

Journal of Organometallic Chemistry, 243 (1983) 437–441
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

SYNTHESE NEUER AMINOCARBENCHLOROMOLYBDÄN-KOMPLEXE AUS $C_5H_5(CO)_3MoNa$ UND N -METHYL BENZIMIDCHLORID, $C_6H_5C(Cl)=NCH_3$

HENRI BRUNNER, WILFRIED MEYER und JOACHIM WACHTER *

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

(Eingegangen den 27. September 1982)

Summary

In the reaction of N -methylbenzimidoyl chloride, $C_6H_5C(Cl)=NCH_3$, with $C_5H_5(CO)_3MoNa$, the neutral aminocarbenechloromolybdenum complex $C_5H_5(CO)_2Mo(Cl)[C(C_6H_5)N(CH_3)C(C_6H_5)NCH_3]$ (III) is formed. In boiling THF III reacts with intramolecular CO substitution to give $C_5H_5(CO)Mo(Cl)-[C(C_6H_5)N(CH_3)C(C_6H_5)\dot{N}CH_3]$ which contains a five-membered chelate ring.

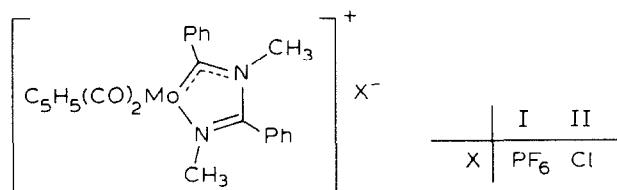
Zusammenfassung

Bei der Reaktion von N -Methylbenzimidchlorid, $C_6H_5C(Cl)=NCH_3$, mit $C_5H_5(CO)_3MoNa$ wird der neutrale Aminocarbenechloromolybdän-Komplex $C_5H_5(CO)_2Mo(Cl)[C(C_6H_5)N(CH_3)C(C_6H_5)NCH_3]$ (III) gebildet. III reagiert in siedendem THF unter intramolekularer CO-Substitution zu $C_5H_5(CO)Mo(Cl)[C(C_6H_5)N(CH_3)C(C_6H_5)\dot{N}CH_3]$, das einen fünfgliedrigen Chelatring enthält.

Einleitung

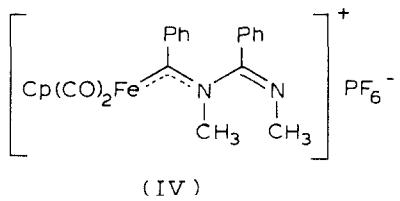
N -Methylbenzimidchlorid, $C_6H_5C(Cl)=NCH_3$, enthält sowohl ein elektrophiles als auch ein nukleophiles Reaktionszentrum. Die dadurch bedingte Koordinationsvielfalt in Übergangsmetall-Komplexen lässt sich durch das Metall und die Reaktionsbedingungen beeinflussen. Während unter milden Bedingungen η^1 - bzw. η^2 -Iminoacylkomplexe gebildet werden [1–3], erfolgt bei höheren Temperaturen eine Dimerisierung zu einem N -Imidoaminocarbenliganden, der in der Regel chelatisiert ist. Diese Komplexe sind ausgehend von $[Rh(CO)_2Cl]_2$ [4] und $(CO)_4CoNa$ [1] neutraler Natur, die aus $C_5H_5(CO)_3MoNa$ [5] und $C_5H_5(CO)_2FeNa$ [6] gebildeten Komplexe wurden bisher nur in Form von PF_6 -Salzen, wie z. B. I, charakterisiert. Halogenhaltige Zwischenstufen, wie z. B. das Chlorid II, konnten bisher nicht sicher

nachgewiesen werden. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über einen neuartigen Chloro-molybdäncarben-Komplex, dessen unterschiedliche Stabilität in verschiedenen polaren Lösungsmitteln für den weiteren Reaktionsablauf entscheidend ist.



