

Nucleophile Additionsreaktionen an Metallcarbonylen, III¹⁾**Über die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der stereospezifischen Reaktion von σ -Alkyl-tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)molybdän-Komplexen mit Cyanid-Ionen**

Thomas Kruck* und Lothar Liebig

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, D-5000 Köln-41, Haendekampstr. 2

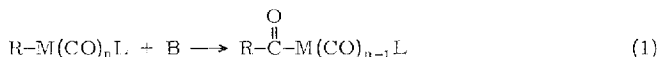
Eingegangen am 7. Juni 1973

π -C₅H₅Mo(CO)₃R (R = CH₂C₆H₅, C₂H₅, [CH₂]₃CN) reagieren mit KCN zu den entsprechenden Acylcyanomolybdaten K[π -C₅H₅Mo(CO)₂(CN)COR] (1–3), die in Lösung als *cis/trans*-Isomere vorliegen. Durch die magnetische Nichtäquivalenz von Methylenprotonen in asymmetrischen Molybdän-Komplexen wird nachgewiesen, daß die Komplexe π -C₅H₅Mo(CO)₃R mit KCN in einer stereospezifischen Reaktion primär die *cis*-Isomeren der Acylcyanomolybdate (1–3) bilden, die zu den *trans*-Isomeren umlagern. IR- und ¹H-NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen sowie ihre Struktur werden diskutiert.

Carbonyl Insertion Reactions, III¹⁾**The ¹H N.M.R. Spectroscopic Study of the Stereospecific Reaction of σ -Alkyltricarbonyl-(π -cyclopentadienyl)molybdenum with Cyanide Ions**

π -C₅H₅Mo(CO)₃R (R = CH₂C₆H₅, C₂H₅, [CH₂]₃CN) react with KCN to afford the corresponding acylcyanometallates K[π -C₅H₅Mo(CO)₂(CN)COR] (1–3), which exist as a mixture of *cis*- and *trans*-isomers in solution, based on the ¹H n.m.r. spectra. On account of the magnetic nonequivalence of the methylene protons in the *cis*-isomers, it was shown that the insertion reaction of π -C₅H₅Mo(CO)₃R with KCN yields stereospecifically the *cis*-complexes of K[π -C₅H₅Mo(CO)₂(CN)COR]. This reaction is followed by a *cis*-to *trans*-isomerization. The structures of the compounds are discussed on the basis of i.r. and ¹H n.m.r. spectroscopic studies.

Umsetzungen von σ -Organyl-carbonylmetall-Komplexen mit nucleophilen Agentien B, die zu den entsprechenden Acyl-Komplexen führen, sind als „Carbonylinsertionsreaktionen“ in die Fachliteratur eingegangen:

(R = Organyl; L = π -C₅H₅ oder nicht vorhanden)

Es scheint heute gesichert, daß es sich bei den sogenannten „CO-Insertionsreaktionen“, die durch die Addition eines Nucleophils induziert werden, nicht um eine CO-Insertion, sondern um eine Alkylwanderung unter Bildung eines Acylliganden handelt^{2,3)}. Von besonderem Interesse ist der sterische Ablauf dieser *Acylbildungsreaktion**). Bei der Umsetzung von π -C₅H₅Mo(CO)₃R mit Phosphordonatoren^{4,5)}

¹⁾ II. Mitteil.: Th. Kruck und L. Liebig, Chem. Ber. 106, 1055 (1973).²⁾ K. Noack, M. Ruch und F. Calderazzo, Inorg. Chem. 7, 345 (1968).³⁾ P. K. Maples und C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6645 (1968).

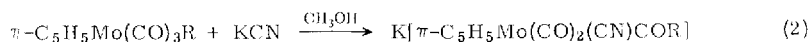
*) Diese Bezeichnung gibt weniger zur Verwechslung Anlaß als der früher verwendete Begriff Acylierungsreaktion.

