

AMINOXIDINDUZIERTE LIGANDENSUBSTITUTION AN METALLCARBONYLEN

U. KOELLE

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1, D-51 Aachen (B.R.D.)

(Eingegangen den 28. Oktober 1976)

Summary

Reactions of metal carbonyls $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ and $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ with amine oxides R_3NO ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) in the presence of ligands L' lead to substituted carbonyls $\text{L}'\text{M}(\text{CO})_{m-n}\text{L}_n$, $n = 1, 2$. Yields are dependent on the reactivity of the metal carbonyl towards nucleophiles and the donor-acceptor properties of the ligand L . $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in the presence of pyridine gives $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{py}$ in high yield.

Zusammenfassung

Die Reaktion der Metallcarbonyle $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Aminoxiden R_3NO ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) in Gegenwart von Liganden L' führt zu substituierten Carbonylen $\text{L}'\text{M}(\text{CO})_{m-n}\text{L}_n$ ($n = 1, 2$). Die Ausbeuten sind abhängig von der Reaktivität des Metallcarbonyls gegenüber Nucleophilen und den Donor-Akzeptor-Eigenschaften des Liganden L . $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ liefert in Gegenwart von Pyridin in hoher Ausbeute $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{py}$.

Dieneisentricarbonyle reagieren mit Trimethylaminoxid im Überschuss unter milden Bedingungen zu Trimethylamin, dem Dien, CO_2 und unidentifizierten Oxidationsprodukten des Eisens [1]. Die Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit stöchiometrischen Mengen eines Aminoxids in Gegenwart eines Überschusses an Ligand führt zu Dieneisentricarbonylen [2]. Ein Zwischenprodukt des Aminoxidabbaus, ein Diendimethylamineisendicarbonyl, ist kürzlich isoliert worden [3]. Die hier beschriebenen Versuche sollten zeigen, inwieweit die "Aminoxidreaktion" nach Gl. 1 zur Substitution anderer Metallcarbonyle als der des Eisens anwendbar ist.



Ergebnisse

Die bisher erzielten präparativen Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Hexacarbonyle $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) reagieren bei Raumtemperatur mit Trimethylaminoxid unter Gasentwicklung. Wird kein Ligand L zugesetzt, so übernimmt das gebildete Trimethylamin die Rolle des Liganden und die entsprechenden Trimethylaminpentacarbonyle, $M(\text{CO})_5\text{N}(\text{CH}_3)_3$, können in 25–60 proz. Ausbeute isoliert werden. Zum vollständigen Umsatz des Hexacarbonyls ist hierzu mehr als ein Äquivalent Aminoxid notwendig. Wie Versuche zeigten, reagiert auch das Aminpentacarbonyl bei Raumtemperatur langsam mit Aminoxid wobei es zur oxidativen Zerstörung der Komplexe kommt. Aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entsteht CrO_4^{2-} bei der Reaktion von $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ mit Triäthylaminoxid und Pyridin wurde MnCO_3 isoliert. Die Oxidationsreaktionen lassen sich in Gegenwart guter Donorliganden wie Phosphin oder Pyridin weitgehend unterdrücken. Für die weiteren, in Tab. 1 aufgeführten, Substitutionen wurde statt Trimethyl-Triäthylaminoxid verwendet. Dieses ist in organischen Lösungsmitteln wie Benzol oder CH_2Cl_2 leicht löslich und ermöglicht so eine homogene Reaktionsführung. Zudem sind primär teilweise entstehende Triäthylaminkomplexe labiler als die entsprechenden Trimethylanaloga [4], so dass ein Austausch des Amins gegen andere Liganden leichter erfolgen kann.

