

ZUR REAKTIVITÄT KOMPLEXGEBUNDENER CARBOCYCLEN

II *. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN EINIGER NEUER TRIOLEFIN-KOMPLEXE DES MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

A. SALZER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)

(Eingegangen den 1. September 1975)

Summary

The preparation of new compounds of general formula (triene)M(CO)₃ and (triene)M(CO)₄ (M = Mo, W) with bicyclic derivatives of cyclooctatriene is described. It was found, that some ligands are stabilized against valence isomerisation by complex formation. Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6-triene-Mo(CO)₃, however, rearranges at 125°C to give bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-triene-Mo(CO)₃.

Zusammenfassung

Die Darstellung neuer Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung (Trien)M(CO)₃ und (Trien)M(CO)₄ (M = Mo, W) mit bicyclischen Derivaten des Cyclooctatriens wird beschrieben. Es wurde gefunden, dass einige Liganden durch Komplexbildung gegen thermische Valenzisomerisierungen stabilisiert werden. Dagegen lagert Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6-trien-Mo(CO)₃ bei 125°C zu Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-trien-Mo(CO)₃ um.

Einleitung

Sigmatrope Umlagerungen komplexgebundener Oligoolefine waren in den letzten Jahren der Gegenstand einer grossen Zahl eingehender Untersuchungen [2]. In wenigen Fällen sind dabei auch Komplexe der Elemente der VI. Nebengruppe (Cr, Mo, W) untersucht worden, in denen der olefinische Ligand an eine Tri- oder Tetracarbonyleinheit komplexiert ist.

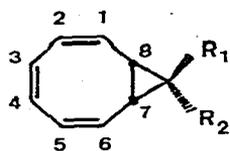
So wurde von Grimme die thermische Umlagerung von Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-Mo(CO)₃ zu Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-Mo(CO)₃ [3] und von

* Für I. Mitteilung siehe Ref. 1.

Aumann die Umwandlung von Bullvalen-Cr(CO)₄ zu Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-Cr(CO)₃ [4] beschrieben. In beiden Fällen nimmt die thermische Valenzisomerisierung des komplexgebundenen Liganden einen anderen Verlauf als die des freien Olefins. Verschiedene Autoren schliessen daraus auf die Möglichkeit metall-assistierter (sonst symmetrieverbotener) sigmatroper Umlagerungen [2]. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war die Darstellung neuer Trien-Komplexe des Molybdäns und Wolframs mit Liganden, die in unkomplexierter Form zu Valenzisomerisierungen fähig sind und die Untersuchung ihres chemischen und thermischen Verhaltens.

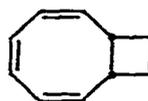
Resultate und Diskussion

Bei den als Liganden verwendeten Trioolefinen handelt es sich um bicyclische Derivate des Cyclooctatriens [5–8]. Beschrieben war in der Literatur bisher



(Ia-d)

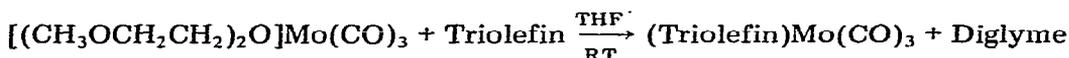
- (Ia) R₁ = H, R₂ = H
 (Ib) R₁ = H, R₂ = CH₃
 (Ic) R₁ = Cl, R₂ = H
 (Id) R₁ = CO₂C₂H₅, R₂ = H



(II)

der Molybdäntricarbonylkomplex von Ia [3]. Durch Variation (a) der Substituenten am Cyclopropanring, (b) der Ringgrösse, (c) des koordinierten Metalls sollte nun versucht werden, Aussagen über den Einfluss dieser Faktoren auf das chemische und thermische Verhalten der betreffenden komplexgebundenen Trioolefine zu erhalten.

