Gehinderte Ligandenbewegungen in Übergangsmetallkomplexen, XII[1] Tricarbonyl-η^6-N-carbäthoxyazepin-chrom(0), -molybdän(0) und -wolfram(0)

Hindered Ligand Motions in Transition Metal Complexes, XII[1]
Tricarbonyl-η^6-N-carbethoxyazepine-chromium(0), -molybdenum(0) and -tungsten(0)

CORNELIUS G. KREITER und SAIM ÖZKAR
Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **32b**, 408–412 [1977]; eingegangen am 14. Januar 1977)

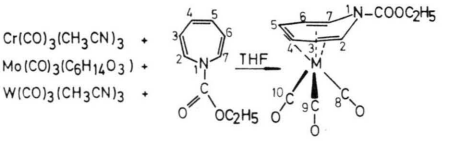
N-Carbethoxyazepine Metal Complexes, Synthesis, NMR

Tricarbonyl-η^6-N-carbethoxyazepine-metal(0) complexes of chromium, molybdenum and tungsten are formed, when tricarbonyl-trisacetonitrile-chromium(0), tricarbonyl-diglyme-molybdenum(0) and tricarbonyl-trisacetonitrile-tungsten(0), respectively, are treated with N-carbethoxyazepine. According to the ^{1}H and ^{13}C NMR spectra of the N-carbethoxyazepine metal complexes two different ligand motions can be activated thermally. The carbethoxy group rotates around the C–N-bond ($\Delta G_{300}^{\neq} = 64.6$ to 66.1 kJ · mole^{-1}) and the azepine ligand itself moves against the tricarbonyl metal groups ($\Delta G_{250}^{\neq} = 45.6$–$52.1$ kJ · mole^{-1}).

Einführung

Eisen(0)-Komplexe des 1H-Azepins und seiner N-substituierten Derivate sind seit längerer Zeit bekannt[2–6]. In Cyclobutadien-η^6-N-carbäthoxyazepin-eisen(0)[6] sind drei, sonst stets nur zwei CC-Doppelbindungen des Azepinsystems an das Eisen koordiniert, was die starke Bildungstendenz von Tricarbonyl-η^4-polyen-eisen(0)-Komplexen unterstreicht. Andererseits bilden die Elemente der VI. Nebengruppe mit zahlreichen Cyclopolyenen leicht Tricarbonyl-η^6-cyclopolyen-metall(0)-Komplexe, doch waren die Versuche, entsprechende 1H-Azepin-Komplexe darzustellen, bisher erfolglos[2].

Wir fanden, daß N-Carbäthoxyazepin[7,8] mit Tricarbonyl-trisacetonitril-chrom(0)[9] und -wolfram(0)[9] wie auch mit Tricarbonyldiglyme-molybdän(0)[10] in THF bei R. T. bzw. bei 328 K rasch Tricarbonyl-η^6-N-carbäthoxyazepin-metall(0)-Komplexe bildet.



1 M = Cr **2**, Mo **3**, W **4**

Sonderdruckanforderungen an Dr. C. G. KREITER, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Arcisstraße 21, *D-8000 München 2.*

Der Chromkomplex **2** fällt nach chromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches in Form roter Kristalle an. Dagegen zersetzen sich die homologen Molybdän- und Wolframkomplexe **3** und **4** teilweise am Säulenmaterial und sind stets mit **1** verunreinigte, rote Öle. Versuche, die N-Carbäthoxygruppe von **2** mit Kalilauge oder Natriummethylat abzuspalten, führten nicht zum 1H-Azepinkomplex.

Die IR-, Massen-, ^{1}H–NMR- und ^{13}C–FT–NMR-Spektren von **2**, **3** und **4** beweisen die Zusammensetzung der neuen Komplexe und erlauben weitgehende Rückschlüsse auf ihre Molekülstruktur.

