

Preliminary communication

TRICARBONYL(4--7:10--11- η -3-BENZOXEPIN)METALL-KOMPLEXE DER VI. NEBENGRUPPE*

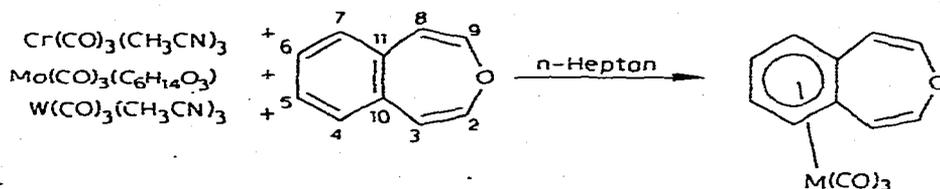
CORNELIUS G. KREITER* und SAIM ÖZKAR

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, München, Arcisstrasse 21, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. Februar 1977)

Tricarbonyl-eisen(0)-Komplexe von Derivaten der siebengliedrigen Heterocyclen Oxepin [1] und 1*H*-Azepin [2] sind seit einiger Zeit bekannt. Nun gelan uns vor kurzem die Synthese von Tricarbonyl- η^6 -*N*-carbäthoxyzepin-chrom(0), -molybdän(0) und -wolfram(0) [3], weswegen wir auch Versuche zur Darstellung entsprechender Oxepinkomplexe unternommen haben.

Bei den Umsetzungen von Tricarbonyl-trisacetonitril-chrom(0) und -wolfram(0) [4] bzw. von Tricarbonyl-diglyme-molybdän(0) [5] mit Oxepin-Benzoloxid [6] fallen aber lediglich undefinierte Zersetzungsprodukte an. Wird als potentieller Ligand 3-Benzoxepin [7] eingesetzt, so erhält man in geringen bis mässigen Ausbeuten Tricarbonyl-chrom(0)-, -molybdän(0)- und -wolfram(0)-Komplexe des 3-Benzoxepins in Form gut ausgebildeter, oranger bis roter Kristalle.



(I) M = Cr , 25%

(II) M = Mo , 5%

(III) M = W , 6%

Die IR-, Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -FT-NMR-Spektren wie die Elementaranalysen von I—III beweisen die Zusammensetzung und Struktur der Komplexe. Von den beiden alternativen Bindungsmöglichkeiten, Koordination des 3-Benzoxepins über den Benzol- oder über den Oxepinring, wird die über den Benzolring verwirklicht. Triebfeder hierfür könnte eine weitgehende Erhaltung des aromatischen 6π -Elektronensystems im Komplex sein. Dagegen würde offenbar die

*Sonderdrucke sind nicht erhältlich.

Koordination des Oxepinringes dieses System stärker stören.

Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums zeigen I–III jeweils 3 scharfe Banden, die für faciale $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppen, deren lokale C_{3v} -Symmetrie gestört ist, typisch sind. Die in Tabelle 1 neben den CO-Frequenzen angegebenen Kraftkonstanten wurden nach der Cotton–Kraihanzel-Näherung [8] berechnet.

Das 3-Benzoxepin zeigt im ^1H -NMR-Spektrum vier gleichintensive Signale. Prinzipiell bilden die Protonen beider Ringe jeweils AA'BB'-Spinsysteme, doch zeigen nur die des benzolischen Rings die typische AA'BB'-Signalstruktur, während die des Oxepinrings ein AB-Spektrum als Folge der kleinen Kopplungskonstanten zwischen $\text{H}_{2,3}$ und $\text{H}_{8,9}$ aufweisen. Die Signalzuordnung (Tab. 2) beruht auf einer geringfügigen Linienverbreiterung der Signale von $\text{H}_{3,8}$ und $\text{H}_{4,7}$ im Vergleich zu $\text{H}_{2,9}$ und $\text{H}_{5,6}$; der Grund für diese Verbreiterung ist in einer

TABELLE 1

CO-STRECKSCHWINGUNGEN (cm^{-1}) UND CO-KRAFTKONSTANTEN (nm^{-1}) VON I–III IN CYCLOHEXANLÖSUNG

		A'	A'	A''	k_1	k_2	k_i
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O})$	(I)	1976	1919	1910	1526.	1505.	32
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O})$	(II)	1979	1915	1909	1520.	1507.	35
$\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O})$	(III)	1977	1911	1905	1515	1502.	36

TABELLE 2

NMR-DATEN VON 3-BENZOXEPIN UND DESSEN $\text{M}(\text{CO})_3$ -KOMPLEXEN IN δ (ppm) rel. i. TMS. AUFLÖSUNG DER ^{13}C -NMR-SPEKTREN ± 0.11 ppm

		$\text{H}_{2,9}$	$\text{H}_{3,8}$	$\text{H}_{4,7}$	$\text{H}_{5,6}$	$^3J_{2,3}$ (Hz)	Lösungsmittel
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$		5.64	5.02	6.59	6.91	7.4	CDCl_3
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O})$	(I)	5.81	4.57	4.90	5.27	8.1	CD_2Cl_2
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O})$	(II)	5.79	4.62	5.26	5.46	7.9	CD_2Cl_2
$\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O})$	(III)	5.86	4.58	5.12	5.37	8.1	CD_2Cl_2
		$\text{C}_{2,9}$	$\text{C}_{3,8}$	$\text{C}_{4,7}$	$\text{C}_{5,6}$	$\text{C}_{10,11}$	CO
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$		146.72	113.49	129.78	128.60	136.58	CD_3COCD_3
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O})$	(I)	145.43	106.80	94.72	92.89	104.32	CD_3COCD_3

schwachen Spin–Spin-Wechselwirkung der α -Protonen beider Ringe zu suchen.

