Isomerisierungsreaktionen von *cis*- und *trans*-Dicarben-Komplexen des Typs $M(CO)_4L_2$ (M = Cr, Mo, W)*

Isomerisation of *cis*- and *trans*-Dicarbene Complexes of the Type $M(CO)_4L_2$ (M = Cr, Mo, W)

KARL ÖFELE, EVA ROOS und MAX HERBERHOLD
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

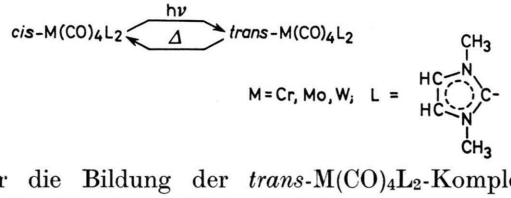
(Z. Naturforsch. **31 b**, 1070–1077 [1976]; eingegangen am 21. April 1976)

Carbene-metal Complexes, *cis*/*trans*-Isomerisation

A series of bis-carbene complexes *cis*-$M(CO)_4L_2$ (M = Cr, Mo, W) containing cyclic carbene ligands (L = 1,2-dimethyl-4-pyrazoline-3-ylidene, 1,3-dimethyl-4-imidazoline-2-ylidene, 2,4-dimethyl-1,2,4-triazoline-3-ylidene and 1,3-dimethyl-benzimidazoline-2-ylidene) was prepared, and the photo-induced conversion to the corresponding *trans*-isomers was investigated. The *trans*-$M(CO)_4L_2$ complexes were characterized by their IR and ^1H NMR spectra, and their irreversible thermal isomerisation to the thermodynamically more stable *cis*-isomers was studied both in solution and in the solid state.

Einführung

Oktaedrische *cis*-Dicarben-Komplexe der Zusammensetzung $M(CO)_4L_2$ (M = Cr, Mo, W; L = 1.3-Dimethyl-4-imidazolin-2-yliden) lassen sich bei der Bestrahlung in THF-Lösung zu den entsprechenden *trans*-Dicarben-Verbindungen isomerisieren[1]. Die so zugänglichen *trans*-$M(CO)_4L_2$-Komplexe wandeln sich bei höherer Temperatur wieder quantitativ in die thermodynamisch stabileren *cis*-Isomeren um:



Für die Bildung der *trans*-$M(CO)_4L_2$-Komplexe wurde die primäre Photoeliminierung eines zu beiden Carbenresten *cis*-ständigen CO-Liganden angenommen. Innerhalb des koordinativ ungesättigten Komplexes $[M(CO)_3L_2]$ wird den sperrigen Carbenliganden offenbar der Übergang in die sterisch bevorzugte *trans*-Konfiguration erleichtert, die abschließend durch Anlagerung einer CO-Gruppe fixiert wird. Die höhere thermodynamische Stabilität der *cis*-$M(CO)_4L_2$-Verbindungen kann dagegen auf die günstigere *trans*-Anordnung von Carben-(Donor)- und CO(Akzeptor)-Liganden zurückgeführt werden („push and pull"-Effekt).

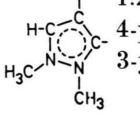
In Fortführung der bereits publizierten Arbeit[1] wurden nun weitere Dicarben-Komplexe *cis*-$M(CO)_4L_2$ mit cyclischen Carbenliganden (L) abgestuften Donor-Akzeptor-Verhältnissen synthetisiert und auf ihre Photoisomerisierung zu den entsprechenden *trans*-$M(CO)_4L_2$-Komplexen untersucht.

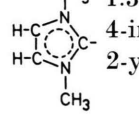
Für die Beschreibung der untersuchten Komplexe wird folgendes Schema verwendet:

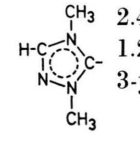
Komplextyp:
$M(CO)_5L$ (**1**), *cis*-$M(CO)_4L_2$ (**2**), *trans*-$M(CO)_4L_2$ (**3**)

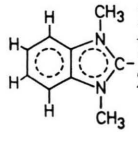
Metall (M): Cr (**a**) Mo (**b**) W (**c**)

Ligand (L):


1.2-Dimethyl-4-pyrazolin-3-yliden (**P**)


1.3-Dimethyl-4-imidazolin-2-yliden (**I**)


2.4-Dimethyl-1.2.4-triazolin-3-yliden (**T**)


1.3-Dimethyl-benzimidazolin 2-yliden (**B**)

* 3. Mitteilung der Reihe: Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen mit cyclischen Carbenliganden. Mitteilungen 1 und 2 vgl. Ref. 1 und 2.