Spektroskopische Ergebnisse

Die IR-Spektren von **2**, **3** und **4** zeigen im νCO-Bereich, ähnlich wie Tricarbonyl-η^6-1.3.5-cycloheptatrien-chrom(0) (**5**), -molybdän(0) (**6**) und -wolfram(0) (**7**)[11,12] jeweils drei starke, praktisch gleich intensive Banden (Tab. I). Daraus folgt für die $M(CO)_3$-Gruppen bestenfalls eine lokale C_s-Symmetrie, die von der Geometrie des koordinierten Azepinrings bestimmt wird. Für die quasioktaedrischen Komplexe **2**–**7** wurden nach der Cotton-Kraihanzel-Näherung[13] die CO-Kraftkonstanten berechnet. k_1 gibt die Kraftkonstante des in der Symmetrieebene liegenden Carbonylliganden ^{8}CO, $k_{2,3}$ die der beiden äquivalenten Carbonylliganden ^{9}CO, ^{10}CO an.

Tab. I. CO-Streckschwingungen [cm^{-1}] und CO-Kraftkonstanten [Nm^{-1}] von Tricarbonyl-η^6-N-carbäthoxy-azepin- und -1.3.5-cycloheptatrien-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs. Lösungsmittel: *n*-Hexan.

	νCO [cm^{-1}]			k_{CO} [Nm^{-1}]		
	A′	A″	A′	k_1	$k_{2,3}$	ki
$Cr(CO)_3(C_9H_{11}NO_2)$ (**2**)	2000	1942	1919	1510	1558	35
$Mo(CO)_3(C_9H_{11}NO_2)$ (**3**)	2005	1942	1918	1511	1561	38
$W(CO)_3(C_9H_{11}NO_2)$ (**4**)	2002	1937	1912	1502	1554	39
$Cr(CO)_3(C_7H_8)$ (**5**)	1985	1924	1900	1482	1531	36
$Mo(CO)_3(C_7H_8)$ (**6**)	1994	1928	1903	1489	1540	39
$W(CO)_3(C_7H_8)$ (**7**)	1991	1922	1896	1479	1533	41

Die ^1H–NMR-Spektren von **1–4** wurden bei 298 K in D_1-Chloroform aufgenommen (Tab. II). Die Signale der Äthoxygruppe von **1–4** erscheinen praktisch an den gleichen Stellen; ein deutlicher Einfluß der koordinierten $M(CO)_3$-Gruppen auf die chemischen Verschiebungen wird nicht beobachtet. Die olefinischen Protonen von **1** zeigen ein typisches AA′BB′CC′-Spektrum[2,7]. Die Feinstruktur der Signale erlaubt eine eindeutige Zuordnung. In den Komplexen **2–4** werden die Signale von $H_{2,7}$ und $H_{3,6}$ nach höheren Feldstärken verschoben und bilden ein unstrukturiertes, etwas verbreitertes Signal. Das Multiplett von $H_{4,5}$ in **2–4** wird in seiner Feinstruktur deutlich, in seiner Lage aber kaum gegenüber **1** verändert.

Wegen des Zusammenfallens von $H_{2,7}$ und $H_{3,6}$ in D_1-Chloroform wurde das ^1H-NMR-Spektrum von **2** auch in D_8-Toluol zwischen 253 und 323 K aufgenommen. Im angegebenen Temperaturbereich ändert sich die Signalform von $H_{2,7}$ – bei 253 K beobachtet man zwei Dubletts, die nach Temperaturerhöhung zu einem Dublett zusammenfallen – während die von $H_{4,5}$ und die der Äthoxygruppe unverändert bleibt. Eine etwaige Änderung der Signalform von $H_{3,6}$ kann wegen der Signalüberlagerung von $H_{3,6}$ und der O-Methylenprotonen nicht verfolgt werden.

Die der Signalformänderung von $H_{2,7}$ zugrundeliegende Molekülbewegung täuscht anstelle der C_1-Symmetrie des Liganden **1** C_s-Symmetrie vor und bedarf einer freien Aktivierungsenthalpie von $\Delta G_{300}^{\neq} = 66{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$. Die Linienformberechnung[14] wurde vereinfacht für den AB-Austausch eines ABCC′-Systems durchgeführt.

