

ÜBER π -ALLYL-KOMPLEXE DES MOLYBDÄNS I. DIE REAKTION VON ALLYL-CYANAMIDEN MIT MOLYBDÄN-HEXACARBONYL

HEINDIRK TOM DIECK UND HORST FRIEDEL

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 5. Oktober 1967)

SUMMARY

Thermal reaction of allyl cyanamides with molybdenum hexacarbonyl yields dimeric π -allyldicarbonylmolybdenum complexes. There is one terminal allyl cyanamide ligand per molybdenum; cyanamide mono-anions are in bridging positions.

The structure is investigated by infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy and the nature of the bridging bonds is discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

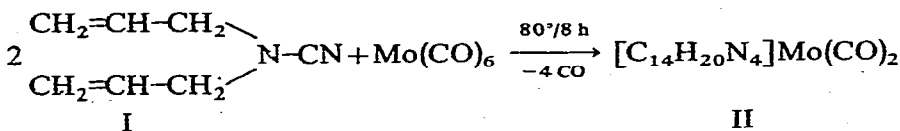
Durch thermische Reaktion von Allyl-cyanamiden mit Molybdän-hexacarbonyl erhält man direkt dimere π -Allyl-Komplexe des Molybdäns, in denen jedes Metallatom außer zwei Carbonylgruppen ein endständig koordiniertes Cyanamid trägt und in denen Cyanamid-Anionen die Brückenpositionen einnehmen. Die Struktur wird spektroskopisch untersucht und die Natur der Brückenbindung diskutiert.

EINLEITUNG

Die thermische Reaktion von Dialkyl-cyanamiden mit den Hexacarbonylen der 6. Nebengruppe führt zu Komplexen¹, in denen maximal drei Kohlenoxidgruppen gegen endständig über den Nitrostickstoff koordinierte Cyanamide ersetzt sind, während mit Nickelcarbonyl ein Nitril- π -Komplex entsteht². Wir untersuchten hier die Reaktion von Allyl-cyanamiden mit Molybdän-hexacarbonyl, um den Einfluß der Doppelbindung als konkurrierenden π -Donator zu studieren.

DARSTELLUNG

Bei der thermischen Reaktion von Diallyl-cyanamid (I) mit Molybdän-hexacarbonyl in Benzol/Cyclohexan werden langsam vier Mol Kohlenoxid pro Mol Hexacarbonyl entwickelt. Aus den dunklen Lösungen erhält man beim Einengen hellgelbe Kristalle, die nach Analyse zwei Mol des Cyanamids enthalten:



Die entsprechende Umsetzung mit Methyl-allyl-cyanamid (III) liefert analog den hellgelben Komplex (IV), in dem ebenfalls nur mehr zwei Carbonylgruppen pro Molybdän vorhanden sind. Nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen sind die Verbindungen (II) und (IV) dimer.

Die so erhaltenen Verbindungen sind in Lösung erheblich luftempfindlich und zersetzen sich unter Stickstoff ab 130° . Die analytischen Daten machen zwar unwahrscheinlich, daß es sich um einen reinen *n*-Donator-Komplextyp handelt, doch lassen sich nähere Auskünfte erst aus spektroskopischen Untersuchungen erhalten.

SPEKTREN UND STRUKTUR

In Fig. 1 sind die Infrarotspektren von Diallyl-cyanamid (I) und dem zugehörigen Molybdän-Komplex (II) wiedergegeben. Die intensive Absorption von freiem (I) bei 2219 cm^{-1} ist im Komplex verschwunden, dagegen finden sich zwei neue, etwa gleich intensive Banden bei 2260 und 2169 cm^{-1} . Auch die beiden Carbonylgruppen pro Molybdänatom führen zu zwei intensiven Absorptionen bei 1930 und 1839 cm^{-1} . Schließlich ist auch im Bereich freier C=C-Doppelbindungen eine scharfe Absorption vorhanden (1642 cm^{-1}), die gegenüber dem freien (I) praktisch nicht verschoben ist. Weniger deutlich, insbesondere beim Komplex des Methyl-allyl-