Sonderdruckanforderungen an Dr. KARL ÖFELE, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität, Arcisstraße 21, *D-8000 München 2*.

Zum Beispiel wird der Komplex *cis*-Bis(1.3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)-tetracarbonyl-molybdän als **2bI** bezeichnet.

1. Synthese der Dicarben-Komplexe *cis*-M(CO)$_4$L$_2$ (2a–c)

Die durch Thermolyse der Azolium-decacarbonyldimetallate [Az]$_2$[M$_2$(CO$_{10}$)] (M = Cr, Mo, W; Az = **P**–H$^+$, **I**–H$^+$, **T**–H$^+$ und **B**–H$^+$) erhältlichen Carben-pentacarbonyl-metall-Komplexe M(CO)$_5$L (**1a–c**) können nach zwei Methoden in die *cis*-Dicarben-Komplexe (**2a–c**) übergeführt werden[2]:

(A) durch thermische Disproportionierung (100–150 °C):

$$2\,\mathrm{M(CO)_5L} \xrightarrow{\Delta} \textit{cis}\text{-M(CO)}_4\mathrm{L_2} + \mathrm{M(CO)_6}$$

1aI — **2aI**
1bP, I, T — **2bP, I, T**
1cI — **2cI**

(B) durch Umsetzung mit Tricyclohexylphosphin (PCy_3) in der Schmelze (100–150 °C):

$$2\,\mathrm{M(CO)_5L} + \mathrm{PCy_3} \xrightarrow{\Delta} \textit{cis}\text{-M(CO)}_4\mathrm{L_2} + \mathrm{M(CO)_5(PCy_3)}$$

1aI, T — **2aI, T**
1bB — **2bB**

Die thermische Disproportionierung (A) läßt sich besonders gut im Falle der Molybdän-Komplexe Mo(CO)$_5$L (**1b**) anwenden, während die reaktionsträgeren Chromverbindungen Cr(CO)$_5$L (**1a**) vorteilhaft durch Reaktion mit Tricyclohexylphosphin (B) zu den *cis*-M(CO)$_4$L$_2$-Komplexen umgesetzt werden. Auch die Natur des Carbenliganden beeinflußt die Umwandlung der Monocarben- in die *cis*-Dicarben-Komplexe: Die Umsetzung verläuft glatt bei Imidazolin- und Benzimidazolin-yliden-Liganden; dagegen machen sich bei der Darstellung von *cis*-M(CO)$_4$L$_2$-Verbindungen mit Pyrazolin- und Triazolin-yliden-Liganden häufig störende Nebenreaktionen bemerkbar. So gelang die Synthese des Bis(triazolin-yliden)-wolfram-Komplexes (**2cT**) mit keiner der beiden Methoden (vgl. l.c.[3]).

Nach den C≡O-Valenzfrequenzen in der Serie Mo(CO)$_5$L (**1b**) nimmt die elektronenliefernde Wirkung der cyclischen Carbene in der Reihenfolge

P > I > T ~ B

etwas ab. Diese Abstufung wird auch durch die Dipolmomente der Komplexe **1bP, I, T, B** bestätigt (Tab. I). Die massenspektroskopisch gemessenen Ionisierungspotentiale der entsprechenden Chrom-Komplexe (**1aP, I, T**) und deren ^{13}C–NMR-Verschiebung am C-Atom des *trans*-ständigen Carbonyl-Liganden lassen denselben Trend erkennen[2].

Tab. I. C≡O-Valenzfrequenzen und Dipolmomente der Molybdänkomplexe Mo(CO)$_5$L (**1b**).