In Tab. 2 sind $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen einiger Carbonyle deren Reaktivität mit Aminoxiden, wie sie qualitativ anhand der Gasentwicklung beim Zusammengeben der Komponenten abgeschätzt werden kann, gegenübergestellt. Als Regel lässt sich hieraus ableiten, dass Carbonyle mit einer A_1 -Bande mit Wellenzahlen kleiner als etwa 2000 cm^{-1} mit Aminoxiden nicht mehr reagieren. Dementsprechend bleibt die Reaktion der Hexacarbonyle auch mit einem Überschuss an

TABELLE 1
SUBSTITUIERTE METALLCARBONYLVERBINDUNGEN

Nr.	Substitutionsprodukt ^{a, b}	Ausgangsverb.	Molverhältnis Carbonyl/ Aminoxid	Reaktions- temperatur (°C)	Ausbeute (%)
I	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}(\text{CH}_3)_3$ [4]	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	1/3	20	58
II	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}(\text{CH}_3)_3$ [4]	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	1/3.3	20	40
III	$\text{W}(\text{CO})_5\text{N}(\text{CH}_3)_3$ [4]	$\text{W}(\text{CO})_6$	1/4.5	20	24
IV	<i>trans</i> - $\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ [11]	$\text{W}(\text{CO})_6$	1/5	40	70
V	$\text{W}(\text{CO})_5(\text{py})$ [12]	$\text{W}(\text{CO})_6$	1/1	20	91
VI	<i>cis</i> - $\text{W}(\text{CO})_4(\text{py})_2$ [12]	$\text{W}(\text{CO})_5(\text{py})$	1/4	30	28
VII	$\text{W}(\text{CO})_5\text{NCCH}_3$ [13]	$\text{W}(\text{CO})_6$	1/1	20	95
VIII	<i>cis</i> - $\text{W}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$ [13]	$\text{W}(\text{CO})_5\text{NCCH}_3$	1/1	20	64
IX	$\text{W}(\text{CO})_2(\text{nbd})$ [14]	$\text{W}(\text{CO})_6$	1/2.5	20	32
X	$(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{py})$ [15]	$(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$	1/1.2	40–60	40
XI	$(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$ [16]	$(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$	1/3.8	60–80	53
XII	$[(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\text{nbd})$ [17]	$(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$	1/1.5	40–55	14.4
XIII	$(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{nbd})$ [17]	$(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$	1/1.5	40–55	6
XIV	<i>eq</i> - $\text{Mn}_2(\text{CO})_9(\text{py})$ [8]	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	1/1	20	86

^a Abkürzungen für die Liganden: PPh_3 = Triphenylphosphin, py = Pyridin, nbd = norbornadien, MeCp = Methylcyclopentadienyl. ^b Für andere Darstellungsverfahren siehe angegebene Lit.

TABELLE 2

 $\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN IN cm^{-1} (aus Ref. 18)

	A ₁	E	
W(CO) ₆	2118	2009	} Reaktion bei Raumtemperatur
Mo(CO) ₆	2116	2018	
Cr(CO) ₆	2112	2018	
Mn ₂ (CO) ₁₀	2116	2023	
C ₅ H ₅ Mn(CO) ₃	2018	1945	Reaktion bei 40–60°C
C ₆ H ₆ Cr(CO) ₃	1975	1894	Keine Reaktion bis 80°C

