

Johann-Friedrich Guttenberger und Walter Strohmeier

σ- oder π-Bindung bifunktioneller Donatoren in monosubstituierten Metallcarbonylen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 21. März 1967)

Der bifunktionelle Ligand $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ ist in der $|\text{NC-Gruppe}$ ein n -Donator und in der $|\text{C=C'-Gruppe}$ ein π -Donator. Er ist in monosubstituierten Metallcarbonylen über die $|\text{NC-Gruppe}$ σ -gebunden, wenn die π -Donatorstärke am Metall klein ist, und π -gebunden über die $|\text{C=C'-Gruppe}$ bei großer π -Donatorstärke am Metall. — Bei gleichem Zentralatom wird in den Aromatenchromtricarbonyl-Derivaten $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{D}$ der Übergang vom σ - zum π -gebundenen Liganden beobachtet, wenn die π -Donatorstärke am Chrom durch Variation des Aromaten erhöht wird.

Metallcarbonyle der allgemeinen Formel $\text{Me}(\text{CO})_x$ bzw. $\text{YMe}(\text{CO})_x$ (Y = Aromat oder Cyclopentadienyl) reagieren mit n -Donatoren¹⁾ (Lewis-Basen) oder mit π -Donatoren²⁾ (Olefinen, Acetylenen) unter Substitution von CO zu den Substitutionsprodukten $\text{Me}(\text{CO})_{x-y}\text{D}_y$ bzw. $\text{YMe}(\text{CO})_{x-y}\text{D}_y$ (D = Donator). Diese Substitutionsreaktion kann, wenn die thermische Reaktion nicht zum Ziel führt, photochemisch erzwungen werden³⁾.

Für den jeweiligen Typ der Metall-Ligandenbindung $\text{Me}=\text{D}$ in $\text{Me}(\text{CO})_{x-1}\text{D}$ bzw. $\text{YMe}(\text{CO})_{x-1}\text{D}$ ist das Verhalten von bifunktionellen Donatoren D besonders interessant. So konnte für Acrylnitril, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$, das in Bezug auf die Doppelbindung $|\text{C=C'|}$ ein π -Donator und in Bezug auf die $-\text{C}\equiv\text{N}|$ -Gruppe ein n -Donator ist, gezeigt werden, daß in $\text{W}(\text{CO})_5(\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ der Ligand über das einsame Elektronenpaar am Stickstoff an das Zentralatom gebunden ist^{4,5)} (σ -Bindung), während die Bindung im $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN})$ über die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung (π -Bindung) unter Einbeziehung einer $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung erfolgt⁶⁾.

1) S. z. B. *T. A. Manuel*, Advances Organometall. Chem. 3, 181 (1965).

2) S. z. B. *M. A. Bennett*, Chem. Reviews 62, 611 (1962).

3) Zusammenfassung: *W. Strohmeier*, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 730 (1964).

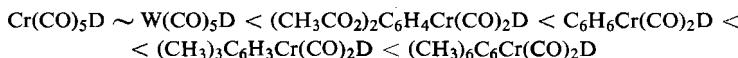
4) *D. P. Tate, J. M. Augl und A. Buss*, J. inorg. Chem. 2, 427 (1963).

5) *B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey und H. D. Kaesz*, J. inorg. Chem. 2, 1023 (1963).

6) *A. R. Luxmoore und M. R. Truter*, Acta crystallogr. [London] 15, 1117 (1962).

