

Journal of Organometallic Chemistry, 431 (1992) 303–312
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22520

Reaktion von Hydridotrispyrazolylboratomolybdän-Komplexen des Typs $[\text{TpMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-dien})]^+$ mit Ein-Elektronen-Donor-Reagenzien

Junes Ipaktschi und Arno Hartmann

*Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58,
 W-6300 Giessen (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. August 1991)

Abstract

The cationic molybdenum-diene complexes $[\text{TpMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-cyclohexadiene})]^+$ **1a**, $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-cyclohexadiene})]^+$ **1b** and $[\text{TpMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-cycloheptadiene})]^+$ **4**, with the relatively bulky Tp or Tp* ligands, are treated with single-electron donors such as cobaltocene, lithium naphthalenide and lithium 2,4,6-tri-*t*-butylphenolate. While compounds **1a** and **1b** are exclusively reduced to the neutral allyl complexes $\eta^3\text{-cyclohexenylhydridotrispyrazolylboratomolybdenumdicarbonyl}$ (**3a**) and $\eta^3\text{-cyclohexenylhydridotris-(3,5-dimethylpyrazolyl)-boratomolybdenumdicarbonyl}$ (**3b**) respectively, the reaction of **4** yields a mixture of the complexes $\eta^3\text{-cycloheptenylhydridotrispyrazolylboratomolybdenumdicarbonyl}$ (**5**) and 4,5-di-dehydro- $\eta^3\text{-cycloheptenylhydridotrispyrazolylboratomolybdenumdicarbonyl}$ (**6**). Interestingly, a similar behavior of **1** and **4** is observed on reaction with amines such as triethylamine or LDA.

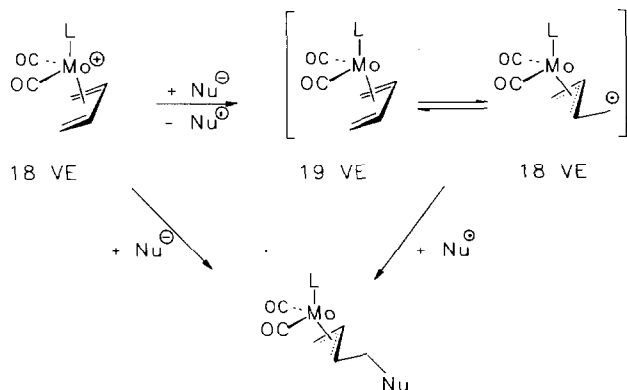
Zusammenfassung

Die kationischen Molybdän-Dien Komplexe $[\text{TpMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-cyclohexadien})]^+$ **1a**, $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-cyclohexadien})]^+$ **1b** und $[\text{TpMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-cyclooctadien})]^+$ **4** mit dem relativ sperrigen Tp- bzw. Tp*-Liganden, werden mit einer Reihe von Ein-Elektronen-Donoren, wie z.B. Cobaltocen, Lithium-Naphthalenid und Lithium-2,4,6-tri-*t*-butylphenolat umgesetzt. Während die Verbindungen **1** ausschließlich zu den neutralen Allylkomplexen $\eta^3\text{-Cyclohexenylhydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl}$ (**3a**) bzw. $\eta^3\text{-Cyclohexenylhydridotris-(3,5)dimethylpyrazolyl)-boratomolybdändicarbonyl}$ (**3b**) reduziert werden, erhält man aus **4** eine Mischung der beiden Verbindungen $\eta^3\text{-Cycloheptenylhydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl}$ (**5**) und 4,5-Di-dehydro- $\eta^3\text{-cycloheptenylhydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl}$ (**6**). Interessanterweise wird ein ähnliches Verhalten von **1** und **4** auch bei der Reaktion mit einer Reihe von Aminen beobachtet.

Einleitung

Funktionalisierung der Metall- π -komplexe ist in letzter Zeit Gegenstand intensiver Bemühungen [1,2]. Die nucleophile Addition an 1,3-Dien-Molybdän-Kom-

Correspondence to: Prof. Dr. J. Ipaktschi, Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Giessen, Deutschland.