Aminoxid auf der Stufe des Disubstitutionsproduktes, $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$, stehen. Im $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ lässt sich nur eine CO-Gruppe substituieren. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Mono- und der Disubstitutionsprodukte sind für N-Donorliganden wie Pyridin oder Acetonitril unterschiedlich genug, um gezielt eines der beiden Produkte darstellen zu können. Im Falle $\text{L} = \text{Triphenylphosphin}$ bleiben bei der Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit Triäthylaminoxid im Molverhältnis 1/1 stets etwa 30% des Hexacarbonyls unumgesetzt. Das IR-Spektrum des Reaktionsgemisches in CH_2Cl_2 zeigt, dass eine Mischung aus $\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ gebildet worden ist, erkennbar an den A₁-Banden bei 2070 bzw. 2015 cm^{-1} . (Vgl. für den letzteren der beiden Werte die Angabe von Schwenzer, Darensbourg und Darensbourg [5] für $\text{W}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.) Bei etwas erhöhter Temperatur und einem Überschuss an Aminoxid entsteht ausschliesslich das *trans*-disubstituierte Tetracarbonyl IV (vgl. Tab. 1). In einigen Fällen, z.B. beim bis(acetonitril)-Derivat VIII, ist damit die Aminoxid-Methode anderen Darstellungsweisen überlegen. Der für die zweifache Substitution erforderliche Überschuss an Aminoxid führt teilweise zum vollständigen Abbau des Carbonyls, teilweise zur Oxidation des Liganden. Bei der Darstellung von IV wurde im Reaktionsgemisch etwas Triphenylphosphinoxid gefunden. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, sinken die Ausbeuten an Substitutionsprodukt (i) bei der schwerer erfolgenden Zweitsubstitution, (ii) bei dem schwerer reagierenden $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ und (iii) wenn der Ligand ein Olefin ist. Im letzteren Fall tritt verstärkt Oxidation des Metalls ein. Zudem sind die Olefinkomplexe $\text{M}(\text{CO})_4(\text{ol})_2$ auch für $\text{M} = \text{W}$ gegen Basen nicht mehr stabil. Eine Lösung von IX in Hexan zersetzt sich in Gegenwart von Triäthylaminoxid innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur. Noch basenempfindlichere Olefinkomplexe, wie etwa Cycloheptatrienwolframtricarbonyl, konnten mit der Aminoxidreaktion nicht mehr erhalten werden.

Neue präparative Möglichkeiten bieten sich bei den Carbonylen des Mn und Re wie am Beispiel von XIV gezeigt ist. Hier führt, mit Ausnahme einiger Phosphine, sowohl die thermische [6], als auch die photochemische [7] Reaktion in Gegenwart von Lewis-Basen zur Heterolyse der Metall–Metall-Bindung unter Bildung von Salzen $[\text{MnL}_6][\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$. Entsprechend konnten Ziegler et al. [8] die Substitutionsprodukte $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{L}$ nur in geringer Ausbeute isolieren, während XIV mit Triäthylaminoxid/Pyridin bei Raumtemperatur nahezu quantitativ erhalten wird. Weitere Substitutionsversuche, sowie Untersuchungen über den genaueren Ablauf der Aminoxidreaktion werden gegenwärtig unternommen.

TABELLE 3

REAKTIONSBEDINGUNGEN UND AUFARBEITUNG

Verb. Nr.	Reaktionsmischung		Lösungsm.	Aufarbeitung
	Ausgangsprod. (mmol)	Ligand (mmol)		
IV	2,6	3,9	CH ₂ Cl ₂	lsm. abziehen, Rückstand mit Äthanol waschen, aus CH ₂ Cl ₂ /Äthanol auskristallisieren
V	4,2	8,4	CH ₂ Cl ₂	lsm. abziehen, trocknen, aus Pentan und wenig Pyridin umkristallisieren.
VI	3,4	4,8	CH ₂ Cl ₂	Von Oxidationsprodukten abfiltrieren, lsm. einengen, Produkt aus CH ₂ Cl ₂ /Pentan auskristallisieren.
VII	4,2	—	CH ₃ CN	lsm. abziehen, Rückstand aus CH ₂ Cl ₂ /Pentan kristallisieren.
VIII	4,3	—	CH ₃ CN	lsm. einengen, Produkt mit Wasser ausfüllen, mit Hexan waschen, aus Acetonitril umkristallisieren.
IX	2,0	4,0	CH ₂ Cl ₂	lsm. über Al ₂ O ₃ filtrieren, lsm. und Überschuss Norbornadien am Vakuum abziehen, Rückst. mit Hexan extrahieren, bei -30°C aus der Hexanlösung kristallisieren.
X	11,8	5,0	—	Über SiO ₂ filtrieren, alle flüchtigen Anteile am Hochvakuum abziehen
XI	8,8	15	CH ₂ Cl ₂ /Benzol	Rückstand aus Pentan bei -30°C kristallisieren. Reaktionsmischung an Al ₂ O ₃ chromatographieren. Das Produkt wird mit Pentan/Äther 10/1 eluiert und kristallisiert beim Einengen und Kühlen der Lösung
XII ^a	21,4	45	CH ₂ Cl ₂	Reaktionsmischung über Al ₂ O ₃ filtrieren, flüchtige Anteile am Hochvakuum abziehen, XIII mit Pentan herauslösen, bei -30°C kristallisieren. Rückstand aus CH ₂ Cl ₂ /Pentan kristallisieren.
XIII ^a	1,03	5,0	CH ₂ Cl ₂	Reaktionsmischung auf Al ₂ O ₃ geben, unumgesetztes Mn ₂ (CO) ₁₀ mit Hexan und das Produkt mit Äther eluieren, aus Hexan kristallisieren.

