

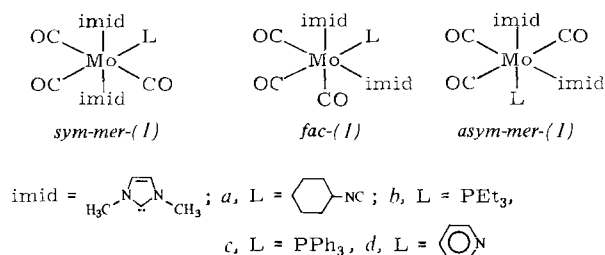
- [5] Die Methylenammoniumsalze erhielt man durch Kondensation des entsprechenden *sec*-Ammonium-tetrafluorborates mit gasförmigem Formaldehyd; Herstellung von *N,N*-Dimethylbenzylidenammonium-tetrafluorborat: T. R. Keenan, N. J. Leonard, J. Am. Chem. Soc. 93, 6567 (1971); Herstellung von *N,N*-Dimethylaminotropylium-tetrafluorborat: E. Haug, B. Fohlsch, Chem. Ber. 104, 2338 (1971).
- [6] a) W. J. Richter, W. Vetter, Org. Mass Spectrom. 2, 781 (1969); b) P. A. Weibel, M. Hesse, Helv. Chim. Acta 56, 2460 (1973).
- [7] a) R. S. Gohlke, F. W. McLafferty, Anal. Chem. 34, 1281 (1962); b) C. Djerassi, C. Fenselau, J. Am. Chem. Soc. 87, 5752 (1965).
- [8] H. J. Meyer, Staatsexamensarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1979; H. J. Veith, noch unveröffentlicht.
- [9] a) R. H. Gierlich, F. W. Röllgen, F. Borchers, K. Leusen, Org. Mass Spectrom. 12, 387 (1977); b) M. L. Sigsby, R. J. Day, R. G. Cooks, ibid. 14, 556 (1979).

Elektrochemische Oxidation von Dicarben-Komplexen des Typs $(\text{Carben})_2\text{MoL}(\text{CO})_3$: Gegenseitige Umwandlung dreier Isomere über elektrochemische Redox-Prozesse^[**]

Von Reuben D. Rieke, Hiroyuki Kojima und Karl Öfele^[*]

Carben-Carbonyl-Metall-Komplexe werden derzeit intensiv untersucht^[1]. Öfele und Herberhold haben vor einiger Zeit *cis*- und *trans*-Dicarben-tetracarbonylmetall-Komplexe synthetisiert^[2]. 1976 beobachteten wir bei *trans*-Komplexen dieser Art eine elektrochemische Isomerisierung ohne äußeren Stromfluß^[3].

Wir fanden jetzt weitere ungewöhnliche Isomerisierungen bei Neutralligand-substituierten Dicarbentricarbonylmolybdän-Komplexen des Typs $(\text{imid})_2\text{MoL}(\text{CO})_3$ (1): Die drei Isomere wandeln sich über elektrochemische Redoxprozesse ineinander um.



Die Verbindungen (1a-c) wurden durch Ligandenaustausch aus $(\text{imid})_2\text{Mo}(\text{py})(\text{CO})_3$ (1d) hergestellt, das photochemisch aus $(\text{imid})_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (2) erhalten worden war, und durch IR- und NMR-Spektren als *sym-mer*-Isomere identifiziert. *sym-mer* (1) wurde in Dichlormethan und Propylencarbonat mit Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) als Leitelektrolyt elektrochemisch oxidiert. Da die Komplexe (1), außer (1a), stark luftempfindlich sind, mußte unter Luftausschluß und – zur Unterdrückung ungewollter Isomerisierungen – bei tiefer Temperatur gearbeitet werden.

Cyclische Voltammetrie von *sym-mer*-(1a) ergab zwei Oxidationsstufen bei den Spitzenpotentialen $E_p^a = -0.20$ und

0.09 V (vs. SCE) in Dichlormethan (Abb. 1a). Dieses Voltammogramm ist dem von *trans*-(2) sehr ähnlich^[3]. Die Amplitude der ersten Stufe ist bei Raumtemperatur und/oder bei geringerer Registrierungsgeschwindigkeit viel kleiner.