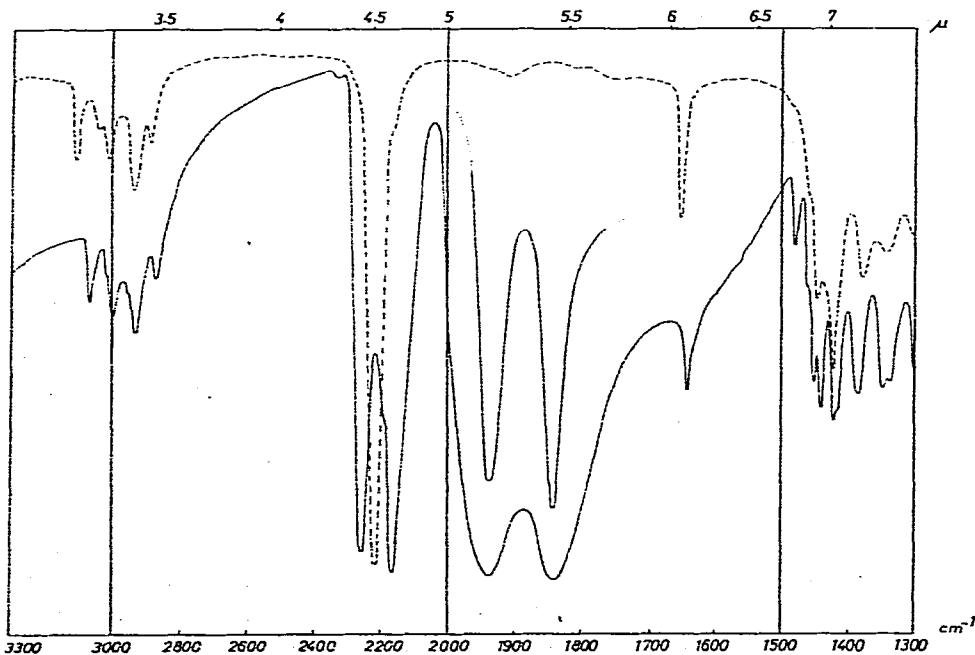


Fig. 1. Infrarotspektren von Diallyl-cyanamid(I) (—) und dem dimeren Molybdän-Komplex(II) (---).

TABELLE 1

PROTONENRESONANZSPEKTREN VON DIALLYL-CYANAMID (I) UND SEINEM MOLYBDÄN-KOMPLEX (II) BEI 60 MHz IN CDCl_3
 Tetramethylsilan als externer Standard

Gruppe	Komplex				Freier Ligand	
	H	τ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	τ (ppm)	J (Hz)
π -Allyl	a	8.92	Dubl.	J_{ac} 9.5		
	b	6.86	Dubl.	J_{bc} 6.5		
	c	6.2	Mult.			
Diallyl-cyanamid	d	6.24	Dubl.	J_{de} 5.5	6.42	J_{de} 5.5
	e	4.05	Mult.		4.12	
	f	4.57	Dubl.	J_{ef} 8	4.73	J_{ef} 9
	g	4.65	Dubl.	J_{eg} 17	4.75	J_{eg} 17
Allyl-cyanamid-anion	i	5.60	Dubl.	J_{ik} 6.2		
	k	4-4.5	^a			
	l	\sim 4.6	^a			
	m	\sim 4.6	^a			

^a Signale k, l und m liegen unter e, f und g.

