

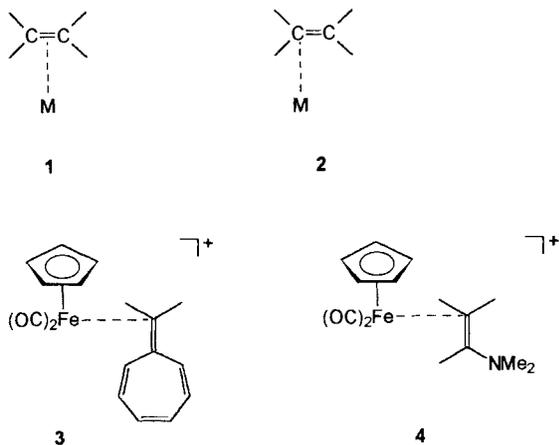
Notiz / Note

Derivate des Imidazols, XI^[1]**(C₈H₁₄N₂)M(CO)₅ (M = Mo, W) – Terminale Koordination eines Olefins in Pentacarbonylmetall-Komplexen[☆]**Norbert Kuhn^{*a}, Hans Bohnen^a, Dieter Bläser^b und Roland Boese^bFachbereich Chemie der Technischen Universität Chemnitz-Zwickau^a,
Straße der Nation 62, D-09111 ChemnitzInstitut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen^b,
Universitätsstr. 3–5, D-45117 Essen

Eingegangen am 21. März 1994

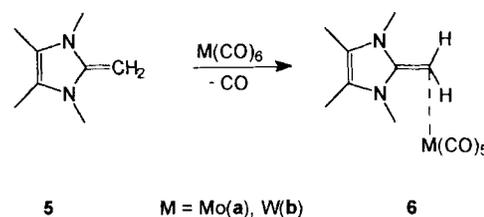
Key Words: Imidazoles / Pentacarbonyl metal complexes**Imidazole Derivatives, XI^[1]. – (C₈H₁₄N₂)M(CO)₅ (M = Mo, W) – Terminal Coordination of an Olefin in Pentacarbonyl Metal Complexes[☆]**The 2-methylenimidazoline complexes (C₈H₁₄N₂)M(CO)₅ (M = Mo, W; **6**) are obtained from M(CO)₆ and 1,3,4,5-tetramethyl-2-methyleneimidazoline (**5**). Spectroscopic data re-veal the strong donor character of the ylidic ligand in **6**. The end-on coordination mode of the olefin is demonstrated by an X-ray structure analysis of **6a**.

Olefine sind an Übergangsmetall-Zentren im Regelfall über beide olefinischen Kohlenstoff-Atome koordiniert (**1**; „side-on“)^[2]. Die unter Verschiebung des Koordinationszentrums in Richtung auf jeweils nur eines der Kohlenstoff-Atome denkbare Koordinationsart **2** („end-on“) gilt als Übergangszustand beim für die organische Synthese wichtigen nucleophilen Angriff auf die koordinierte olefinische Doppelbindung^[3,4]. Die Fixierung des Koordinationstyps **2** wird durch Delokalisierung der positiven Ladung möglich. Als strukturanalytisch belegte Beispiele sind Komplexe des Fragments C₅H₅(CO)₂Fe⁺ bekannt geworden. Hierin wird C₈H₈ im Falle des Heptafulven-Komplexes **3**^[5,6] in das Ringsystem des Tropylium-Kations eingebunden; im Enamin-Komplex **4**^[7] wird die positive Ladung partiell vom Stickstoff-Atom übernommen^[8].



Im kürzlich gefundenen 1,3,4,5-Tetramethyl-2-methylenimidazolin (**5**)^[9] führt die Kombination der Enamin-Struktur mit der formalen Hückel-Aromatizität des heterocyclischen Fünfrings zu einer

extremen Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung, die dem System Ylid-artige Eigenschaften verleiht. Dies läßt eine verstärkte Bereitschaft zu terminaler Koordination erwarten, die den Bindungstyp **2** auch für elektronreiche Zentren attraktiv erscheinen läßt^[10].