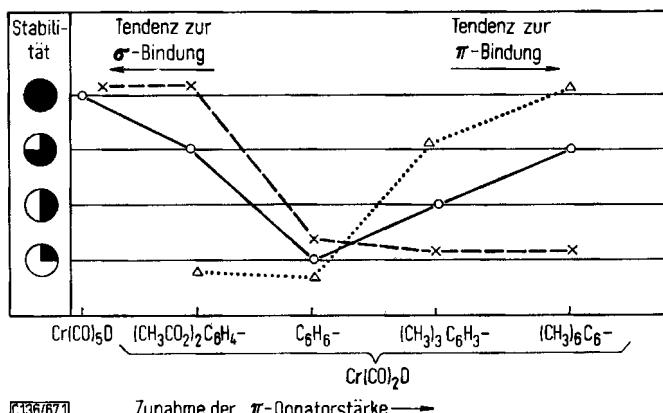
A. Stabilität von Derivaten mit σ - und π -gebundenen Liganden

Wir konnten nun zeigen, daß die π -Donatorstärke am Zentralatom für die Elektronenrückgabebindung in $\text{Me}=\text{D}$ in Bezug auf n-Donatoren in der Reihe



stark zunimmt und man die Metallcarbonyle nach ihrer relativen π -Donatorstärke gegenüber n-Donatoren klassifizieren kann⁷⁾. Da weiterhin Äthylen und Diphenylacetylen mit Mesitylen- und Hexamethylbenzol-chromtricarbonyl photochemisch die monosubstituierten Verbindungen bilden⁸⁾, interessierte uns die Frage, ob in der vorherstehend angegebenen Reihe der Metallcarbonylderivate die π -Donatorstärke am Zentralatom so groß wird, daß auch Acrylnitril über die olefinische Doppelbindung gebunden werden kann.

Aus dem Stabilitätsdiagramm der Abbild. erkennt man, daß der n-Donator Benzonitril mit Aromatenchromtricarbonylen keine isolierbaren Verbindungen mehr bildet, wenn die π -Donatorstärke am Metall gleich oder größer als in Benzolchromtricarbonyl ist, da mit zunehmender π -Donatorstärke am Metall die σ -Acceptorstärke für die $\text{Me}-\text{N}$ -Bindung abnimmt⁷⁾. Umgekehrt bildet der π -Donator Äthylen nur mit



Stabilität von Metallcarbonylderivaten $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{D}$ bzw. $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{D}$ mit $\text{D} = \text{Benzonitril}$ (\times)^{9,10)}, Acrylnitril (\circ) und Äthylen (Δ)⁸⁾

- analysenreine, an der Luft stabile Substanz
- analysenreine, unter N_2 stabile Substanz
- analysenreine Substanz, langsame Zersetzung unter N_2
- Substanz konnte nur durch IR-Spektrum oder Donatoren-austausch nachgewiesen werden.

Aromatenmetalltricarbonylen, deren π -Donatorstärke am Metall größer als in Benzolchromtricarbonyl ist, isolierbare Verbindungen. Nur Acrylnitril, das bifunktionell als n- und π -Donator fungieren kann, bildet mit Metallcarbonylen schwächer und starker

⁷⁾ W. Strohmeier, J. F. Guttenberger und F. J. Müller, Z. Naturforsch. **22b** (1967), im Druck.

⁸⁾ W. Strohmeier und H. Hellmann, Chem. Ber. **98**, 1598 (1965).

⁹⁾ W. Strohmeier und H. Hellmann, Chem. Ber. **97**, 1877 (1964).

¹⁰⁾ W. Strohmeier und K. Gerlach, Z. Naturforsch. **15b**, 622 (1960).

π -Donatorstärke Verbindungen, während mit Benzolchromtricarbonyl keine definierte Substanz erhalten wurde. Diese rein präparativen Ergebnisse sprechen bereits für eine Metall-Olefinbindung in Mesitylen- und Hexamethylbenzolchromdicarbonylacrylnitril.

B. Spektroskopischer Nachweis der Metall-Olefinbindung

Zum spektroskopischen Nachweis einer Bindung des Acrylnitrils als σ -Donator über das einsame Elektronenpaar am Stickstoff oder als π -Donator über die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung eignet sich sowohl die Valenzschwingung $\nu_{C \equiv N}$ ^{5,11)} als auch das ¹H-NMR-Spektrum^{5,11)}.