⁴⁾ K. W. Barnett und P. M. Treichel, Inorg. Chem. 6, 294 (1967).⁵⁾ P. J. Craig und M. Green, J. Chem. Soc. A 1968, 1978.

wurden lediglich die *trans*-Acyl-Komplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{COR}$ erhalten. *Craig* und *Green*⁵⁾ nahmen daher an, daß der *trans*-Acyl-Komplex möglicherweise direkt in einer kinetisch kontrollierten Reaktion gebildet wird. Bei unseren Untersuchungen an $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ mit KCN ⁶⁾ konnten wir hingegen erstmals die primäre Bildung des *cis*-Acyl-Komplexes nachweisen. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über den Nachweis der *stereospezifischen Acylbildungsreaktion* an weiteren σ -Organyl-carbonylmolybdän-Komplexen sowie über die Isomerisierung von den *cis*- zu den *trans*-Acylmolybdaten.

Präparative Ergebnisse

Die Reaktionen von σ -Organyl-tricarbonyl(π -cyclopentadienyl)molybdän-Komplexen mit Cyanid-Ionen wurden in Methanol durchgeführt und verliefen in hohen Ausbeuten gemäß (2) zu den Acylcyanomolybdaten **1–3**.



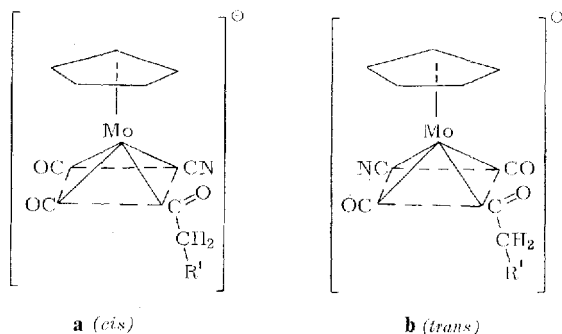
	1	2	3
R	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	C_2H_5	$[\text{CH}_2]_3\text{CN}$

1 α –3 α : $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}$ statt K

Die Löslichkeit der Acylcyanomolybdate **1–3** in Wasser ermöglicht *Fällungsreaktionen* mit großvolumigen Kationen wie Tetraphenylarsonium, wodurch die ionische Konstitution der Salze **1–3** bestätigt wird. Nach der Umkristallisation von **1 α –3 α** erhält man hellgelbe lösungsmittelfreie Kristalle, deren Elementaranalyse (vgl. exp. Teil) indirekt auch die Zusammensetzung der Kalium-Salze bestätigt.

Spektroskopische Charakterisierung

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1–3** zeigen in Tetradeuteriomethanol im Bereich von τ 4.5–4.8 stets zwei Singulets unterschiedlicher Intensität für die Cyclopentadienylprotonen, die auf ein *cis/trans*-Isomerengemisch hinweisen. Ebenso sollten die Signale



	1, 1α	2, 2α	3, 3α
R'	C_6H_5	CH_3	$[\text{CH}_2]_2\text{CN}$

⁶⁾ Th. Kruck, M. Höfler und L. Liebig, Chem. Ber. **105**, 1174 (1972).

der Acylliganden in den jeweiligen *cis*- und *trans*-Isomeren bei verschiedenen Feldstärken absorbieren. Bei der Zuordnung der Signale zu den *cis*- bzw. *trans*-Isomeren konnte die magnetische Nichtäquivalenz von Methylenprotonen^{7,8)} an asymmetrischen Metallzentren herangezogen werden.

Die *cis*-Isomeren von **1–3** enthalten keine Symmetrieelemente, so daß sich die Methylenprotonen in asymmetrischer Umgebung befinden. Es sind diastereotope Protonen, somit nicht äquivalent und müssen daher durch die ¹H-NMR-Spektroskopie unterscheidbar sein.

Die *trans*-Isomeren von **1–3** enthalten eine Spiegelebene, die den H—C—H-Winkel der Methylenprotonen halbiert. Es sind somit enantiotopie Protonen, weshalb sie im ¹H-NMR-Spektrum keine verschiedenen Signale liefern dürfen. Daher erhält man für die benzyllischen Methylenprotonen des *trans*-Isomeren von **1** ein Singulett bei τ 5.63, während für die nicht äquivalenten Methylenprotonen des *cis*-Isomeren von **1** ein AB-System zu erwarten ist, dessen Zentralpeaks bei τ 5.51 und 5.66 erscheinen (siehe