Tatsächlich zeigt das Olefin **5** als Ligand in den aus 1,3,4,5-Tetramethyl-2-methylenimidazolin und den Hexacarbonylmetall-Komplexen leicht zugänglichen Pentacarbonylmetall-Komplexen (C₈H₁₄N₂)M(CO)₅ (M = Mo, W; **6**) starke Donoreigenschaften. Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen die Signallagen der Carbonyl-Liganden (**6a**: δ = 214.60, 209.60; **6b**: δ = 201.97, 191.15) dementsprechend gegenüber M(CO)₆ zu hohem Feld verschoben^[11] und liegen somit im Erwartungsbereich von Komplexen des Typs LM(CO)₅, in denen beispielsweise Phosphane^[12] oder Imidazol-2-ylidene^[13] als Liganden mit ausgeprägten Donoreigenschaften fungieren. Dieser Befund wird durch schwingungsspektroskopische Daten (vgl. exp. Teil) erhärtet^[14].

Ein Vergleich der ¹³C-NMR-Daten von **6** mit denen des nicht-koordinierten Liganden **5** [δ = 153.65 (C-2), 40.22 (CH₂)]^[9] zeigt für das Methylen-Kohlenstoff-Atom mit δ = -6.74 (**6a**) bzw. -2.87 (**6b**) die erwartete Hochfeldverschiebung sowie für C-2 (**6a**: δ = 163.77; **6b**: δ = 163.42) eine deutliche Koordinationsentschirmung. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt sich ein drastischer Koordinationseffekt bezüglich der chemischen Verschiebung der Methylen-

Protonen (**5**: $\delta = 2.77$; **6a**: $\delta = 1.37$; **6b**: $\delta = 1.54$). Die weiteren Signallagen sind durch die Komplexbildung erwartungsgemäß wenig beeinflusst.

Zum Nachweis des Koordinationstyps haben wir von **6a** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Das Resultat (Abb. 1) bestätigt die Ylid-artige Koordination des 2-Methylenimidazolins **5**. Die im Sinne von **2** „unsymmetrische“ Anbindung des Olefins kommt in der stark verzerrten Geometrie des Dreiecks MoC_2 [$\text{Mo}-\text{C}(6)$ 2.380(4), $\text{Mo}\cdots\text{C}(7)$ 3.175 Å, $\text{Mo}-\text{C}(6)-\text{C}(7)$ 110.4(3) $^\circ$] zum Ausdruck. Der kürzere Mo–C-Abstand liegt im für Olefin-Komplexe von Molybdän beobachteten Erwartungsbereich^[15]. Die beträchtliche Variationsbreite der Mo–C-Bindungslänge in Metallalkylen^[16] erlaubt die Beschreibung von **6** als Akylmolybdän-Verbindung **7**. Abgesehen von der mit ca. 0.08 Å erwarteten deutlichen Aufweitung der exocyclischen olefinischen Doppelbindung [$\text{C}(6)-\text{C}(7)$ 1.431(5) Å] bleibt die Geometrie der Schweratome des Ringliganden gegenüber dem unkoordinierten Zustand^[9] fast unverändert (Abb. 1); dies bestätigt unsere Auffassung von einer weitgehenden Delokalisierung des π -Elektronensextetts über alle ringständigen Atome auch in **5**.

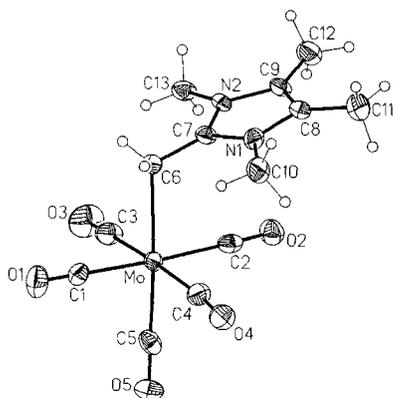
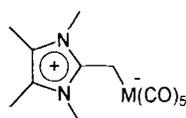