Wegen der geringen thermischen Stabilität der freien Carbocyclen schied die herkömmliche Darstellung der (Trioolefin)M(CO)₃-Komplexe ausgehend von M(CO)₆ aus. Die Darstellung gelang für M = Mo ohne Schwierigkeiten aus (Diglyme)Mo(CO)₃ in THF nach der Vorschrift von Grimme [3].



Ein (Diglyme)W(CO)₃ war bisher nicht bekannt, sodass zunächst nach neuen präparativen Wegen zur Darstellung der entsprechenden Wolframkomplexe gesucht werden musste. Da die Verwendung von (CH₃CN)₃W(CO)₃ nach eigenen Erfahrungen und Literaturangaben [9] erst bei Temperaturen um 125°C gute Ausbeuten ermöglicht und z.B. der freie Ligand Ia bereits bei 90°C zu 8,9-Dihydroinden umlagert, war diese Ausgangsverbindung nicht verwendbar. Hier brachte der Einsatz von Tris(dimethylformamid)wolfram-tricarbonyl gute Erfolge. Dieser Komplex ist durch 1½ stündiges Kochen von W(CO)₆ am Rückfluss in überschüssigem DMF leicht zugänglich. Der entsprechende Molybdänkomplex war bereits von Werner und Coffield beschrieben worden [10]. Durch Umsetzung mit einem Überschuss des carbocyclischen Liganden in THF bei Raumtemperatur entstanden die entsprechenden Wolframkomplexe.

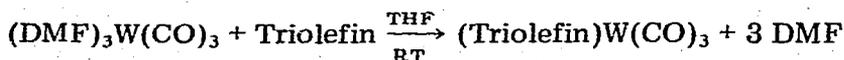


TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -DATEN DER KOMPLEXE (trien)M(CO)₃ [M = Mo, W]
in n-Hexan, IR-Frequenzen in cm⁻¹

Ligand	M = Mo	M = W
Ia	1920, 1940, 2000	1914, 1936, 1999
Ib	1922, 1938, 2001	
Ic	1913.5, 1936, 1999	
Id	1926, 1944, 2002	
II	1916, 1938, 2000	1911, 1934, 1999

Die auf diese Art dargestellten Komplexe sind in Tabelle 1 zusammen mit den IR-Frequenzen im CO-Bereich aufgeführt.

Die ¹H-NMR-Spektren aller Komplexe zeigen typische Merkmale komplexierter Cyclooctatrieneinheiten (siehe Fig. 1) und unterscheiden sich wesentlich von den Spektren der freien Liganden [6].

Die Protonen H_{3,4} erscheinen im allgemeinen (so z.B. auch im Fall von (Id)Mo(CO)₃) als Dublett von Dubletts (dd) ($J_{2,3} = 5 \text{ Hz}$, $J_{2,4} = 3 \text{ Hz}$) und die Protonen H_{1,6} als Dubletts (d) ($J_{1,2} = 11 \text{ Hz}$) (siehe Tab. 2). Eine Kopplung zwischen den olefinischen Protonen H_{1,6} und den tertiären Protonen H_{7,8} des Cyclopropan- resp. Cyclobutanrings ist im allgemeinen nicht feststellbar oder nur sehr klein.

Bereits Kreiter und Winstein [11] hatten darauf hingewiesen, dass C₈H₁₀-Mo(CO)₃ und C₈H₈Mo(CO)₃ bereitwillig Kohlenmonoxid absorbieren unter Bildung der ziemlich instabilen Verbindungen C₈H₁₀Mo(CO)₄ und C₈H₈Mo(CO)₄, in denen der Ligand ähnlich wie ein 1,5-Cyclooctadien wannenförmig koordiniert ist. Die hier beschriebenen Molybdänkomplexe zeigen diese Eigenschaft in

