

Preliminary communication

REAKTIVITÄT DER M—M-MEHRFACHBINDUNG IN METALLCARBONYL-DERIVATEN

VII*. AKTIVIERUNG VON CARBODIIMIDEN DURCH $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$ ALS $\mu(\eta^1:\eta^2)$ LIGAND UNTER ERHALT DER Mo—Mo-DREIFACHBINDUNG

HENRI BRUNNER, BEATE HOFFMANN und JOACHIM WACHTER*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstr. 31,
 D-8400 Regensburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 17. Mai 1983)

Summary

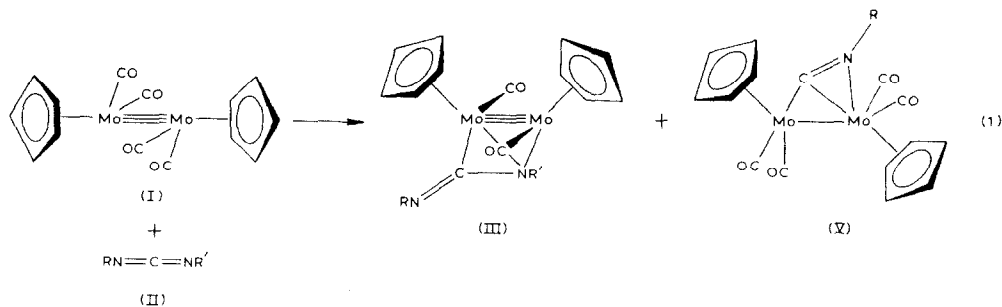
The reaction of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ($\text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$) with an excess of carbodiimides $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}'$ results in the substitution of two carbonyl groups to give the new asymmetrically bridged complexes $\text{Cp}_2(\text{CO})_2\text{Mo}_2\mu(\eta^1:\eta^2\text{-RN}=\text{C}=\text{NR}')$ with $\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2\mu(\eta^1:\eta^2\text{-C}\equiv\text{NR})$ complexes as by-products.

Als Modellsubstanz zum Studium katalytischer Reaktionen von Übergangsmetallclustern erfreut sich besonders das eine reaktive M—M-Dreifachbindung enthaltende $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$, I, grosser Beliebtheit. Dies wird durch eine Vielfalt von Additionsreaktionen dokumentiert, die entweder unter Erhalt [2] oder Bruch der Metall—Metall-Bindung [1,3] ablaufen, eingeschlossen der Aufbau von Dreikern- [4] und Vierkernclustern [5]. Dagegen sind aus der Verbindungsklasse $\text{Cp}_2(\text{CO})_n\text{Mo}_2\text{L}_m$, die sich durch direkte CO-Substitution an der M—M-Dreifachbindung ableiten lässt, nur Beispiele für $n = 3, m = 1$ [6] und $n = 0, m = 4$ [7] bekannt.

Die Substitution von zwei CO-Gruppen in I gelingt bei der Umsetzung mit den Carbodiimiden II in zehnfachem Überschuss in Toluol bei 100°C (Gl. 1). Die sich in 28–48% Ausbeute bildenden Komplexe IIIa–IIIc bauen sich gemäss Elementaranalysen, Massenspektren und spektroskopischen Daten aus einem $\text{Cp}(\text{CO})\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}$ -Kern, einer $(\eta^1:\eta^2)$ Carbodiimidbrücke als σ, π -Donor und zwei unsymmetrischen ("semi-bridging") CO-Brücken auf.

Die vorgeschlagene Struktur stützt sich im besonderen auf die Nichtäquivalenz

*VI. Mitteilung siehe Ref. 1.



- (a) R = (CH₃)₃C, R' = C₆H₅;
 (b) R = R' = C₆H₅;
 (c) R = R' = *p*-CH₃C₆H₄)

der Cp-Protonen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum, die drastische Herabsetzung der ν(CN)-Frequenzen im IR-Spektrum als Folge des gestörten Heterokumulenebindeungssystems und die Gegenwart von zwei CO-Resonanzen im ¹³C-NMR-Spektrum einer mit ¹³CO angereicherten Probe von IIIb. Die CO-Liganden unterliegen also nicht dem für unsymmetrisch verbrückte Carbonyle üblichen raschen Austausch [2]. Den chemischen Beweis für den "ungesättigten" Charakter liefert die an IIIb durchgeführte Addition von drei Molekülen CO (250 bar, 40°C) unter Bildung von Cp₂Mo₂(CO)₅(η²-C₆H₅N=C=NC₆H₅), IV, die in siedendem Toluol reversibel verläuft. Da keine Tetracarbonylkomplexe beobachtet werden, muss dieser Vorgang unter Lösung bzw. Wiederverknüpfung einer Metall-Ligand-Bindung ausbalanciert werden, wofür sich in erster Linie die Mo-N-σ-Bindung anbietet.