Ergebnisse und Diskussion

Bei der Reaktion von $C_5H_5(CO)_3MoNa$ mit $C_6H_5C(Cl)=NCH_3$ im Molverhältnis 1/2 bildet sich in siedendem THF neben $[C_5H_5(CO)_3Mo]_2$ als Hauptprodukt der rotbraune Komplex III, dessen analytische Charakterisierung durch seine Instabilität in Lösung stark erschwert wird. Die Zusammensetzung wird durch das Felddesorptionsmassenspektrum bestätigt, das das Molekülion enthält und nicht nur ein eventuelles Kation. Leitfähigkeitsmessungen zeigen, dass es sich um einen neutralen Komplex handelt ($\Lambda = 1.95 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, Aceton 22°C).



Das IR-Spektrum (Tab. 1) enthält zwei $\nu(CO)$ -Frequenzen bei 1954 und 1851 cm^{-1} . Eine $\nu(CN)$ -Frequenz bei 1658 cm^{-1} , die bei allen Komplexen mit dem chelatisierten Liganden fehlt, entspricht einer nicht koordinierten C–N-Doppelbindung. Eine niedrigere Absorption bei 1497 cm^{-1} lässt sich dem M=C=N-Bindungssystem zuordnen.

Wie aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 2) zu entnehmen ist, existiert III in Form von zwei Isomeren. Durch fraktionierte Kristallisation bei -35°C lässt sich Isomer A zu 58% anreichern. Oberhalb von -10°C stellt sich rasch ein Gleichgewicht A/B = 43/57 ein. Für jedes Isomer sind je ein Singulett für die Cp-Protonen und je

TABELLE 1

IR-SPEKTREN (cm^{-1}) DER VERBINDUNGEN I-IV (KBr)

	$\nu(CO)$	$\nu(C-N)$
I [5]	2005, 1950vs	1580w
II	2005, 1950vs	
III	1954, 1851vs	1658, 1497m
V	1937vs (CH_2Cl_2)	1597, 1550w

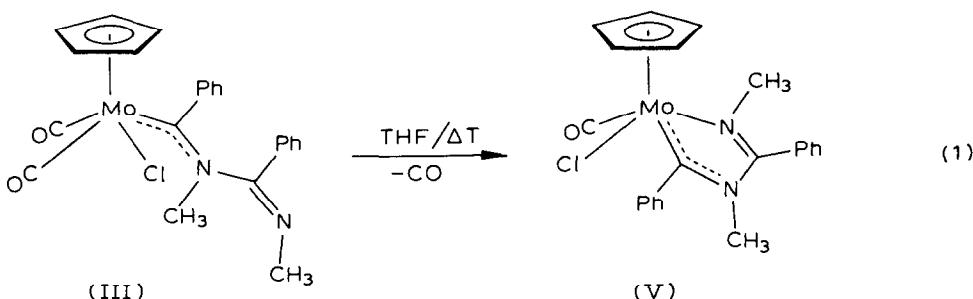
TABELLE 2

NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN III UND V (δ -Werte, i-TMS in CDCl_3 -Lösung)

$^1\text{H-NMR}^a$	N-CH ₃	C ₅ H ₅	C ₆ H ₅			
IIIA	3.37, 3.86	5.20	^m 7.7–6.3			
IIIB	3.50, 3.92	5.19				
V	2.94, 3.77	5.03	^m 7.39			
$^{13}\text{C-NMR}^b$	N-CH ₃	C ₅ H ₅	C ₆ H ₅	N-C-N	C-O	M-C-N
V	38.9, 47.1	95.1	130.2–126.4, 149.7	162.7	248.6	260.4

^a Alle Signale sind Singulets mit Ausnahme von m = Multiplett. Messtemperatur –10°C für III und 26°C für V. ^b Breitbandentkoppelt.