Schema 1. Hypothetische Vorstellung des mechanistischen Verlaufs der nucleophilen Addition.

plexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoL}_2(\eta^4\text{-dien})]^+$ ist ein Beispiel für diese Untersuchungen [1,3]. Im allgemeinen reagieren diese Verbindungen mit einer breiten Palette von Nucleophilen, bevorzugt mit "weichen" Nucleophilen, zu den entsprechenden neutralen Allylkomplexen. Wie zu erwarten erfolgt der nucleophile Angriff am terminalen Ende des Dien-Systems von der dem Metall entgegengesetzten Seite [1]. Ungeklärt geblieben ist bislang die Frage nach dem Mechanismus dieser Additions-Reaktionen. Neben der direkten Addition des Nucleophils am Dien-System ist es prinzipiell auch denkbar [4], daß das Nucleophil zunächst entsprechend Schema 1 ein Elektron auf den η^4 -Dienyl-Komplex überträgt, bevor dann die neue σ -Bindung endgültig geknüpft wird. In diesem Fall würde aus dem 18-Elektronen-Komplex $[\text{LMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-dien})]^+$ je nach dem Charakter des LUMO's ein 19 Elektronen-Komplex [5,6] oder ein Alkylradikal als Zwischenprodukt der Reaktion entstehen.

Wir berichten hier über die Reduktion der kationischen Komplexe **1** und **4** mit Cobaltocen, Lithium-Naphthalenid und Lithium-2,4,6-tri-*t*-butylphenolat als Einelektronen-Donoren, sowie die Umsetzung mit verschiedenen Basen. Wir konnten bereits zeigen, daß die Verbindungen **1** und **4** mit einer Reihe von Nucleophilen C-C-Verknüpfungs-Reaktionen eingehen [7]. Ferner sind die sperrigen Hydridotrispyrazolylborato- (Tp) oder die durch Methyl-Gruppen substituierten Derivate (Tp*) als Liganden in den Verbindungen **1** und **4** wegen der kinetischen Stabilisierung der reaktiven Metalloxidationsstufen für die Einelektronen-Reduktion besonders gut geeignet.

Umsetzung von **1a** und **1b** mit Cobaltocen

Eine Suspension der kationischen Dien-Komplexe **1a** und **1b** in THF wurde bei einer Temperatur von -50 bis -40°C mit Cobaltocen in verschiedenen Verhältnissen umgesetzt. IR-spektroskopische Kontrolle der Reaktionsmischung zeigt deutlich die Verschiebung der charakteristischen Carbonylabsorptionen (*ca.* 2030 und 1950 cm^{-1}) der kationischen Komplexe zu niedrigerer Wellenzahl (*ca.* 1940 und 1850 cm^{-1}) an, was mit der Entstehung eines neutralen Allyl-Systems in Einklang steht. Die anschließende Aufarbeitung lieferte den zugrundeliegenden

Tabelle 1

Resultate der Umsetzung von **1a** und **1b** mit Cobaltocen

Ausgangs- verbindung	Eq. Cobaltocen (Ausbeute (%))			Produkt
	1 Eq.	2 Eq.	3 Eq.	
1a	92	92	88	3a
1b	87	94	82	3b

neutralen Allyl-Komplex **3a** und **3b** in hohen Ausbeuten. Die Resultate der Reaktionen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

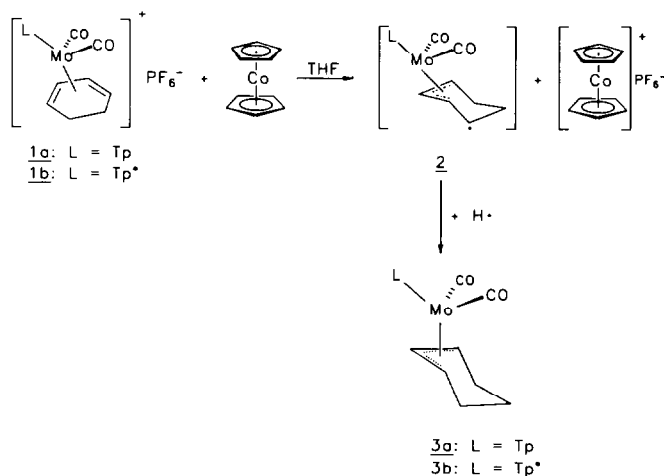
In allen Fällen entstehen, wahrscheinlich über die radikalische Zwischenstufe **2**, als alleinige Produkte die neutralen Allyl-Komplexe **3a** oder **3b**. Als Wasserstoffquelle dient hierbei das Lösungsmittel THF.

Bei Benutzung mehrerer Equivalente Cobaltocen verläuft die Reaktion analog zu dem Experiment mit einem Equivalent. Ebenso ergab die Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel sowie Variation der Temperatur keine Veränderung der Resultate.

