

## PHOTOCHEMIE VON ACETYLENEN IN GEGENWART VON METALLCARBONYLEN II

Die thermische und photochemische Reaktion von  
Cyclooctin und Molybdänhexacarbonyl

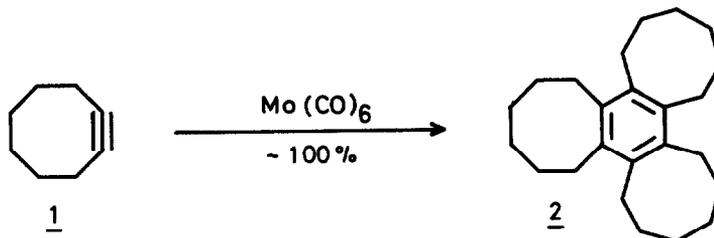
Heinz Kolshorn, Herbert Meier und Eugen Müller  
aus dem Chemischen Institut der Universität, D-74 Tübingen

(Received in Germany 6 March 1972; received in UK for publication 11 March 1972)

Vor kurzem haben wir über das thermische und photochemische Verhalten von Cyclooctin in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl berichtet <sup>1)</sup>. Die Untersuchung der Reaktion von Molybdänhexacarbonyl und Cyclooctin läßt wegen der durch die Variation des Zentralatoms veränderten Donor-Acceptor Wechselwirkung zwischen den beiden Reaktanden und wegen der unterschiedlichen Symmetrie des Metallcarbonyls teilweise andere Produkte erwarten.

### Thermische Reaktion

Die Dunkelreaktion des Cyclooctins ergibt in Gegenwart von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  nach mehrwöchigem Stehen in Benzol bei Zimmertemperatur ausschließlich Tris-cyclooctenobenzol (2).



Die durch Metallcarbonyle katalysierte thermische Trimerisierung von Acetylenen ist bei höheren Temperaturen schon verschiedentlich beobachtet worden <sup>2)</sup> und läuft hier wie bei der  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Katalyse wegen der erhöhten Reaktivität des Cyclooctins schon bei Raumtemperatur ab.

### Photochemische Reaktion

Strahlt man bei 25 °C in den langwelligen Absorptionsbereich des Molybdänhexacarbonyls ein, so entstehen unter CO-Abspaltung koordinativ ungesättigte Bruchstücke, denen eine verzerrte quadratisch pyramidale Struktur ( $\text{C}_{4v}$ ) bzw. eine verzerrte trigonal pyramidale Struktur ( $\text{D}_{3h}$ ) zugeschrieben wird <sup>3)</sup>.

Durch Einlagerung des zugesetzten Alkins als einzähniger  $\pi$ -Donator in die Koordinationslücke



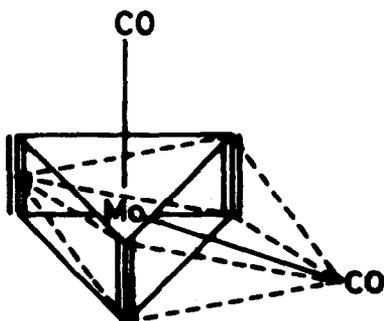
Der aus dem Primärkomplex zunächst gebildete, IR-spektroskopisch nachweisbare <sup>5)</sup> trans-Diacetylen-Molybdäncarbonylkomplex isomerisiert sich zur cis-Verbindung, aus der eine cyclisierende Carbonylierung zum Chinon-Komplex erfolgen kann. In einem weiteren Reaktionsschritt zersetzt sich die instabile Chinon-Molybdäncarbonylverbindung unter Ablösung des Liganden zum Biscyclooctenochinon <sup>1)</sup> bzw. Biscyclooctenohydrochinon (4). (Fp. 248 °C, gef.: C 78,6 H 9,5 ber.: C 78,8 H 9,5 %). Im Gegensatz zur Chinon-Bildung aus Cyclooctin und Eisenpentacarbonyl <sup>1)</sup> erfolgt die Ablösung des organischen Liganden hier bevorzugt reduktiv <sup>6)</sup>

Die dritte Substitution des n-Donators CO im Diacetylen-Molybdäncarbonylkomplex durch den  $\pi$ -Donator Cyclooctin führt zu einem roten Tris-cyclooctin-Molybdänmonocarbonylkomplex (Fp. 122 °C (Z); gef.: C 66,8 H 8,7 ber.: C 66,9 H 8,1 %). Im IR-Spektrum findet man eine metallgebundene CO-Gruppe bei 1995 cm<sup>-1</sup> und eine intensive Bande bei 1585 cm<sup>-1</sup> für das Mehrfachbindungssystem. Die im Vergleich zum freien Cyclooctin ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  2225 cm<sup>-1</sup>) intensive und in den Doppelbindungsbereich verschobene Valenzschwingung der Dreifachbindung führen wir versuchsweise auf eine starke Verdrillung des Liganden und des  $\pi$ -Bindungssystems durch die Komplexbildung zurück <sup>7)</sup>