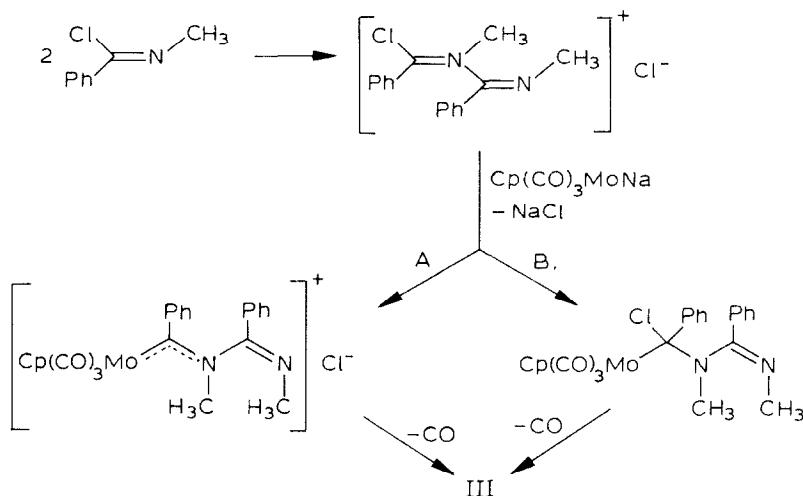
zwei Singulets für die chemisch nicht äquivalenten N-CH₃-Gruppen beobachtbar. Da in dem zu III ähnlichen Cp(CO)₂Fe-N-imidoylaminocarben-Kation IV nur ein Satz von Signalen beobachtet wird [6], d. h. der Aminocarbenteil bevorzugt orientiert



zu sein scheint, glauben wir die Isomere A und B als *cis/trans*-Isomere in Bezug auf die quadratisch-pyramidale Geometrie des Moleküls auffassen zu können [7]. Cyclopentadienyl-dicarbonyl-Komplexe dieses Strukturtyps unterziehen sich einer raschen, von der Natur der Liganden bestimmten *cis/trans*-Isomerisierung [8].

Trotz der dem Imidoylaminocarben-Liganden zugeschriebenen konformativen Starrheit bei Raumtemperatur vermag dieser bei höheren Temperaturen Chelatisierungsreaktionen einzugehen, die von der Natur des Lösungsmittels abhängig sind. So lässt sich beim Erhitzen einer CHCl₃-Lösung von III ein sehr zersetzlicher Komplex isolieren, dessen IR-Spektrum (Tab. 1) auf das Chloridsalz II deutet. Diese Beobachtung stimmt mit der Tatsache überein, dass III in wässrigem EtOH unter Zusatz von NH₄PF₆ in das PF₆-Salz I überführbar ist [5], was eine Dissoziation der Metall-Halogen-Bindung mit nachfolgendem Ringschluss voraussetzt.

Erhitzt man dagegen eine Lösung von III in THF, so bildet sich der grüne Komplex V (Gl. 1). Laut $^1\text{H-NMR}$ (Tab. 2) verläuft diese Reaktion stereospezifisch, d. h. es wird nur ein Singulett für die C₅H₅-Protonen beobachtet. Die relativ hohe $\nu(\text{CO})$ -Frequenz bei 1937 cm^{−1} (Tab. 1) deutet darauf hin, dass sich die CO-Gruppe transständig zu der Gruppe mit dem besseren π -Akzeptorvermögen befindet, also dem Aminocarbenteil. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Tab. 2) stimmt mit der vorgeschla-

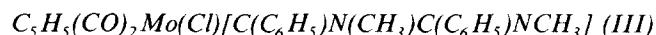


genen Struktur überein, lediglich die Zuordnung der CO- bzw. M–C–N-Kohlenstoffatome bereitet Schwierigkeiten, da sie in derselben Größenordnung liegen.

Die Bildung des Chlorocarbenkomplexes III erfordert neben der Eliminierung von NaCl den Aufbau einer kovalenten Metall–Halogen-Bindung. Berücksichtigt man die Fähigkeit der Imidchloride zur Selbstkondensation [9], so kann im ersten Schritt entweder ein Aminocarbensalz (Weg A) gebildet werden oder ein α -Chloralkylkomplex (Schema 1). Da für eine CO-Substitution in Carbonyl-komplexsalzen durch das Anion nach den bisherigen Erfahrungen Iodide als weiche Base besser geeignet zu sein scheinen als Chloride [10], dürfte Weg B eher wahrscheinlich sein. Dies stimmt auch mit der allgemeinen Instabilität von α -Chloralkylübergangsmetallkomplexen überein [11,12]. Ein ähnlicher Chlorshift vom Kohlenstoff auf das benachbarte Metall mit nachfolgender CO-Substitution ist für Vinylhalogenidkomplexe dokumentiert [13]. In gewisser Weise entspricht dieser Weg der Bildung von Chlorcarbinkomplexen aus Chlorcarbenkomplexen [14].