Abb. 1. Ansicht eines Moleküls von **6a** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel $^\circ$]: $\text{C}(7)-\text{N}(1)$ 1.371(5), $\text{N}(1)-\text{C}(8)$ 1.404(5), $\text{C}(8)-\text{C}(9)$ 1.350(6), $\text{C}(9)-\text{N}(2)$ 1.405(5), $\text{N}(2)-\text{C}(7)$ 1.352(5), $\text{C}(6)-\text{C}(7)$ 1.431(5), $\text{Mo}-\text{C}(1)$ 2.048(4), $\text{Mo}-\text{C}(1)$ 2.048(4), $\text{Mo}-\text{C}(2)$ 2.059(4), $\text{Mo}-\text{C}(3)$ 2.068(6), $\text{Mo}-\text{C}(4)$ 2.048(5), $\text{Mo}-\text{C}(5)$ 1.969(4), $\text{Mo}-\text{C}(6)$ 2.380(4), $\text{C}(1)-\text{O}(1)$ 1.141(5), $\text{C}(2)-\text{O}(2)$ 1.136(5), $\text{C}(3)-\text{O}(3)$ 1.133(7), $\text{C}(4)-\text{O}(4)$ 1.149(6), $\text{C}(5)-\text{O}(5)$ 1.156(5), $\text{N}(1)-\text{C}(7)-\text{N}(2)$ 105.9(3); $\text{C}(7)-\text{N}(2)-\text{C}(9)$ 110.6(3), $\text{N}(2)-\text{C}(9)-\text{C}(8)$ 106.4(3), $\text{C}(9)-\text{C}(8)-\text{N}(1)$ 107.6(4), $\text{C}(8)-\text{N}(1)-\text{C}(6)$ 126.6(3), $\text{N}(2)-\text{C}(7)-\text{C}(6)$ 127.4(4), $\text{C}(7)-\text{C}(6)-\text{Mo}$ 110.4(3), $\text{C}(5)-\text{Mo}-\text{C}(6)$ 175.6(1)



7

Innerhalb des $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Fragments belegt die gegenüber den anderen Mo–C-Abständen [$\text{Mo}-\text{C}(1)$ 2.048(4), $\text{Mo}-\text{C}(2)$ 2.059(4), $\text{Mo}-\text{C}(3)$ 2.068(6), $\text{Mo}-\text{C}(4)$ 2.048(5) Å] deutlich verkürzte Bindungen zum *trans*-ständigen Carbonyl-Liganden [$\text{Mo}-\text{C}(5)$ 1.969(4) Å] den Donorcharakter des Olefin-Liganden. Dieser ist offenkundig auch für die auffällige Stabilisierung des bei „klassischer“ Koordination (**1**) sehr labilen Verbindungstyps (Olefin)- $\text{M}(\text{CO})_5$ ^[17–19] ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) verantwortlich.

Die im Bereich der metallorganischen Komplexchemie ungewöhnliche „end-on“-Koordination des 2-Methylenimidazolins **5** liefert einen anschaulichen Beleg für die extreme Polarisierung sei-

ner olefinischen Doppelbindung. Über eine MO-Berechnung zur Interpretation seiner Struktur sowie Reaktionen mit ausgewählten Hauptgruppenelement-Zentren wollen wir demnächst ausführlich berichten.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dipl.-Ing. W. Riemer, J. Bitter und K. Schucht (Mülheim) für die hilfreiche Durchführung von NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt; 1,3,4,5-Tetramethyl-2-methylenimidazolin (**5**) wurde nach Literaturangaben^[9] erhalten. – NMR: Jeol PMX 60 SI (^1H -NMR), Bruker WM 400 (^{13}C -NMR). – IR: Nicolet 20 DXB.