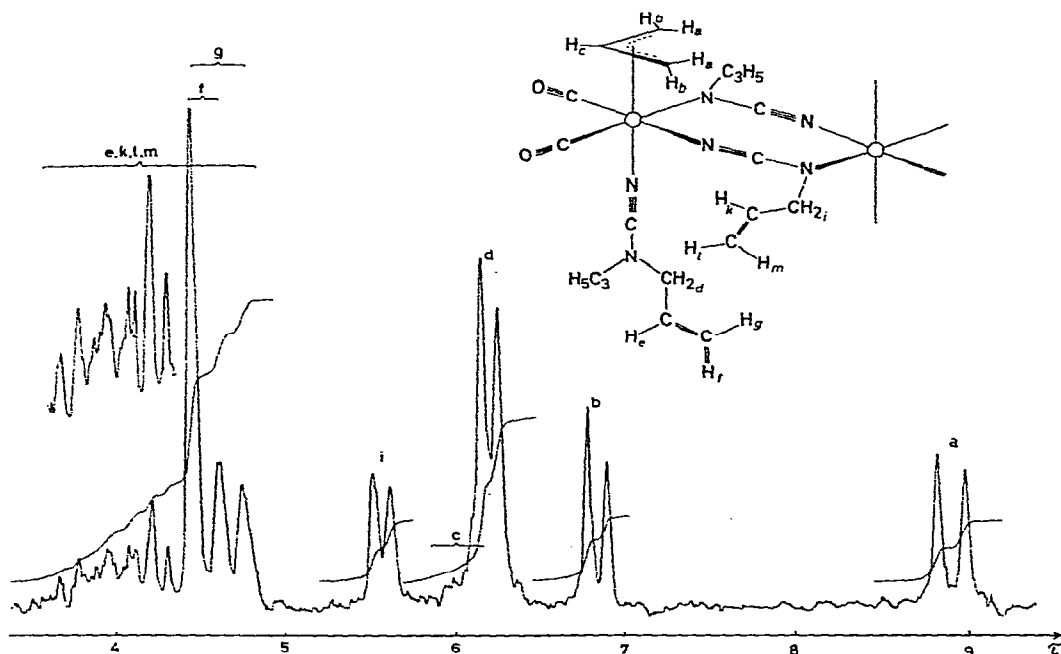


Fig. 2. Protonenresonanzspektrum des π -Allyl-Molybdän-Komplexes(II) in Deuteriochloroform bei 60 MHz.

cyanamids, sind neue Banden im Bereich komplex gebundener π -Systeme, weshalb deren Zuordnung für die Strukturdiskussion zunächst unberücksichtigt bleibt.

Die Erfahrung lehrt, daß Frequenzerhöhung bei Nitril-Systemen jeweils bei endständiger Koordination auftritt^{1,3}. Eine Erhöhung um $ca. 40 \text{ cm}^{-1}$ liegt in dem bei Dialkyl-cyanamid-Komplexen gefundenen Bereich. Die Bande bei 2260 cm^{-1}

TABELLE 2

PROTONEN-RESONANZEN VON METHYL-ALLYL-CYANAMID (III) UND SEINEM MOLYBDÄN-KOMPLEX (IV) BEI 60 MHz IN CDCl_3

Tetramethylsilan als externer Standard

Gruppe	Komplex				Freier Ligand	
	H	τ (ppm)	Multipl.	J (Hz)	τ (ppm)	J (Hz)
π -Allyl	a	8.92	Dubl.	J_{ac} 9.5		
	b	6.86	Dubl.	J_{bc} 6.5		
	c	6.2	Mult.			
Allylmethyl- cyanamid	d	6.28	Dubl.	J_{dc} 5.5	6.72	J_{dc} 5.5
	e	4.2	Mult.		4.38	
	f	4.55	Dubl.	J_{ef} 7	4.98	J_{ef} 9
	g	4.64	Dubl.	J_{eg} 18	5.00	J_{eg} 18
	h	7.05	Sing.		7.50	
Methyl-cyan- amid-anion	i	6.38	Sing.			