Umsetzung von **1a**, **1b** und **4** mit Lithium-Naphthalenid

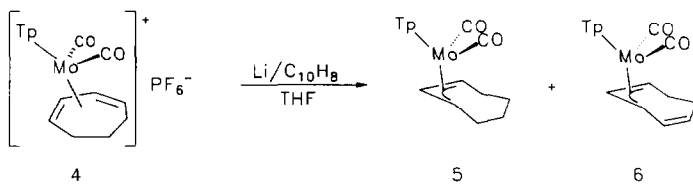
Entsprechend den Umsetzungen mit Cobaltocen wurde eine Suspension von **1a**, **1b** oder **4** in THF bei -40°C bis zum Bestehenbleiben der blaugrünen Farbe mit Li-Naphthalenid umgesetzt. IR-Kontrolle zeigte aufgrund der Carbonylschwingungen bei etwa 1950 und 1860 cm^{-1} die Entstehung des neutralen Allyl-Komplexes an.

Ebenso wie zuvor bei Verwendung von Cobaltocen als Reaktionspartner, entfärbt sich die Li-Naphthalenid-Lösung bei Zutropfen zur Suspension des Kations sofort. Aufarbeitung der Reaktionslösung lieferte im Fall der kationischen Komplexe **1a** und **1b** die zugrundeliegenden Allyl-Komplexe **3a** und **3b** in hohen



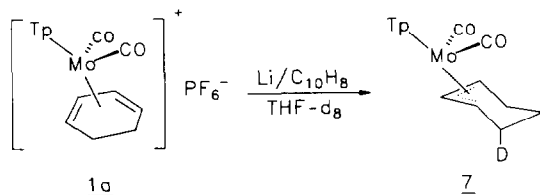
Ausbeuten als alleinige Produkte, während Verbindung **4** mit siebengliedrigem Dien-System eine Produktmischung in einem Verhältnis von 3/1 ergab, wie durch analytische HPLC nachgewiesen werden konnte. Variation der Temperatur beeinflusste die Reaktion nicht.

Das Nebenprodukt der Reaktion wurde durch Spektrenvergleich [7] als Allyl-Komplex **5** identifiziert. Die Hauptkomponente zeigt im Vergleich zu **5** zwei zusätzliche von sp^2 -hybridisierten C-Atomen stammende Signale bei 131.2 und 126.9 ppm, während im Bereich der sp^3 -hybridisierten C-Atome nur zwei CH_2 -Gruppen vorhanden waren, wie anhand eines DEPT-Spektrums festgestellt werden konnte. Das ^{13}C -NMR-Spektrum deutet demnach auf eine Protonenabstraktion unter Ausbildung des neutralen Komplexes **6** mit einer zusätzlichen Doppelbindung hin.



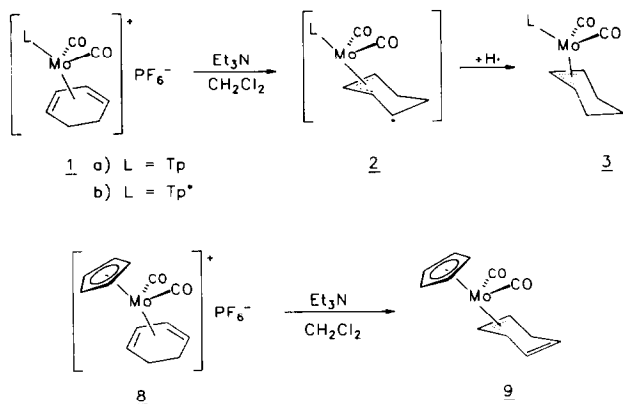
Die Struktur von **6** wird ebenfalls durch Betrachtung des ^1H -NMR-Spektrums und Vergleich mit **5** bestätigt. Hier findet man für **6** zwei Signalgruppen bei 5.40 (ddd) bzw. 6.37 ppm (dd), die von der Intensität her je einem Proton entsprechen. Aufgrund der Kopplungsmuster und der H-H-Korrelation hat das Proton an C-4 eine Verschiebung von 6.37 ppm, während das Proton an C-5 dem Peak bei 5.40 ppm entspricht. Die übrigen Signale im ^{13}C - bzw. ^1H -NMR-Spektrum haben ähnliche Verschiebungen wie Verbindung **5** und können durch Vergleich mit den Spektren von **5** zugeordnet werden.