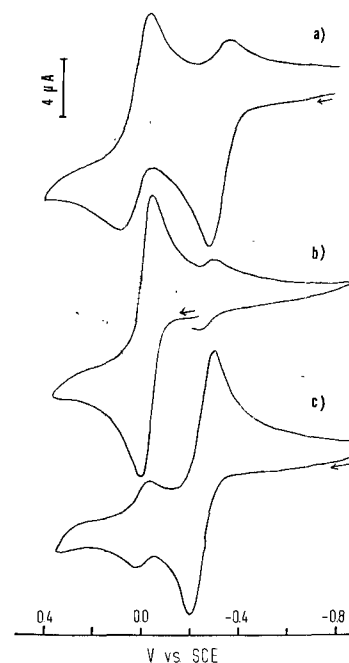


Abb. 1. Cyclische Voltammogramme von $(\text{imid})_2\text{Mo}(\text{CN-cyclo-C}_6\text{H}_{11})(\text{CO})_3$ (1a) in 0.25 M TBAP/Dichlormethan bei -20°C ; 0.20 V/s. a) Ausgangslösung, *sym-mer*-(1a); b) nach Elektrooxidation der ersten Stufe; Umwandlung in *fac*-(1a); c) nach Elektrooxidation der zweiten Stufe und anschließender Elektroreduktion der dritten Stufe; Umwandlung in *asym-mer*-(1a).

Die Elektrolyse der intensiv gelben Lösung war in einigen Minuten beendet; es wurde weniger als 10% der für Einelektronenoxidation erforderlichen Strommenge verbraucht. Das cyclische Voltammogramm der resultierenden blaßgelben Lösung zeigte, daß die Entstehung der zweiten Stufe annähernd reversibel war (Abb. 1b). Dieser Prozeß entsprach laut Coulometrie einer normalen Einelektronenoxidation. Bei erneuter Reduktion trat jedoch eine Stufe beim Kathodenpotential $E_p^c = -0.27$ V auf. Dies legt nahe, daß sich das Kation, das als zweite Stufe entsteht, in eine neue Spezies umwandelt; sie wurde durch Elektrooxidation der zweiten Stufe und anschließende Elektroreduktion der dritten Stufe als Neutralkomplex erhalten und durch ihr Voltammogramm identifiziert.

Die beiden neuen Spezies, die den Stufen bei $E_p^a = 0.09$ V und $E_p^b = -0.20$ V entsprechen, wurden nach Elektrolyse durch Entfernung von TBAP isoliert und durch NMR- und IR-Spektren identifiziert. Die Methylprotonen des Liganden imid (N-CH_3) der zweiten Spezies zeigen ein einziges Signal bei $\delta = 3.42$ (60 MHz, TMS int., in C_6D_6), das um 0.5 ppm gegenüber dem Signal von *sym-mer*-(1a) ($\delta = 3.86$) nach höherem Feld verschoben war; zum Vergleich: $\delta = 3.98$ für *trans*-, 3.62 für *cis*-(2) (TMS int., $[\text{D}_6]\text{Aceton}$). Die daraus abgeleitete Zuordnung der zweiten Spezies als *fac*-(1a) wird auch durch die Ähnlichkeit des elektrochemischen Verhaltens von (1a) und *trans*-(2) gestützt. Bei der dritten Spezies erscheinen die Methylprotonen als Dublett mit ähnlicher chemischer Verschiebung wie bei *fac*-(1a) ($\delta = 3.33, 3.29$; TMS int., in C_6D_6). Dieser Spezies wird die Struktur des verbleibenden *asym-mer*-Isomers zugeordnet.

Eine zusätzliche Stütze dieser Zuordnungen bietet die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckfrequenz des Isocyanid-Liganden in (1a)^[4].

[*] Prof. Dr. R. D. Rieke, H. Kojima
Department of Chemistry, University of Nebraska-Lincoln
Lincoln, Nebraska 68588 (USA) und William Rand Kenan, Jr., Laboratories
of Chemistry, Department of Chemistry, University of North Carolina, Chapel
Hill, North Carolina 27514 (USA)

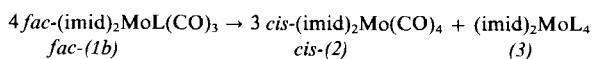
Dr. K. Öfele
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.