Ist nach 1 Acrylnitril über den Stickstoff an das Zentralatom gebunden, so muß die Wellenzahl der $C \equiv N$ -Bindung mit zunehmender π -Donatorstärke am Metall ab-



nehmen⁷⁾. Ist es jedoch über die olefinische Doppelbindung gebunden (2), so müßte $\nu_{C \equiv N}$ unabhängig von der π -Donatorstärke am Metall sein. Tab. 1 zeigt, daß für den σ -Donator Benzonitril $\nu_{C \equiv N}$ mit zunehmender π -Donatorstärke abnimmt und bei starker π -Donatorstärke am Metall weit unterhalb 2234/cm für den freien Liganden liegen kann. Die Annahme¹¹⁾, daß im π -gebundenen Acrylnitril $\nu_{C \equiv N}$ kleiner ist als im freien Liganden und $\nu_{C \equiv N}$ im σ -gebundenen Liganden bei höheren Wellenzahlen liegen soll, führt zu falschen Schlußfolgerungen, da die Valenzschwingung $\nu_{C \equiv N}$ der komplex über den Stickstoff gebundenen Nitrilgruppe von der π -Donatorstärke am Metall abhängt.

Tab. 1. Valenzschwingung $\nu_{C \equiv N}$ (cm⁻¹) für die Benzonitril- und Acrylnitril-Derivate $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{D}$ bzw. $\text{Me}(\text{CO})_5\text{D}$ (in Benzol)

Nr.	Zunahme der π -Do- natorstärke	Metalcarbonyl- derivat	$\nu_{C \equiv N}$ in $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{D}$ bzw. $\text{Me}(\text{CO})_5\text{D}$ mit D = $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{N}$	$\nu_{C \equiv N}$ in $\text{ArCr}(\text{CO})_2\text{D}$ bzw. $\text{Me}(\text{CO})_5\text{D}$ mit D = $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C} \equiv \text{N}$
1		Cr(CO) ₅ D	2253	2252
2		W(CO) ₅ D	2246	2244
3		1.4-(CH ₃ CO ₂) ₂ C ₆ H ₄ Cr(CO) ₂ D	2229	2227
4		C ₆ H ₅ Cr(CO) ₂ D	2206	2197
5		1.3.5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₃ Cr(CO) ₂ D	2196	2195
6		(CH ₃) ₆ C ₆ Cr(CO) ₂ D	2184	2195
	$\nu_{C \equiv N}$ für freien Donator		2234	2233

Die Valenzschwingungen $\nu_{C \equiv N}$ der Substanzen Nr. 1, 2 u. 3 mit Acrylnitril als Ligand stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit denen des σ -gebundenen Benzonitrils überein, so daß in diesen Verbindungen auch Acrylnitril σ -gebunden sein muß. Für die Substanzen Nr. 5 u. 6 ist jedoch $\nu_{C \equiv N}$ des komplex-gebundenen Acrylnitrils konstant, also nicht mehr von der π -Donatorstärke am Metall abhängig, was für einen π -gebundenen Liganden spricht. Obwohl Benzolchromdicarbonylacrylnitril in Substanz nicht rein isoliert werden konnte, zeigt die Lage des in Lösung gemessenen $\nu_{C \equiv N}$, daß auch hier das Acrylnitril π -gebunden sein muß, während es in 1.4-(CH₃CO₂)₂C₆H₄Cr(CO)₂D noch σ -gebunden ist. Der Übergang vom σ - zum π -gebundenen Acrylnitril erfolgt also

¹¹⁾ M. L. Ziegler und R. K. Sheline, J. inorg. Chem. 4, 1230 (1965).

bei *gleichem* Zentralatom, wenn die π -Donatorstärke am Metall durch Variation des Aromaten entsprechend erhöht wird, was im vorliegenden Fall beim Übergang von $1.4-(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_2\text{D}$ zum $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{D}$ erreicht wird.

