

Journal of Organometallic Chemistry, 155 (1978) C29—C33
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PRELIMINARY COMMUNICATION

NEUE $C_5H_5(CO)_2Mo$ -CHELATKOMPLEXE MIT ZWEI IMIDOYL-EINHEITEN

Henri Brunner* und Joachim Wachter

Institut für Chemie der Universität Regensburg,
 D-8400 Regensburg, Universitätsstrasse 31 (B.R.D.)

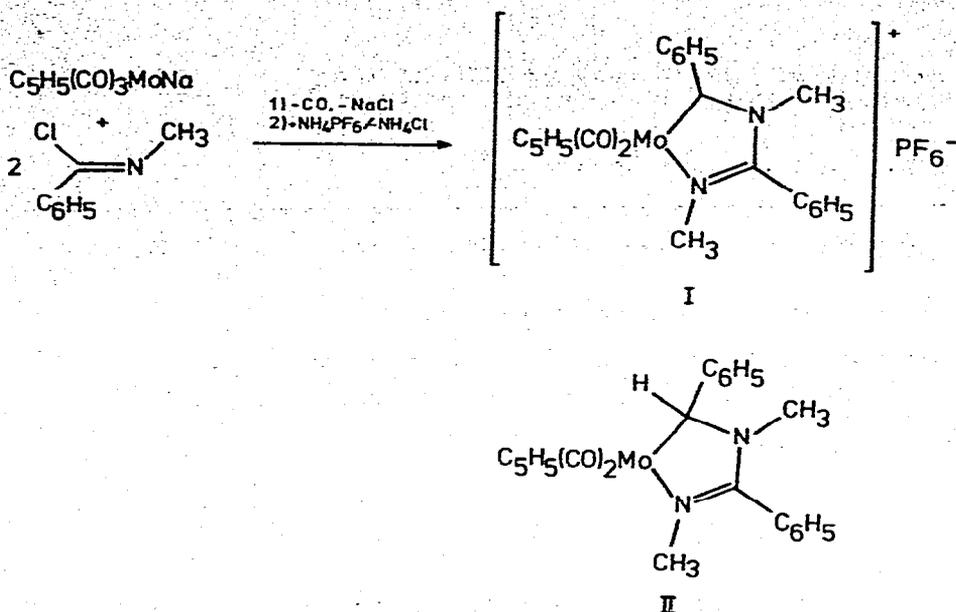
(Eingegangen den 5. Juni 1978)

SUMMARY

In the reaction of N-methylbenzimid chloride, $CH_3N=C(Cl)C_6H_5$, with $C_5H_5Mo(CO)_3Na$, the salt $\{C_5H_5Mo(CO)_2[C(C_6H_5)N(CH_3)C(C_6H_5)N(CH_3)]\}^+Cl^-$ I is formed, the cation of which contains a five-membered chelate ring consisting of 2 imidoyl fragments. As a byproduct the neutral complex $C_5H_5Mo(CO)_2[C(H)(C_6H_5)N(CH_3)C(C_6H_5)N(CH_3)]$ II is obtained which can be considered to be the product of H^- addition to the cation of I.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktion kationischer $C_5H_5(CO)_2Mo$ -Chelatkomplexe mit Nucleophilen^{1,2)} setzten wir zur Darstellung weiterer positiv geladener Komplexe des Typs $[C_5H_5(CO)_2MoLL]^+X^-$, $CH_3N=C(Cl)C_6H_5$ mit $C_5H_5Mo(CO)_3Na$ im Molverhältnis 2:1 um. In siedendem THF bildet sich dabei neben $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ als Hauptprodukt der rotbraune Komplex I ($X^- = Cl^-$), der einen über einen Carbonkohlenstoff und eine Iminogruppierung koordinierten Bisimidoyl-Chelatliganden enthält (Schema³⁾). In geringen Mengen läßt sich bei dieser Reaktion auch die neutrale Verbindung II isolieren, deren analytische Zusammensetzung und spektroskopische Daten auf Entstehung durch Addition eines Hydridions an das Kation von I schließen lassen. Das Chlorid I läßt sich nicht analysenrein erhalten; es wird daher in das entsprechende Hexafluorophosphat I überführt, das aus Aceton/Ether in gelbbraunen Prismen kristallisiert.