Komplex	Carben-Gerüst L	ν(C≡O) [cm^{-1}][a]	μ[D][b]
1bP	Pyrazolin-yliden	2054, 1919	9,32
1bI	Imidazolin-yliden	2062, 1930	7,34
1bT	Triazolin-yliden	2066, 1931	5,3
1bB	Benzimidazolin-yliden	2066, 1934	6,8

[a] *n*-Hexan, [b] Benzol.

Die charakteristischen ν(C≡O)-Absorptionen im IR-Spektrum und die chemischen Verschiebungen der Ligandprotonen im ^{1}H–NMR-Spektrum der *cis*-M(CO)$_4$L$_2$-Komplexe sind in Tab. II zusammengestellt.

Tab. II. C≡O-Valenzfrequenzen und ^{1}H–NMR-Spektren der Dicarben-Komplexe *cis*-M(CO)$_4$L$_2$ (**2a–c**).

Komplex	Carben-Gerüst L	ν(C≡O) [cm^{-1}][a]	δ [ppm][b] N–CH$_3$	δ [ppm][b] >C–H	Relative Intensität
M = Cr					
2aI	Imidazolin-yliden	1981m, 1866sh, 1852s, 1830m	3,61(s)	7,20(s)	3:1
2aT	Triazolin-yliden	1987m, 1875sh, 1859s, 1839m	3,76(s), 3,82(s)	8,68(s)	3:3:1
M = Mo					
2bP	Pyrazolin-yliden	1978m, 1853s, 1814m	4,03(s), 4,06(s)	6,38(d), 7,77(d)[c]	3:3:1:1
2bI	Imidazolin-yliden	1991m, 1866sh, 1859s, 1835m	3,69(s)	7,34(s)	3:1
2bT	Triazolin-yliden	2000m, 1869s, 1846m	3,76(s), 3,85(s)	8,51(s)	3:3:1
2bB	Benzimidazolin-yliden	1996m, 1868s, 1848m	3,94(s)	7,3(m)	3:2
M = W					
2cI	Imidazolin-yliden	1990m, 1868sh, 1850s, 1834m	3,62(s)	7,26(s)	3:1

[a] THF; [b] D_6-Aceton, rel. int. TMS; Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett;
[c] ^{3}J(H,H) = 2,8 Hz.

2. Photo-induzierte Umwandlung der *cis*-Dicarben-Komplexe (2a–c) in die *trans*-Isomeren (3a–c)

In Analogie zur photochemischen Darstellung der bereits beschriebenen[1] Imidazolin-yliden-Komplexe *trans*-$M(CO)_4L_2$ (**3bI**, **3cI**) wurden einige weitere *cis*-Dicarben-Komplexe unter Bestrahlung in die entsprechenden *trans*-Dicarben-Komplexe übergeführt:

$$\underset{\textbf{2aI, T}\quad \textbf{2bI. T, B}}{cis\text{-}M(CO)_4L_2} \underset{\text{h}\nu,\ \text{Solvens}}{\rightleftharpoons} \underset{\textbf{3aI, T}\quad \textbf{3bI, T, B}}{trans\text{-}M(CO)_4L_2}$$

Als Lösungsmittel für diese Photoisomerisierung haben sich Tetrahydrofuran und Benzol/Aceton-Gemische bewährt. Grundsätzlich soll die Temperatur der Photolyselösungen im Falle der Molybdän-Komplexe nicht über 10 °C ansteigen, damit die thermische Rückisomerisierung der gebildeten *trans*-Produkte ausgeschlossen bleibt. Bei der Darstellung der *trans*-$Cr(CO)_4L_2$-Komplexe (**3aI, T**) wurde die Bestrahlung bei —20 °C durchgeführt, obwohl selbst bei dieser Temperatur eine merkliche thermische Rückbildung des *cis*-Isomeren (**2aI**) zu beobachten ist.