Die Grundstruktur des 3-Benzoxepin-Spektrums ist auch in den Spektren von I–III vorhanden. Man findet jedoch die Signale von $\text{H}_{4,7}$ und $\text{H}_{5,6}$ deutlich, die von $\text{H}_{3,8}$ etwas nach höheren Feldern verschoben, woraus man unmittelbar auf die Koordination der $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppen an den Benzolring schliessen muss [9].

Den gleichen Schluss lassen die ^{13}C -FT-NMR-Spektren von 3-Benzoxepin und I zu (Tab. 2). Hier sind die ^{13}C -Signale des Benzolrings nach der Komplexbildung um mehr als 30 ppm nach höheren Feldern verschoben. Die Signalzuordnung wurde anhand von selektiv protonenentkoppelten Spektren getroffen.

Versuchsbeschreibung

Die NMR-Spektren wurden mit Geräten der Firmen Jeol (C60 HL) und Bruker (HFX-90) bei 60 (^1H) und 22.63 (^{13}C) MHz aufgenommen. Die IR-Messungen erfolgten an einem Gerät der Firma Perkin–Elmer (Modell 21, LiF-Prisma).

Massenspektren: Atlas CH 4, Ionenquelle T04 (Ofenschiffchen).

Alle Arbeiten wurden unter trockener N_2 -Schutzgasatmosphäre durchgeführt, die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Die Ausgangsmaterialien Tricarbonyl-trisacetonitril-chrom(0) [4], Tricarbonyl-diglyme-molybdän(0) [5], Tricarbonyl-trisacetonitril-wolfram(0) [4] und 3-Benzoxepin [7] wurden nach Literaturvorschriften aus handelsüblichen Präparaten synthetisiert.

1. Tricarbonyl(4-7:10-11- η -3-benzoxepin)chrom(0) (I)

1.30 g (5 mmol) Tricarbonyl-trisacetonitril-chrom(0) und 1.44 g (10 mmol) 3-Benzoxepin werden 1 h in 50 ml n-Heptan unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol an Silicagel (Firma Merck, Darmstadt 0.06–0.20 mm) chromatographiert. Das Eluat wird eingeengt und das Rohprodukt aus Methylenchlorid/Pentan (1/5) umkristallisiert. Orange, glänzende Kristalle, 350 mg (25% bez. auf $Cr(CO)_3(CH_3CN)_3$). Analyse: Gef.: C, 55.64; H, 3.03; Cr, 18.53; Mol.-Gew. massenspektr. 280. $C_{13}H_8O_4Cr$ ber. C, 55.80; H, 2.88; Cr, 18.57%; Mol.-Gew. 280.20.

2. Tricarbonyl(4-7:10-11- η -3-benzoxepin)molybdän(0) (II)

1.97 g (6.3 mmol) Tricarbonyl-diglyme-molybdän(0) und 1.44 g (10 mmol) 3-Benzoxepin werden in 50 ml n-Heptan 10 h am Rückfluss erhitzt. Aufarbeitung wie unter 1. Orange Kristalle, 100 mg (5% bez. auf $Mo(CO)_3(C_6H_{14}O_3)$). Analyse Gef. C, 47.83; H, 2.45; Mol.-Gew. massenspektr. 326 bez. auf ^{98}Mo . $C_{13}H_8O_4Mo$ ber. C, 48.17; H, 2.49%; Mol.-Gew. 324.14.

3. Tricarbonyl(4-7:10-11- η -3-benzoxepin)wolfram(0) (III)

0.95 g (2.4 mmol) Tricarbonyl-trisacetonitril-wolfram(0) und 1.21 (8.4 mmol) 3-Benzoxepin werden in 50 ml n-Heptan 10 h am Rückfluss erhitzt. Aufarbeitung wie unter 1. Rote Kristalle, 60 mg (6% bez. auf $W(CO)_3(CH_3CN)_3$). Analyse: Gef. C, 37.8; H, 1.9; Mol.-Gew. massenspektr. 412 bez. auf ^{184}W . $C_{13}H_8O_4W$ ber.: C, 37.89; H, 1.96%; Mol.-Gew. 412.05.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und H. Rühle, Z. Anorg. Allg. Chem., 341 (1965) 137.
- 2 E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H. Rühle und K.E. Schwarzhanz, Chem. Ber., 100 (1967) 1905.
- 3 C.G. Kreiter und S. Özkar, Z. Naturforsch. B, (1977) im Druck.
- 4 D.P. Tate, W.R. Knipple und J. Augl, Inorg. Chem., 1 (1962) 433.
- 5 R.P.M. Werner und T.H. Coffield, Chem. Ind., (1960) 936.
- 6 E. Vogel, W.A. Böll und H. Günther, Tetrahedron Lett., (1965) 609.
- 7 K. Dimroth, G. Pohl und H. Follmann, Chem. Ber., 99 (1966) 634.
- 8 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 4432.
- 9 B. Deubzer, E.O. Fischer, H.P. Fritz, C.G. Kreiter, N. Kriebitzsch, H.D. Simmons Jr. und R. Willeford Jr., Chem. Ber., 100 (1967) 3084.