Die C_1-Symmetrie des N-Carbäthoxyazepin-Liganden ist zwanglos mit dem Einfrieren der Rotation der Carbäthoxygruppe um die C–N-Bindung zu erklären, wobei eine weitgehend planare Anordnung von C_2, C_7 und N mit dem COO-Teil der Carbäthoxygruppe recht wahrscheinlich ist. Eine ähnliche Ligandbewegung wurde bereits an Tricarbonyl-η^4-N-carbäthoxyazepin-eisen(0) (**8**) nachgewiesen[15].

Die ^{13}C–FT–NMR-Spektren von **1–4** wurden innerhalb eines größeren Temperaturbereichs aufgenommen. **1** zeigt in $DCCl_3$ nur zwei Olefinsignale, deren Zuordnung (Tab. III) anhand von Off-Resonance-Spektren[16] getroffen wurde. Die übrigen Signale haben charakteristische chemische Verschiebungen, wodurch sie eindeutig identifiziert werden können. Beim Abkühlen auf 223 K ändert sich das Spektrum von **1** nicht merklich.

Die Signale der N-Carbäthoxygruppe werden durch die Komplexierung des Azepinliganden kaum

Tab. II. ^1H–NMR-chemische Verschiebungen von N-Carbäthoxyazepin (**1**) und dessen Komplexen **2–4** in δ ppm rel. i. TMS.

	$H_{2,7}$	$H_{3,6}$	$H_{4,5}$	$-OCH_2-$	$-CH_3$	Lösungsmittel	T [K]
$C_9H_{11}NO_2$ (**1**)	5,80 (d, 2)	5,47 (m, 2)	6,01 (m, 2)	4,23 (q, 2)	1,28 (t, 3)	$DCCl_3$	298
$Cr(CO)_3(C_9H_{11}NO_2)$ (**2**)	4,54 (s, 4)		6,06 (m, 2)	4,10 (q, 2)	1,21 (t, 3)	$DCCl_3$	298
	4,20 (d, 2)	~3,72 (m, 2)	5,25 (m, 2)	3,75 (q, 2)	0,88 (t, 3)	C_7D_8	323
	4,20 (d, 1)	~3,64 (m, 2)	5,13 (m, 2)	3,69 (q, 2)	0,81 (t, 3)	C_7D_8	253
	4,04 (d, 1)						
$Mo(CO)_3(C_9H_{11}NO_2)$ (**3**)	4,73 (s, 4)		6,07 (m, 2)	4,10 (q, 2)	1,21 (t, 3)	$DCCl_3$	298
$W(CO)_3(C_9H_{11}NO_2)$ (**4**)	4,73 (s, 4)		6,03 (m, 2)	4,10 (q, 2)	1,21 (t, 3)	$DCCl_3$	298

Tab. III. ^{13}C–NMR-chemische Verschiebungen von N-Carbäthoxyazepin (**1**) und dessen Komplexen **2–4** in δ ppm rel. i. TMS. Auflösung $\pm$ 0,11 ppm.

	$C_{2,7}$	$C_{3,6}$	$C_{4,5}$	N–CO	$-OCH_2-$	$-CH_3$	M–CO	Lösungsmittel	T [K]
$C_9H_{11}NO_2$ (**1**)	130,65	119,32	130,65	153,19	62,03	14,56		$DCCl_3$	293
$Cr(CO)_3(C_9H_{11}NO_2)$ (**2**)	73,25	93,64 94,29	96,45	152,76	61,93	14,35	230,33	C_7D_8	283
	72,50	93,75 94,40	96,66	152,44	61,93	14,24	239,83 226,02		213
$Mo(CO)_3(C_9H_{11}NO_2)$ (**3**)	74,55	95,58	95,58	153,19	62,03	14,56	218,14	C_7D_8	303
	74,33 73,90	95,48	95,48	153,19	62,14	14,56	226,02 214,36		233
$W(CO)_3(C_9H_{11}NO_2)$ (**4**)	65,49 65,92	93,21 94,07	91,70	153,09	61,93	14,46	208,75	C_7D_8	273
	65,49 65,92	93,32 94,18	91,92	153,09	62,03	14,46	216,85 205,30		213

