

WASSERSTOFFVERSCHIEBUNG IM CYCLOHEPTATRIEN-
MOLYBDÄN-TRICARBONYL

W.R. Roth und W. Grimme

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received 21 March 1966)

Durch Wasserstoffwanderung verursachte Doppelbindungsverschiebungen unter dem katalytischen Einfluß von Metallcarbonylen oder von Metallsalzen der VIII. Nebengruppe wurden in den letzten Jahren wiederholt beschrieben ¹⁾. Diese über Metall-Komplexe formulierten Isomerisierungen fanden unterschiedliche Interpretationen ²⁾. Zur Untersuchung von Wasserstoffverschiebungen dieses Typs schien uns der stabile 7-d₁-Cycloheptatrien-Mo(CO)₃ Komplex (I) gut geeignet.

Das Ausgangsmaterial (I) wurde durch Umsetzung von 7-d₁-Cycloheptatrien ³⁾ mit Tris-tetrahydrofuran-molybdän-tricarbonyl ⁴⁾ in n-Hexan bei Raumtemperatur dargestellt und durch Umkristallisieren aus n-Hexan und Sublimation gereinigt. Erhitzt man ca. 0.01 molare Lösungen von (I) in Benzol oder n-Hexan auf Temperaturen um 100°C, so beobachtet man im NMR-Spektrum von (I) eine langsame Neuverteilung des Deuteriums. Bei gleichbleibendem Intensitätsverhältnis der olefinischen Wasserstoffpaare H₁₊₆(7.07 τ) : H₂₊₅(5.75 τ) : H₃₊₄(4.70 τ) von 1 : 1 : 1 nimmt die relative Intensität der Methylenwasserstoff-Signale (7.74 τ bzw. 8.20 τ) zu ⁵⁾. Im Gegensatz zu der 1.5-Wasserstoffverschiebung des freien Cycloheptatriens ³⁾ findet also bei der Thermolyse des Komplexes eine unmittelbare statistische Verteilung des Deuteriums über alle olefinischen Positionen statt.

Massenspektroskopische Analyse von Ausgangs- ($d_0 = 7.0\%$, $d_1 = 90.0\%$, $d_2 = 3.0\%$) und Gleichgewichtsprodukt ($d_0 = 7.6\%$, $d_1 = 89.5\%$, $d_2 = 2.9\%$) stellt einen streng intramolekularen Reaktionsverlauf sicher. Die Kinetik der Isomerisierung wurde in benzolischer Lösung zwischen 80 und 120°C verfolgt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung ergeben sich Aktivierungsparameter von $\Delta H^\ddagger = 31.4$ kcal/Mol und $\Delta S^\ddagger = 7.7$ cal/Grad·Mol. Die Reaktion ist damit mehr als tausendmal schneller als die thermische Wasserstoffverschiebung im freien Cycloheptatrien³⁾, wobei die erhöhte Reaktivität ausschließlich durch den unterschiedlichen Entropiefaktor bedingt wird.

Die statistische, intramolekulare Wasserstoffverschiebung könnte einmal das Resultat von drei gleich schnell erfolgenden parallelen Reaktionen sein ($H_7 \rightarrow C_1$, $H_7 \rightarrow C_2$, $H_7 \rightarrow C_3$). In Analogie zum Cycloheptatrien sollte es dann der Wasserstoff H_a (Abb. 1) sein, der im Reaktionsgeschehen wandert³⁾. Für solche synchron verlaufenden Wasserstoffverschiebungen bietet der Komplex (I) jedoch wesentlich ungünstigere geometrische Voraussetzungen⁶⁾. Andererseits würde eine Zwischenstufe, die eine schnelle Äquilibration aller Cycloheptatrienpositionen gestattet, ebenfalls die statistische Verteilung erklären. Die naheliegende intermediäre Bildung eines Tropylium·MoH(CO)₃ Komplexes (II) würde dieser Forderung genügen⁷⁾ und die Verschiebung des Wasserstoffs H_b (Abb. 1) bedingen. Das NMR-Spektrum des Isomerisierungsproduktes (III) gestattet eine eindeutige Entscheidung zwischen diesen beiden Wegen.

Im Ausgangsmaterial (I) erscheint H_a als breites Singulett bei 8.20 τ , H_b als unscharfes Triplett bei 7.74 τ ⁸⁾. Das Intensitätsverhältnis der Signale von 1 : 1 zeigt gleiche Konzentration der beiden Isomeren (Ia) und (Ib) an. Da eine Deuteriumwanderung keine im NMR-Spektrum erkennbaren strukturellen Folgen hervorruft, sollte bei einer über H_b erfolgenden Isomerisierung das Isomere (Ia) unverändert bleiben, während (Ib) eine statistische Verteilung des Deuteriums erfahren müßte. Umgekehrt sollte eine Isomerisierung über die Verschiebung von H_a nur beim Isomeren (Ia)

und nicht bei (Ib) zu erkennen sein. Tatsächlich beobachtet man, daß im Verlauf der Thermolyse eine langsame Änderung des Intensitätsverhältnisses von $H_a : H_b$ erfolgt. Die anfänglich flächengleichen Signale erreichen im Gleichgewichtszustand ein Verhältnis von 2 : 1 für $H_a : H_b$. Die Intensitäten der Methylen- und Vinylsignale verhalten sich dann wie ca. 1 : 4. Die Isomerisierung erfolgt also ausschließlich durch Verschiebung des Wasserstoffs H_b .

