

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

106. Jahrg. Nr. 4

S. 1055—1364

Nucleophile Additionsreaktionen an Metallcarbonylen, II¹⁾

Ein cyclischer Carben-Komplex aus der Reaktion von (3-Brompropyl)tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)molybdän mit Kaliumcyanid

Thomas Kruck* und Lothar Liebig

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln, D-5000 Köln-41, Haedenkampstr. 2

Eingegangen am 11. Dezember 1972

Bei der nucleophilen Addition von Kaliumcyanid an (3-Brompropyl)tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)molybdän (**2**) konnte der Neutralkomplex *trans*-Dicarbonylcyano(π -cyclopentadienyl)(2-oxacyclopentyliden)molybdän (**4B**) isoliert werden. Die Bildung dieses cyclischen Oxacarbon-Komplexes erfolgt über das (ω -Bromacyl)-metallat $K[\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(CN)(COCH_2CH_2CH_2Br)]$ (**3**), der sich eine intramolekulare *O*-Alkylierung des Acylsauerstoffatoms anschließt. Weitere Reaktionsprodukte waren ein *cis/trans*-Isomerengemisch des Salzes $K[\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(CN)(CH_2CH_2CH_2CN)]$ (**5A**, **5B**). — IR- und ¹H-NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen sowie ihre Bildungswege werden diskutiert.

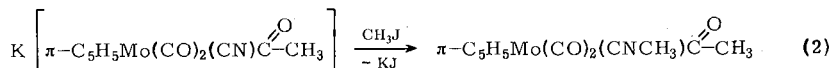
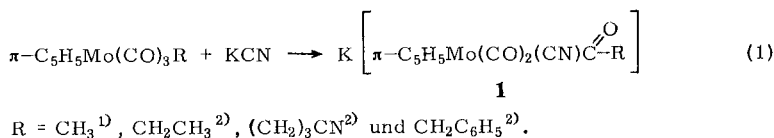
Carbonyl Insertion Reactions, II¹⁾

A Cyclic Metal-Carben Complex from the Reaction of (3-Bromo-*n*-propyl)tricarbonyl- (π -cyclopentadienyl)molybdenum with Potassium Cyanide

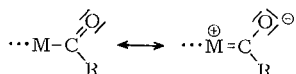
The reaction of (3-bromopropyl)tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)molybdenum (**2**) with potassium cyanide yields the *trans* isomer of dicarbonylcyano(π -cyclopentadienyl)(2-oxacyclopentylidene)molybdenum (**4B**). This cyclic oxacarbon complex is formed from the intermediate $K[\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(CN)(COCH_2CH_2CH_2Br)]$ (**3**), followed by an intramolecular *O*-alkylation. Furthermore the *cis* and *trans* isomers of $K[\pi-C_5H_5Mo(CO)_2(CN)(CH_2CH_2CH_2CN)]$ (**5A**, **5B**) are formed. The structures of the newly prepared substances are elucidated by i. r. and ¹H n. m. r. spectroscopy.

¹⁾ I. Mittell.: *Th. Kruck, M. Höfler und L. Liebig*, Chem. Ber. **105**, 1174 (1972).

σ -Alkyltricarbonyl(π -cyclopentadienyl)molybdän-Komplexe reagieren gemäß (1) mit Kaliumcyanid zu wasserlöslichen Acyldicarbonylcyano(π -cyclopentadienyl)-molybdaten (1).



Charakteristisch für die Acylycyanometallate **1** ist eine in $\bar{\nu}$ den IR-Spektren bei etwa 1550 cm⁻¹ erscheinende Bande des Acylliganden. Sie ist gegenüber denen neutraler Acyl-Metallkomplexe deutlich langwellig verschoben. Dies kann auf einen gewissen Doppelbindungscharakter der Metall-Kohlenstoff-Bindung zurückgeführt werden, die den CO-Bindungsgrad erniedrigt und eine Negativierung des Sauerstoffatoms bewirkt:



Somit wäre bei der Umsetzung der Acylycyanometallate vom Typ **1** mit Methyljodid neben der CN-Alkylierung zu neutralen Isonitrilkomplexen¹⁾ eine O-Alkylierung unter Bildung neutraler Carbenkomplexe zu erwarten gewesen. Die bisherigen Alkylierungen der Acylycyanometallate führten jedoch selektiv zu Isonitrilkomplexen gemäß (2).