Zur Trennung der bei der Photoreaktion anfallenden *cis*/*trans*-Gemische kann in günstigen Fällen die Tatsache ausgenutzt werden, daß die *cis*-Isomeren (**2a–c**) aufgrund ihres hohen Dipolmoments (9,66 D bei **2aI**, 10,45 D bei **2bI** in Benzol)[1] in polaren Solvenzien wie Aceton besser löslich sind als die *trans*-Komplexe. So fällt bei der Bestrahlung einer $2 \cdot 10^{-2}$-molaren Lösung von **2bB** in THF das *trans*-Isomere (**3bB**) zu etwa 75% in kristalliner Form aus. Das Gemisch der Bis(triazolin-yliden)molybdän-Komplexe (**2bT/3bT**) ließ sich chromatographisch an Kieselgel trennen; dabei wurde das stark polare **2bT** stärker adsorbiert. Eine Reindarstellung des *rans*-Chrom-Komplexes **3aI** gelang nicht, weil die durch Chromatographie bei —30 °C erhaltene Lösung von **3aI** bei der weiteren Aufarbeitung sich zunehmend wieder mit dem *cis*-Isomeren (**2aI**) anreicherte.

Da bei der Bestrahlung von *cis*-$M(CO)_4L_2$-Komplexen in der Regel keine vollständige Umwandlung zu den *trans*-Isomeren erreicht wird, mußte angenommen werden, daß neben der thermischen auch eine photochemische Rückbildung der *cis*-Komplexe möglich ist. In der Tat ergab sich, daß die Photoreaktion reversibel ist und zu einem photostationären Gleichgewicht führt. So stellte sich bei der Bestrahlung einer Lösung von reinem **3bI** in Aceton oder THF bei +10 °C nach 90 Minuten ein konstantes Isomerenverhältnis **2bI**:**3bI** von etwa 30:70 ein; die nicht bestrahlte Vergleichsprobe enthielt kein **2bI**. Dasselbe Isomerenverhältnis kann ausgehend von reinem **2bI** erreicht werden.

Versuche zur Darstellung des *trans*-Bis(pyrazolin-yliden)-molybdän-Komplexes (**3bP**) waren nicht erfolgreich. Nach der Bestrahlung einer Suspension des schwerlöslichen **2bP** in THF bei 10 °C konnte lediglich der Monocarben-Komplex (**1bP**) neben unlöslichen Zersetzungsprodukten isoliert werden.

Die neu dargestellten *trans*-$M(CO)_4L_2$-Komplexe zeigen im IR-Spektrum nur *eine* sehr starke $\nu(C\equiv O)$-Absorption, wie für die lokale Symmetrie D_{4h} zu erwarten ist (Tab. III). Im ^1H–NMR-Spektrum liegen die Signale der Carbenring- und der Methylprotonen bei tieferem Feld als die der entsprechenden *cis*-$M(CO)_4L_2$-Isomeren, unterscheiden sich jedoch kaum von denen der Monocarben-Komplexe $M(CO)_5L$. Dies läßt sich am besten mit der Annahme deuten, daß in *cis*-$M(CO)_4L_2$ die Methyl- und (in geringerem Maße) die Carbenring-Protonen im Bereich positiver Abschirmung durch den aromatischen Ringstrom des benachbarten Carbenliganden liegen[2]. In Komplexen des Typs *trans*-$M(CO)_4L_2$ und $M(CO)_5L$ fehlt dieser Effekt.

Tab. III. C≡O-Valenzfrequenzen und ^1H–NMR-Spektren der Dicarben-Komplexe *trans*-$M(CO)_4L_2$ (**3a, b**).

Komplex	Carben-Gerüst L	$\nu(C\equiv O)$ [cm^{-1}]	δ [ppm][c] N–CH_3	$\rangle$C–H	Relative Intensität
M = Cr					
3aI	Imidazolin-yliden	1833 s[a]	4,00 (s)	7,27 (s)[d]	3:1
3aT	Triazolin-yliden	1849 s[b]	4,16 (s), 4,29 (s)	8,78 (s)	3:3:1
M = Mo					
3bI	Imidazolin-yliden	1842 s[b]	4,07 (s)	7,37 (s)	3:1
3bT	Triazolin-yliden	1852 s[b]	3,99 (s), 4,15 (s)	8,54 (s)	3:3:1
3bB	Benzimidazolin-yliden	1853 s[b]	[e]	[e]	

[a] Toluol, —30 °C; [b] THF; [c] D_6-Aceton, rel. int. TMS; Abkürzung: s = Singulett; [d] —10 °C; [e] Unlöslich in D_6-Aceton.

