

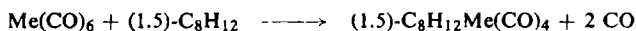
ERNST OTTO FISCHER und WALTER FRÖHLICH

Zur Komplexbildung des Cyclooctadiens-(1.5) mit Metall-hexacarbonylen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 7. Juli 1959)

Bei Umsetzung der Hexacarbonyle von Cr, Mo und W mit Cyclooctadien-(1.5) entsteht nach



goldgelbes $(1.5)\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Cr}(\text{CO})_4$ und stabileres gelbes $(1.5)\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Mo}(\text{CO})_4$; als thermisch beständiger Komplex in dieser Reihe läßt sich ebenfalls gelbes $(1.5)\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_4$ fassen. Der Durchdringungskomplex-Struktur der gleichartig gebauten neuen Verbindungen entspricht der Diamagnetismus des Mo-Komplexes, der als *cis*-substituierter Oktaeder in Cyclohexan ein Dipolmoment von $\mu_{25^\circ} = 4.88 \pm 0.06$ D zeigt.

Bei unseren Untersuchungen zur π -Komplexbildung der beiden Isomeren des Cyclooctatriens mit den Metallhexacarbonylen der sechsten Nebengruppe hatten wir vor einiger Zeit gefunden, daß $(1.3.5)\text{-C}_8\text{H}_{10}$ dreibindig fungiert und sich bevorzugt nur mit Chrom und Molybdän zu orangeroten, diamagnetischen $(1.3.5)\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{Me}(\text{CO})_3$ -Typen umsetzt¹⁾; $(1.3.6)\text{-C}_8\text{H}_{10}$ vermag hingegen nur mehr zweifach koordinativ zu substituieren und ergibt die beiden mit je zwei Achtringen substituierten gelben Verbindungen $((1.3.6)\text{-C}_8\text{H}_{10})_2\text{Mo}(\text{CO})_2$ und $((1.3.6)\text{-C}_8\text{H}_{10})_2\text{W}(\text{CO})_2$ ¹⁾. Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden dreifach ungesättigten Achtringe wie insbesondere auch die sofort eintretende Doppelsubstitution der Hexacarbonyle durch zwei Ringe des 1.3.6-Isomeren gab uns den Anlaß, zum Vergleich nun auch das Verhalten des Cyclooctadiens-(1.5) zu untersuchen.

Schon früher war von J. CHATT und L. M. VENANZI²⁾ für dieses eine ausgeprägte Neigung zur Komplexbildung allerdings nur mit Rh, Cu, Pd, Ag, Pt und Hg gefunden worden, während die Versuche jener Autoren an Ir, Ru und Os ergebnislos geblieben waren.

CYCLOOCTADIEN-(1.5)-MOLYBDÄN(0)-TETRACARBONYL

Entsprechend der Erfahrung über die Komplexstabilität der Cyclooctatrienisomeren führten wir unsere Versuche zunächst mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $(1.5)\text{-C}_8\text{H}_{12}$ in *n*-Heptan durch. Wir fanden, daß hier eine rasche Substitution stattfindet, deren Ausbeute mit zunehmender Reaktionsdauer ansteigt. Der entstandene π -Komplex des Diens ließ sich in schönen gelben Kristallen isolieren, deren Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $(1.5)\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Mo}(\text{CO})_4$ ergaben. Verbindungstypen wie $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Mo}(\text{CO})_2$ oder $(\text{OC})_5\text{Mo-C}_8\text{H}_{12}\text{-Mo}(\text{CO})_5$ wurden nicht gefunden.

¹⁾ E. O. FISCHER und CHR. PALM, Z. Naturforsch. **14b**, 347 [1959]; E. O. FISCHER, CHR. PALM und H. P. FRITZ, Chem. Ber. **92**, 2645 [1959].

²⁾ Nature [London] **177**, 852 [1956]; J. chem. Soc. [London] **1957**, 4735.