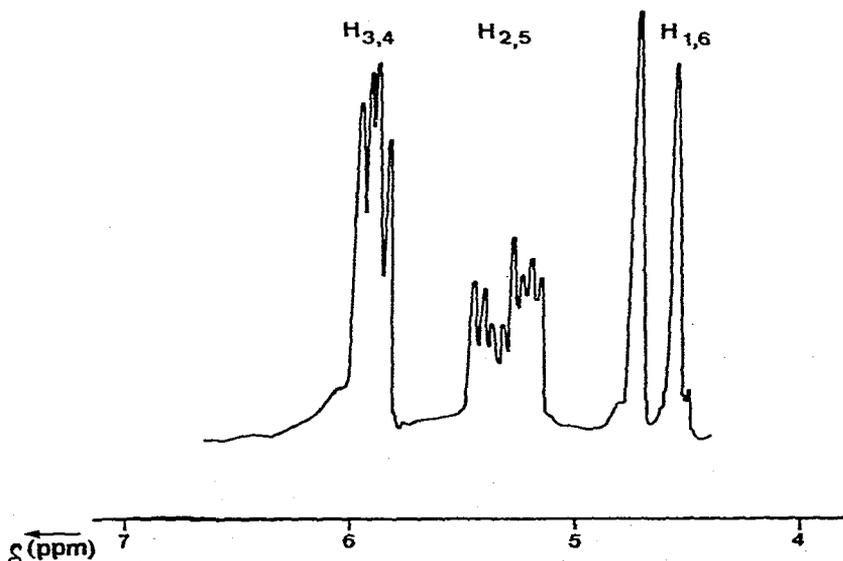


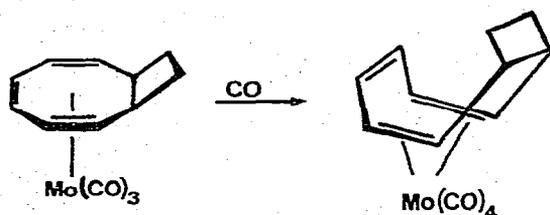
Fig. 1. Olefinischer Teil des NMR-Spektrums von (Id)Mo(CO)₃ (in CDCl₃).

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE (trien)M(CO)₃
in CDCl₃, chemische Verschiebung (δ) in ppm, TMS als interner Standard; 60 MHz

Ligand		H _{3,4}	H _{2,5}	H _{1,6}	H _{7,8}		
M = Mo	Ib	5.65(dd)	5.55(m)	4.65(d)	1.1(d)	1.0(m)(CH)	1.55(d)(CH ₃)
	Ic	5.8(dd)	5.1(m)	4.8(m)	2.15(m)	1.2(m)(CH)	
	Id	5.9(dd)	5.3(m)	4.65(d)	1.65(s)	1.3(s)(CH)	1.2(t)(CH ₃) 4.1(q)(CH ₂)
	II	5.9(dd)	5.15(m)	4.65(d)	2.5(m)	2.2(CH ₂ CH ₂)	
M = W	Ia	5.85(dd)	5.4(m)	4.7(d)	1.15(dd)	0.8(m) + 0.35(m)(CH ₂)	
	II	5.9(dd)	5.2(m)	4.6(d)	2.6(m)	2.15(m)(CH ₂ CH ₂)	

noch wesentlich erhöhtem Masse. Insbesondere (II)Mo(CO)₃ lagert in Lösung auch ohne Zufuhr von CO schon bei -30°C unter Disproportionierung zum hellgelben (II)Mo(CO)₄ und Mo-Metall um.



Durch kurzes Einleiten von CO in Hexan-Lösungen der Ausgangsverbindungen lassen sich alle Molybdänkomplexe mit Ausnahme von (Ib)Mo(CO)₃ in die entsprechenden Tetracarbonyle überführen, die recht stabil sind. Sterische Gründe sind offensichtlich verantwortlich dafür, dass der *syn*-Methyl-bicyclononatrienligand (Ib) nicht in der Lage ist, die wannenförmige Konformation einzunehmen, die zur Komplexbildung an die Mo(CO)₄-Einheit günstig wäre. Molekülmodelle zeigen, dass in einer solchen Konformation eine starke transannulare sterische Behinderung zwischen der Methylgruppe und der freien Doppelbindung des Achtringes vorliegt. Schon die Darstellung des Tricarbonylkomplexes dieses Liganden verläuft mit wesentlich geringerer Ausbeute als die der anderen Mo(CO)₃-Verbindungen, in denen der Substituent am Cyclopropanring in *anti*-Stellung steht. Die Komplexe mit M = W gehen auch nach längerer Einleitung von CO nicht in die entsprechenden Tetracarbonylkomplexe über.