TABELLE 1
 SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE III-V

IR (cm ⁻¹ , KBr)					
	ν(CO)		ν(CN)	ν(N-C-N)	
IIIa	1870, 1772s			1622s	
IIIb	1895, 1793s			1602m, 1580s	
IIIc	1895, 1775s			1610w, 1585s, 1495m	
IV	2017m, 1952, 1928, 1843s			1592m, 1492m, 1391s	
Vb	1970m, 1925, 1880, 1840s		1677s		
Vc	1965m, 1930, 1872, 1845s		1696s		

¹ H-NMR (δ-Werte, <i>i</i> -TMS in CDCl ₃ -Lösung) ^a					
	CH ₃	CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₅ H ₅	C ₆ H ₆	Gerät
IIIa	1.60		5.30, 5.68	^m 6.86- ^m 7.23	Bruker WM 250
IIIb			5.40, 5.75	^m 6.89- ^m 7.84	Bruker WM 250
IIIc		2.22, 2.42	5.43, 5.78	^m 6.85- ^m 7.72	Bruker WM 250
IV			4.80, 5.35	^m 7.09- ^m 7.30	Bruker WM 250
Vb			5.38, 5.40	^m 7.27	Varian T-60
Vc		2.37	5.35, 5.38	^m 7.18	Varian T-60

¹³ C-NMR (δ-Werte, <i>i</i> -TMS in CDCl ₃ -Lösung, breitbandenkoppelt, Gerät Bruker WH 90)				
	C ₅ H ₅	C ₆ H ₅	N-C-N	CO
IIIb	90.2, 102.2	122.7-129.5, 143.9	157.2	240.8, 243.7

^a Alle Signale sind Singulettts mit Ausnahme von m = Multiplett mit angegebenem Schwerpunkt.

Als Nebenprodukte lassen sich die Komplexe Vb, Vc in 13 bzw. 17% Ausbeute (Gl. 1) isolieren; Va lässt sich dagegen nicht nachweisen. Sie stimmen in ihren spektroskopischen Eigenschaften mit den aus $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$ und Isocyaniden direkt darstellbaren $\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2\mu(\eta^1:\eta^2)$ -Isocyanidkomplexen überein [8].

In den Komplexen IIIa–IIIc ist erstmals eine η^2 -Koordination eines Carbodiimidliganden realisiert [9]. Im Gegensatz zu Allen, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, das in einem $\mu(\eta^2:\eta^2)\text{Mo}_2$ -Spirokomplex vorliegt [10], bevorzugen die Heteroallene $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}'$ und 2-Propandiazomethan [11] $\eta^1:\eta^2$ -Brücken als Folge der durch die Gegenwart von Stickstoff ermöglichten $\sigma+\pi$ -Koordination. Während jedoch $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ und $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}_2)\text{CH}_3$ ebenso wie andere stickstoffhaltige, ungesättigte Liganden, wie z.B. *N,N*-Dimethylcyanamid [12], mit I reine Additionsverbindungen bilden, bleibt bei den Carbodiimiden das $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Grundgerüst erhalten. Die hieraus resultierende Reaktivität ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und unter Verwendung von trockenen und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Carbodiimide IIa–IIc wurden nach einem bereits beschriebenen Verfahren aus den entsprechenden Thioharnstoffen dargestellt [13].

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe III und V. 400 mg (0.9 mmol) I werden in 100 ml Toluol gelöst, mit dem zehnfachen Überschuss des betreffenden Carbodiimids II versetzt und 20 h bei 100°C gerührt. Bei der Chromatographie an SiO_2 (Säule 22 × 4 cm) lassen sich mit Toluol zwei rote Zonen isolieren. Während die zweite Zone die Komplexe III bereits in hinreichender Reinheit enthält, wird die erste Zone einer nochmaligen Chromatographie unterworfen mit Toluol/Pentan 1/1 als Eluens. Dabei trennt sich zunächst $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ ab, gefolgt von den Komplexen V. Alle Komplexe werden aus Ether/Pentan-Gemischen 1/1 bis 1/3 umkristallisiert und werden mit Ausnahme von IIIc analysenrein erhalten.