Vergleicht man die Bindungsverhältnisse in **1** und **2**, so erkennt man, daß in σ -gebundenem Acrylnitril, z. B. in $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}_2$, das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum etwa übereinstimmen muß mit dem des freien Acrylnitrils, während für π -gebundenes Acrylnitril ein anderes NMR-Spektrum zu erwarten ist. Dies wurde bereits auch experimentell gefunden^{5,11)}. So liegen, wie Tab. 2 zeigt, die Signale des σ -gebundenen Acrylnitrils zwischen 5.4 und 6.4 ppm und sind gegenüber dem freien Liganden nur wenig in Richtung kleineren Feldes verschoben (Standard $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$), während sie bei π -gebundenem Acrylnitril stark in Richtung höheren Feldes verschoben sind.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Signale des freien, σ - und π -gebundenen Acrylnitrils in ppm (Aceton- d_6 ; externer Standard $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)

Verbindung	$-\text{CH}=\text{CH}_2$ (3 Protonen)	Bindung Metall-Acrylnitril
freies Acrylnitril (= D)	5.0–6.0	—
$\text{W}(\text{CO})_5\text{D}$	5.6–6.4	σ
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{D}$	5.5–6.2	σ
$1.4-(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_2\text{D}$	5.4–6.0	σ
$(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{D}$	0.8–1.0	π
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{D}$	1.8–2.8 ¹²⁾	π

Der hier aufgezeigte Übergang von σ - zu π -gebundenem Acrylnitril als Funktion der π -Donatorstärke am Metall des Metallcarbonylderivates gilt für monosubstituierte Metallcarbonyle. Für mehrfach substituierte Metallcarbonyle können die Verhältnisse anders liegen. So ist bekannt, daß im $\text{W}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN})_3$ die 3 Liganden π -gebunden vorliegen⁵⁾. In dem Molekülrumph { $\text{W}(\text{CO})_3$ } muß die π -Donatorstärke am Metall sehr groß werden, da die verbleibenden 3 CO-Gruppen die Elektronenrückgabebindung der 3 substituierten CO-Gruppen nicht voll übernehmen können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die photochemische Herstellung der Substanzen erfolgte mit der schon beschriebenen apparativen Anordnung¹³⁾. Da Acrylnitril unter dem Einfluß von UV-Licht polymerisiert, wurde zur Herstellung der Substanzen der Donatorenau austausch gewählt. Jeweils 1 mMol des Metallcarbonyls $\text{Me}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ wurde in Tetrahydrofuran bis zur Abspaltung von 1 Moläquiv. CO bestrahlt und die Reaktionslösung wie folgt mit dem Acrylnitril umgesetzt (alle Operationen unter N_2).

1. *Wolfram-pentacarbonyl-acrylnitril*, $\text{W}(\text{CO})_5(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN})$: Zur Reaktionslösung wurden 106 mg (2 mMol) Acrylnitril gegeben, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 30°/40 Torr abgezogen, der feste Rückstand im Ölpumpenvak. 1 Stde. auf 40° erwärmt, dann 3 mal mit je 20 ccm heißem Hexan extrahiert, die vereinigten Extrakte filtriert, im Rotationsverdampfer bei 30°/40 Torr auf 2 ccm eingeengt, der ausgefallene feinkristalline Niederschlag abgenutscht, mit 5 ccm kaltem Hexan gewaschen und bei 10^{-2} Torr getrocknet.

¹²⁾ I. c.¹¹⁾, ohne Angabe des Lösungsmittels.

¹³⁾ W. Strohmeier und K. Gerlach, Chem. Ber. **94**, 398 (1961).

Ausb. 185 mg (49 %, bez. auf $W(CO)_6$). Die gelbe Substanz schmilzt bei 76° (Kofler-Bank), ist an der Luft einige StdN. und unter N_2 über Monate beständig und löst sich gut in Benzol, Äthanol sowie Aceton und schlecht in Hexan.

$C_8H_3NO_5W$ (377.0) Ber. C 25.49 H 0.80 N 3.72 W 48.77
Gef. C 26.23 H 1.01 N 3.96 W 47.9

2. *Chrom-pentacarbonyl-acrylnitril*, $Cr(CO)_5(H_2C=CH-CN)$: Herstellung analog 1. Die Verbindung kann bei $40^\circ/10^{-3}$ Torr sublimiert werden. Ausb. 137 mg (54 %, bez. auf $Cr(CO)_6$). Die gelbe Substanz schmilzt bei 47° (Kofler-Bank); Beständigkeit und Löslichkeit wie bei 1.