Obwohl die Molybdänkomplexe über eine nicht komplexierte Doppelbindung verfügen, schlugen bisher alle Versuche fehl, diese mit bei Metallkomplexen im allgemeinen erfolgreichen Methoden [12] katalytisch zu hydrieren oder durch Einwirkung starker Säuren zu protonieren. Im Gegensatz dazu sei darauf hingewiesen, dass es uns kürzlich gelang, sowohl C₇H₈Mo(CO)₃ [13] als auch C₇H₈W(CO)₃ [14] an einer komplexierten Doppelbindung zu protonieren und in die entsprechenden Cycloheptadienylkomplexe zu überführen.

Die freien Liganden Ia-d und II isomerisieren bei Temperaturen zwischen 70 und 150°C zu Dihydroindenderivaten [6] bzw. zu Tetrahydronaphthalin [15]. Andererseits war bekannt, dass (Ia)Mo(CO)₃ bei 125°C zum Molybdäntricarbonylkomplex von Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien umlagert [3]. Es erschien des-

halb interessant zu untersuchen, ob auch bei den hier erstmals beschriebenen Komplexen ein Unterschied zwischen dem thermischen Verhalten des komplexierten gegenüber dem freien Ligand festzustellen war.

Zunächst wurde festgestellt, dass die Komplexe (Ia)W(CO)₃ und (II)W(CO)₃ thermisch ausserordentlich stabil sind und auch nach längerem Erhitzen in siedendem Octan (125°C) unverändert zurückerhalten werden. Auch die Molybdänkomplexe von Ic und Id erweisen sich als recht stabil unter diesen Bedingungen. So wird z.B. (Id)Mo(CO)₃ unverändert neben Zersetzungsprodukten zurückgewonnen, wobei das IR-Spektrum nur Spuren eines umgelagerten Produkts zeigt. (Ic)Mo(CO)₃ erweist sich sogar bei längerem Erhitzen auf 150°C als stabil, was insofern besonders erstaunlich ist, als freies Ic bereits bei 70°C zu 7-Chlor-dihydroinden reagiert [6]. Dieses Beispiel zeigt besonders eindrücklich die Fähigkeit eines Übergangsmetalls, bestimmte Liganden zu stabilisieren und Valenzisomerisierungen des komplexierten Carbocyclus zu unterdrücken. (Ib)Mo(CO)₃ lagert bei 125°C um; das Produkt (CO-Frequenzen bei 1913, 1936 und 1999 cm⁻¹) ist jedoch auch im festen Zustand bei Raumtemperatur zu instabil, um vollständig charakterisiert werden zu können.