Um festzustellen, ob die photo-induzierte *cis/trans*-Isomerisierung der Dicarben-tetracarbonyl-metall-Komplexe über eine primäre Abspaltung eines Carbenliganden verläuft, wurde eine Lösung zweier *cis*-$M(CO)_4L_2$-Komplexe mit unterschiedlichen Carbenliganden (**2bI** und **2bT**) bestrahlt. Wenn die Eliminierung von Carbenliganden aus *cis*-$M(CO)_4L_2$ im Mechanismus der Photoreaktion eine Rolle spielen würde, sollte im Gemisch der gebildeten *trans*-$M(CO)_4L_2$-Komplexe auch das Produkt mit 2 verschiedenen Carbenliganden auftreten. Im Komplexgemisch des Kreuzungsversuches konnten jedoch sowohl bei der analytischen Dünnschicht- als auch bei der präparativen Säulenchromatographie nur die beiden *trans*-Komplexe **3bI** und **3bT** als neue Produkte identifiziert werden; Hinweise auf einen intermolekularen Carben-Austausch bzw. auf die Bildung freier Carbene wurden nicht gefunden. Es ist bemerkenswert, daß auch die Thermolyse des Carbenkomplexes $Cr(CO)_5L$ (L = 2-Oxacyclopentyliden), die zum olefinischen Dimeren (L_2) führt, nicht über freie Carbene verläuft[9]. Der für die photo-induzierte *cis/trans*-Isomerisierung der $M(CO)_4L_2$-Komplexe vorgeschlagene Mechanismus[1], der eine primäre CO-Eliminierung annimmt, erscheint nach wie vor sehr plausibel.

3. Thermische Umwandlung der *trans*-Dicarben-Komplexe (3a–c) in die *cis*-Isomeren (2a–c)

a) In Lösung

Substituierte Carben-Komplexe des Typs *cis*- oder *trans*-$M(CO)_4(L')L''$ (M = Cr, W; L'' = acyclischer Carbenligand, L' = *tert*-Phosphin oder Arsin) lagern sich beim Erwärmen in Lösung in die konfigurations-isomeren Komplexe um[6–8]. Die kinetische Untersuchung dieser *cis/trans*-Isomerisierung ergab ein Zeitgesetz I. Ordnung und ließ auf einen intramolekularen Ablauf der Umlagerung schließen[6,8]. Am Beispiel des relativ beständigen *trans*-Bis(imidazolin-yliden)-molybdän-Komplexes (**3bI**) sollte nun anhand kinetischer Messungen überprüft werden, ob sich die thermische Isomerisierung zu **2bI** durch ein analoges Modell beschreiben läßt.

Die zeitliche Abnahme der Konzentration von **3bI** in Acetonlösung wurde im Temperaturbereich zwischen 30 und 40 °C photometrisch bei $\lambda = 419$ nm gemessen; bei dieser Wellenlänge zeigt **3bI** ein Intensitätsmaximum. Im Gegensatz zu den oben erwähnten $M(CO)_4(L')L''$-Komplexen der acyclischen Carbene[6–8] wird eine thermische Rückisomerisierung vom *cis*- zum *trans*-Isomeren beim Bis-(imidazolin-yliden)-tetracarbonyl-molybdän-System nicht beobachtet.

Aus der Zeitabhängigkeit der Konzentration von **3bI** ergaben sich folgende Geschwindigkeitskonstanten der thermischen *trans*→*cis*-Isomerisierung:

$k_1 = (5{,}7 \pm 0{,}4) \times 10^{-6}\ \text{sec}^{-1}$ bei 30,1 °C,
$(1{,}4 \pm 0{,}1) \times 10^{-5}\ \text{sec}^{-1}$ bei 38,0 °C,
$(1{,}7 \pm 0{,}1) \times 10^{-5}\ \text{sec}^{-1}$ bei 39,5 °C.