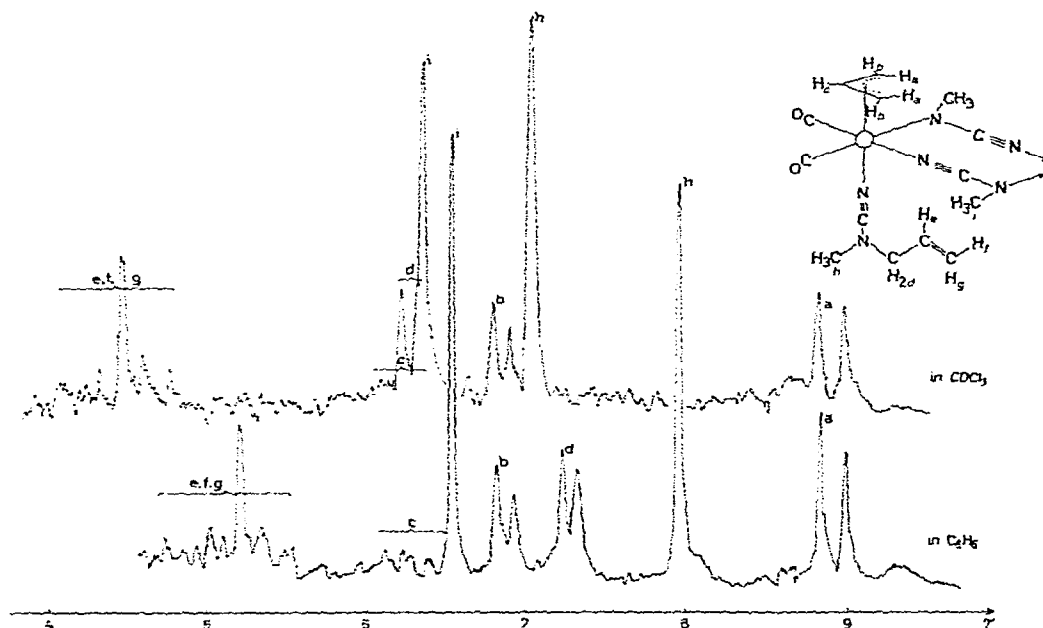


Fig. 3. Protonenresonanzspektren des π -Allyl-Molybdän-Komplexes (IV) in Deuteriochloroform und Benzol bei 60 MHz. Die τ -Skala bezogen auf TMS-extern gilt für das CDCl_3 -Spektrum.

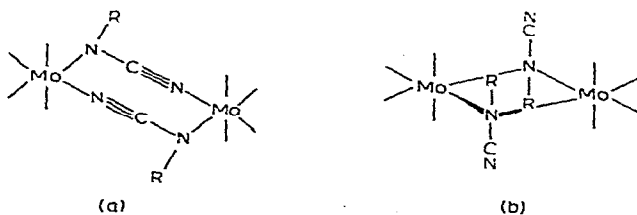
läßt sich also deuten unter der Annahme, daß im Komplex ein endständig koordiniertes Diallyl-cyanamid vorliegt. Eine Frequenz von 2169 cm^{-1} fällt hingegen in den Bereich von Cyanamid-Anionen. Lage und Intensität der Carbonyl-Absorptionen schließlich zeigen das Vorliegen eines Paares endständiger Carbonyl-Gruppen in *cis*-Stellung auf, eine Brückenfunktion dieser Gruppen in den dimeren Komplexen (II) und (IV) ist auszuschließen.

Bei gegebener analytischer Zusammensetzung erfordert das Vorliegen eines Allylcyanamid-Anions das Auftreten einer Allylgruppe, zu deren Nachweis die Kernresonanzspektren der Komplexe (II) und (IV) aufgenommen wurden. In Fig. 2 (Tabelle 1) und Fig. 3 (Tabelle 2) sind die ^1H -Kernresonanzspektren des Diallylcyanamid- und des Methyl-allyl-cyanamid-Komplexes wiedergegeben. Hier erkennt man zunächst an den chemischen Verschiebungen und den Koppelungskonstanten der Resonanzen a und b, daß tatsächlich im Komplex ein π -gebundenes Allyl-System vorliegt. Bei Aufnahme der Spektren in Deuteriochloroform fallen die Signale für das Proton c und für die allylische Methylengruppe d zusammen, in Benzol hingegen wird diese zufällige Koinzidenz aufgehoben (Fig. 3).

Die Protonenresonanzen der endständig koordinierten Cyanamide sind erwartungsgemäß nicht sehr verschieden von denen der freien Cyanamide (Protonen d, e, f und g in Tabelle 1, Protonen d, e, f, g und h in Tabelle 2). Auch die chemischen Verschiebungen der koordinierten Cyanamid-Anionen sollten nicht allzu stark von diesen Werten abweichen (Protonen i, k, l und m in Tabelle 1, Protonen i in Tabelle 2).