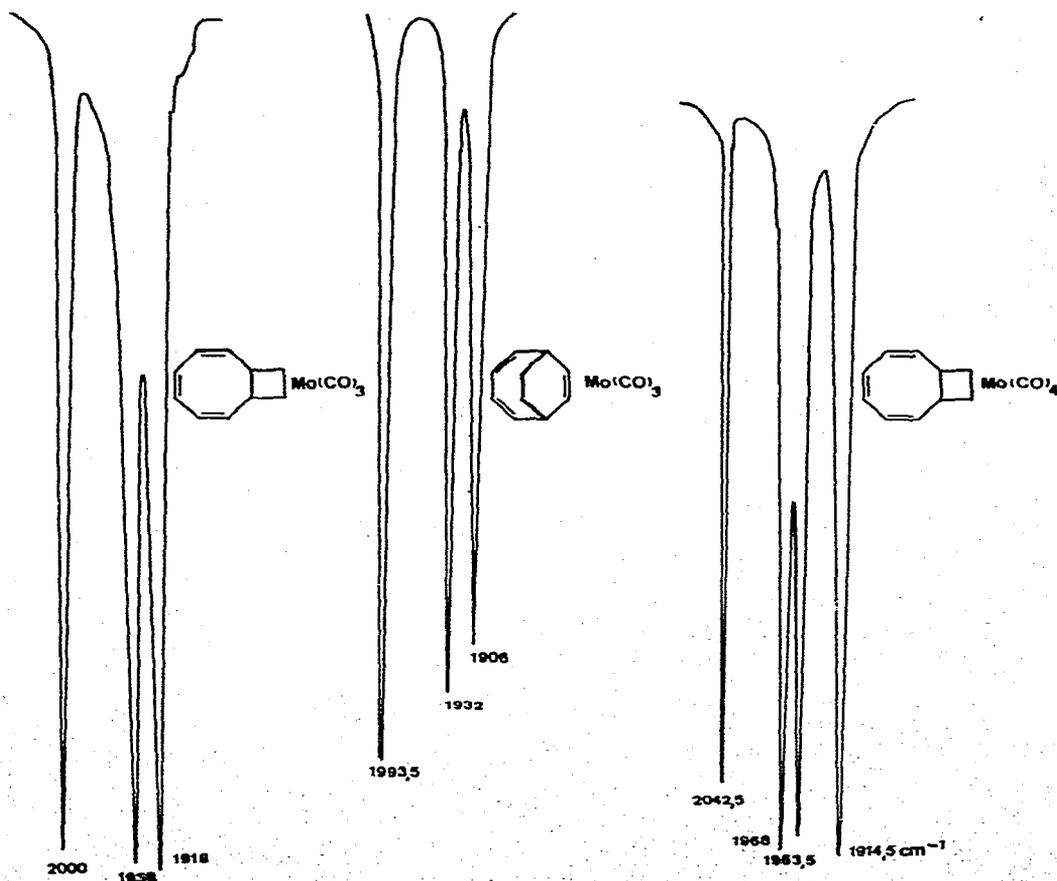
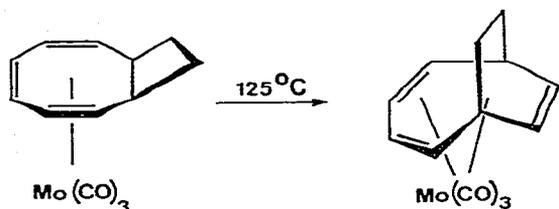


Fig. 2. IR-Spektren von (II)Mo(CO)₃, (III)Mo(CO)₃ und (II)Mo(CO)₄.

(II)Mo(CO)₃ ist unter gleichen Bedingungen ohne grosse Verluste zu einer Umlagerung fähig. Nach Umkristallisation aus n-Hexan resultieren orangefarbene Nadeln der analytischen Zusammensetzung C₁₀H₁₂Mo(CO)₃, was die Verbindung als Isomeres von (II)Mo(CO)₃ ausweist. Ein als Nebenprodukt auftretendes Dicarbonyl (CO-Frequenzen bei 1910 und 1981 cm⁻¹), dessen Struktur bisher nicht aufgeklärt werden konnte, lässt sich auf Grund seiner geringeren Löslichkeit leicht abtrennen. Das IR-Spektrum des neuen Komplexes zeigt Absorptionen bei 1906, 1932 und 1993.5 cm⁻¹ (in n-Hexan).

Das NMR-Spektrum des Umlagerungsproduktes ist äusserst komplex und weist ein Quintett bei $\delta = 4.65$ und Multipletts bei 3.10, 2.85, 2.25 und 1.5 auf (Intensität 2 : 2 : 2 : 4 : 2). Der Vergleich mit den NMR-Daten für Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-Mo(CO)₃ [3] und Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-Cr(CO)₃ [4] belegt, dass es sich bei dem Komplex um das Molybdäntricarbonyl des Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7-triens (III) handelt.