Die aus der Temperaturabhängigkeit von k_1 abgeleitete Aktivierungsenthalpie von

$\Delta H^{+} = 93{,}3 \pm 2{,}5\ [\text{kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}]$

und die Aktivierungsentropien von

$\Delta S^{+} = -37{,}8 \pm 7{,}6\ [\text{J} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}]$

(bei 30,1 °C) bzw.

$-38{,}2 \pm 7{,}6\ [\text{J} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}]$ (bei 39,5 °C),

liegen in derselben Größenordnung, die auch für die Isomerisierung der $M(CO)_4(L')L''$-Komplexe der acyclischen Carbene erhalten wurde[6,8]. Diese Ergebnisse lassen daher vermuten, daß auch die thermische Isomerisierung des *trans*-Dicarben-Komplexes **3bI** nach einem intramolekularen Mechanismus abläuft, bei dem eine Oktaederfläche um 120° gedreht wird (vgl.[8]).

Die thermische Isomerisierung **3bI**→**2bI** läßt sich auch im NMR-Röhrchen in D_6-Aceton kinetisch verfolgen, wenn die Intensitäten der charakteristischen N-Methyl-Singuletts (δ 3,98 bei **3bI**, 3,62 bei **2bI**) gemessen werden. Obwohl die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_1 mit den photometrisch erhaltenen Werten gut übereinstimmen, sind die Fehlergrenzen bei der NMR-Methode wesentlich größer, z. B.:

$k_1 = (3{,}9 \pm 0{,}8) \times 10^{-5}\ \text{sec}^{-1}$ bei 47,6 °C,
$(3{,}2 \pm 0{,}6) \times 10^{-4}\ \text{sec}^{-1}$ bei 67,5 °C.

Oberhalb etwa 70 °C ist die *trans*→*cis*-Isomerisierung von starker Zersetzung begleitet (vgl. l. c.[10]).

b) Im festen Zustand

Die kristallinen *trans*-Dicarben-Komplexe (**3a–c**) wandeln sich unterhalb ihres Schmelzpunktes in einem engen Temperaturbereich ohne Zersetzung spontan in die *cis*-Isomeren (**2a–c**) um. Es war daher möglich, mit Hilfe der Differentialthermoanalyse („differential scanning calorimetry") die Umwandlungsenthalpien im kristallinen Zustand zu bestimmen.

Tab. IV. Umwandlungstemperaturen und Umwandlungsenthalpien bei der thermischen Isomerisierung der kristallinen Dicarben-Komplexe *trans*-$M(CO)_4L_2$ (**3a–c**).

Komplex	Carben-Gerüst L	$T(U_1)$ [°C]	$\Delta H(U_1)$ [kJ · Mol^{-1}]	$T(U_2)$ [°C][a]	$\Delta H(U_2)$ [kJ · Mol^{-1}]
M = Cr					
3aI	Imidazolin-yliden	–	–	136 ± 2,0	[b]
3aT	Triazolin-yliden	128 ± 2,0	— 1,7 ± 0,4	139,5 ± 2,0	—29,6 ± 2,0
M = Mo					
3bI	Imidazolin-yliden	–	–	184 ± 3,0	—38,6 ± 2,7
3bT	Triazolin-yliden	123 ± 2,0	— 4,2 ± 0,9	161,5 ± 2,5	—35,4 ± 2,3
3bB	Benzimidazolin-yliden	157 ± 2,5	—14,0 ± 2,1	198 ± 3,0	—16,0 ± 1,3
M = W					
3cI	Imidazolin-yliden	–	–	159 ± 2,5	—36,6 ± 2,4

[a] Bei der Messung von Umwandlungs-, Schmelz- und Zersetzungstemperaturen im abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen werden um bis zu 20 °C niedrigere Werte erhalten.
[b] Der Komplex **3aI** konnte nicht frei vom *cis*-Isomeren **2aI** erhalten werden.