Um so überraschender waren die Reaktionsprodukte bei der nucleophilen Addition von Kaliumcyanid an **2**, über die in der vorliegenden Arbeit berichtet wird.

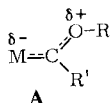
Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung von **2** mit äquimolarer Menge Kaliumcyanid wurde analog zu den Reaktionen (1) die Bildung des wasserlöslichen (ω -Bromacyl)metallates **3** erwartet. Statt dessen isolierten wir nach 1¹/₂ h Reaktionszeit in siedendem Methanol eine in Chloroform gut lösliche, neutrale, kristalline Verbindung **4** neben einem wasserlöslichen, ionogenen Isomerengemisch **5**. Das Gemisch der isomeren Salze **5** entsteht ausschließlich, wenn der σ -Alkyl-Komplex **2** mit Kaliumcyanid im Molverhältnis 1 : 2 in siedendem Methanol umgesetzt wird.

Der Neutralkomplex wurde anhand seiner Spektren als *cyclischer Oxacarbon-Komplex* (**4B**) identifiziert. Das IR-Spektrum zeigt neben den CO-Valenzschwingungen der zwei terminalen CO-Liganden bei 2002 und 1910 cm⁻¹ eine starke Absorptionsbande bei 1192 cm⁻¹, die wir der Valenzschwingung einer CO-Einfachbindung zuordnen. Diese muß durch O-Alkylierung des im Sinne der Reaktion (1) zu erwartenden Acylliganden unter Bildung eines neutralen Carben-Komplexes entstanden sein. Die Bandenlage der terminalen CO-Liganden sowie die des bei 2110 cm⁻¹ absorbierenden

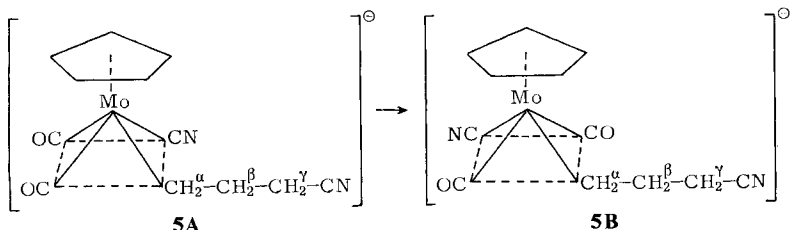
²⁾ Th. Kruck und L. Liebig, Publikation in Vorbereitung.

Diese Daten stehen jedoch in Übereinstimmung mit der Vorstellung über die Bindung in Metall-Carben-Komplexen⁵⁾. Danach wird für die Metall-Carbenligand-Bindung eine Polarisierung nach A angenommen, welche eine Elektronendichteverminderung am O-Atom bewirken sollte und damit die geringste Abschirmung der γ -ständigen Methylenprotonen erklärt.



Die Formulierung des salzartigen Reaktionsproduktes als $\text{K}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN)}]$ (**5**) wird durch die langwellige Verschiebung der $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Absorptionen der terminalen CO-Liganden nach 1930 und 1840 cm^{-1} gestützt. Die Bande bei 2185 ist der $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung des 3-Cyanpropyl-Liganden, die bei 2090 der des CN-Liganden zuzuordnen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 2) erscheinen bei τ 4.58 und 4.83 zwei scharfe Singulets unterschiedlicher Intensität für die Cyclopentadienylprotonen. Dadurch wird das Vorliegen eines Gemisches des *cis*- (**5A**) und *trans*-Isomeren (**5B**) aufgezeigt. Die