$C_8H_3CrNO_5$ (245.1) Ber. C 39.20 H 1.23 Cr 21.22 N 5.72
Gef. C 39.13 H 1.09 Cr 20.7 N 5.67

3. *Terephthalsäure-dimethylester-chrom-dicarbonyl-acrylnitril*, $1.4-(CH_3CO_2)_2C_6H_4Cr(CO)_2(H_2C=CH-CN)$: Die Reaktionslösung wurde mit 797 mg (15 mMol) *Acrylnitril* 30 Min. unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei $40^\circ/30$ Torr abgezogen, der feste Rückstand in 10 ccm Benzol aufgenommen, das Filtrat mit 2 ccm Heptan versetzt, die Lösung im Rotationsverdampfer bei $30^\circ/40$ Torr auf 2 ccm eingeengt, der ausgefallene kristalline Niederschlag abgenutscht und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 142 mg (40 %, bez. auf $ArCr(CO)_3$). Die braunrote Substanz schmilzt bei $114-116^\circ$ (Kofler-Bank); Beständigkeit und Löslichkeit wie bei 1.

$C_{15}H_{13}CrNO_6$ (355.3) Ber. C 50.70 H 3.70 Cr 14.64 N 3.94
Gef. C 51.29 H 3.87 Cr 14.1 N 4.05

4. *Mesitylen-chrom-dicarbonyl-acrylnitril*, $1.3.5-(CH_3)_3C_6H_3Cr(CO)_2(H_2C=CH-CN)$: Die Reaktionslösung wurde mit 1.594 g (30 mMol) *Acrylnitril* 30 Min. unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel dann im Rotationsverdampfer bei $30^\circ/40$ Torr abgezogen, der feste Rückstand in 15 ccm Benzol aufgenommen, das Filtrat im Rotationsverdampfer bei $30^\circ/40$ Torr auf 1 ccm eingeengt und die Substanz durch Zugabe von 1 ccm kaltem Hexan ausgefällt. Nach Umfällen aus Benzol mit Hexan, Dekantieren und Trocknen i. Hochvak. Ausb. 130 mg (46 %, bez. auf $ArCr(CO)_3$).

$C_{14}H_{15}CrNO_2$ (281.3) Ber. C 59.77 H 5.39 Cr 18.49 N 4.99
Gef. C 59.71 H 5.03 Cr 17.9 N 4.82

Die rote Substanz hat keinen Schmp. (Zers.-P. $\sim 110^\circ$); Beständigkeit und Löslichkeit wie bei 1. Die Acetonlösung zersetzt sich jedoch sehr schnell, so daß kein 1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte.

5. *Hexamethylbenzol-chrom-dicarbonyl-acrylnitril*, $(CH_3)_6C_6Cr(CO)_2(H_2C=CH-CN)$: Herstellung analog 4. Ausb. 100 mg (31 %, bez. auf $ArCr(CO)_3$). Die orangefarbene Verbindung hat keinen Schmp. (Zers.-P. $\sim 160^\circ$); Löslichkeit und Beständigkeit wie bei 1.

$C_{17}H_{21}CrNO_2$ (323.4) Ber. C 63.13 H 6.56 Cr 16.08 N 4.33
Gef. C 62.10 H 6.47 Cr 16.2 N 3.59

Die *IR-Spektren* wurden in Benzol mit dem Spektralphotometer Perkin-Elmer 337 bei 4facher Spreizung der Banden aufgenommen. Genauigkeit der Messung $\pm 2/cm$.

Die *1H -NMR-Spektren* wurden in Aceton- d_6 mit dem 60 MHz-Spektrometer von Varian Associates, Palo Alto, Calif., USA, aufgenommen.

[136/67]