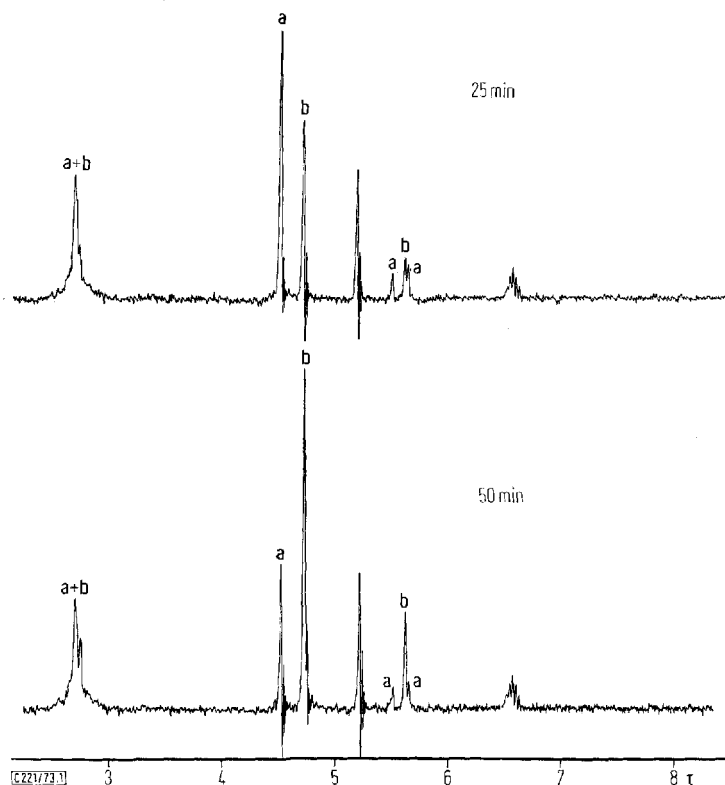


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren des *cis/trans*-Isomerengemisches von $K[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (**1**) in Methanol-D₄ 25 und 50 min nach Reaktionsbeginn (τ -Werte bezogen auf das Lösungsmittelsignal τ 5.22)

⁷⁾ J. W. Faller und A. S. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1550 (1969).

⁸⁾ Y. Yamamoto und H. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 143 (1970).

Abb. 1). Durch diese Bestimmung sind die Resonanzen der Cyclopentadienylprotonen bei höherem Feld τ 4.73 dem *trans*-Isomeren und die bei tieferem Feld τ 4.52 dem *cis*-Isomeren zuzuordnen.

Aus Abb. 1 ist ferner die *Isomerisierung* von *cis*- in *trans*-Isomeres ersichtlich. Dazu wurde die Reaktion im ^1H -NMR-Rohr bei 40°C in CD_3OD durchgeführt und spektroskopisch verfolgt. 25 min nach Reaktionsbeginn liegen ca. 60% *cis*- und 40% *trans*-Isomeres vor, während nach 50 min nur noch etwa 30% der *cis*-Form vorhanden sind. Nach etwa 100 min hat sich ein Isomerengleichgewicht eingestellt, das 15–20% der *cis*-Form enthält.

Da die Ausgangsverbindung verhältnismäßig reaktionsträge ist, die Isomerisierung jedoch bald nach Bildung des *cis*-Isomeren einsetzt, konnte das bei der Acylbildungsreaktion primär allein gebildete *cis*-Isomere nur bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden. Zuerst wird die Ausgangsverbindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ im ^1H -NMR-Rohr in siedendem Methanol- D_4 etwa 2 min mit KCN umgesetzt. Das NMR-Rohr wird dann sofort mit flüssiger Luft abgekühlt, um die Isomerisierung zu verhindern. Das ^1H -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen zeigt neben nicht umgesetzter Ausgangssubstanz ausschließlich das *cis*-Isomere von **1**.

Letztlich zeigt Abb. 1 den Ausschnitt einer Spektrenfolge, wie sie von uns bereits früher⁶⁾ aufgezeigt wurde.

Die *stereospezifische* Bildung des *cis*-Metallates und die anschließende Isomerisierung zur *trans*-Form ließ sich bei der Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ mit KCN in Methanol- D_4 bei 40°C ebenfalls nachweisen. Die ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung dieser Reaktion zeigt Abb. 2.