Zuordnung wurde aufgrund analoger Befunde bei bisher untersuchten Reaktionen^{1,2)} getroffen, wonach die Cyclopentadienylprotonen des *cis*-Isomeren stets bei tieferem Feld als die des *trans*-Isomeren absorbieren. Die unterschiedliche chemische Verschiebung der Protonen des 3-Cyanpropyl-Liganden im *cis*- und *trans*-Isomeren

Tab. 2. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **5**
IR-Absorptionsfrequenzen im Bereich der CN- und CO-Valenzschwingungen (cm^{-1} ; fest in KBr)

2185 m	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$ (Nitril)	1930 ss	$\nu\text{C}\equiv\text{O}$
2090 s	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$ (CN-Ligand)	1840 ss	$\nu\text{C}\equiv\text{O}$

$^1\text{H-NMR}$ -Daten (aufgenommen in CD_3OD)

τ -Werte ^{a)}	Multiplizität	Relat. Intensität	Zuordnung
4.58	s	5	C_5H_5 (5A)
4.83	s		C_5H_5 (5B)
6.15	t	2	γ (5A)
6.17	t		γ (5B)
7.3–8.1	Asymm. m	4	α, β (5A/5B)

^{a)} Bezogen auf das Lösungsmittelsignal bei τ 6.64.

⁵⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

läßt sich nur anhand der zwei Triplets der γ -Methylenprotonen beobachten. Die des *cis*-Isomeren absorbieren bei τ 6.15, die des *trans*-Isomeren bei 6.17, während die asymmetrischen Multipletts der α - und β -Methylenprotonen der Isomeren zu stark überlagern und damit keine eindeutige Zuordnung zulassen.

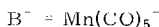
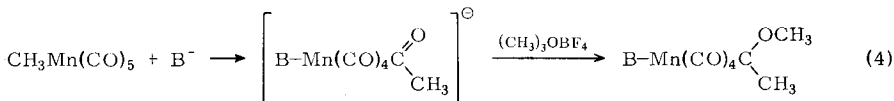
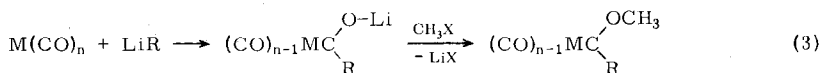
Diskussion der Reaktionsmechanismen

I. Zur Bildung des Carben-Komplexes 4

π - $C_5H_5Mo(CO)_3CH_3$ reagiert mit KCN gemäß (1) in einer *stereospezifischen Reaktion* zu dem *cis*-Acylmolybdat, das anschließend zur stabileren *trans*-Form isomerisiert¹⁾. Ebenso reagieren die σ -Alkylkomplexe π - $C_5H_5Mo(CO)_3R^{2)}$ ($R = C_2H_5, CH_2CH_2CH_2CN, CH_2C_6H_5$) mit Cyanid-Ionen. Wir nehmen daher an, daß **2** mit KCN ebenfalls *stereospezifisch* das *cis*-(ω -Bromacyl)-metallat (**3**) und damit primär den *cis*-Oxycarben-Komplex (**4A**) liefert, der erst im weiteren Reaktionsverlauf zur stabileren *trans*-Form **4B** isomerisiert.

Die bisher¹⁾ beobachteten geringen Isomerisierungszeiten erklären schließlich, daß — nach der für die Umsetzung von **2** mit KCN angewandten Reaktionszeit von $1\frac{1}{2}$ h — nur das *trans*-Isomere (**4B**) isoliert werden konnte. Einen analogen Reaktionsweg schlagen Cotton und Lukehart⁶⁾ für die Umsetzung von **2** mit Triphenylphosphin vor: Ihnen gelang an diesem System die Isolierung des primär gebildeten kationischen *cis*-Oxycarben-Komplexes. Leider läßt sich die intermediäre Bildung der Zwischenprodukte **3** und **4A** auch durch die ¹H-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung nicht nachweisen, da die gleichzeitig gebildeten Komplexe **5A** und **5B** das ¹H-NMR-Spektrum sehr komplizieren. Das durch die Acylierungsreaktion zunächst entstehende (ω -Bromacyl)-molybdat (**3**) läßt sich nicht isolieren, da es offensichtlich sofort zum Oxycarben-Komplex weiterreagiert.