Interessanterweise erhält man durch die Zugabe von Et_3N zu einer Lösung von **4** in Dichlormethan wie bei der Umsetzung mit Li-Naphthalenid mit 90% Ausbeute die gleiche 1/3 Mischung der beiden Verbindungen **5** und **6**. Eine Variation der Base (LDA; Hünig-Base) bzw. der Reaktionstemperatur brachte keine wesentliche Änderung der Produkt- bzw. Ausbeutenverhältnisse. Offensichtlich funktionieren die verwendete Basen hier als Elektronendonoren.



Um Informationen über die Wasserstoff-Quelle zu erhalten wurde der Dien-Komplex **1a** bei -60°C in THF-d_8 mit Li-Naphthalenid umgesetzt. Als Produkt konnte das monodeuterierte Derivat **7** isoliert werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum gibt die Betrachtung der Kopplungsmuster der Protonen an C-5 Aufschluß über die Position des Deuteriums. Zum einen fällt auf, daß im Fall von **7** im Vergleich zu **3a** eine deutlich vereinfachte Multiplizität aufgrund der fehlenden Kopplungen zu dem durch Deuterium substituierten 4β -Proton auftritt. Ferner erkennt man die fehlende vicinale H- 5β /H- 4β -Kopplung in der



Größenordnung von etwa 6–7 Hz bei Verbindung 7 (vgl. zu 3a). Daneben werden die sehr kleinen vicinalen e–e-Kopplungen, die kleiner als 1.5 Hz sind, nicht mehr aufgelöst, so daß das Signal von H-5 β in Verbindung 7 als Dublett von Dublett erscheint. Eine analoge Analyse des H-5 α Signals von 7 zeigt, daß hier im Vergleich zum undeuterten Komplex 3a die vicinale a–a-Kopplung (> 10 Hz) zwischen H-5 α und H-4 β fehlt, so daß auch hier ein um diese Kopplung reduziertes Multipllett resultiert. Des weiteren wird dieses Resultat durch Analyse des ^{13}C -Spektrums von 7 bestätigt [8].

Das Lösungsmittel THF dient hier als Wasserstoff-Donor. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt jedoch ebenfalls noch die Signale der nicht deuterierten Verbindung 3a mit geringer Intensität. Aufgrund Abschätzung der Signalintensitäten im ^{13}C -NMR beträgt der Deuterierungsgrad *ca.* 70%.

Umsetzung von 1a und 1b mit Basen

Während die kationischen Dien-Komplexe 1 und 4 mit einer Reihe von Nucleophilen glatt eine Additionsreaktion eingehen [7], erfolgt in Gegenwart von Basen ebenso glatt eine Reduktion zu dem neutralen Allylkomplex. Eine Suspension der kationischen Dien-Komplexe 1a und 1b in Dichlormethan wurde bei Temperaturen zwischen -78 und $+25^\circ\text{C}$ mit 1.4–2.0 Äquivalenten Triethylamin, Hünig-Base oder LDA versetzt. Die LDA-Zugabe erfolgte bei -78°C , während bei den beiden anderen Basen die Temperatur der Zugabe variiert wurde.

Unabhängig von der gewählten Reaktionstemperatur zeigte die IR-Spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung bereits nach 10–15 min in allen Beispielen die Entstehung des neutralen Allyl-Systems 3a bzw. 3b, welche in Ausbeuten von über 85% isoliert werden konnten.

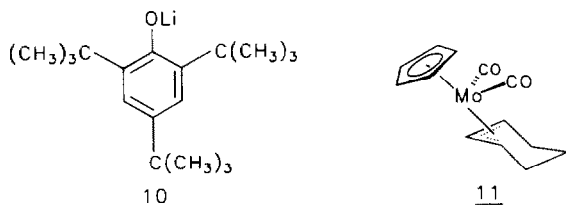
Interessanterweise reagiert der entsprechende Molybdän-Komplex 8 mit einem Cyclopentadienyl anstelle von Hydridotrispyrazolylborat-Liganden bei der Umsetzung mit Triethylamin mit *ca.* 90% Ausbeute in einer Eliminierungsreaktion ausschließlich zu dem ungesättigten Derivat 9 [9].