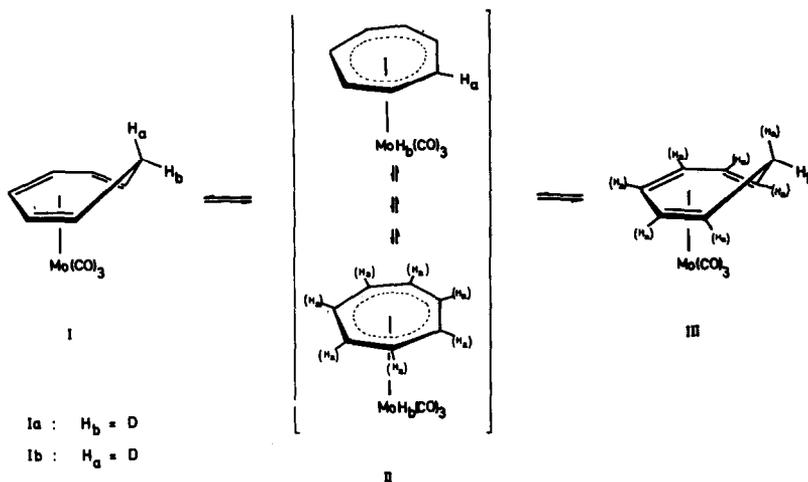
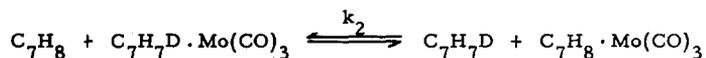


Abb. 1: Wasserstoffverschiebung im Cycloheptatrien $\cdot Mo(CO)_3$

Wird die Thermolyse von (I) in konzentrierten Lösungen (ca. 1.5 molar) vorgenommen, dann kommt es nicht zu größeren Intensitätsdifferenzen zwischen den Wasserstoffsignalen von H_a und H_b , und im Gleichgewichtszustand ist deren Verhältnis 1 : 1; Methylen- und Vinylsignale verhalten sich jetzt wie ca. 1 : 3. Neben der intramolekularen Wasserstoffverschiebung ist hier offenbar eine Isomerisierung $Ia \rightleftharpoons Ib$ erfolgt, deren Geschwindigkeit konzentrationsabhängig ist. Wir haben uns überzeugt, daß diese Umlagerung $Ia \rightleftharpoons Ib$ durch eine geringe Menge Cyclo-

heptatrien verursacht wird, die durch thermische Zersetzung des Komplexes (I) entsteht. Das so gebildete d_1 -Cycloheptatrien, dessen Konzentration mit Hilfe der Isotopenverdünnungstechnik bestimmt wurde, kann in einer bimolekularen Reaktion das im Komplex gebundene Cycloheptatrien verdrängen⁹⁾. Die Geschwindigkeitskonstante dieses Austauschprozesses haben wir für eine benzolische Lösung bei 90°C zu $k_2 = 8.4 \times 10^{-5}$ Liter/Mol · sec bestimmt, in dem wir in der Reaktion von nicht deuteriertem Cycloheptatrien mit (I) massenspektroskopisch den Deuterierungsgrad des komplex- und nicht komplexgebundenen Cycloheptatriens verfolgten.



Bei der eingangs beschriebenen Wasserstoffverschiebung des Cycloheptatrien $\cdot Mo(CO)_3$ in verdünnter Lösung (0.01 molar) hat diese bimolekulare Isomerisierung Ia \rightleftharpoons Ib bei 90°C eine Halbwertszeit von ca. 190 Tagen und stört nicht die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion. In konzentrierten Lösungen wird der Ligandenaustausch zwischen (I) und dem in geringen Mengen durch Zersetzung gebildeten Cycloheptatrien jedoch so schnell, daß die stereospezifische Natur der Wasserstoffverschiebung im Komplex (I) nicht mehr zu erkennen ist.

LITERATUR

- 1) J. E. Arnet und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2954 (1961); G. F. Emerson und R. Pettit, ebenda **84**, 4591 (1962); R. F. Heck und D. S. Breslow, ebenda **83**, 4023 (1961); R. W. Goetz und M. Orchin, ebenda **85**, 1549 (1963); F. Asinger, B. Fell und P. Krings, Tetrahedron Letters **6**, 633 (1966) und dort angegebene Literatur.
- 2) G. F. Emerson und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4591 (1962); L. Roos und M. Orchin, ebenda **87**, 5502 (1965).
- 3) A. P. Ter Borg, H. Kloosterziel und N. Van Meurs, Rec. Trav. Chim. **82**, 717 (1963).

- 4) T.H. Coffield und R. P. M. Werner, US-Pat. 3 124 600 (Ethyl Corp.); C.A. 60, 15914 (1964).
- 5) Für die Zuordnung der NMR-Signale vgl. M.A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. [London] 1961, 2037.
- 6) J. P. Dunitz und P. Pauling, Helv. Chim. Acta 43, 2188 (1960).
- 7) In Analogie zum Tropylium $\cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ Kation ist eine siebenzählige Symmetrieachse des Tropyliumliganden nicht erforderlich; vgl. J. E. Mahler, D. A. K. Jones und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 86, 3589 (1964).
- 8) Die Zuordnung erfolgte in Analogie zum freien Cycloheptatrien; vgl. F. R. Jensen und L. A. Smith, J. Amer. chem. Soc. 86, 956 (1964). Zur Analyse des NMR-Spektrums von Cycloheptatrien $\cdot \text{Mo}(\text{CO})_3$ siehe H. Günther und R. Wenzl, Tetrahedron Letters (zur Publikation eingereicht).
- 9) vgl. T. A. Manuel und F. G. A. Stone, Chem. and Ind. 1960, 231.