Das damit nun auch in gemischten Komplexen mit CO als zweizähliger Ligand nachgewiesene Cyclooctadien-(1.5) liegt vermutlich in der Wannenform vor.

Das kristallisierte, hellgelbe, bei $\sim 80^\circ$ unzersetzt sublimierbare $(1.5)\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Mo}(\text{CO})_4$ ist an Luft völlig beständig und zersetzt sich erst oberhalb von $\sim 93^\circ$ langsam unter Dunkelfärbung und allmählicher Bildung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Es ist in organischen Medien wie Benzol, Äther, Petroläther, Äthanol vorzüglich löslich und zeigt in ersterem ein einfaches Molekulargewicht. In Wasser bleibt es ungelöst und unangegriffen.

Die als substituierte oktaedrischer d^2sp^3 -hybridisierter Durchdringungskomplex aufzufassende Verbindung des Mo^0 ist diamagnetisch³⁾ entsprechend molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{292^\circ\text{K}} = (-117 \pm 20) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{193^\circ\text{K}} = (-136 \pm 20) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = (-98 \pm 20) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}.$$

Eine Dipolmessung in Cyclohexan bestätigte das Vorliegen eines zu erwartenden Moments mit $\mu_{25^\circ} = 4.88 \pm 0.06$ Debye⁴⁾.

Wir nehmen für den zweizähligen Liganden aus sterischen Gründen die Besetzung von *cis*-Positionen am Oktaeder an. Damit ist für den Komplex die obenstehende Molekelgestalt zu erwarten.

ZUR KOMPLEXBILDUNG VON CYCLOOCTADIEN-(1.5) MIT $\text{Cr}(\text{CO})_6$ UND $\text{W}(\text{CO})_6$

Die Umsetzung von $(1.5)\text{-C}_8\text{H}_{12}$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ erwies sich gleichfalls noch als möglich. Jedoch blieben die Ausbeuten an dem entstehenden goldgelben $(1.5)\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Cr}(\text{CO})_4$ selbst bei sehr langer Reaktionszeit äußerst gering. Der bei $\sim 70^\circ$ sublimierbare Komplex ist auch thermisch wesentlich labiler. Er beginnt sich bei dieser Temperatur bereits zu zersetzen. In seinen Lösungseigenschaften schließt er sich hingegen dem stabileren, in der Farbe folgerichtig aufgehellten Mo-Homologen an.

Für Wolfram waren entsprechend seinem mit Molybdän praktisch gleichgroßen Radius günstigere Verhältnisse zu erwarten. Bei der Umsetzung in hochsiedendem Petroläther blieb jedoch die Ausbeute an dem zitronengelben, sublimierbaren $(1.5)\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_4$ weit hinter der Erwartung zurück. Auch längere Reaktionszeit brachte keine wesentliche Verbesserung. Die Stabilität ist hingegen im Vergleich zur Mo-Verbindung noch etwas höher. Während diese sich ab 93° zersetzt, wird $(1.5)\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_4$ erst ab $\sim 112^\circ$ angegriffen.

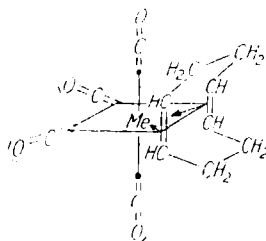
Die Identität der Molekelgestalt der drei Verbindungen ist aus dem Vergleich der IR-Spektren zu entnehmen. Die folgende Tabelle⁵⁾ gibt charakteristische Frequenzen in cm^{-1} .

Wir möchten aus den Versuchen schließen, daß Cyclooctadien-(1.5) welches in der vorgenannten Reihe erstmals seine Fähigkeit zur π -Komplexbildung auch mit

³⁾ Herrn cand. phys. H. G. OLF, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule München, sei für die Durchführung der Messungen herzlich gedankt.