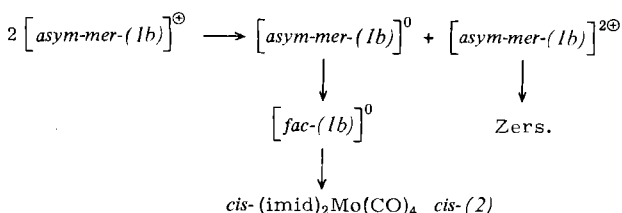
sym-mer-(1a) und *fac-(1a)* haben eine breite Bande bei etwa 2080 cm⁻¹, *asym-mer-(1a)* bei etwa 1980 cm⁻¹. Nur im *asym-mer*-Isomer befindet sich ein Carben-Ligand *trans* zu Isocyanid; in den anderen Isomeren steht dem Isocyanid ein CO gegenüber. Da der Carben-Ligand ein schlechterer π -Acceptor als CO ist, läßt sich die *asym-mer*-Struktur mit der niedrigeren Streckfrequenz der R—N≡C-Gruppe vereinbaren.

Das elektrochemische Verhalten der *sym-mer*-Komplexe (*1b-d*) war ähnlich wie bei *sym-mer-(1a)*, in einigen Fällen aber auch komplizierter.

Der Triäthylphosphan-Komplex *fac-(1b)* zeigte bei erneuter Reduktion keine entsprechende Stufe, doch ließ sich selbst bei Registrierungsgeschwindigkeiten bis zu 100 V/s und bei -20 °C das sehr beständige Kation [*asym-mer-(1b)*][⊕] erzeugen. Sein cyclisches Voltammogramm zeigte außer der entsprechenden Oxidationsstufe eine neue Oxidationsstufe, die sich als diejenige von *fac-(1b)* erwies. Daraus folgt, daß sich [*fac-(1b)*][⊕] extrem schnell in [*asym-mer-(1b)*][⊕] umwandelt und *asym-mer-(1b)* wieder das *fac*-Isomer bildet. Außer diesen Isomerisierungen gibt es sehr langsame chemische Reaktionen. *fac-(1b)* bildet in einigen Tagen in Lösung den Dicarben-Komplex *cis-(2)*. Der Komplex wurde durch das cyclische Voltammogramm und die spektralen Eigenschaften identifiziert. Vermutlich findet der unten gezeigte Ligandenaustausch statt. Die Spezies (*3*) wurde elektrochemisch nicht nachgewiesen.



cis-(2) bildet sich auch in einer Lösung von [*asym-mer-(1b)*][⊕] nach einigen Tagen bei Raumtemperatur. Diese Beobachtungen lassen sich durch die folgende Disproportionierung von [*asym-mer-(1b)*][⊕] erklären:



Der Triphenylphosphan-Komplex (*1c*) verhält sich elektrochemisch sehr ähnlich wie der Triäthylphosphan-Komplex (*1b*). *fac-(1c)* ist jedoch viel weniger stabil als *fac-(1b)* und bildet den Dicarben-Komplex (*2*) bereits in einigen Stunden. Der Pyridin-Komplex (*1d*) zersetzt sich besonders in Dichlormethan sehr schnell unter Farbwechsel von Purpurrot nach Braun. (*1d*) ist jedoch in Propylencarbonat bei niedriger Temperatur einigermaßen stabil. Elektrochemische

Untersuchungen an diesem System zeigten ein ähnliches Isomerisierungsschema wie bei (*1a-c*), außer daß sich der Dicarben-Komplex (*2*) sehr viel schneller bildet. In Tabelle 1 sind die Halbstufenoxidationspotentiale jedes Isomers und die geschätzten Isomerisationsgeschwindigkeiten der Komplexe zusammengestellt. Die Oxidationspotentiale variieren stark, bei (*1d*) z. B. um 360 mV.