Da wegen der relativ kurzwelligen Lage der Carbonylvalenz-Absorptionen eine Carbonyl-Brückenfunktion ausscheidet, müssen die Cyanamid-Anionen diese Stellung einnehmen. Es mag nun zunächst erstaunen, daß im Diallylcyanamid-Komplex (II) das Signal für die allylischen Methylenprotonen H_i im Brückenanion bei tieferem Feld (5.60 ppm) erscheint als im endständig koordinierten Diallylcyanamid (Protonen d: 6.24 ppm). Um diese vermeintliche Schwierigkeit zu umgehen, könnte man in Fig. 2 die Zuordnung der Protonen H_i und H_b vertauschen, zumal die Kopplungskonstanten fast gleich groß sind. Dies ist aber unzulässig, wie wir mithilfe des Allyl-methyl-Komplexes (IV) beweisen können. Hier tritt nämlich die Methylgruppe aus der Brückenfunktion des Methyl-cyanamid-anions als Singulett bei 6.38 ppm auf (H_i in Tabelle 2), gegenüber H_b um 0.67 ppm nach niederem Feld verschoben. Bei der Diallyl-Verbindung (II) betrug die entsprechende Verschiebung der Protonen H_i gegen H_d 0.64 ppm.

Grundsätzlich sind für die Art der Verbrückung durch ein Cyanamid-monoanion die beiden Möglichkeiten (a) und (b) denkbar:



Im Falle (a) koordiniert das Anion über die beiden Stickstoffatome der N-CN-Gruppe, während im Falle (b) beide Bindungen vom "Amino"-Stickstoff ausgehen. Obschon der Nitrilstickstoff als gutes Koordinationszentrum angesehen werden kann^{1,3}, scheint uns der Fall (b) wahrscheinlicher, und zwar aus folgenden Gründen:

(i) Die anisotrope Abschirmung der Protonen in Benzol (vgl. Fig. 3) ist für das endständig koordinierte Cyanamid sehr groß, für die Brückenprotonen hingegen klein, was als Hinweis für eine räumlich enge Brücke gewertet werden kann.

(ii) Trotz der formalen negativen Ladung am Anion erscheinen die Protonen

H_i bei tieferem Feld als die entsprechenden Protonen der endständig koordinierten Cyanamide. Diese unerwartete Verschiebung ließe sich folgendermaßen erklären: Unter der Annahme von Bindungswinkeln von ca. 90° am Zentralmetall sind an der Brückenfunktion nach Typ (b) ebenfalls Winkel von ungefähr 90° zu fordern. Die geometrisch günstigen Donatororbitale wären danach *p*-Funktionen und zugleich Teil eines Dreizentren- π -Systems. Die Energie dieser höchsten besetzten π -Orbitale wäre vergleichbar mit der nichtbindender Elektronen, die Elektronendichte am größten an den beiden äußeren Atomen dieses Dreizentrensystems. Eine wichtige Folge dieses Bildes wäre die fast lineare Anordnung der beiden "Amino"-stickstoff-Substituenten R und CN und die damit verbundene Erhöhung der Elektronegativität des Stickstoffs. Ein analoger Bindungstyp läßt sich für andere quasi-kumulierte Brückenfunktionen diskutieren, so etwa für das Tetrachlorantimon-azid von Wiberg⁴ oder einen Isocyanat-Eisen-Komplex von King⁵. Von Bedeutung ist in diesem Falle, daß man nicht mehr eindeutig zwischen σ - und π -Koordination unterscheiden kann.

EXPERIMENTELLER TEIL

Diallyl-cyanamid (I)

Diallylamin reagiert in gekühlter ätherischer Lösung mit Bromcyan analog einer Vorschrift von Garbrecht⁶. Filtration und fraktionierte Destillation ergibt (I) in 94% Ausbeute. Sdp. 103°/15 mm (Lit.⁷ Sdp 105–110°/18 mm). (Gef.: C, 68.53; H, 8.15; N, 22.57. C₇H₁₀N₂ ber.: C, 68.82; H, 8.25; N, 22.93%.)

Methyl-allyl-cyanamid (III)

Zur Darstellung von (III) wird zunächst Methylamin mit Allylbromid umgesetzt und anschließend das Diallylmethylamin mit Bromcyan nach v. Braun abgebaut.

(i) Allylbromid (90 g, 0.75 Mol) und 45 g Methylamin (1.5 Mol, 135 ml einer 30% wässr. Lösg.) werden drei Stdn. erhitzt und anschließend über eine Kolonne fraktioniert. Ausbeute 24.6 g (59%) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. 112°.