beeinflußt, dagegen verschieben sich die der olefinischen C-Atome drastisch nach höheren Feldern. Ihre Zuordnung beruht auf selektive Protonenentkopplung mit den bekannten Protonenfrequenzen. Bei ausreichend tiefen Temperaturen weisen $C_{3,6}$ bei **2**, $C_{2,7}$ bei **3** und $C_{2,7}$ wie auch $C_{3,6}$ bei **4** getrennte Signale auf. Aus der temperaturabhängigen Aufspaltung von $C_{2,7}$ kann für **3** die Rotationsbarriere der Carbäthoxygruppe ($\Delta G_{295}^{\neq} = 64{,}6$ kJ · mol^{-1}) abgeschätzt werden. **2**, **3** und **4** zeigen im Tieftemperaturbereich jeweils zwei Carbonylligandsignale mit den ungefähren relativen Intensitäten 1 : 2. Die C_s-Symmetrie des Azepinrings verursacht diese Differenzierung, die C_1-Symmetrie des gesamten N-Carbäthoxyazepinliganden wirkt sich dagegen nicht merklich aus. Eine Steigerung der Meßtemperatur hat eine Austauschverbreiterung und das Zusammenfallen der Carbonylsignale zur Folge, woraus mit Hilfe von berechneten Spektren[14] die Energiebarrieren des Carbonylaustausches bestimmt wurden (Tab. IV).

Diskussion

Die spektroskopischen Ergebnisse für **2–4** lassen sich zwanglos erklären, wenn man ähnliche Strukturen und Bindungsverhältnisse wie in den 1.3.5-Cycloheptatrienkomplexen **5–7**[17] annimmt. Demnach liegen die an das Zentralmetall koordinierten Atome C_2–C_7 praktisch in einer Ebene, aus der die N-Carbäthoxygruppe abgewinkelt ist. Diese Vorstellung wird durch die Tatsache gestützt, daß die Rotationsbarrieren der N-Carbäthoxygruppe von **2** und **3** deutlich höher sind als von Tricarbonyl-η^4-carbäthoxyazepineisen(0)[15]. Im Eisenkomplex ist die N-Carbäthoxygruppe planar zur freien CC-Doppelbindung angeordnet[18,19], so daß eine konjugative Wechselwirkung der π-Systeme leicht möglich ist, wodurch der π-Anteil der CN-Bindung verringert werden kann. In **2–4** könnte ebenfalls eine ähnliche Wechselwirkung zustande kommen, wenn die N-Carbäthoxygruppe koplanar zu dem koordinierten Olefinsystem angeordnet wäre. Dies hätte eine niedere Rotationsbarriere für die N-

Tab. IV. Aktivierungsparameter des Carbonylaustausches von Tricarbonyl-η^6-N-carbäthoxyazepin- und -η^6-1.3.5-cycloheptatrien-metall(0)-Komplexen.

	$\Delta G^{\neq}_{250}$ [kJ · mol^{-1}]	$\Delta H^{\neq}$ [kJ · mol^{-1}]	$-\Delta S^{\neq}$ [J · mol^{-1} · K^{-1}]	E_a [kJ · mol^{-1}]	log A
$Cr(CO)_3(C_9H_{11}NO_2)$ (**2**)	45,6	44,9	3,0	46,5	12,9
$Mo(CO)_3(C_9H_{11}NO_2)$ (**3**)	52,1	47,4	19,0	49,4	12,2
$W(CO)_3(C_9H_{11}NO_2)$ (**4**)	47,5	44,7	11,0	46,8	12,6
$Cr(CO)_3(C_7H_8)$ (**5**)	45,2	41,4	15,0	43,3	12,3
$Mo(CO)_3(C_7H_8)$ (**6**)	50,4	51,4	— 4,0	53,9	13,5
$W(CO)_3(C_7H_8)$ (**7**)	47,0	45,1	9,0	47,0	12,7

Carbäthoxygruppe zur Folge, was jedoch nicht beobachtet wird.