⁴⁾ Nach Untersuchungen von S. SCHREINER.

⁵⁾ Nach Untersuchungen von H. P. FRITZ.



drei homologen Übergangselementen zeigt, gleichwohl in seiner Neigung hierzu gegenüber Cyclooctatrien-(1.3.6) schwächer ist. Die Doppelsubstitution mit zwei Achtringen an den Hexacarbonylen gelingt demgemäß nicht mehr.

(1.5)-C ₈ H ₁₂ Cr(CO) ₄	(1.5)-C ₈ H ₁₂ Mo(CO) ₄	(1.5)-C ₈ H ₁₂ W(CO) ₄
2028	2037	2024
1984	1984	1961
1445	1443	1441
1341	1341	1337
1248	1248	1244
1226	1224	1220
1191	1191	1193
1171	1171	1170
1073	1071	1071
1022	1019	1017
859	858	855
678	670	674

Wir sind der CHEMISCHEN FABRIK KALK GmbH, Köln-Kalk, für wertvolle Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet. Der FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen, stellten uns freundlicherweise Sachbeihilfen zur Verfügung. Den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS AG. sind wir für die Überlassung von Cyclooctadien-(1.5) besonders verbunden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Cyclooctadien-(1.5)-molybdän(0)-tetracarbonyl*: In einen mit Rückflußkühler und Hg-Rückschlagventil ausgerüsteten 100-ccm-Kolben, der durch abwechselndes Evakuieren und N₂-Einleiten luftfrei gemacht ist, gibt man eine Mischung von 2 ccm (0.013 Mol) *Cyclooctadien-(1.5)*, 1 g (0.0037 Mol) Mo(CO)₆ und 30 ccm N₂-gesättigtes, absol. n-Heptan. Die Lösung, die bereits nach kurzem Erhitzen in einem Ölbad von 125° gelb wird, wird 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand i. Hochvak. zweckmäßig bei einer Badtemperatur von 80° sublimiert. Bei höherer Temperatur tritt erhebliche Zersetzung des entstandenen C₈H₁₂Mo(CO)₄-Komplexes unter Abscheidung von schwarzem Mo-Metall ein. Nicht umgesetztes Mo(CO)₆ läßt sich leicht im Sublimationsrohr von der schwerer flüchtigen, blaßgelben Dien-Verbindung abtrennen. Ausb. 528 mg (44.9% d. Th., bez. auf Mo(CO)₆).

C₈H₁₂Mo(CO)₄ (316.2) Ber. C 45.58 H 3.83 Mo 30.35 O 20.24
Gef. C 45.52 H 4.01 Mo 30.6 O 20.55

Mol.-Gew. 299 (kryoskop. in Benzol)

2. *Cyclooctadien-(1.5)-chrom(0)-tetracarbonyl*: 1 g (0.0045 Mol) Cr(CO)₆, 1 ccm (0.0082 Mol) *Cyclooctadien-(1.5)* und 30 ccm n-Heptan werden, wie unter 1. beschrieben, 2 Tage unter Rückfluß gekocht. Durch Umschwenken wird jeweils in den Kühler sublimiertes Cr(CO)₆ heruntergespült und wieder der Reaktion zugeführt. Man erhält eine rotbraune Lösung, aus der sich nach Abzug des Lösungsmittels durch Sublimation bei 70° ~90 mg Rohprodukt isolieren lassen. Zur Feinreinigung werden die goldgelben Kristalle nochmals bei derselben Temperatur resublimiert. Sie erlaubt eben die Sublimation,

die jedoch bereits von einer nicht unbedeutenden Zersetzung des Komplexes begleitet ist. Ausb. 25 mg (2% d. Th., bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$). Zersetzt sich von 70° an unter Dunkelfärbung.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cr}(\text{CO})_4$ (272.2) Ber. C 52.94 H 4.44 Gef. C 53.04 H 4.46