Dieses doch sehr ungewöhnliche Reaktionsverhalten der Hydridotrispyrazolylborato-Komplexe 1 und 4, welches formal mit einer "Hydrid-Addition" vereinbar

ist, führen wir auf einen Einelektronen-Transfer zum Allyl-Radikal des Typs 2 mit anschließender Addition eines H-Atoms zurück. Als Elektronendonator muß hierbei die Base fungieren, während die Wasserstoffquelle nicht eindeutig ermittelt werden konnte, da Experimente in CD_2Cl_2 unter Verwendung des Dien-Komplexes **1a** und LDA als Base nur unvollständige Deuterierung (50–70%) aufwiesen. Neben der deuterierten Spezies **7** lag ebenfalls ein erheblicher Anteil der nicht deuterierten Verbindung **3a** vor. Die Gesamtausbeute betrug 83%. Offensichtlich ist das Lösungsmittel bei dieser Reaktion nicht ausschließliche der H-Donor. Vielmehr dient auch die Base teilweise als Wasserstoffquelle, wodurch die unvollständige Deuterierung erreicht wird.

Umsetzung von **1a**, **1b** und **4** mit Lithium-2,4,6-tri-*t*-butylphenolat

Analog zu den Umsetzungen mit Cobaltocen und Li-Naphthalenid wurden die Dien-Kationen **1a**, **1b** und **4** in THF mit Lithium-2,4,6-tri-*t*-butylphenolat **10** umgesetzt. Die Suspension des jeweils eingesetzten kationischen Komplexes wandelte sich spontan in eine leicht getrübe Lösung um. In allen Reaktionsbeispielen wurde ausschließlich ein Produkt erhalten. Eliminierungen, wie sie bei der Umsetzung des Diens **4** mit Li-Naphthalenid oder Basen beobachtet wurden, traten hier nicht auf. Die Produkte konnten anhand von Vergleichsspektren als die neutralen Allyl-Komplexe **3a**, **3b** und **5** identifiziert werden. Die Ausbeuten sind im Vergleich zu den Reaktionen mit Naphthalenid oder Cobaltocen deutlich schlechter.



Cyclovoltammetrische Messungen

Während die Cyclovoltammetrische Untersuchung der Cp-Komplexe **8** und **11** lediglich irreversible Reduktions- und Oxidations-Schritte zeigen, beobachtet man bei der elektrochemischen Untersuchung von **1a** bzw. **3a** mit dem sperrigen Tp-Liganden in Acetonitril quasireversible Prozesse. Bei etwa -1100 mV erfolgt (Fig. 1a, Bereich A) die Reduktion des Dien-Kations **1a**. Nach Durchlaufen des Umkehrpotentials von -3.0 V ist schließlich mit einer relativ großen Peakseparation bei etwa -700 mV eine Oxidation zu verzeichnen. Darüber hinaus erfolgt bei einem Potential von $+800$ mV (Fig. 1a, Peak B) eine weitere Oxidation. Sie tritt nur dann auf, wenn zuvor das Reduktionspotential bei -1100 mV durchlaufen wird und stammt vermutlich von einem Folgeprodukt der Dien-Reduktion ab. Das oxidierte Folgeprodukt wird dann, nachdem das Umkehrpotential bei $+1.7$ V durchlaufen ist, quasireversibel bei ca. $+700$ mV (Fig. 1a, Peak C) reduziert, bevor der Zyklus von neuem beginnen kann.

Der CV-Verlauf des neutralen Allyl-Systems **3a** zeigt im Bereich zwischen $+700$ und $+800$ mV ebenfalls einen quasi-reversibel verlaufenden Redox-Prozeß (Fig. 1b). Das in den Cyclovoltammogrammen von **1a** und **3a** auftauchende

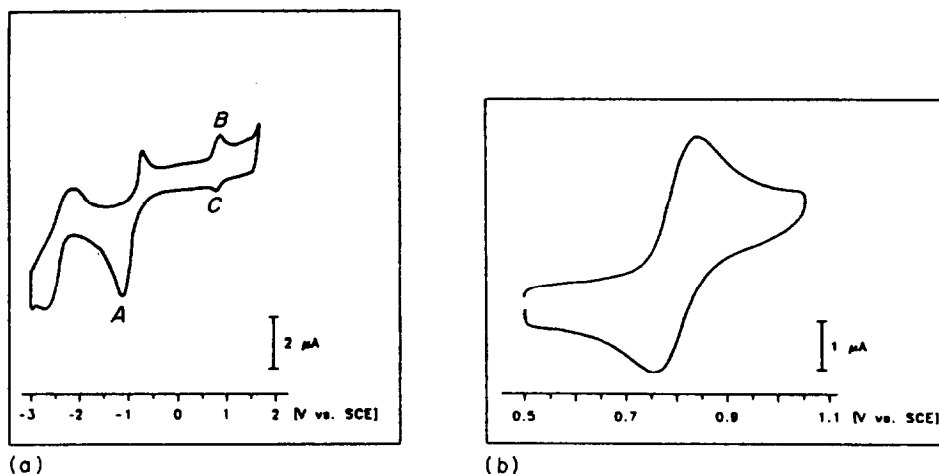


Fig. 1. CV-Kurven des Diens **1a** und des Allyl-Komplex **3a** ($T = -27^{\circ}\text{C}$; $v = 100 \text{ mV/s}$): (a) CV von **1a**; (b) CV von **3a** im Bereich +500 bis +1000 mV.