Über das Donor-Akzeptor-Verhältnis des η^6-N-Carbäthoxyazepin-Liganden geben die CO-Kraftkonstanten Aufschluß (Tab. I). Sie sind für **2–4** deutlich größer als für **5–7**, d.h. im Vergleich zu 1.3.5-Cycloheptatrien ist N-Carbäthoxyazepin ein stärkerer Akzeptor, was mit der höheren Elektronenaffinität der N-Carbäthoxygruppe gegenüber einer Methylengruppe im Einklang ist. In die gleiche Richtung deuten die chemischen Verschiebungen der Carbonylliganden (Tab. III), die bei gleichem Zentralmetall für **2–4** kleiner sind als für **5–7** [20].

Einigermaßen überraschend sind die recht ähnlichen Energiebarrieren für den Carbonylaustausch der mit hoher Wahrscheinlichkeit über trigonal prismatische Übergangszustände abläuft [21]. Für die Chrom- und Wolframkomplexe **2**, **4**, **5** und **7** werden für den Carbonylaustausch freie Aktivierungsenthalpien von 45,2–47,5 kJ · mol^{-1} bei 250 K gefunden. Die der Molybdänkomplexe **4** und **6** liegen um etwa 10% höher (Tab. IV). Die Energiebarrieren sind bei den N-Carbäthoxyazepinkomplexen geringfügig höher als bei den 1.3.5-Cycloheptatrienkomplexen, wenn das Zentralmetall gleich ist. Hieraus folgern wir, daß die π-Elektronen im Azepinliganden etwas stärker lokalisiert sind als im Cycloheptatrienliganden. Ein direkter Zusammenhang zwischen dieser Lokalisierung und dem Donor-Akzeptor-Verhältnis scheint nicht vorzuliegen.

Beschreibung der Versuche

1. Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern A 60 und EM 360 der Firma Varian, C60HL der Firma Jeol und HFX-90 der Firma Bruker bei 60 MHz (^{1}H) und 22,63 MHz (^{13}C) aufgenommen.

Zur Erhöhung der Intensität der Carbonylsignale wurde den Proben pro ml 5 mg Trisacetylacetonatochrom(III) als Relaxationsagens zugefügt [22, 23].

Die Temperaturmessungen erfolgten mit Thermoelementen nahe der Probe, die mit in das Probenvolumen eingebrachten Thermometern kontrolliert wurden.

Die IR-Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Perkin Elmer (Modell 21, LiF-Prisma) durchgeführt.

2. Die Ausgangsmaterialien Tricarbonyl-trisacetonitril-chrom(0) [9], Tricarbonyl-diglyme-molybdän-(0) [10], Tricarbonyl-trisacetonitril-wolfram(0) [9] und N-Carbäthoxyazepin [7] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert, wobei handelsübliche Reagentien verwendet wurden.

3. Tricarbonyl-η^6-N-carbäthoxyazepin-chrom(0) (**2**)

Eine Lösung von 3 ml N-Carbäthoxyazepin und 2,6 g (10 mmol) Tricarbonyl-trisacetonitril-chrom(0) in 50 ml THF wird 24 h bei R.T. gerührt. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich tiefrot. Das Lösungsmittel wird weitgehend im Vakuum entfernt und der Rückstand an Silikagel mit Benzol-Hexan (1:1) chromatographiert. Das rote Eluat wird zur Trokkene gebracht und der Rückstand aus Toluol-Pentan (1:3) umkristallisiert. Rote Kristalle, 1,5 g (50% bez. auf $Cr(CO)_3(CH_3CN)_3$).