Pentacarbonyl(1,3,4,5-tetramethyl-2-methylenimidazolin)molybdän(0) (**6a**): Eine Lösung von 0.69 g (5 mmol) **5** und 1.32 g (5 mmol) MoCO_6 in 30 ml Diethylether wird 10 h bestrahlt (Hanau-Heraeus 36 E 80) und nach Abkühlen auf -78°C filtriert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Diethylether/*n*-Pentan umkristallisiert; Ausb. 0.73 g (39%) **6a**, gelbe Kristalle. – ^1H -NMR (60 MHz, C_6D_6 , TMS int.): $\delta = 2.66$ (s, 6H, NCH_3), 1.37 (s, 2H, CH_2), 1.33 (s, 6H, 4-, 5- CH_3). – ^{13}C -NMR (100.61 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 214.60$ (CO_{trans}), 209.78 (CO_{cis}), 163.77 (C-2), 119.47 (C-4, -5), 29.63 (NCH_3), 7.74 (4-, 5- CH_3), -6.74 (CH_2). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1814\text{ cm}^{-1}$, 1847, 1862, 1923, 2050 [$\nu(\text{CO})$]. – $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{MoN}_2\text{O}_5$ (374.23): ber. C 41.72, H 3.78, N 7.49; gef. C 40.30, H 4.06, N 7.01.

Pentacarbonyl(1,3,4,5-tetramethyl-2-methylenimidazolin)wolfram(0) (**6b**): 0.69 g (5 mmol) **5**, 1.76 g (5 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$; Durchführung analog **6a**; Ausbeute: 1.06 g (47%) **6b**, gelbe Kristalle. – ^1H -NMR (60 MHz, C_6D_6 , TMS int.): $\delta = 2.58$ (s, 6H, NCH_3), 1.54 (s, 2H, CH_2), 1.19 (s, 6H, 4-, 5- CH_3). – ^{13}C -NMR (100.61 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 201.97$ (CO_{trans}), 191.15 (CO_{cis}), 163.42 (C-2), 119.66 (C-4, -5), 29.74 (NCH_3), 7.60 (4-, 5- CH_3), -2.87 (CH_2). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1842\text{ cm}^{-1}$, 1857, 1890, 1916, 2048 [$\nu(\text{CO})$]. – $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (462.14): ber. C 33.77, H 3.05, N 6.07; gef. C 33.21, H 2.96, N 5.89.

Röntgenstrukturanalyse von 6a^[20]: Ein Kristall mit den ungefähren Dimensionen von $0.51 \cdot 0.37 \cdot 0.28$ mm wurde bei 140 K zur Bestimmung der kristallographischen Daten und zur Datensammlung auf einem R3m/V-Vierkreisdiffraktometer (Nicolet/Siemens) mit Mo-K_α -Strahlung, Graphitmonochromator untersucht. Kristallsystem: monoklin; $P2_1/n$; $a = 9.329(3)$, $b = 17.921(1)$, $c = 9.376(4)$ Å; $\beta = 97.31(3)^\circ$, $V = 1554.6(8)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.598\text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 0.86\text{ mm}^{-1}$. Datensammlung von 2692 unabhängigen Intensitäten, davon 2499 [$F_o \geq 4\sigma(F)$] beobachtet, Strukturlösung mit Patterson-Methode und Strukturverfeinerung unter Verwendung des SHELXTL-PLUS-Programmpakets auf einer Micro VAX II-Anlage, 195 Parameter, anisotrope Versetzungsfaktoren außer für Wasserstoff-Atome, die als „reitende“ Gruppen behandelt werden. $R = 0.0538$, $R_w = 0.0625$, $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.005 \cdot F_o^2]$, maximale Restelektronendichte 1.1 $\text{e}/\text{Å}^3$ im Abstand von 1.1 Å von Mo.

* Herrn Professor Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] H. M. Mitteilung: N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, A. H. Maulitz, zur Publikation in *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* eingereicht.

[2] Übersicht: D. M. P. Mingos in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, 1982, Bd. 3, Kapitel 1.

[3] Zur Erörterung der Bindungssituation vgl.: O. Eisenstein, R.

- Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4308–4320; A. D. Cameron, V. H. Smith, Jr., M. C. Baird, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1037–1043.
- [4] Übersicht: M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 191–218; D. L. Reger, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 229–235; W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969–996, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923–949.
- [5] D. J. Ehntholt, G. F. Emerson, R. C. Kerber, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7547–7548; R. C. Kerber, D. J. Ehntholt, *ibid.* **1973**, *95*, 2927–2934.
- [6] M. R. Churchill, J. P. Fennessey, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1056–1057.
- [7] T. C. T. Chang, B. M. Foxman, M. Rosenblum, C. Stockman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7361–7362.
- [8] Auch zu Komplexen von Palladium und Platin mit „unsymmetrisch“ koordinierten Enamin- bzw. Enoether-Liganden liegen Strukturdaten vor: R. McGrindle, G. Ferguson, G. J. Arsenault, A. J. McAlees, D. K. Stephenson, *J. Chem. Res. (S)* **1984**, 360–361; *J. Chem. Res. (M)* **1984**, 3301–3344; A. de Rienzi, B. di Blasio, G. Paiaro, A. Panunzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1976**, *106*, 765–768.
- [9] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1136–1137.
- [10] In 2-Methylenimidazolidin-Komplexen von Platin wird aus NMR-Daten auf eine terminale Koordination des Olefin-Liganden geschlossen; hier Gemisch aus Pt-Komplexen mit η^1 - und η^2 -Koordination: P. P. Ponti, J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 873–875.
- [11] Vgl. hierzu: B. E. Mann, B. F. Taylor, *¹³C-NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, **1981**.
- [12] Vgl. z.B.: P. S. Braterman, D. W. Milne, E. W. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1027–1031; B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2012–2015; G. M. Bodner, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2694–2699; S. S. Woodard, R. J. Angelici, B. D. Dombek, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1634–1639.
- [13] N. Kuhn, T. Kratz, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, C8–C11.
- [14] Ähnliche Wellenzahlen werden für Pentacarbonylmetall-Komplexe von Imidazol-2-chalkogenonen beobachtet: J. Baker, E. S. Raper, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *53*, L77–L79; N. Kuhn, T. Kratz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] Vgl. z.B.: J. Dunitz, P. Pauling, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 2188–2197; J. S. McKechnie, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5927–5928; R. F. Gerlach, D. N. Duffy, M. D. Curtis, *Organometallics* **1983**, *2*, 1172–1178; F. J. Liotta, Jr., G. van Duyne, B. K. Carpenter, *ibid.* **1987**, *6*, 1010–1023; A. D. Hunter, P. Legzdins, C. R. Nurse, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1791–1792.
- [16] Vgl. hierzu: E. C. Guzman, G. Wilkinson, R. D. Rogers, W. E. Hunter, M. J. Zaworotko, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 229–234; G. S. Girolami, V. V. Mainz, R. A. Andersen, S. H. Vollmer, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3953–3955; G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, N. Strmpach, F. Ross, E. O. Schlemper, *Organometallics* **1993**, *2*, 481–465.
- [17] Ähnliche Daten finden sich in der Struktur des Komplextyps $(\text{CO})_5\text{MoPR}_3$, während in $(\text{CO})_5\text{MoPF}_3$ für die zum Phosphan-Liganden *trans*-ständige CO-Gruppe eine deutliche Aufweitung des Mo–C-Abstandes beobachtet wird: D. M. Bridges, G. C. Holywell, D. W. Rankin, J. M. Freeman, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *32*, 87–95; F. A. Cotton, D. J. Darensbourg, W. H. Ilsley, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 578–583.
- [18] F.-W. Grevels, J. Jacke, S. Ötzkar, V. Skibbe, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *18*, 1017–1024.
- [19] Eine Ausnahme bezüglich der Stabilität bilden die Komplexe von Tetracyanethen: M. Herberhold, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 314–315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 305–306; B. Olbrich-Deußner, R. Groß, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 155–174.
- [20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400805, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[115/94]