Dieses Isomere wird weder bei der Valenzisomerisierung des freien Liganden II noch bei der Umsetzung mit Fe(CO)₅, die zu einer Reihe von Produkten mit z.T. umgelagerten Liganden führt [16,17] beobachtet. Im vorliegenden Fall handelt es sich vermutlich um eine metall-katalysierte [1.3] sigmatrope Umlagerung des Cyclobutanrings [2].

Durch im Gang befindliche Untersuchungen, auch an den entsprechenden Chromverbindungen, soll versucht werden, weitere Beispiele dieses interessanten Reaktionstyps zu finden und Einblick in den sterischen Verlauf der thermischen Umlagerung komplexgebundener Olefine zu gewinnen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der organischen Liganden erfolgte nach Literaturangaben wie folgt: Ia [5], Ib [5], Ic [6], Id [7], II [8]. (Diglyme)Mo(CO)₃ wurde nach der Vorschrift von Werner und Coffield dargestellt [10]. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR-12, zur Aufnahme der NMR-Spektren ein JEOL-C-60-HL Gerät.

(a) Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe (Ib–d)Mo(CO)₃ und (II)Mo(CO)₃

(Diglyme)Mo(CO)₃ wird nach der Vorschrift von Grimme [3] mit einem Überschuss des jeweiligen Liganden bei 0°C in THF versetzt und eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Hochvakuum wird der Rückstand mit siedendem Hexan extrahiert und über eine mit Watte bedeckte G3-Fritte filtriert. Nach Abkühlen auf -30°C kristalli-

sieren die Komplexe als rote bis orangefarbene Kristalle aus. (II)Mo(CO)₃ sollte direkt nach der Extraktion bei -70°C ausgefroren werden, da es in Lösung recht instabil ist. Zur analysenreinen Gewinnung empfiehlt sich im allgemeinen ein nochmaliges Umkristallisieren. Ausbeute 85–95% (ausser (Ib)Mo(CO)₃, Ausbeute 45%), bezogen auf (Diglyme)Mo(CO)₃.

(Ib)Mo(CO)₃: Gef.: C, 50.03; H, 3.90; Mo, 30.35. C₁₃H₁₂MoO₃ ber.: C, 50.01; H, 3.87; Mo, 30.73%.

(Ic)Mo(CO)₃: Gef.: C, 43.55; H, 2.95; Mo, 29.07. C₁₂H₉ClMoO₃ ber.: C, 43.33; H, 2.72; Mo, 28.84%.

(Id)Mo(CO)₃: Gef.: C, 48.35; H, 3.94; Mo, 25.62. C₁₅H₁₄MoO₅ ber.: C, 48.66; H, 3.81; Mo, 25.91%.

(II)Mo(CO)₃: Gef.: C, 50.73; H, 3.89; Mo, 30.44. C₁₃H₁₂MoO₃ ber.: C, 50.01; H, 3.87; Mo, 30.73%.

(b) Tris(dimethylformamid)wolframtricarbonyl

5 g W(CO)₆ (0.015 Mol) werden in einem 100 ml Rundkolben, versehen mit Stickstoffhahn und Rückflusskühler (ohne Wasserkühlung) mit Hg-Ventil mit 50 ml Dimethylformamid versetzt und eineinhalb Stunden am Rückfluss erhitzt. (Badtemperatur 185°C). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit 50 ml Diäthyläther versetzt und auf -30°C abgekühlt. Die ausfallenden gelbgrünen Kristalle werden über eine G3-Fritte filtriert und mit Äther gewaschen. Ausbeute 5.80 g, 84%.

Gef.: C, 29.63; H, 4.34; W, 37.90. C₁₂H₂₁N₃O₆W ber.: C, 29.95; H, 4.39; W, 38.21%. IR (cm⁻¹) in KBr: 1660s, 1680s, 1740s, 1885s, 1910s.