Redoxpotential zwischen +700 und +800 mV deutet darauf hin, daß auch die elektrochemische Reduktion des Dien-Kations **1a**, vermutlich über eine H-Abstraktions-Reaktion, zum neutralen Allyl-Komplex **3a** führt.

Beschreibung der Versuche

Zur Darstellung der Komplexe **1a**, **1b** und **4** sowie spektroskopische und analytische Daten von **3a**, **3b** und **5** siehe [7].

Allgemeine Angaben: siehe Lit. 10.

Umsetzung von **1a** und **1b** mit Cobaltocen

Zu 1 mmol der Dien-Komplexe **1a** (590 mg) bzw. **1b** (674 mg), suspendiert in 25 ml THF, gibt man bei Temperaturen zwischen -50 und -40°C ein bis drei Äquivalente Cobaltocen [11] hinzu. Unmittelbar nach Zugabe des Cobaltocens in fester Form verliert dieses seine schwarze Farbe. Nach Zugabe des Cobaltocens zeigt das IR-Spektrum zwei Carbonylschwingungsbanden im Bereich zwischen 1960 und 1820 cm^{-1} . Eine qualitative DC zeigt in jedem Fall die Entstehung einer einzigen Substanz an, die nach Eingießen in 100 ml Wasser durch 3–4-maliges Extrahieren mit je 20 ml Dichlormethan und nach Trocknung über MgSO_4 isoliert werden kann. Zusätzliche Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 , sauer/ CH_2Cl_2). Das Produkt kann durch Spektrenvergleich als neutrales Allyl-System **3a** (bei Verwendung von **1a**) oder **3b** (bei Verwendung von **1b**) eindeutig identifiziert werden. Die Variation der Temperatur, des Lösungsmittels (CH_3CN) und der Cobaltocen-Konzentrationen hat keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Die Ausbeuten an **3a** oder **3b** liegen zwischen 82 und 94%.

Umsetzung von **1a**, **1b** und **4** mit Lithium-Naphthalenid

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 1 mmol des jeweiligen Dien-Komplexes in 25 ml THF wird bei -40°C die gewünschte Menge des separat hergestellten Lithium-Naph-

thalenids [12] zugespritzt, wobei dieses sofort seine blaugrüne Farbe verliert. 5 min nach beendeter Zugabe liegt eine trübe gelbe Lösung vor, deren IR- bzw. DC-Kontrolle im Fall von **1a** oder **1b** die gleichen Ergebnisse zeigt wie die zuvor beschriebene Cobaltocen-Reaktion. Die Produkte entsprechen wiederum den neutralen Allyl-Komplexen **3a** bzw. **3b**.

Nach der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes von **4** zeigen die NMR-Spektren die Entstehung zweier Substanzen an. Die Trennung gelingt über präparative HPLC (Stationäre Phase: SI-100; Liquid. Phase Et₂O 2%/Hexan 98%). Das zuerst eluierbare Produkt entspricht dem Komplex **6** mit zusätzlicher Doppelbindung, während das zweite Produkt dem neutralen Allyl-Komplex **5** gleichkommt. Das Verhältnis der beiden Verbindungen (**6/5**) beträgt 3/1. Die Gesamtausbeuten liegen zwischen 84 und 95%.

*Spektroskopische und analytische Daten von 4,5-Di-dehydro- η^3 -cycloheptenylhydridotrispyrazolylboratomolybdän-dicarbonyl (**6**)*

