMo}(\text{CO})_3$ bisher nur Benzol-²⁾ und Mesitylen-molybdäntricarbonyl^{2,3)} beschrieben wurden, wobei das thermisch ziemlich instabile $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3$ im geschlossenen System nur in kleiner Ausbeute anfiel.

Für die Reaktionen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit Aromaten sind in der Abbildung die abgespaltenen CO-Mengen als Funktion der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur aufgetragen. Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit soll die während der ersten Stunde abgespaltene CO-Menge genommen werden. Die Einwaage an $\text{Mo}(\text{CO})_6$ betrug bei jedem Versuch 2.0 g in 43–50 ccm Lösungsmittel plus Aromat.

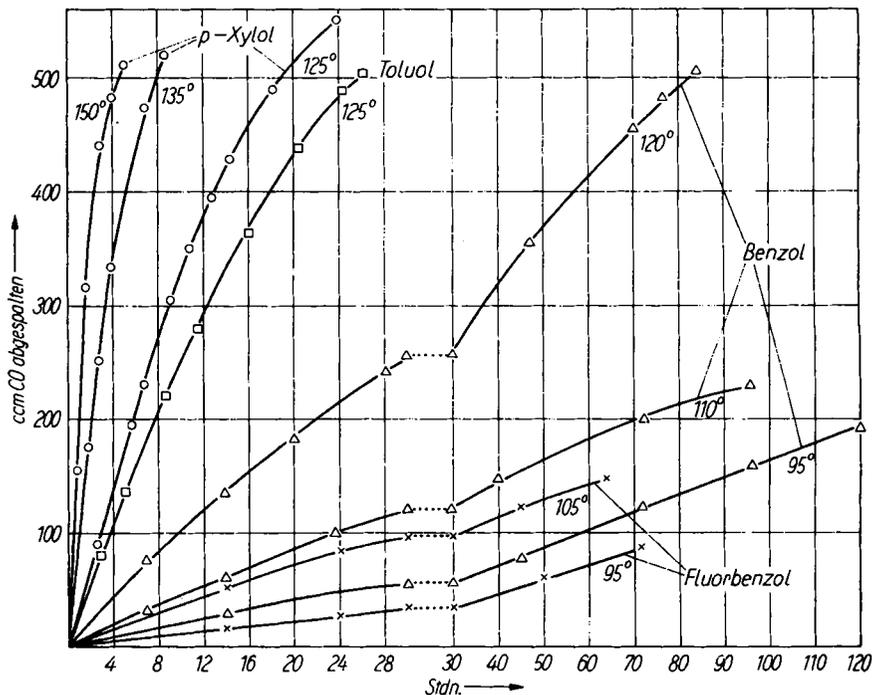
Die CO-Abspaltungskurven weisen auf eine beträchtliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Reaktionstemperatur hin. Für die Umsetzungen in den reinen

¹⁾ W. STROHMEIER, Chem. Ber. **94**, 2490 [1961].

²⁾ E. O. FISCHER, K. ÖFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN und W. SEMMLINGER, Chem. Ber. **91**, 2763 [1958].

³⁾ B. NICHOLLS und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1959**, 551.

Lösungsmitteln Benzol, Toluol und *p*-Xylol steigt die am Anfang der Reaktion abgespaltene CO-Menge von 1.8 über 27 auf 200 ccm/Stde. an, wobei die entsprechenden Reaktionstemperaturen 95°, 125° und 150° sind (s. die Tab. S. 3341, Vers. 1, 7 und 10). Da bei diesen Versuchen die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in dem reinen Aromaten als Lö-



CO-Abspaltung als Funktion der Zeit, der Reaktionstemperatur und des reagierenden Aromaten für die Reaktion: $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{Ar} \rightarrow \text{ArMo}(\text{CO})_3 + 3 \text{CO}$

sungsmittel erfolgte, erschien zunächst die Annahme gerechtfertigt, daß für die starke Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur die erhöhte Reaktionstemperatur, sondern auch die in der Reihe Benzol < Toluol < *p*-Xylol zunehmende Stärke der Elektronendonatoreigenschaften des Aromaten maßgebend beteiligt ist. Daher wurde die CO-Abspaltung für die beiden Aromaten Toluol und *p*-Xylol bei gleicher Temperatur (125°) untersucht, indem dem Xylol soviel Heptan beigemischt wurde, bis die Mischung unter Rückfluß bei 125° Badtemperatur siedete (Vers. 7 und 8). Bei dieser Temperatur war die Reaktionsgeschwindigkeit für Xylol (35 ccm CO/Stde.) wesentlich kleiner als bei 150° (200 ccm CO/Stde.) und lag in der Größenordnung der CO-Abspaltung für Toluol (27 ccm CO/Stde.). Somit ist für die Bildungsgeschwindigkeit die Reaktionstemperatur entscheidend maßgebend, während die Donatorstärke des Aromaten nur einen untergeordneten Einfluß hat. Analog war bei 95° die CO-Abspaltung mit Benzol etwas größer als mit Fluorbenzol (Vers. 2 und 5). Andererseits nimmt jedoch die thermische Beständigkeit der gebildeten Verbindungen $\text{ArMo}(\text{CO})_3$