4 min nach Reaktionsbeginn ist die Ausgangssubstanz fast vollständig zum *cis*-Acylcyanomolybdat (**a**) umgesetzt. Zu diesem Zeitpunkt beginnt bereits die Isomerisierung zum *trans*-Isomeren (**b**). Nach 12 min liegen ca. 50% *cis*- neben 50% *trans*-Form vor. Das Isomerengleichgewicht – etwa 20% *cis*-Form – hat sich nach 30 min eingestellt.

Das *trans*-Isomere **2b** (siehe Abb. 2) ergibt für die Methylenprotonen des Propionyl-liganden ein A_2X_3 -System (Quartett). Mit fortschreitender Isomerisierung ist das Quartett bei τ 6.95 immer deutlicher zu erkennen. Die Methylenprotonen im *cis*-Isomeren **2a** hingegen sind nicht äquivalent, sondern bilden ein ABX_3 -System. Die vier Linien der AB-Protonen sind jeweils durch Kopplung mit der Methylgruppe zu Quartetts aufgespalten, so daß man ein 16-Linien-System erhalten sollte. Dieses Multipllett absorbiert zwischen τ 6.7 und 7.2 (vgl. Abb. 2: 4 min). Die Asymmetrie im *cis*-Isomeren wirkt sich auf die Methylprotonen erwartungsgemäß nicht aus. Daher findet man für die Methylgruppe beider Isomeren Triplets bei τ 9.02 (**2a**) und 9.07 (**2b**) (vgl. Abb. 2: 12 min).

Auch die Verbindung $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo(CO)}_3[\text{CH}_2]_3\text{CN}$ reagiert mit KCN stereospezifisch zum *cis*-Acylcyanomolybdat (**3a**), das anschließend zur *trans*-Form isomerisiert. Die im *cis*-Isomeren nicht äquivalenten Methylenprotonen sollten als ABX_2 -System absorbieren, dessen Zentralpeaks bei τ 6.74 und 6.86 erscheinen (siehe Tab).

Die ^1H -NMR-Spektren der Arsonium-Salze **1a**–**3a** in Methanol- D_4 unterscheiden sich von denen der Kalium-Salze nur durch die bei τ 2.08 absorbierenden Phenylprotonen. Das Protonenverhältnis von Acyl- und Cyclopentadienylprotonen im Anion zu Phenylprotonen im Kation sichert die Zusammensetzung der Acylcyanomolybdate.