^a ¹H NMR (τ -Werte, CCl₄): XII: Cyclopentadienyl-H 5,72 (8H), Komplex. olef.-H 6,38 (4H), Brückenkopff-H 7,36 (2H), Methyl-H 8,12 (6H), Brücken-H 10,68 (2H). XIII: unkomplex. olef.-H 3,41 (2H), Cyclopentadienyl-H 5,71 (4H), Komplex. olef.-H 6,16 (2H), Brückentopf-H 6,88 (2H), Methyl-H 8,12 (3H), Brücken-H 8,73 und 9,62 (2H, J_{AB} 9 Hz).

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Die eingesetzten Metallicarbonyle stammten von der Fa. Strem/Ventron und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Identität und Reinheit der in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen wurde durch teilweise Elementaranalysen, sowie durch Vergleich ihrer Schmelzpunkte und IR-Banden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich mit Angaben in der Literatur sichergestellt. Die IR-Spektren sind, wenn möglich, in Hexanlösung, bei den in Hexan schwerlöslichen Verbindungen IV, VI und VIII in CH_2Cl_2 auf einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 621 aufgenommen worden.

Triäthylaminoxid. Diese Verbindung wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Lecher und Hardy [9] durch Oxidation von Triäthylamin mit 10 proz. H_2O_2 bei 25–30°C erhalten. Der Überschuss an H_2O_2 wurde mit etwas Pt-Asbest zersetzt, die Lösung bei 40°C am Vakuum eingeeengt und der in Benzol aufgenommene Rückstand zuerst mit BaO und dann mit CaH_2 getrocknet. Nach Filtration der Lösung unter Stickstoff kristallisiert das Aminoxid beim Abziehen des

TABELLE 4

DATEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DER VERBINDUNGEN I–XIV

Verb. Nr.	Schmp. beob. (°C)	Schmp. Lit. (°C)	Lit.	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ^a	Analysen (Gef. (ber.) %)	
					C	H
I	75	76	4	2065, 1944, 1917	38.42 (38.25)	3.66 (3.61)
II	70	80	4	2072, 1941, 1921	32.49 (32.56)	2.98 (3.07)
III	100	105	4	2071, 1932, 1920	25.14 (25.09)	2.44 (2.37)
IV	288 (Zers.)	292 (Zers.)	11	2055, 1888	58.33 (58.55)	3.67 (3.68)
V	109	114	12	2070, 1933, 1920	29.90 (29.80)	1.30 (1.25)
VI	ca. 180 (Zers.)	Zers. ab ~120	12	2005, 1878, 1832	37.13 (37.01)	2.17 (2.22)
VII	80	85	13	2075, 1944, 1927	22.91 (23.04)	0.78 (0.83)
VIII	175 (Zers.)	Zers. ab ~100	13	2018, 1901, 1842	25.31 (25.42)	1.56 (1.60)
IX	90	90	14	2043, 1958, 1910	33.96 (34.05)	2.07 (2.08)
X	75	75	15	1934, 1867	58.04 (58.01)	4.57 (4.49)
XI	119	119	16	1934, 1868	68.98 (69.03)	4.77 (4.90)
XII	190 (Zers.)		17	1977, 1919	58.41 (58.49)	4.69 (4.69)
XIII	46–47		17	1969, 1911	63.58 (63.84)	5.31 (5.35)
XIV	83	84	8	2086, 2015, 2002 1980, 1959, 1939	38.00 (38.12)	1.13 ^b (1.14)

^a Lösungsmittel Hexan oder CH_2Cl_2 vgl. exp. Teil. ^b Gef. N, 3.22; ber. N, 3.17%.