Rötlicher Feststoff vom Schmp. 268–269°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.61–7.30 (m, 6H, H-3 und H-5 pz); 6.73 (dd, 1H, ³J = 7.4 und 3.5 Hz, H-4); 6.26 (t, 1H, ³J = 2.1 Hz, H-4 pz); 6.19 (t, 1H, ³J = 2.1 Hz, H-4 pz); 6.17 (t, 1H, ³J = 2.1 Hz, H-4 pz); 5.40 (ddd, 1H, ³J = 9.9, 5.6 und 4.9 Hz, H-5); 4.89–4.77 (m, 2H, H-1 und H-3 Allyl); 4.06 (t, 1H, ³J = 8.1 Hz, H-2 Allyl); 2.58–2.47 (m, 1H, H-7 β); 2.33–2.24 (m, 1H, H-7 α); 2.15–2.05 (m, 1H, H-6 β); 1.61–1.48 (m, 1H, H-6 α). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 232.40 (q, 1C, C=O); 226.61 (q, 1C, C=O); 147.40, 144.12, 139.71, 135.83, 135.70, 134.23 (t, 6C, C-3 und C-5 pz); 131.15, 126.88 (t, 2C, C-4 und C-5); 105.83, 105.33, 105.25 (t, 3C, C-4 pz); 83.87 (t, 1C, C-3 Allyl); 79.77 (t, 1C, C-1 Allyl); 71.89 (t, 1C, C-2 Allyl); 30.60, 28.30 (s, C-6 und C-7). IR (KBr): cm⁻¹ 2495 (BH); 1930 und 1835 (C=O). MS (70 eV): m/z = 460.0722, bezogen auf ⁹⁸Mo, (Ber. 460.0717). Gef.: C, 47.07; H, 4.22; N, 18.36. C₁₈H₁₉BMoN₆O₂ (458.14) ber.: C, 47.19; H, 4.18; N, 18.34%.

*Umsetzung von **1a**, **1b** und **4** mit Lithium-2,4,6-tri-*t*-butylphenolat*

Die Durchführung der Reaktionen erfolgt in Analogie zu den Experimenten mit Cobaltocen. Das Lithium-2,4,6-tri-*t*-butylphenolat wird in fester Form zugefügt. Bei allen Reaktionen entsteht ausschließlich ein Produkt. In Tabelle 2 sind die Resultate der Umsetzung von **1a**, **1b** und **4** mit Lithium-2,4,6-tri-*t*-butylphenolat **10** zusammengefasst.

Tabelle 2

Resultate der Umsetzung von **1a**, **1b** und **4** mit Lithium-2,4,6-tri-*t*-butylphenolat **10**

Ausgangs- verb.	Eq. Li-tri- <i>t</i> -butylphenolat (Ausbeute (%))			Produkt
	1 Eq.	2 Eq.	3 Eq.	
1a	67	58	62	3a
1b	69	69	61	3b
4	64	70	68	5

Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Spektrenvergleich mit authentischen Proben [7] und anhand der analytischen Resultate.

Umsetzung von 1a mit Lithium-Naphthalenid in THF-d₈ zum 4-Deutero-η³-cyclohexenylhydridotrispyrazolylboratomolybdän dicarbonyl (7) ([TpMo(CO)₂(η³-C₆H₈-4-D)

In 4 ml getrocknetem, entgastem THF-d₈ werden 128 mg (1 mmol) Naphthalin mit 20 mg zerkleinertem Lithium (3 mmol) zu Li-Naphthalenid unter Verwendung eines Ultraschallbades umgesetzt. Diese Reagenzlösung wird nach Kühlung auf -60°C mit 200 mg des Diens **1a** (0.34 mmol) in fester Form versetzt. Es entsteht eine grügelbe Lösung, deren IR-Kontrolle bereits nach 10 min Reaktionszeit die Existenz eines neutralen Allyl-Systems anzeigt.

Aufarbeitung gemäß der Li-Naphthalenid Reaktion in nicht deuteriertem THF liefert 120 mg einer gelben Substanz, die als Mischung der Allyl-Komplexe **7** (ca. 70%) und **3a** identifiziert werden kann. Schmp. 300–303°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.60–7.25 (m, 6H, H-3 und H-5 pz); 6.28 (t, 1H, ³J = 2.0 Hz, H-4' pz); 6.15 (t, 2H, ³J = 2.0 Hz, H-4 pz); 4.39–4.20 (m, 2H, H-1 und H-3 Allyl); 3.70 (t, ³J = 7.6 Hz, H-2 Allyl); 2.24–2.13 (m, 1H, H-6β); 2.07–1.97 (m, 2H, H-4α, H-6α); 1.11 (dd, 1H, ³J = 6.2, ²J = 14.1 Hz, H-5β); 0.43 (tdd, 1H, ³J = 12 und 7, ²J = 14 Hz, H-5α). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 226.68 (2C, C=O); 147.22, 141.62, 135.88, 134.21 (6C, C-3 und C-5 pz); 105.77, 105.12 (3C, C-4 pz); 71.96 (1C, C-1 Allyl); 71.84 (1C, C-3 Allyl); 67.92 (1C, C-2 Allyl); 23.20 (1C, C-6); 22.78 (1C, C-4, t, J(C, D) = 19 Hz); 19.36 (1C, C-5).