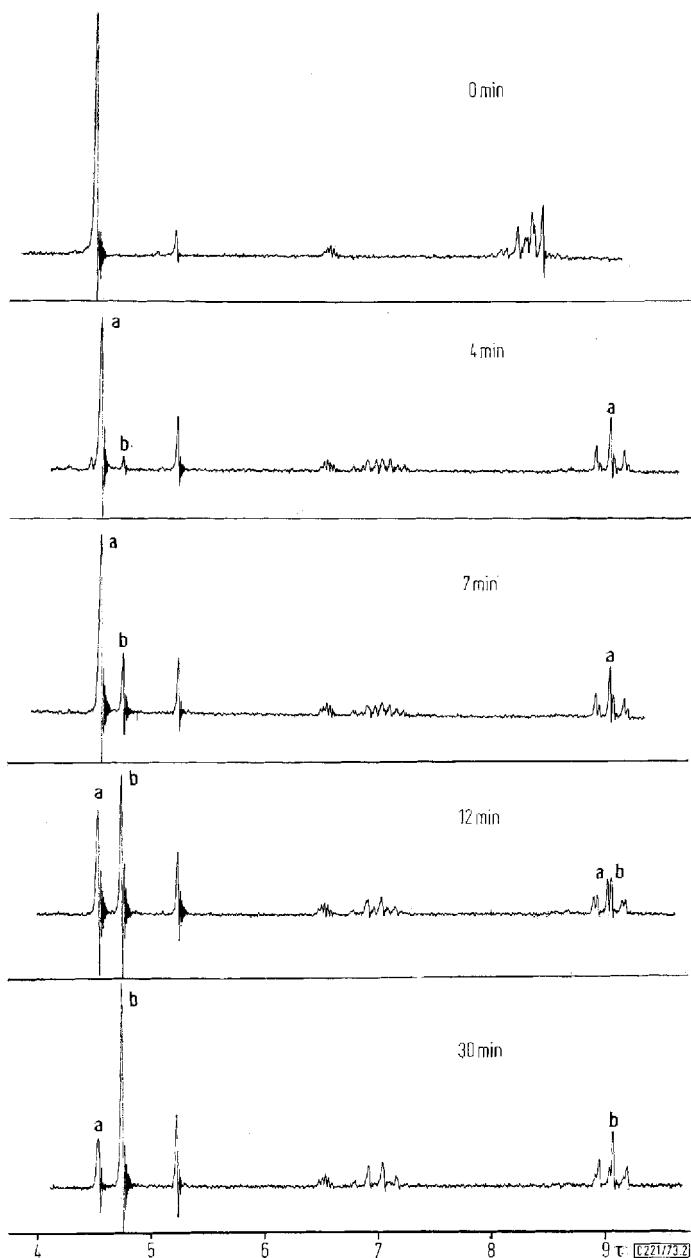


Abb. 2. Zeitabhängige ^1H -NMR-Spektren der Umsetzung von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_5$ mit KCN in Methanol- D_4 bei 40°C (τ -Werte, bezogen auf das Lösungsmittelsignal bei τ 5.22)

Tab. ^1H -NMR-Daten^{a)} der Salze $\text{K}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{COR}]$ in Methanol- D_4 bei 40°C

R	C_5H_5	COCH_2	C_6H_5 ^{b)}	
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (1)	<i>cis</i> 4.52 <i>trans</i> 4.73	5.51; 5.66 AB-System 5.63 Singulett	2.7 2.7	
CH_2CH_3 (2)	C_5H_5 <i>cis</i> 4.52 <i>trans</i> 4.72	COCH_2 6.7–7.2 ABX_3 -System 6.95 Quartett	CH_3 9.02 9.07	
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (3)	C_5H_5 <i>cis</i> 4.5 <i>trans</i> 4.66	COCH_2 6.74; 6.86 ABX_2 -System 6.77 Triplett	CH_2 ^{c)} 8.15 8.15	CH_2CN ^{c)} 7.5 7.5

a) τ -Werte, bezogen auf das Lösungsmittelsignal bei τ 5.22.

b) Eine shift-Differenz der Phenylprotonen in *cis*- und *trans*-Form ist nicht feststellbar.

c) Unsymmetrische Multipletts in beiden Isomeren.

In den IR-Spektren (vgl. exp. Teil) erscheinen im Bereich von $1930\text{--}1830\text{ cm}^{-1}$ die den terminalen CO-Liganden zuzuordnenden CO-Valenzschwingungen. Die Acyl-Liganden absorbieren im Bereich von 1550 cm^{-1} . Die Valenzschwingungen der terminalen CN-Liganden findet man bei 2090 cm^{-1} . Die Strukturen der Komplexe lassen sich aus den optischen Dichten der asymmetrischen und symmetrischen $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Schwingung ableiten^{9,10}. Durch diese Bestimmung wird ebenfalls die Existenz des in Lösung vorliegenden Isomerengemisches bestätigt.

Aufgrund der magnetischen Nichtäquivalenz der Methylenprotonen in den *cis*-Acylcyanomolybdaten konnte allein durch die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung eindeutig der sterische Verlauf der Reaktionen nachgewiesen werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, für die Ausführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-Spektrometer Mod. IR 10, die ^1H -NMR-Spektren mit einem Varian A 60-Spektrometer aufgenommen. Die Komplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{R}$ wurden nach der Vorschrift von Eisch und King¹¹⁾ als hellgelbe Substanzen dargestellt.

Darstellung der Kalium-acylcarbonylcyno(π -cyclopentadienyl)molybdate (1–3): In einem 100-ml-Schlenk-Rohr wird die methanolische Lösung des Molybdän-Komplexes mit KCN versetzt. Unter Rühren (Magnetrührer) wird etwa 30 min unter Rückfluß erhitzt und danach i. Wasserstrahlvak., zuletzt i. Hochvak., bis zur Trockne eingengt. Es wird mit Tetrahydrofuran (THF) extrahiert, das ungelöste KCN über eine mit Cellulose beschichtete G_3 -Fritte abfiltriert und das Filtrat mit Äther versetzt. Die so erhaltenen Kalium-Salze 1–3 enthalten

⁹⁾ W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, Chem. Ber. **99**, 3721 (1966).