sympat mit der Donatorstärke von Ar in der Reihe: Fluorbenzol-, Benzol-, Toluol-, *p*-Xylol-molybdäntricarboxyl zu. Maximale Ausbeuten an $\text{ArMo}(\text{CO})_3$ erhält man im offenen System nur, wenn man unterhalb der Zersetzungstemperatur der Verbindung $\text{ArMo}(\text{CO})_3$ arbeitet. Die Umsetzung verläuft dann praktisch quantitativ (Vers. 1, 5 und 7–10). Allerdings sind bei den thermisch instabilen Verbindungen wegen der niedrigeren Reaktionstemperaturen sehr lange Reaktionszeiten notwendig. Führt man zwecks kürzerer Reaktionszeiten die Umsetzung von Benzol oder Fluorbenzol mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in der Nähe der Zersetzungstemperatur der Verbindung $\text{ArMo}(\text{CO})_3$ durch, so nimmt die Ausbeute an gebildeter Verbindung $\text{ArMo}(\text{CO})_3$, bezogen auf das abgespaltene CO mit zunehmender Temperatur ab (Vers. 1, 3, 4 und 5 und 6). Falls bei der Reaktionstemperatur die Zersetzungsgeschwindigkeit von $\text{ArMo}(\text{CO})_3$ kleiner als die Bildungsgeschwindigkeit von $\text{ArMo}(\text{CO})_3$ ist, kann bei einer geeignet gewählten Reaktionszeit die absolute Ausbeute an $\text{ArMo}(\text{CO})_3$ etwas günstiger liegen als bei einer tieferen Temperatur (Vers. 3 und 4). Liegt die Reaktionstemperatur 20° und mehr über der Zersetzungstemperatur von $\text{ArMo}(\text{CO})_3$, so fällt die Ausbeute an isolierbarer Verbindung $\text{ArMo}(\text{CO})_3$ rapid ab, da dann Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit ungefähr gleich groß sind. Ähnliche Erfahrungen wurden früher auch bei der Darstellung von $\text{ClC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ gemacht¹⁾. Für die Bildung einer thermisch wenig stabilen Aromaten-Metalltricarboxylverbindung muß die günstigste Reaktionstemperatur empirisch ermittelt werden. Sie ist in der Praxis ein Kompromiß aus dem Bestreben, die Reaktionszeit möglichst kurz zu halten, aber andererseits keine zu großen Verluste an dem eingesetzten Metallhexacarbonyl zu haben.

Weiterhin konnte die frühere Beobachtung, daß die Reaktionsprodukte in praktisch reiner Form anfallen, wenn man unterhalb der Zersetzungstemperatur von $\text{ArM}(\text{CO})_3$ arbeitet, bestätigt werden¹⁾. Beim Arbeiten in der Nähe der Zersetzungstemperatur treten jedoch ölige Nebenprodukte auf, deren Menge mit steigenden Reaktionstemperaturen stark zunimmt. Diese Nebenprodukte wurden nicht weiter untersucht.

Interessant war weiterhin die Feststellung, daß beim Arbeiten im offenen System das Sieden der Reaktionslösung unter Rückfluß für die Geschwindigkeit der CO-Abspaltung wesentlich ist. In Vers. 12 wurde der Vers. 9 bei der Badtemperatur von 125° , bei welcher die Reaktionslösung nicht zum Sieden kam, wiederholt. Die CO-Abspaltung ging nur sehr schleppend vonstatten (3.0 ccm CO/Stde.), während sie bei gleicher Temperatur mit größerem Heptanzusatz (Vers. 8) und damit unter Sieden der Reaktionslösung wesentlich schneller ablief (35.0 ccm CO/Stde.). Reakt. (1) ist nun im geschlossenen System eine Gleichgewichtsreaktion²⁾. Wahrscheinlich ist in dem nicht siedenden Lösungsmittel die stationäre CO-Konzentration wesentlich höher als in einem bei gleicher Temperatur siedenden Lösungsmittel, so daß die Rückreaktion ins Gewicht fällt. Ob diese Annahme zutrifft, wird noch näher untersucht und kann erst diskutiert werden, wenn der genaue Reaktionsmechanismus durch breit angelegte kinetische Messungen gesichert ist.