Umsetzung von 1a und 1b mit verschiedenen Basen

In verschiedenen Experimenten kommen als Basen Triethylamin, Hünig-Base und LDA zur Anwendung.

Zur Reaktionsdurchführung wird 1 mmol der Dien-Komplexe **1a** oder **1b** in 30 ml Dichlormethan gelöst und im Fall der LDA-Reaktion auf -78°C abgekühlt, während die Reaktion mit Triethylamin und Hünig-Base zwischen -40°C und Raumtemperatur durchgeführt wird. Nach Zugabe der Base wird nach 15–20 min eine IR-Kontrolle durchgeführt und, sofern die Carbonylschwingungen eines neutralen Allyl-Komplexes erkennbar sind (≈ 1950 und 1860 cm⁻¹), mit der Aufarbeitung begonnen. Die Isolierung des Produkts erfolgt in der üblichen Weise durch Eingießen der Reaktionslösung in Wasser, Extraktion mit Dichlormethan und anschließende Säulenchromatographie (Al₂O₃, sauer/CH₂Cl₂). Es können lediglich die neutralen Allyl-Komplexe **3a** und **3b** anhand von Vergleichsspektren identifiziert werden (Ausbeute 85–95%). Die Durchführung der Reaktion in CD₂Cl₂ erfolgte in der gleichen Weise. Es wird ein Ansatz von 100 mg **1a** in 5 ml CD₂Cl₂ gewählt. Hierbei entsteht der monodeuterierte Komplex **7** zu etwa 70%. Daneben konnte noch der nicht deuterierte Komplex **3a** zu ca. 20% festgestellt werden.

Umsetzung von 4 mit Triethylamin

600 mg (0.99 mmol) des Dien-Komplexes **4** werden in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Überschuß Et₃N (2 ml) versetzt. Nach 30 min Reaktionszeit ist, wie anhand einer IR-spektroskopischen Messung festgestellt werden kann, die Reaktion beendet.

Nach Eingießen der Reaktionsmischung in eine schwach salzsaure wässrige Lösung wird die organische Phase zunächst damit und anschließend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgeschüttelt. Nach Trocknung über MgSO₄ erfolgt

eine weitere Reinigung durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 , neutral/ CH_2Cl_2). Das Produkt besteht aus einer Mischung der Komplexe **5** und **6** im Verhältnis 1/3. Die Gesamtausbeute beider Komplexe beträgt 90%.

Cyclovoltammetrische Messungen

Probenvorbereitung

In einem Schlenk-Rohr werden 200 ml gereinigtes und getrocknetes Acetonitril auf 7.74 g ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ aufkondensiert, so daß eine 0.1 M Lösung entsteht. Von dieser Lösung werden 10 ml in die ausgeheizte, sauerstofffreie Meßzelle überführt. Zu dieser Lösung erfolgt die Zugabe von 0.01 mmol des zu untersuchenden analysenreinen Komplexes (3–7 mg) in fester Form. Im Anschluß daran wird die meßlösung nochmals 2–3-mal entgast und auf die gewünschte Meßtemperatur gebracht.

Literatur

- 1 J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton und R.G. Finke, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, California, 2. Auflage, 1987.
- 2 K.H. Dötz und R.W. Hoffmann (Hrsg.), Organic Synthesis via Organometallics, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1991.
- 3 S. Hansson, J.F. Miller und L.S. Liebeskind, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 9660.
- 4 J.K. Kochi, Angew. Chem., 100 (1988) 1331.
- 5 A. Stiegman und D.R. Tyler, Comm. Inorg. Chem., 5 (1986) 215.
- 6 Z. Yueqian und J.D. Atwood, J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 1506.
- 7 J. Ipaktschi und Arno Hartmann, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 8 A. Hartmann, Dissertation, Justus-Liebig Universität, Giessen, 1990.
- 9 A.J. Pearson und M.W.D. Perrz, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1989) 389.
- 10 J. Ipaktschi und W. Sulzbach, J. Organomet. Chem., 426 (1992) 59.
- 11 G. Wilkinson, F.A. Cotton und J.M. Birmingham, J. Inorg. Nucl. Chem., 2 (1956) 95.
- 12 K. Suga, S. Watanabe und K. Kamma, Can. J. Chem., 45 (1967) 933.