3. *Cyclooctadien-(1.5)-wolfram(0)-tetracarbonyl*: 1 g (0.0028 Mol) $\text{W}(\text{CO})_6$, 1 ccm (0.0082 Mol) *Cyclooctadien-(1.5)* und 30 ccm hochsiedender Petroläther werden ebenfalls, wie unter 1. beschrieben, 15 Std. bei 150° unter Rückfluß schwach erhitzt. Aus der gelbbraunen Lösung lassen sich bei der Aufarbeitung nach mehrmaliger Sublimation i. Hochvak. bei einer Badtemperatur von 100° 20 mg des Komplexes (1.7% d. Th., bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$) erhalten. Die gelben Kristalle werden von etwa 112° an grün bis schwarz, bei 147° schmilzt das nunmehr schwarze Produkt unter Absublimation von $\text{W}(\text{CO})_6$.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_4$ (404.1) Ber. C 35.66 H 2.99 Gef. C 35.71 H 3.06

FRANZ FEHÉR und KARL LIPPERT

Untersuchungen über Silicophosphorsäureester

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 8. Juli 1959)

In Fortsetzung unserer bisherigen Arbeiten wurden 9 Silicophosphorsäureester mit folgender Konstitution dargestellt:

$[\text{HSi}(\text{R})_2\text{O}]_n\text{P}(\text{O})(\text{OR})_{3-n}$ ($n = 1, 2$), $(\text{R}_3\text{SiO})_n\text{Si}(\text{R})_{3-n}\text{OP}(\text{O})(\text{OR})_2$ ($n = 1-3$),
 $[(\text{R}_3\text{SiO})_n\text{OSi}(\text{R})_{3-n}\text{O}]_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})$ ($n = 1, 3$),

$[\text{R}_3\text{SiO}]_2\text{Si}[\text{OP}(\text{O})(\text{OR})_2]_2$ und $[(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{OSi}(\text{R})_2\text{O}]_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})$.

Weiterhin wurden 7 Siloxysilane der allgemeinen Formel

$(\text{R}_3\text{SiO})_n\text{Si}(\text{R})_{3-n}\text{H}$ ($n = 1-3$), $(\text{R}_3\text{SiO})_n\text{Si}(\text{R})_{3-n}\text{Cl}$ ($n = 2, 3$),

$(\text{R}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Cl})\text{H}$ und $(\text{R}_3\text{SiO})_2\text{SiCl}_2$, die wir als Zwischenprodukte benötigten, erstmalig isoliert. — Die Siedepunkte, Brechungsindizes und Dichten der Stoffe wurden bestimmt und die Molrefraktionen berechnet. Außerdem wurden die Raman-Spektren dieser Verbindungen sowie der beiden Ausgangssubstanzen Diäthylchlorsilan und Äthylchlorsilan aufgenommen. — Zur Gewinnung kettenförmiger Verbindungen mit Si—O—P-Gruppierung wurde ein neuer Reaktionsweg gefunden: Der Wasserstoff der SiH-Bindung in Dialkylhydrogensilyl-alkylphosphaten läßt sich durch Chlor substituieren; die chlorierten Verbindungen kann man mit Dialkylphosphat oder auch mit Trialkylsilanol unter HCl-Abspaltung kondensieren. — Zwei der dargestellten Silicophosphorsäureester sind schwer hydrolysierbar; die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse wurden bestimmt.

Die wichtigsten Literaturhinweise über Si—O—P-Verbindungen finden sich in zwei Arbeiten^{1,2)} des hiesigen Instituts. Darüber hinaus liegen neuere Arbeiten von

¹⁾ F. FEHÉR, G. KUHLBÖRSCH, A. BLÜMCKE, H. KELLER und K. LIPPERT, Chem. Ber. 90, 134, [1957].

²⁾ F. FEHÉR und A. BLÜMCKE, Chem. Ber. 90, 1934 [1957].