

Preliminary communication

ZUR SYNTHESE VON TETRAMESITYLMOLYBDÄN-VERBINDUNGEN

W. SEIDEL* und I. BÜRGER

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, August-Bebel-Strasse 2, Jena (D.D.R.)

(Eingegangen den 6. März 1979)

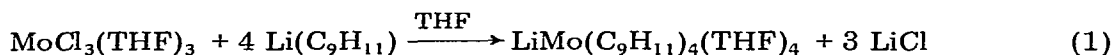
Summary

Molybdenum trichloride reacts with mesityllithium in THF forming $\text{LiMo}(\text{C}_9\text{H}_{11})_4(\text{THF})_4$. This compound is easily oxidized to $\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_{11})_4$. The molybdenum(IV) complex is very stable and paramagnetic. Addition of iodine yields a substance of formula $\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_{11})_4\text{I}_3$ without decomposition of the carbon—metal bond.

Die Mesitylgruppe gehört zu den Liganden, die eine innere Zersetzung von Organoübergangsmetallverbindungen erschweren [1]. So wurden in letzter Zeit entsprechende Komplexe in grösserer Zahl zugänglich. Für Verbindungen des Typs $\text{M}(\text{C}_9\text{H}_{11})_4$ musste ein besonderes Syntheseprinzip Anwendung finden, da diese nicht aus MX_4 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) zugänglich sind. Die Tetramesitylmetalle können aber durch Oxydation der Tetramesitylmetallate(III) erhalten werden [2—4].

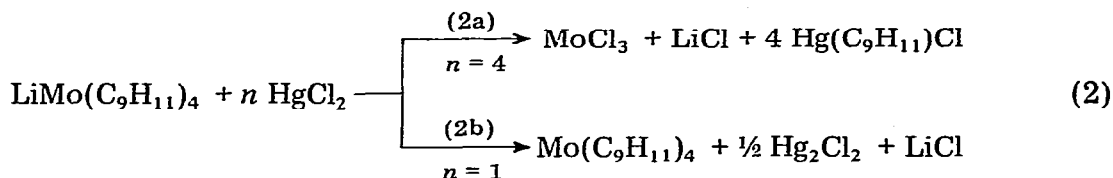
Nach der Darstellung von Verbindungen elektronenarmer 3d-Elemente wurde das Herstellungsverfahren auf das Molybdän als ein homologes Element übertragen. Die Umsetzung von höherwertigen Molybdänhalogeniden mit polaren Organometallen führt in den meisten Fällen zur Reduktion [5]. Mit überschüssigem Phenyllithium wurde Li_3MoPh_6 [6], mit speziellen Grignard-Reagenzien der Verbindungstyp Mo_2R_6 [7] erhalten. Molybdän(IV)chlorid-Addukte konnten mit Dibenzylmagnesium in Tetrabenzylmolybdän übergeführt werden [8]. Es stellt unseres Wissens den bisher einzigen Vertreter von MoR_4 dar.

Setzt man Molybdäntrichlorid als $\text{MoCl}_3(\text{THF})_3$ mit Lithiummesityl in Tetrahydrofuran um, so bildet sich gemäss Gl. 1 Tetramesitylmolybdat(III).

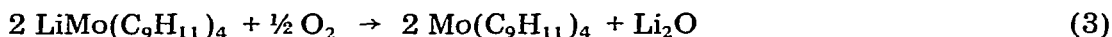


Die Verbindung stellt den ersten Vertreter dieses Komplexstyps beim Molybdän dar und entspricht den Analogien beim Titan [2], Vanadium und Chrom [9]. Ausgehend von den bisherigen Strukturbefunden an derartigen Verbindungen [9] muss dem Zentralatom eine für Molybdän(III) ungewöhnliche tetraedrische Koordination zugeordnet werden.

$\text{LiMo}(\text{C}_9\text{H}_{11})_4(\text{THF})_4$ bildet dunkelgrüne Kristalle und ist ausserordentlich oxydations- und solvolyseempfindlich. Bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur laufen Substitutions- und Redoxvorgang (Gl. 2a,b) nebeneinander ab.

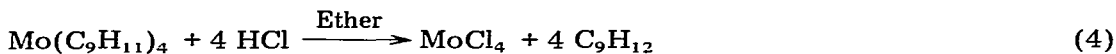


Der at-Komplex ist sehr gut in Tetrahydrofuran und sehr wenig in Diethylether löslich. Er reagiert rasch und in guter Ausbeute mit Sauerstoff zu Tetramesitylmolybdän(IV) (Gl. 3).



Die Oxydation kann in Ether-Suspension oder einfacher mit der Festsubstanz durch Einwirkung trockener Luft durchgeführt werden. Das reine Reaktionsprodukt wird durch Extraktion mit Diethylether in Form schwarzgrüner Kriställchen erhalten. Tetramesitylmolybdän ist thermisch ausserordentlich stabil und gibt bei seiner Zersetzung bei 276°C (DTA) vor allem Mesitylen frei. Es wird von Wasser, nicht-oxydierenden wässrigen Säuren und Laugen nicht angegriffen. Eine Substitutionsreaktion mit Quecksilber(II)chlorid in Tetrahydrofuran konnte auch in der Wärme nicht beobachtet werden.

Auch gegenüber Benzoesäure/Tetrahydrofuran oder Eisessig/Tetrachlorkohlenstoff verhält sich der Komplex inert. Chlorwasserstoff in Diethylether führt in sehr langsamer Reaktion zur Zersetzung gemäss Gl. 4.



Überraschend ist auch die Tatsache, dass die Molybdän-Kohlenstoff-Bindung durch die Einwirkung von Iod in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur nicht gespalten wird. Unter Anlagerung bilden sich grünschwärze Kristalle der Zusammensetzung $\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_{11})_4\text{I}_3$. Aus dieser Verbindung kann das Iod durch Behandlung mit wässrigen Alkalien wieder abgespalten und Tetramesitylmolybdän unverändert zurückgewonnen werden.

Im Gegensatz zu $\text{Mo}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ [8] oder auch $\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4$ [10] besitzt Tetramesitylmolybdän einen paramagnetischen Grundzustand (2.82 BM, 19°C).

Literatur

- 1 P.J. Davidson, M.F. Lappert und R. Pearce, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 219.
- 2 W. Seidel und I. Bürger, *Z. Chem.*, 17 (1977) 185.
- 3 W. Seidel und G. Kreisel, *Z. Chem.*, 16 (1976) 115.
- 4 W. Seidel und I. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 426 (1976) 155.
- 5 B. Heyn, *Z. Chem.*, 7 (1967) 280.
- 6 B. Heyn, *Z. Chem.*, 8 (1968) 426.
- 7 W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N.J. Hill, M. Yagupsky und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 533.
- 8 K.-H. Thiele, R. Opitz und E. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 435 (1977) 45.
- 9 W. Seidel und G. Kreisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 426 (1976) 150.
- 10 M.C. Chisholm, F.A. Cotton und M. Extine, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1329.