Analyse und osmometrische Molekulargewichtsbestimmung des Komplexes zeigen, daß die drei Cyclooctin-Liganden fünf CO Moleküle ersetzen; d. h. zwei Cyclooctinsysteme fungieren als zweizählige Liganden und das dritte als einzähliger. Die 6. Koordinationsstelle des Molybdän-Oktaeders wird von einem CO besetzt, das nicht zugunsten eines dritten zweizähligen Cyclooctins eliminiert werden kann, da drei zweizählige Alkin-Liganden sich nicht um ein Element der sechsten Nebengruppe als Zentralatom anordnen lassen <sup>8)</sup>

Die unterschiedliche Bindungsweise der Alkin-Liganden bezieht sich bei den bisher bekannten Komplexen dieses Typs <sup>4, 8, 9)</sup> auf kanonische Grenzstrukturen, deren Resonanz die gleichartige Bindung aller drei Alkin-Moleküle beinhaltet. Dies konnte durch H-NMR-Messungen bewiesen werden <sup>9)</sup> und wurde von uns für den Komplex (Tolan)<sub>3</sub>Mo(CO) mit der <sup>13</sup>C-Kernresonanzspektroskopie verifiziert. Die acetylenischen Signale sind in diesem Komplex gegenüber dem freien Tolan um 80,8 ppm bzw. 100,3 ppm zu tiefem Feld verschoben. Diese extreme Tieffeldverschiebung ist möglicherweise auf die doppelte Donatorwirkung des Acetylens zurückzuführen, wodurch die Elektronendichte an den Acetylenkohlenwasserstoffatomen stark reduziert wird. Die Aufspaltung der Alkinsignale wird durch die Anisotropie der metallgebundenen CO-Gruppe bedingt. Abweichend davon haben wir für den Komplex 3 charakteristische Signale bei 95,0 und 106,8 ppm (rel. TMS) erhalten. Während die Absorption bei 95,0 ppm keine merkliche Verschiebung im Vergleich zum Acetylenkohlenstoff im freien Cyclooctin (94,7 ppm) aufweist, ist für das zweite <sup>13</sup>C Signal bei 106,8 ppm eine Koordinationsverschiebung von 12,1 ppm nach tieferem Feld festzustellen.

Aus diesem Sachverhalt folgt, daß der Komplex 3 verschieden gebundene Acetylenmoleküle ent-



— trigonale Struktur  
 - - - - oktaedrische Struktur

hält und somit kein resonanzhybridisiertes System vorliegt. Eine naheliegende Erklärung dafür ist, daß im Gegensatz zu der trigonal prismatischen Anordnung im Tolan-Molybdäncarbonylkomplex, im Cyclooctin-Molybdäncarbonylkomplex eine verzerrte oktaedrische Struktur auftritt. Auch die thermische Zersetzung des Komplexes 3, die neben Cyclooctin das Benzolderivat 2 ergibt, steht in Kontrast zur Pyrolyse der bisher bekannten  $(\text{Alkin})_3\text{Mo}(\text{CO})$ -Komplexe.

Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk und der Direktion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein.

#### L i t e r a t u r

- 1) H. Kolshorn, H. Meier, Eu. Müller, Tetrahedron Letters 1971, 1469.
- 2) W. Hübel, C. Hoogzand, Chem. Ber. 93, 103 (1960).  
C. W. Bird in "Transition Metal Intermediates in organic Synthesis", Academic Press, 1967.
- 3) M. J. Boylan, P. S. Braterman, A. Fullarton, J. Organomet. Chem. 31, C 29-C30 (1971).  
I. Nasielsky, P. Kirsch, L. Wilputte-Steinert, J. Organomet. Chem. 29, 269 (1971).  
M. A. Graham, A. I. Rest, I. I. Turner, J. Organomet. Chem. 24, C 54-C 56 (1970).  
D. I. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, J. Amer. chem. Soc. 93, 2807 (1971).
- 4) Vgl. W. Strohmeier, D. v. Hobe, Z. Naturf. 19b, 959 (1964).
- 5) I. W. Stolz, G. R. Dobson, R. K. Sheline, Inorg. Chem. 2, 1264 (1963).
- 6) Vgl. auch F. Calderazzo, R. Henzi, J. Organomet. Chem. 10, 483 (1967).
- 7) P. Heimbach, R. Traunmüller in "Chemie der Metall-Olefin-Komplexe", Verlag Chemie 1970.
- 8) R. B. King, Inorg. Chem. 7, 1044 (1968).
- 9) D. P. Tate, I. M. Augl, W. M. Ritchey, B. L. Ross, I. G. Grasselli, J. Amer. chem. Soc. 86, 3261 (1964).