Benzols in farblosen Nadeln. Es wurde aus abs. Äther unter strengem Feuchtigkeitsausschluss umkristallisiert. Schmp. 75°C (Lit. [10] 80°C).

Trimethylaminmetallpentacarbonyl I, II und III. Zu einer Suspension von 1 mmol des Hexacarbonyls in Aceton (bei I) oder CH₂Cl₂ (bei II und III) werden 3–5 mmol Trimethylaminoxid in kleinen Portionen unter Rühren zugegeben bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Es wird noch 1 h bei 20°C nachgerührt, das Lösungsmittel abgezogen und der feste Rückstand mit Pentan extrahiert. Beim Einengen und Kühlen der Pentanlösung kristallisieren die Produkte in gelben Nadeln.

Wolfram- und Mangancarbonyl IV–XIV. Zur Lösung oder Suspension des Ausgangscarbonyls wird die in Tab. 3 angegebene Menge an Ligand zugesetzt und Triäthylamin als 1 M Lösung in CH₂Cl₂ oder Benzol bei 20°C langsam zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung wird bei der selben Temperatur oder darüber (vgl. Tab. 1) 0.5–3 h gerührt. Im Falle von V und VII kristallisieren beim anschließenden Kühlen der CH₂Cl₂-Lösung auf –30°C geringe Mengen rückgebildetes W(CO)₅ aus, von denen dekantiert wird. Einzelheiten der Aufarbeitung sind in Tab. 3 angegeben.

Dank

Herrn Prof. Dr. G.E. Herberich bin ich für seine grosszügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Den Herren cand. chem. H.J. Bender und cand. chem. L. Vellen, die im Rahmen ihres Forschungspraktikums einen Teil der Versuche durchführten, möchte ich für ihren Einsatz ebenfalls danken.

Literatur

- 1 Y. Shvo und E. Hazum, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1974) 336.
- 2 Y. Shvo und E. Hazum, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1975) 829.
- 3 J.H. Eckhof, H. Hogeveen und R.M. Kellog, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1976) 657.
- 4 W. Strohmeier, J.F. Guttenberger, H. Blumenthal und G. Albert, Chem. Ber., 99 (1966) 3419.
- 5 G. Schwenzer, M.Y. Darensbourg und D.J. Darensbourg, Inorg. Chem., 11 (1972) 1967.
- 6 W. Hieber und W. Schropp, Z. Naturforsch. B, 15 (1960) 271.
- 7 D.M. Allen, A. Cox, T.J. Kemp, Q. Sultana und R.B. Pitts, J. Chem. Soc., D, (1976) 1189.
- 8 M.L. Ziegler, H. Haas und R.K. Sheline, Chem. Ber., 98 (1965) 2454.
- 9 H.Z. Lecher und W.B. Hardy, J. Amer. Chem. Soc., 70 (1948) 3789.
- 10 R. Huisgen, F. Bayerlein und W. Heydkamp, Chem. Ber., 92 (1959) 3223.
- 11 W. Hieber und J. Peterhand, Z. Naturforsch. B, 14 (1959) 462.
- 12 W. Strohmeier, K. Gerlach und G. Matthias, Z. Naturforsch. B, 15 (1960) 621.
- 13 W. Strohmeier und G. Schönauer, Chem. Ber., 94 (1961) 1346.
- 14 R.B. King und A. Fronzaglia, Inorg. Chem., 5 (1966) 1837.
- 15 W. Strohmeier und K. Gerlach, Z. Naturforsch. B, 15 (1960) 675.
- 16 R.S. Nyholm, S.S. Sandhu und M.H.B. Stiddard, J. Chem. Soc., (1963) 5916.
- 17 M. Herberhold und C.R. Jablonski, Chem. Ber., 102 (1969) 778.
- 18 P.S. Braterman, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, London, 1975.