Das IR-Spektrum von I ($X^- = PF_6^-$) enthält zwei $\nu_{C=O}$ -Schwingungen bei 2005 und 1950 cm^{-1} , die im Neutralkomplex II auf 1910 und 1804 cm^{-1} erniedrigt sind (Tab.). Die CO-Banden im Chlorid I liegen mit



1954 und 1851 cm^{-1} dazwischen. Während im PF_6^- -Salz I im N-C-N-Bereich nur eine schwache Absorption bei 1580 cm^{-1} feststellbar ist, dürfte eine starke Bande bei 1587 cm^{-1} im Komplex II einer isolierten Iminofunktion entsprechen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von I ($\text{X}^- = \text{PF}_6^-$) in Aceton- d_6 -Lösung zeigt neben einem Singulett für die C_5H_5 -Protonen zwei N- CH_3 -Singuletts. Ihre Lage stimmt überein mit den N-Methylresonanzen eines durch Röntgenstrukturanalyse gesicherten, neutralen Rh(III)-Komplexes, der den gleichen Chelatliganden enthält ³⁾. An den aromatischen Protonen ist eine Aufspaltung in ein Singulett mit der Intensität 5 und mehrere Multipletts mit der Gesamtintensität 5 zu beobachten. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die aromatischen Ringe nicht in der Ebene des Chelatsystems liegen ³⁾ und daß die freie Drehbarkeit des C_6H_5 -Rings zwischen beiden N- CH_3 -Gruppen aufgehoben ist ⁴⁾.

Die gleichen Signalgruppen wie in I treten auch beim Folgeprodukt II auf, nur zum Teil beträchtlich nach höherem Feld verschoben. Neu ist dagegen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II das Singulett eines Methinprotons bei 4.36τ (Tab.).

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von I erlaubt aufgrund der schlechten Löslichkeit des PF_6^- -Salzes keine zuverlässigen Aussagen im Bereich der CO- und Carben-Kohlenstoffatome. Den indirekten Beweis für das Vor-

Tab. IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Parameter der Verbindungen I. ($\text{X}^- = \text{PF}_6^-$)
 und II

IR (KBr)							
	ν_{CO}		ν_{CN}	ν_{PF_6}			
I	2005, 1950 vs		1580 w	850 vs			
II	1910, 1804 vs		1587 s, 1569 m				
$^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte, <i>i</i> -TMS) a)							
	N-CH ₃	CH	C ₅ H ₅	C ₆ H ₅			
I ^{b)}	1 6.73		1 4.07	m 2.31, m 2.35-2.85 (Aceton-d ₆)			
	1 6.17	-					
II ^{c)}	1 7.44		1 5.10	m 2.73 (CDCl ₃)			
	1 7.20	1 4.36					
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ -Werte in ppm bez. auf <i>i</i> -TMS, Breitbandentkopplung)							
	N-CH ₃	CH	C ₅ H ₅	C ₆ H ₅	N-C-N	CO	
I ^{b)}	42.0		96.1	124-132,	168.7	280.1	(Aceton-d ₆)
	52.6			149.7			
II ^{b)}	38.7		96.6	121.5-133.2,	170.1	260.4,	(CDCl ₃)
	47.3	69.15		155.4		250.9	

a) Hochgestellte Ziffern: Multiplizitäten. b) Gerät Bruker WH-90.
 Für die Messung der ^{13}C -NMR-Spektren danken wir Herrn T. Burgemeister.
 c) Gerät Varian T-60.

liegen eines Carbenkohlenstoffs in I liefert dessen Umsetzung mit NaBH_4 .