¹⁰⁾ A. R. Manning, J. Chem. Soc. A **1967**, 1964.

¹¹⁾ J. J. Eisch und R. B. King, Organometallic Synthesis, Academic Press Inc., New York 1965.

stets THF, das selbst i. Hochvak. bei 80°C nicht vollständig entfernt werden kann. Zu reinen Kalium-Salzen gelangt man durch anschließende Fällung aus methanolischer Lösung mit Äther/Pentan (1:1).

Kalium-dicarbonylciano(π -cyclopentadienyl)(phenylacetyl)molybdat (1): Ansatz: 1 g (2.97 mmol) π -C₅H₅Mo(CO)₃CH₂C₆H₅, 0.2 g (3.3 mmol) KCN, 15 ml Methanol. Reaktionszeit 30 min unter Rückfluß. Ausb. 0.95 g (80 %, bez. auf π -C₅H₅Mo(CO)₃CH₂C₆H₅). — IR (KBr, cm⁻¹): 2090 (C \equiv N), 1930, 1835 (C=O), 1560 (C=O).

Kalium-dicarbonylciano(π -cyclopentadienyl)propionylmolybdat (2): Ansatz: 0.9 g (3.2 mmol) π -C₅H₅Mo(CO)₃CH₂CH₃, 0.26 g (4 mmol) KCN, 15 ml Methanol. Reaktionszeit 20 min unter Rückfluß. Ausb. 0.93 g (85 %, bez. auf π -C₅H₅Mo(CO)₃CH₂CH₃). — IR (KBr, cm⁻¹): 2090 (C \equiv N), 1930, 1835 (C=O), 1562 (C=O).

Kalium-dicarbonyl(4-cyanbutyryl)ciano(π -cyclopentadienyl)molybdat (3): Ansatz: 0.62 g (2 mmol) π -C₅H₅Mo(CO)₃[CH₂]₃CN, 0.14 g (2.2 mmol) KCN, 15 ml Methanol. Reaktionszeit 30 min unter Rückfluß. Ausb. 0.55 g (73 %, bez. auf π -C₅H₅Mo(CO)₃[CH₂]₃CN). — IR (KBr, cm⁻¹): 2180 (C \equiv N, Nitril), 2092 (C \equiv N), 1932, 1838 (C=O), 1564 (C=O).

Zur Darstellung der (C₆H₅)₄As⁺-Salze 1 α –3 α wird die methanolische Lösung des Kalium-Salzes 1–3 mit einer wäßrigen (C₆H₅)₄AsCl-Lösung im Überschuß versetzt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt. Nach einigen h werden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und in THF gelöst. Nach Überschiebung mit Äther/Pentan (1:1) kristallisieren nach 24 h gelbe Nadeln aus, die abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet werden.

Tetraphenylarsonium-dicarbonylciano(π -cyclopentadienyl)(phenylacetyl)molybdat (1 α)
[C₂₄H₂₀As]C₁₆H₁₂MoNO₃ (744.9) Ber. C 64.43 H 4.29 O 6.44 N 1.88 As 10.17 Mo 12.89
Gef. C 63.3 H 4.2 O 6.4 N 1.9 As 10.5 Mo 13.5

Tetraphenylarsonium-dicarbonylciano(π -cyclopentadienyl)propionylmolybdat (2 α)
[C₂₄H₂₀As]C₁₁H₁₀MoNO₃ (682.9) Ber. C 61.49 H 4.39 O 7.03 N 2.05 As 10.98 Mo 14.0
Gef. C 61.8 H 4.8 O 7.3 N 2.2 As 10.0 Mo 14.0

Tetraphenylarsonium-dicarbonyl(4-cyanbutyryl)ciano(π -cyclopentadienyl)molybdat (3 α)
[C₂₄H₂₀As]C₁₃H₁₁MoN₂O₃ (721.9) Ber. As 10.38 Mo 13.3 Gef. As 10.2 Mo 13.7

[221/73]