Die Bildung und Stabilisierung von Carbenliganden in Komplexen von Übergangsmetallen niedriger Oxidationsstufen sind zuerst von Fischer und Maasböl⁷⁾ untersucht worden. Seither wurden Carben-Komplexe nach dem Reaktionsschema (3) dargestellt:



In jüngster Zeit eröffnen die durch *Basen induzierten Acylierungsreaktionen* (vgl. Reaktion (1), (4)) an σ -Alkylcarbonylmetall-Komplexen („Insertionsreaktionen“) mit anschließender *O*-Alkylierung der Acylmetallate einen neuen Weg zu Carben-Kom-

⁶⁾ F. A. Cotton und C. M. Lukehart, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2672 (1971).

⁷⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Angew. Chem. **76**, 645 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 580 (1964), und die nachfolgenden Publikationen.

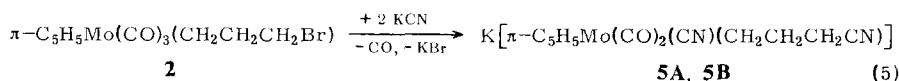
plexen. So gelang *Casey* und *Anderson*⁸⁾ am System $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5/\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ die *O*-Alkylierung des Acylmetallates mit $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$ zum Methylmethoxycarben-Komplex (vgl. (4)).

Ein Spezialfall dieses Reaktionstyps ist die hier aufgezeigte Umsetzung von (3-Brompropyl)tricarbyl(π -cyclopentadienyl)molybdän (**2**) mit der Base CN^- . Hier erfolgt die *O*-Alkylierung des intermediär gebildeten Acylmetallates allerdings *intramolekular* unter Bildung des *cyclischen* Oxacarbon-Komplexes.

Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß auch andere durch Acylierung an σ -Alkyl-metallcarbonylen hergestellte Acylmetallat-Komplexe mit geeigneten Alkylierungsmitteln einer *O*-Alkylierung zugänglich sein sollten.

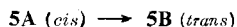
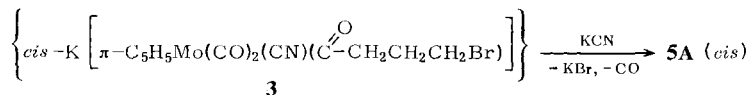
II. Zur Bildung der Dicarbylciano(3-cyanpropyl)(π -cyclopentadienyl)molybdate **5**

Die Entstehung der Komplexe **5** ist formal durch Substitution eines CO-Liganden durch ein Cyanid-Ion und durch einen Bromid/Cyanid-Austausch am γ -Kohlenstoffatom – analog einer Kolbe-Nitrilsynthese – der Verbindung **2** zu erklären.



Die Reaktion (5) läuft bei 100proz. Überschuß an KCN ausschließlich ab und läßt sich dann ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen. Die Spektrenfolge⁹⁾ zeigt, daß zuerst das *cis*-Isomere **5A** gebildet wird, das je nach Lösungsmittel und Reaktionstemperatur verschieden schnell zum *trans*-Isomeren **5B** umlagert, bis sich ein Isomergleichgewicht eingestellt hat.

Die ¹H-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung läßt aber keine weitere Aussage über den Reaktionsverlauf zu. Es ist jedoch gesichert, daß der Br/CN-Austausch nicht vor der Addition des KCN (Acylierungsreaktion) stattfindet. Würde der Br/CN-Austausch zuerst erfolgen, müßte die Verbindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})$ vorliegen, die mit KCN quantitativ zu $\text{K}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})]$ reagiert und unter den oben genannten Reaktionsbedingungen nicht zu **5** decarbonyliert²⁾. Daher muß die Acylierungsreaktion zuerst erfolgen und stereospezifisch unter Bildung des *cis*-(ω -Bromacyl)-metallates **3** ablaufen. Indessen läßt sich **3** auch bei 100proz. Überschuß an KCN nicht isolieren, da es offensichtlich spontan unter Decarbonylierung und Br/CN-Austausch zu den allein faßbaren Komplexen **5A** und **5B** reagiert.