Die thermische *trans*→*cis*-Umlagerung der untersuchten *trans*-Bis(carben)-Komplexe (Tab. IV) ist ein exothermer, irreversibler Vorgang. Im Falle von **3aT, 3bT** und **3bB** werden während des Aufheizens *zwei* exotherme Umwandlungen, U_1 und U_2, beobachtet. Die eigentliche *trans*→*cis*-Isomerisierung erfolgt offenbar erst während des bei höherer Temperatur liegenden Übergangs U_2; dies läßt sich aus der Tatsache schließen, daß einige Proben nach Durchlaufen von U_1 noch reinen *trans*-Dicarben-Komplex enthielten. Die Natur der durch U_1 angezeigten Umwandlung ist noch nicht geklärt. Denkbar wären eine der Isomerisierung vorausgehende Gitteränderung oder eine Änderung der gegenseitigen Orientierung der Carbenliganden[11].

Aus den Umwandlungstemperaturen der Bis-(imidazolin-yliden)-Komplexe **3aI**, **3bI** und **3cI** (Tab. IV) ergibt sich, daß die thermische Beständigkeit der kristallinen *trans*-Dicarben-Komplexe vom Zentralmetall abhängt und – wie in Lösung – in der Reihe Mo > W > Cr abnimmt. Auch von den beiden Bis(triazolin-yliden)-Komplexen **3aT** und **3bT** zeigt der Molybdän-Komplex **3bT** die höhere Umwandlungstemperatur.

Die Umwandlungsenthalpien $\Delta H(U_2)$ (Tab. IV) können nicht direkt als Maß für die Enthalpiedifferenz zwischen *cis*- und *trans*-Form der Bis-(carben)-Komplexe angesehen werden, da die gemessenen Wärmetönungen $\Delta H(U_2)$ auch die Enthalpie der Gitteränderung enthalten. Wie an den Bis(imidazolin-yliden)-tetracarbonyl-molybdän-Verbindungen (**2bI** und **3bI**) gezeigt werden konnte[12], besitzen die beiden Verbindungstypen verschiedene Kristallgitter.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Alle Operationen wurden unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren luftfrei und absolut.

Für die photo-induzierten Umsetzungen wurde ein 20 cm hohes, *ca.* 140 ml fassendes Schlenkrohr aus Duranglas benutzt, das von einem Kühlmantel umgeben war. Dieses Schlenkrohr bildete die eine Brennachse eines 25 cm hohen Zylinders aus poliertem V4A-Stahl mit elliptischem Querschnitt; in die andere Brennachse wurde – im Abstand von 10 cm vom Schlenkrohr – ein Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanau TQ 718) gestellt. Das Bestrahlungsgefäß wurde mit Leitungswasser oder über einen leistungsfähigen Kryomaten mit Methanol/Wasser (1:1) gekühlt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer-Spektrometer, Modell 21, unter Verwendung von LiF-Optik aufgenommen. Für die ^{1}H–NMR-Spektren stand das Gerät JEOL C-60 HL zur Verfügung.

Die differentialthermoanalytischen Messungen wurden mit der DSC-Einheit eines Du Pont-Thermoanalysators, Modell 990, durchgeführt[13]. Es wurden jeweils *ca.* 2–6 mg Substanz unter Helium luftdicht in Aluminiumkapseln eingeschlossen; als Vergleichsprobe diente eine leere Kapsel. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 °C/min. Die Umwandlungstemperaturen $T(U_1)$ und $T(U_2)$ wurden nach der Methode von KEAVNEY und EBERLIN[14] aus den DSC-Meßkurven abgeleitet. Die kalorische Eichung für die Enthalpiemessungen erfolgte anhand der Schmelzenthalpien von Benzoesäure und Silbernitrat[15] sowie von Indium-Metall.

2. Darstellung der Carben-pentacarbonyl-Komplexe (**1aT**, **1bP**, **1bT** und **1bB**)

Eine etwa 1-molare, wäßrige Lösung des entsprechenden N.N′-Dimethylazolium-iodids (*ca.* 30 mmol) wird unter starkem Rühren und Eis-

kühlung mit einer frisch bereiteten, konzentrierten Lösung der äquivalenten Menge $Na_2Cr_2(CO)_{10}$ bzw. $Na_2Mo_2(CO)_{10}$ versetzt. (Im Falle des N.N'-Dimethyl-benzimidazolium-iodids wird Wasser/Methanol (1:1) als Lösungsmittel verwendet.) Die sofort ausfallenden gelben Bis(N.N'-dimethylazolium)-decacarbonyl-dimetallate werden auf einer D4-Fritte mehrmals mit Wasser, dann mit Diäthyläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeuten 60–80%.