TABELLE 2

AUSBEUTEN, EIGENSCHAFTEN UND ANALYSENERGEBNISSE DER KOMPLEXE III–V

	Ausbeute (%)	Fp. (°C)	Summenformel	Molgew. (Gef. ^a (Ber.))	Analysenergebnisse (Gef. (Ber.)) (%)			
					C	H	N	O
IIIa	28	148–152	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_2$	544 (552.3)	49.95 (50.01)	3.78 (4.38)	5.00 (5.07)	
IIIb	34	155–159	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_2$	564 (572.3)	52.01 (52.46)	3.57 (3.52)	4.84 (4.89)	
IIIc	48		$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_2$	592 (600.4)				
IV	27	157 (Zers.)	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_5$	648 (656.4)	51.17 (51.24)	3.11 (3.07)	4.25 (4.27)	11.77 (12.19)
Vb	17	160–163	$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Mo}_2\text{NO}_4$	529 (537.2)	46.91 (46.95)	2.84 (2.81)	2.87 (2.61)	
Vc	12	167–169	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Mo}_2\text{NO}_4$	543 (551.3)	47.88 (47.93)	2.99 (3.11)	2.31 (2.54)	

^a Felddesorptionsmassenspektren (Gerät Varian 311A) aus Toluol- bzw. Aceton-Lösungen, bezogen auf ⁹²Mo.

Carbonylierung von $Cp_2(CO)_2Mo_2\mu(\eta^1:\eta^2-C_6H_5N=C=NC_6H_5)$, IIIb. Die Lösung von 400 mg (0.7 mmol) IIIb in 20 ml Toluol wird in einem 100-ml-Rollautoklaven nach mehrmaligem Spülen mit CO mit 250 bar CO bei 40°C zur Reaktion gebracht. Nach 20 h ist eine deutliche Farbaufhellung von dunkelrot nach orangerot bemerkbar. Komplex IV lässt sich durch Chromatographie an SiO₂ (Elutionsmittel Toluol) und nachfolgende Umkristallisation aus Ether/Pentan 1/1 in rotbraunen Prismen isolieren.

Thermolyse von $Cp_2(CO)_5Mo_2(\eta^2-C_6H_5N=C=NC_6H_5)$, IV. Die Lösung von 220 mg (0.34 mmol) IV in 100 ml Toluol wird 2.5 h am Rückfluss gekocht. Durch Chromatographie an SiO₂ lässt sich mit Toluol ein dunkelroter Komplex eluieren, der sich in seinen spektroskopischen Eigenschaften als identisch mit IIIb erweist.

Literatur

- 1 H. Brunner, H. Buchner, J. Wachter, I. Bernal und W.H. Ries, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) 247.
- 2 Übersichtsartikel: M.D. Curtis, L. Messerle, N.A. Fotinas und R.F. Gerlach, *ACS Symp. Ser.*, 155 (1981) 221; F.A. Cotton und R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley 1982, S. 245 ff.
- 3 W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 707; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1575; J.-F. Petignani und H. Alper, *Organometallics*, 1 (1982) 1095.
- 4 M.D. Curtis und W.M. Butler, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1980) 998; N.D. Feasy, S.A.R. Knox und A.G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 75; F.A. Cotton und W. Schwotzer, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 629.
- 5 P. Braunstein, J.-M. Jud, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini und E. Sappa, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 307; P. Brun, G.M. Dawkins, M. Green, A.D. Miles, A.G. Orpen und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 926.
- 6 J. Wachter, A. Mitschler und J.G. Riess, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2121.
- 7 H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, 1 (1982) 1107; H. Brunner, J. Wachter und H. Wintergerst, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 77.
- 8 R.D. Adams, D.A. Katahira und L.-W. Yang, *Organometallics*, 1 (1982) 231.
- 9 Zur Koordination von Carbodiimiden in Eisencarbonylkomplexen s. J. Doherty, A.R. Manning und F.S. Stephens, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3332 und dort zit. Lit.
- 10 M.H. Chisholm, L.A. Rankel, W.I. Bailey jr., F.A. Cotton und C.A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 802.
- 11 L.K. Bell, W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organometal. Chem.*, 240 (1982) 381.
- 12 W.I. Bailey, jr., M.H. Chisholm, F.A. Cotton, C.A. Murillo und L.A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 802.
- 13 R. Appel, R. Kleinstück und K.D. Ziehn, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1335.