⁸⁾ C. P. Casey und R. L. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3554 (1971).

⁹⁾ Eine analoge *cis/trans*-Umlagerung haben wir eingehend anhand der ¹H-NMR-Spektren diskutiert¹⁾.

Der sterische Verlauf der Reaktion (5), die primäre Bildung des *cis*-Komplexes **5A** unterstützt somit auch die postulierte Reaktionsfolge **2** → **3** → **4A** → **4B**. Das (*o*-Bromacyl)-metallat **3** ist damit die Zwischenstufe, von der aus bei der äquimolaren Umsetzung von **2** mit KCN die Bildung des Carben-Komplexes **4B** und des ionogenen Isomerengemisches **5A**, **5B** erfolgt.

Dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden unter N₂-Schutzgas ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei und mit Stickstoff gesättigt. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-Spektrometer Mod. IR 10, die ¹H-NMR-Spektren mit einem Varian A 60-Spektrometer aufgenommen.

(3-Brompropyl)tricarboxyl(π-cyclopentadienyl)molybdän (**2**) wurde nach King und Bisnette¹⁰) als goldgelbe Substanz, Schmp. 89–91°, dargestellt.

trans-Dicarbonylcyan(π-cyclopentadienyl)(2-oxacyclopentyliden)molybdän (**4B**): 880 mg (2.4 mmol) **2** werden in einem 100-ml-Schlenkrohr mit ca. 160 mg (ca. 2.4 mmol) KCN versetzt und nach Zugabe von 15 ml Methanol 1½ h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird die Lösung i. Wasserstrahlvak. zu einer konzentrierten Lösung eingengt. Diese wird in eine mit Kieselgel/Äther gefüllte Soxhlet-Hülse gegeben und mit Äther extrahiert. Aus der äther. Lösung werden nach Zugabe von Hexan hellgelbe Kristalle isoliert. Ausb. 467 mg (62%, bez. auf **2**).

MoC₁₂H₁₁NO₃ (312.9) Ber. Mo 30.61 C 45.95 H 3.5 N 4.48 O 15.36
Gef. Mo 30.1 C 45.2 H 3.9 N 4.6 O 16.0

Das im Soxhlet verbliebene Reaktionsprodukt wird anschließend mit Methanol extrahiert. Die nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Substanz besteht laut IR-Spektrum vorwiegend aus **5**. Zur Reindarstellung von **5** wird **2** mit einem 100proz. Überschuß an KCN umgesetzt (s. u.).

Kalium-dicarbonylcyan(3-cyanpropyl)(π-cyclopentadienyl)molybdat (**5**): In einem 100-ml-Schlenkrohr werden 440 mg (1.2 mmol) **2** mit ca. 160 mg (ca. 2.4 mmol) KCN versetzt und in 20 ml Methanol 30 min unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen, der goldgelbe Rückstand in Tetrahydrofuran (THF) gelöst, von KBr abfiltriert und mit Äther/Pentan gefällt. Die so erhaltene hygroskopische, gelbe Verbindung **5** enthält stets Kristall-THF, zu dessen Entfernung man die Substanz in Methanol löst, das Lösungsmittel wieder abzieht und schließlich i. Hochvak. bei 80° trocknet. Ausb. 360 mg (86%, bez. auf **2**).

K[MoC₁₂H₁₁N₂O₂] (349.0) Ber. K 11.19 Mo 27.43 C 41.3 H 3.13 N 8.03
Gef. K 10.8 Mo 26.9 C 39.8 H 3.0 N 7.1

¹⁰) R. B. King und M. B. Bisnette, J. Organomet. Chem. 7, 311 (1967).