Da die Darstellung der thermisch wenig stabilen Verbindungen $\text{ArM}(\text{CO})_3$ wegen der einzuhaltenden niedrigen Reaktionstemperaturen langwierig ist, wurde versucht, ob die Bildung von $\text{ArMo}(\text{CO})_3$ photochemisch sensibilisiert werden kann. In einer Reihe von Arbeiten konnte gezeigt werden, daß die Metallcarbonyle $\text{M}(\text{CO})_6$ bei Be-

strahlung mit UV-Licht CO abspalten, wobei zunächst das instabile intermediäre Produkt $\{M(CO)_5\}$ entsteht⁴⁾. Es wäre nun denkbar, daß $\{M(CO)_5\}$ wegen der gestörten Symmetrie nach Reaktion (2) wesentlich schneller mit dem Aromaten zu



$ArM(CO)_3$ reagiert. Ein Vergleich von Vers. 2 und 11 läßt jedoch keine Verbesserung der Ausbeute an $C_6H_6Mo(CO)_3$ unter dem Einfluß einer UV-Bestrahlung erkennen. Wahrscheinlich ist die unter UV-Bestrahlung sich einstellende, stationäre Konzentration an $\{Mo(CO)_5\}$ zu klein, um geschwindigkeitsbestimmend auf den Ablauf der Reaktion einzuwirken. Bei der Bestrahlung von $Cr(CO)_6$ lag die stationäre Konzentration von $\{Cr(CO)_5\}$ bei Abwesenheit eines „n“-Donators bei ~ 0.0025 mMol pro 25 ccm Lösungsmittel^{4c)}.

Für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit sei dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die CO-Abspaltung wurde in einem 100-ccm-Kolben, auf den ein Rückflußkühler aufgesetzt und der über einen Dreiwege-Hahn mit einer Vakuum-Apparatur und einer pneumatischen Wanne verbunden war, durchgeführt. Der Kolben befand sich in einem elektrisch beheizten Siliconölbad, dessen Temperatur mit einem Kontaktthermometer einreguliert war. Das durch Sublimation gereinigte $Mo(CO)_6$ wurde mit einigen Siedesteinchen und den Lösungsmitteln in den Kolben gegeben, die Luft über die Vakuumleitung abgesaugt und die Apparatur mit reinem Stickstoff gefüllt (absolute Abwesenheit von Sauerstoff!). Nachdem die Apparatur über den Dreiwege-Hahn mit der pneumatischen Wanne verbunden war, wurde das Bad aufgeheizt, bis die Reaktionslösung unter Rückfluß siedete, und der durch die Erwärmung verdrängte Stickstoff gesondert aufgefangen. Das dann entweichende Gas wurde in einer Gasbürette gemessen. Die Einwaage an $Mo(CO)_6$ betrug bei jedem Versuch 2.0 g (7.6 mMol). Die Versuchsdaten zeigt die Tabelle. Die jeweils abgespaltene CO-Menge ist in der Abbildung als Funktion der Zeit, der Temperatur und des eingesetzten Aromaten graphisch dargestellt.

Isolierung der Verbindungen $ArMo(CO)_3$: Von der Reaktionslösung wurde am Vakuumrotationsverdampfer das Lösungsmittel bei maximal 70° abgezogen. Falls die zurückgebliebene feste Substanz durch ölige Produkte verunreinigt war, wurde sie mit 15 ccm kaltem Pentan geschüttelt und dieses dann dekantiert. Nach anschließendem Trockensaugen an der Hoch-Vakuumapparatur konnte das noch vorhandene $Mo(CO)_6$ im Hoch-Vak. bei 50° Badtemperatur heraussublimiert werden. Die zurückgebliebene Substanz wurde unter peinlichem Luftausschluß in der zur Lösung notwendigen Menge warmen Benzols gelöst und die Lösung unter Stickstoff filtriert und bei Toluol- und *p*-Xylol- $Mo(CO)_3$ das Benzol dann abgezogen. Zur Isolierung von Fluorbenzol- und Benzol- $Mo(CO)_3$ wurde die filtrierte Benzollösung mit 60 ccm kaltem Hexan versetzt, wobei die Aromatenkomplexe ausfielen.

In Vers. 11 befand sich im Reaktionskolben ein 100-Watt-Quecksilber-Brenner, dessen Kühlmantel Wasser von 95° durchfloß.