In einigen Fällen sind die Kationen stabiler als die des Dicarben-Komplexes (*2*)^[3]. Im Isomerisierungsschema (Abb. 2) kennzeichnen die dicken Pfeile elektrochemische Redoxprozesse, die dünnen spontane oder nicht-spontane Prozesse. An diesem Schema ist folgendes ungewöhnlich: a) Die direkte Umwandlung *sym-mer-(1)* in *asym-mer-(1)* ist gehemmt, während die Umwandlungen *sym-mer-(1)* in *fac-(1)* oder [*fac-(1)*][⊕] in [*asym-mer-(1)*][⊕] möglich sind, und b) die *fac/asym-mer*-Umwandlung verläuft beim neutralen Komplex und beim Kation in entgegengesetzten Richtungen. Diese er-

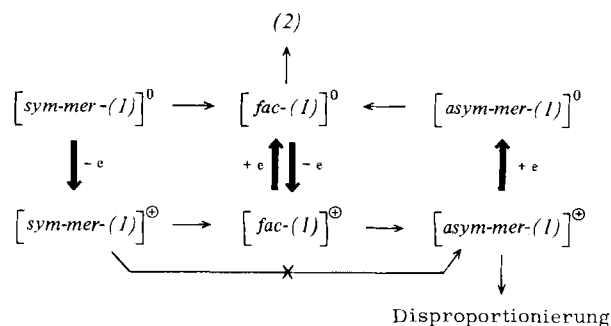


Abb. 2. Isomerisierung durch elektrochemische Redoxprozesse.

staunlichen Resultate legen nahe, daß die Carben-Liganden eine wichtige Rolle bei dieser Isomerisierung spielen. Wir nehmen an, daß zunächst eine CO-Gruppe abdissoziiert und daß sich die π -Acceptorfähigkeit der Carben-Liganden im neutralen Komplex und im Kation beträchtlich unterscheidet.

Eingegangen am 6. August 1979 [Z 456]
in geänderter Fassung am 22. Mai 1980

- [1] E. O. Fischer, Rev. Pure Appl. Chem. 24, 407 (1970); 30, 353 (1972); D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, Chem. Rev. 72, 545 (1972); F. A. Cotton, C. M. Lukehart, Prog. Inorg. Chem. 16, 487 (1972); P. J. Krusic, U. Klabunde, C. P. Casey, T. F. Block, J. Am. Chem. Soc. 98, 2015 (1976); P. G. Gassman, T. H. Johnson, ibid. 98, 6055, 6057, 6058 (1976); S. J. Lee, J. McGinnis, T. J. Katz, ibid. 98, 7818 (1976).
- [2] K. Öfele, M. Herberhold, Angew. Chem. 82, 775 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 739 (1970); C. G. Kreiter, K. Öfele, G. Wieser, Chem. Ber. 109, 1749 (1976).
- [3] R. D. Rieke, H. Kojima, K. Öfele, J. Am. Chem. Soc. 98, 6735 (1976).
- [4] Leider konnten die CO-Streckfrequenzen nicht zur Strukturzuordnung herangezogen werden, da sie zu ähnlich waren.

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale und ungefähre Isomerisierungsgeschwindigkeit der Komplexe (imid)₂MoL(CO)₃ (*1*) [a].

L	<i>sym-mer</i>	$E_{1/2}$ [V vs SCE] [b]			$[sym-mer]^{\oplus} \rightarrow [fac]^{\oplus}$	k_1 [s ⁻¹] bei -20 °C		Bildung von <i>cis</i> -(2)
		<i>fac</i>	<i>asym-mer</i>	$[fac]^{\oplus} \rightarrow [asym-mer]^{\oplus}$		$[asym-mer]^0 \rightarrow [fac]^0$		
(1d)	py [d]	-0.43	-0.08	-0.44	$t_{1/2} = 3$ s bei 20 °C	$t_{1/2} = 10$ s	$t_{1/2} \approx 2-3$ min	sofort ohne py-Zusatz
(1b)	PEt ₃	-0.33 [c]	-0.04	-0.34	2×10^{-2}	$> 3 \times 10^2$	4×10^{-2}	Tage
(1a)	CN— <i>c</i> -C ₆ H ₁₁	-0.30	+0.05	-0.24	4×10^{-1}	$\sim 10^{-3}$	[e]	nicht beobachtet
(1c)	PPh ₃	-0.24 [c]	+0.01	-0.25	2×10^{-2}	$> 3 \times 10^2$	1×10^{-1}	Stunden

[a] Messungen nach [3] in 0.25 M TBAP/Dichlormethan-Lösung bei -20 ± 2 °C, wenn nichts anderes angegeben. [b] Mittelwerte aus Potentialmaxima der anodischen und kathodischen Stufen. [c] Näherungswerte wegen schneller Isomerisierung. [d] In 10% Pyridin-Lösung. [e] Vernachlässigbar klein.