Dabei erhält man ein mit II identisches Reaktionsprodukt, das zusätzlich zu den in I vorhandenen C₅H₅-, N-Methyl-, N-C-N- und aromatischen C-Resonanzen ein neues Signal bei 69.15 ppm aufweist ⁵⁾. Dieses Signal kann, wie das off-resonance-Spektrum beweist, einem mit einem H verknüpften Kohlenstoffatom zugeordnet werden (Tab.).

Die Bildung von η_1 - bzw. η_2 -Iminoacylkomplexen, Zwischenstufen bei Isonitrilinsertionsreaktionen ^{6,7)}, in einer Konkurrenzreaktion ist nicht zu beobachten.

EXPERIMENTELLES (unter Mitarbeit von W. Mayr)

Alle Operationen sind unter N₂-Atmosphäre und mit trockenen und N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen.

a) Darstellung von I ($X^- = Cl^-$, PF_6^-):

Zu einer Lösung von 1.0 g (3.73 mmol) $C_5H_5Mo(CO)_3Na$ in 100 ml tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.15 g (7.46 mmol) Methylbenzimidchlorid in 20 ml THF und rührt anschließend 30 min $50^\circ C$. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels extrahiert man das verbleibende Öl zweimal mit 40 ml Ether und kristallisiert den braunpulvrigen Extraktionsrückstand aus einem Gemisch von 50 ml CH_2Cl_2 und 50 ml Ether um. In 27 % Ausbeute erhält man so das Chlorid I Form dunkelviolettbrauner Prismen.

Zur Darstellung des PF_6^- -Salzes I löst man 0.7 g (1.43 mmol) d Rohprodukts bei $40-50^\circ C$ in einem Gemisch aus 40 ml Methanol und Methylenchlorid. Der filtrierte dunkelbraunen Lösung setzt man 0.23 g NH_4PF_6 zu. Nach Zugabe von 30 ml Wasser fällt ein brauner Niederschlag aus, der filtrierte und mit Wasser und Ether gewaschen wird. Ausbeute 35 %. Gelbbraune Prismen gewinnt man, indem man 8 des PF_6^- -Salzes in 17 ml Aceton löst, filtrierte, 10 ml Ether zufügt und auf $-35^\circ C$ abkühlt. Fp. $157^\circ C$ (Zers.) (Gef.: C, 46.08; H, 3.5 N 4.27. $C_{23}H_{21}F_6MoN_2O_2P$ ber.: C, 46.16; H, 3.51; N, 4.63 %).

b) Darstellung von II

Der Etherextrakt aus a) wird vom Lösungsmittel befreit und an Kieselgel zunächst mit einem 1:1-Gemisch Pentan/Benzol chromatographiert. Als Vorlauf setzt sich eine rote Zone von $[C_5H_5Mo(CO)]$ ab. Mit Benzol/Ether im Verhältnis 14:1 folgt eine orange Zone, der man durch Abziehen des Lösungsmittels 80 mg (5 %) des hellorangen Komplexes II erhält. Fp. $142-143^\circ C$ (Gef.: C, 60.53; H, 4.97; N, 5.59; Molgew., 456 (massenspekt. bez. ^{93}Mo). $C_{23}H_{22}MoN_2O_2$ ber. C, 60.80; H, 4.38; N, 6.16; Molgew., 454.2.).

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1) H. Brunner und J. Wachter, J. Organometal. Chem., 113 (1976) C58.
- 2) H. Brunner, J. Wachter, K. Schwägerl, M. G. Reisner und I. Bernal., Angew. Chem., im Druck.
- 3) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin und A. J. Oliver, J. Chem. Soc. Dalton, 63 (1974).

- 4) H. Brunner, E. Bauer und J. Wachter, Chem. Ber., 111 (1978) 379.
- 5) Unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6) R. D. Adams, D. F. Chodosh und N. M. Golembeshi, J. Organometal. Chem., 139 (1977) C39.
- 7) R. D. Adams und D. F. Chodosh, Inorg. Chem., 17 (1978) 41.