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und unter Verwendung von trockenen und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer 4240, die NMR-Spektren mit einem Bruker WH 90 und die Massenspektren mit einem Varian 311 A Gerät (Acetonlösungen, Fadenheizung 10–20 mA) aufgenommen.

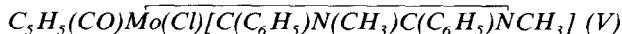


Zu einer Lösung von 1.0 g (3.73 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MoNa}$ in 100 ml THF tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.15 g (7.5 mmol) *N*-Methylbenzimidchlorid in 20 ml THF und röhrt anschliessend 30 min bei 50°C. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels extrahiert man das verbleibende Öl zweimal mit je 40 ml Ether und kristallisiert den braunen, pulvriegen Extraktionsrückstand aus einem Gemisch von 50 ml CH_2Cl_2 und 50 ml Ether bei –35°C um. Man erhält so den Komplex III in einer Rohausbeute von 27%. Ein analysenreines Produkt erhält man

durch mehrfaches Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ und abschliessend Ether.

Analyse: Gef.: C, 57.10; H, 4.93; N, 5.13; Molgew. 490 (Felddesorptionsmassenspektrum, bez. auf ^{98}Mo). $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{MoClN}_2\text{O}_2$ ber.: C, 56.52; H, 4.33; N, 5.73%; Molgew. 488.8.

Eigenschaften: Dunkelrotbraune Prismen, Fp. 152°C (Zers.).



400 mg (0.82 mmol) von Komplex III werden in 50 ml THF 17 h bei 60°C gerührt, wobei sich die Farbe von rotbraun nach grünbraun ändert. Nach Abziehen des Lösungsmittels extrahiert man den Rückstand mehrmals mit je 10 ml Ether. Man erhält dabei die grüne Verbindung V in 32% Ausbeute. Ein analysenreines Produkt erhält man durch Chromatographie an Sephadex LH 20 (Eluens: Methylenchlorid) und nachfolgende Umkristallisation aus Toluol/Pentan 5/1 bei -35°C.

Analyse: Gef.: C, 57.08; H, 4.44; N, 6.09; Molgew. 462 (Felddesorptionsmassenspektrum, bez. auf ^{98}Mo). $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{MoClN}_2\text{O}$ ber.: C, 57.30; H, 4.50; N, 6.10%; Molgew. 460.5.

Eigenschaften: Grüne Nadeln, Fp. 132°C (Zers.).

Literatur

- 1 R.D. Adams, D.F. Chodosh, N.M. Golembeski und E.C. Weisman, J. Organometal. Chem., 172 (1979) 251.
- 2 M. Tanaka und H. Alper, J. Organometal. Chem., 168 (1979) 97.
- 3 H. Alper und M. Tanaka, J. Organometal. Chem., 169 (1979) C5.
- 4 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.M. McLaughlin und A.J. Oliver, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 68.
- 5 H. Brunner und J. Wachter, J. Organometal. Chem., 155 (1978) C29.
- 6 H. Brunner, G. Kerkien und J. Wachter, J. Organometal. Chem., 224 (1982) 295.
- 7 K.W. Barnett und J.W. Slocum, J. Organometal. Chem., 44 (1972) 1.
- 8 J.W. Faller und A.S. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 5852; J.W. Faller, A.S. Anderson und A. Jakubowski, J. Organometal. Chem., 27 (1971) C47.
- 9 R. Bonnett in S. Patai, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Interscience Pub., London, 1970, S. 619.
- 10 R.B. King, Organometallic Syntheses, Bd. 1, S. 141; B.W. Hames, B.W.S. Kolthammer und P. Legzdins, Inorg. Chem., 20 (1981) 650.
- 11 R.B. King und M.S. Saran, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 1784.
- 12 E.K.G. Schmidt, J. Organometal. Chem., 204 (1981) 393.
- 13 R.B. King und M.S. Saran, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1972) 1811; R.M. Kirchner, J.A. Ibers, M.S. Saran und R.B. King, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1972) 5775.
- 14 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, J. Organometal. Chem., 107 (1976) C23; H. Fischer, J. Organometal. Chem., 195 (1980) 55.