$C_{12}H_{11}CrO_5N$ (301,22)

Ber. C 47,85 H 3,68 N 4,65 Cr 17,26,
Gef. C 47,88 H 3,69 N 4,38 Cr 17,30.

Mol.-Gew.: 301 (MS).

4. Tricarbonyl-η^6-N-carbäthoxyazepin-molybdän(0) (**3**)

Eine Mischung von 3 ml N-Carbäthoxyazepin und 1,5 g (4,8 mmol) Tricarbonyl-diglyme-molybdän(0) in 50 ml THF wird 4 h bei R.T. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird wie unter 3. beschrieben aufgearbeitet. Rotes Öl, 430 mg (26% bez. auf $Mo(CO)_3(C_6H_{14}O_3)$).

$C_{12}H_{11}MoO_5N$ (345,16), Mol.-Gew.: 345 (MS).

5. Tricarbonyl-η^6-N-carbäthoxyazepin-wolfram(0) (**4**)

Eine Lösung von 3 ml N-Carbäthoxyazepin und 1,4 g (3,6 mmol) Tricarbonyl-trisacetonitril-wolfram(0) in 50 ml THF wird 1 h bei 55 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird entsprechend 3. aufgearbeitet. Rotes Öl, 600 mg (38% bez. auf $W(CO)_3(CH_3CN)_3$).

$C_{12}H_{11}WO_5N$ (433,07), Mol.-Gew.: 433 (MS).

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu großem Dank verpflichtet.

[1] XI. Mitteilung: M. Herberhold, C. G. Kreiter und G. O. Wiedersatz, J. Organometal. Chem. **120,** 103 [1976].
[2] E. O. Fischer und H. Rühle, Z. Anorg. Allg. Chem. **341,** 137 [1965].
[3] I. C. Paul, S. M. Johnson, L. A. Paquette, J. H. Barrett und R. Haluska, J. Amer. Chem. Soc. **90,** 5023 [1968].
[4] L. A. Paquette, D. E. Kuhla, J. H. Barrett und R. J. Haluska, J. Org. Chem. **34,** 2866 [1969].
[5] G. B. Gill, N. Gourlay, A. W. Johnson und M. Mahendran, Chem. Commun. **1969,** 631.
[6] J. S. Ward und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. **93,** 262 [1971].
[7] K. Hafner und C. König, Angew. Chem. **75,** 89 [1963].
[8] K. Hafner, D. Zinser und K.-L. Moritz, Tetrahedron Letters **1964,** 1733.
[9] D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Augl, Inorg. Chem. **1,** 433 [1962].

[10] R. P. M. Werner und T. H. Coffield, Chem. and Ind. **1960**, 936.
[11] E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1958**, 4559.
[12] M. A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1961**, 2037.
[13] F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4432 [1962].
[14] D. A. Kleier, G. Binsch, A. Steigel und J. Sauer, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3787 [1970].
[15] H. Günther und R. Wenzel, Tetrahedron Letters **42**, 4155 [1967].
[16] L. A. Wilson, Varian Instrument Applications **8**, Nr. 4 [1974].
[17] J. D. Dunitz und P. Pauling, Helv. Chim. Acta **43**, 2188 [1960].
[18] S. M. Johnson und I. C. Paul, J. Chem. Soc. (B) **1970**, 1783.
[19] A. Gieren und W. Hoppe, Acta Crystallogr. **B 1972**, 1766.
[20] P. S. Braterman, D. W. Milne, E. W. Randall und E. Rosenberg, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1027.
[21] C. G. Kreiter, M. Lang und H. Strack, Chem. Ber. **108**, 1502 [1975].
[22] S. Barcza und N. Engstrom, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1762 [1972].
[23] O. A. Gansow, A. R. Burke und G. N. La Mar, Chem. Commun. **1972**, 456.