(c) (Ia)W(CO)₃ und (II)W(CO)₃

(DMF)W(CO)₃ wird wie unter *a* mit einem Überschuss des Liganden in THF bei Raumtemperatur versetzt und mehrere Stunden gerührt. Aufarbeitung wie unter *a*, Ausbeute 25–30%.

(Ia)W(CO)₃: Gef.: C, 37.97; H, 2.98; W, 47.80. C₁₂H₁₀O₃W ber.: C, 37.38; H, 2.69; W, 47.62%.

(II)W(CO)₃: Gef.: C, 38.77; H, 3.31; W, 46.08. C₁₃H₁₂O₃W ber.: C, 39.02; H, 3.02; W, 45.95%.

(d) (Ia)Mo(CO)₄ und (II)Mo(CO)₄

Eine gesättigte Lösung von (Ia)Mo(CO)₃ oder (II)Mo(CO)₃ in Hexan wird mit einem kräftigem Strom CO bis zum Verschwinden der orangefarbenen Farbe der Lösung begast (ca 1–2 Minuten). Nach Abkühlen auf -30°C kristallisieren hellgelbe Prismen, Ausbeute 90–95%.

(Ia)Mo(CO)₄: Gef.: C, 47.56; H, 3.22; Mo, 29.44. C₁₃H₁₀MoO₄ ber.: C, 47.81; H, 3.0; Mo, 29.41%. IR (cm⁻¹) in Hexan: 1918, 1955, 1971, 2049.

(II)Mo(CO)₄: Gef.: C, 49.54; H, 3.87; Mo, 28.36. C₁₄H₁₂MoO₄ ber.: C, 49.43; H, 3.55; Mo, 28.20%. IR (cm⁻¹) in Hexan: 1914.5, 1953.5, 1968, 2042.5.

(e) (III)Mo(CO)₃

1.0 g (II)Mo(CO)₃ wird in 30 ml Octan gelöst und 1 Stunde unter leichtem Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Hexan wie unter *a* resultieren bei -70°C hellorange Nadeln. Ein gelegentlich

als Nebenprodukt auftretendes Dicarbonyl kann auf Grund seiner geringeren Löslichkeit leicht abgetrennt werden. Ausbeute 550 mg, 55%.

(III)Mo(CO)₃: Gef.: C, 49.95; H, 3.82; Mo, 30.53. C₁₃H₁₂MoO₃ ber.: C, 50.01; H, 3.87; Mo, 30.73%.

Dank

Herrn Prof. H. Werner danke ich für die freundliche Unterstützung, Frau M. Wirz für geschickte experimentelle Mitarbeit und Herrn H. Frohofer für die Durchführung der C,H-Analysen. Der Schweizerische Nationalfonds unterstützte die vorliegenden Untersuchungen, ebenso die BASF, Ludwigshafen durch ein grosszügiges Geschenk von Cyclooctatetraen.

Literatur

- 1 A. Salzer, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- 2 F.D. Mango, *Coord. Chem. Rev.*, 15 (1975) 109.
- 3 W. Grimme, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 113.
- 4 R. Aumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 9 (1970) 801.
- 5 S.W. Staley und T.J. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1239.
- 6 T.J. Katz und P.J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5194.
- 7 D.D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5179.
- 8 S.W. Staley und T.J. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7612.
- 9 F.A. Cotton, J.W. Faller und A. Musco, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1438.
- 10 R.P.M. Werner und T.H. Coffield, *Adv. Chem. Coord. Compounds*, (1961) 535.
- 11 H.D. Kaesz, S. Winstein und C.G. Kreiter, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1319.
- 12 W. Grimme und K. Seel, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 514.
- 13 A. Salzer und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) 101.
- 14 A. Salzer und H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 15 S.W. Staley und T.J. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1292.
- 16 F.A. Cotton und G. Deganello, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 147.
- 17 F.A. Cotton, H. Frenz, G. Deganello und A. Shaver, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 227.