(ii). Zu 23 g (0.21 Mol) Diallylmethylamin in ätherischer Lösung werden 22 g (0.21 Mol) Bromcyan in Äther unter Rühren und Kühlen zugetropft. Nach einstündigem Kochen ergab Fraktionierung 12 g (63%) (III) mit Sdp. 74–75°/15 mm. Gef.: C, 62.65; H, 8.55; N, 28.38. C₅H₈N₂ ber.: C, 62.47; H, 8.39; N, 29.14%.)

Dimeres π -Allyl- σ -diallylcyanamid- μ -allylcyanamid-dicarbonyl-Molybdän (II)

(I) (4.9 g, 40 mMol) wird in 60 ml Benzol/Cyclohexan (1 : 1) mit überschüssigem Molybdän-hexacarbonyl in der Siedehitze umgesetzt. Nach ca. 6 Stdn. ist die theoretische Menge Kohlenoxid entwickelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Molybdäncarbonyls im Vakuum wird aus stickstoff-gesättigtem absoluten Benzol umkristallisiert. Es resultieren 5.1 g (64%) gelber Kristalle von (II) mit Schmp. 122–124°. Gef.: C, 48.53; H, 5.14; N, 14.11; Mo, 24.4. C₃₂H₄₀N₈Mo₂O₄ ber.: C, 48.49; H, 5.09; N, 14.14; Mo, 24.2%.)

Wegen der schnellen Zersetzung benzolischer Lösungen an Luft, konnten keine osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt werden. Unter extremem Luftausschluß durchgeführte kryoskopische Messungen nach Beckmann in Benzol ergaben als Mittelwert des Molekulargewichts 788.

Einkristallaufnahmen vom Komplex (II) ergaben trikline Symmetrie, weshalb bislang auf eine röntgenographische Untersuchung der Brückenbindung verzichtet wurde*.

Dimeres π -Allyl- σ -methylallylcyanamid- μ -methylcyanamid-dicarbonyl-Molybdän (IV)

Molybdän-hexacarbonyl (5.34 g, 20 mMol) und 4.5 g (40 mMol) Methylallyl-cyanamid wurden so lange in Benzol/Cyclohexan (1:3) erhitzt, bis etwa vier Mol Kohlenoxid pro Mol Molybdäncarbonyl entwickelt waren. Die durch Einengen erhaltenen Kristalle werden aus Benzol unter Stickstoff umkristallisiert. Ausbeute 3.1 g (45%) hellgelbes (IV) mit Schmp. 112–115° (Zers.). Gef.: C, 41.80; H, 4.73; N, 17.40; Mo, 27.8. $C_{24}H_{32}N_8O_4Mo_2$ ber.: C, 41.87; H, 4.69; N, 16.28; Mo, 27.87%. Infrarotspektrum: CN-Banden bei 2247 cm^{-1} und 2153 cm^{-1} ; CO-Banden bei 1927 cm^{-1} und 1838 cm^{-1} . Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer Modell 21 (NaCl-Optik), die NMR-Spektren mit einem Varian A 60 Gerät aufgenommen. Molybdänanalysen wurden nach einem Peroxid-Aufschluß der Verbindungen gravimetrisch ausgeführt.

DANK

Dem Direktor unseres Institutes, Herrn Prof. Dr. E. WIBERG, danken wir für die besonders wohlwollende Unterstützung unserer Arbeiten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für eine Sachmittelbeihilfe.

LITERATUR

- 1 H. BOCK UND H. TOM DIECK, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 345 (1966) 9.
- 2 H. BOCK UND H. TOM DIECK, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 213; K. KROGMANN UND R. MATTES, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 1064.
- 3 W. GERRAND, M. F. LAPPERT, H. PYSZORA UND J. W. WALLIS, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2182; D. P. TATE, J. M. AUGL UND A. BUSS, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 427; B. L. ROSS, J. G. GRASELLI, W. M. RITCHEY UND H. D. KAESZ, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1033.
- 4 N. WIBERG UND K. H. SCHMID, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 741.
- 5 R. B. KING UND M. B. BISNETTE, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 300.
- 6 W. L. GARBRECHT UND R. M. HERBST, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 1003.
- 7 E. B. VLIET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46 (1924) 1305.

* Die Einkristallaufnahmen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. H. Schäfer an unserem Institut durchgeführt.