⁴⁾ a) W. STROHMEIER und D. VON HOBE, Chem. Ber. 94, 761 [1961]; b) W. STROHMEIER und G. SCHÖNAUER, Chem. Ber. 94, 1346 [1961]; c) W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Chem. Ber. 94, 398 [1961]. Dort weitere Literaturangaben.

Versuche zur Kinetik der CO-Abspaltung für das System:
 $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{Ar} \longrightarrow \text{ArMo}(\text{CO})_3 + 3 \text{CO}$; Einwaage an $\text{Mo}(\text{CO})_6$: 2.0 g

Vers.	ccm Lösungsmittel	Ar	-Badtemperatur	Reaktionsdauer (Std.)	CO abgespalten (ccm)	ArMo(CO) ₃ isoliert g	Ausb. *) %	ccm CO/abgesp. z. Beginn	Bemerkung
1	43 Benzol	C ₆ H ₆	95°	260	320	1.15	95	1.8	keine Zers.
2	43 Benzol	C ₆ H ₆	95°	120	195	0.66	95	1.8	keine Zers.
3	35 Benzol 8 Decan	C ₆ H ₆	110°	96	230	0.52	63	4.2	geringe Zers.
4	25 Benzol 20 Decan	C ₆ H ₆	120°	84	505	0.755	42	10.0	Metallabscheidung
5	43 Fluorbenzol	C ₆ H ₅ F	95°	72	85	0.31	95	1.0	keine Zers.
6	43 Fluorbenzol	C ₆ H ₅ F	105°	64	165	0.43	68	3.5	geringe Zers.
7	43 Toluol	C ₇ H ₈	125°	24	500	1.76	95	27.0	keine Zers.
8	30 Xylol 15 Heptan	C ₈ H ₁₀	125°	24	550	2.13	98	35.0	keine Zers.
9	40 Xylol 10 Heptan	C ₈ H ₁₀	135°	8	520	1.95	95	90.0	keine Zers.
10	43 Xylol	C ₈ H ₁₀	150°	5	510	1.95	97	200	keine Zers.
11	43 Benzol	C ₆ H ₆	95°	120	210	0.59	79	2.0	UV-Bestrahlung
12	40 Xylol 10 Heptan	C ₈ H ₁₀	125°	31	100	0.375	95	3.0	ohne Sieden der Reaktionsmischung

*) Ausbeute bezieht sich auf abgespaltenes CO.

Eigenschaften der Verbindungen

Fluorbenzol-molybdäntricarboxyl: Gelbe Kristalle, sehr schwer löslich in kaltem Hexan, aber gut löslich in Benzol. Die Lösungen sind äußerst luftempfindlich. Die feste Substanz färbt sich an der Luft nach kurzer Zeit unter Zersetzung braun. Im Vakuum ist die Verbindung monatelang ohne die geringste Zersetzung haltbar. Im Hoch-Vak. kann sie unter Zersetzung bei 65° sublimiert werden.

C₆H₅FMo(CO)₃ (276.1) Ber. C 39.12 H 1.82 Mo 34.72 Gef. C 39.35 H 2.20 Mo 34.8

Benzol-molybdäntricarboxyl: Die blaßgelbe Substanz wurde bereits kurz charakterisiert²⁾. Sie ist schwer löslich in kaltem Hexan und gut löslich in Benzol. Die Verbindung färbt sich nach einiger Zeit an der Luft braun. Sie kann bei 80° im Hoch-Vak. unter geringer Zersetzung sublimiert werden.

Toluol-molybdäntricarboxyl: Gelbe Kristalle, mäßig löslich in Heptan, gut löslich in Benzol. Die feste Substanz ist an der Luft über Stunden beständig, die Lösungen sind nicht luftbeständig. Schmp. 127—128° (Kofler-Bank). Die Verbindung kann bei 85° im Hoch-Vak. ohne Zersetzung sublimiert werden.

C₆H₅CH₃Mo(CO)₃ (272.1) Ber. C 44.10 H 2.95 Mo 35.3 Gef. C 44.41 H 3.04 Mo 35.6

p-Xylol-molybdäntricarboxyl: Die Eigenschaften sind analog der Toluol-Verbindung. Schmp. 139—140° (Kofler-Bank). Die Verbindung sublimiert unzersetzt bei 100° im Hoch-Vak. C₆H₄(CH₃)₂Mo(CO)₃ (286.1) Ber. C 46.15 H 3.50 Mo 33.6 Gef. C 46.41 H 3.67 Mo 33.9