Zur Darstellung der Carben-pentacarbonyl-metall-Verbindungen (Tab. V) werden *ca.* 6–8 g des entsprechenden Bis(N.N'-dimethylazolium)-decarcarbonyl-dimetallats in einem Schlenkrohr (mit Überdruckventil) unter Rühren vorsichtig erhitzt, bis die Masse geschmolzen ist. Die Thermolyse wird dann so lange weitergeführt, bis die nach dem Schmelzen einsetzende Gasentwicklung aufhört oder bis stärkere Zersetzung beginnt, was sich meist durch Sublimation größerer Mengen von Metallhexacarbonyl, Schwarzfärbung der Schmelze und plötzliches, erneutes Aufschäumen ankündigt. Aus der erstarrten Masse wird das als Nebenprodukt gebildete Metallhexacarbonyl durch HV-Sublimation bei 50 °C entfernt. Der Schmelzkuchen wird in einem Solvens aufgenommen (vgl. Tab. V); die Lösung wird durch Filtration über eine D4-Fritte von unlöslichen Reaktionsprodukten befreit und zur Trockne gebracht. Das Rohprodukt wird – entsprechend den Angaben in Tab. V – umkristallisiert.

Aus den unlöslichen Schmelzrückständen können Dicarben-Komplexe *cis*-$M(CO)_4L_2$ gewonnen werden (s.u., Vorschriften 3a–d).

3. Darstellung der cis-Dicarben-tetracarbonyl-metall-Komplexe (**2aT**, **2bP**, **2bT** und **2bB**)

a) *cis*-Bis(2.4-dimethyl-1.2.4-triazolin-3-yliden)-tetracarbonylchrom (**2aT**): 4,88 g (16,9 mmol) **1aT** und 2,35 g (8,4 mmol) Tricyclohexylphosphin (PCy_3) werden in einem Schlenkrohr 5–6 h unter Rühren auf 110 °C erhitzt, bis die Schmelze zähflüssig wird. Der zerkleinerte Schmelzkuchen wird auf einer D4-Fritte so lange mit Diäthyläther behandelt, bis die Waschflüssigkeit fast farblos abläuft. Dann wird das Rohprodukt in THF gelöst; die filtrierte Lösung wird i. Vak. auf *ca.* 5 ml eingeengt. Bei Zugabe von 10 ml Methanol fällt **2aT** aus. Der Komplex wird nochmals aus THF/Methanol umkristallisiert, mit Methanol und Diäthyläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schwach gelbliche Kristalle, leicht löslich in THF und Aceton, schwer löslich in Methanol und Diäthyläther. Schmp. 161–166 °C; Ausb. 3,0 g (80%).

$C_{12}H_{14}CrN_6O_4$ (358,30)

Ber.	C 40,23	H 3,94	Cr 14,51	N 23,46,
Gef.	C 40,47	H 4,26	Cr 14,88	N 22,78.

b) *cis*-Bis(1.2-dimethyl-4-pyrazolin-3-yliden)-tetracarbonylmolybdän (**2bP**): 1,0 g (2,5 mmol) **1bP** werden in einem Schlenkrohr i. Vak. 4 h unter Rühren auf 95–100 °C erhitzt. Die Schmelze färbt sich schwarzbraun, und $Mo(CO)_6$ sublimiert ab. Die erstarrte Masse wird zerkleinert, auf einer D3-Fritte 5-mal mit 10 ml Diäthyläther gewaschen und in einer Extraktionsapparatur 14 h mit 40 ml siedendem Aceton extrahiert. Danach wird die Lösung

Tab. V. Darstellung der Carben-pentacarbonyl-metall-Komplexe.

Komplex	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionsdauer [min]	Solvens[a]	Umkrist. aus	Schmelzpunkt [°C]	Ausb. [%]	Analysenwerte [%][b] C	H	N	Metall
(2.4-Dimethyl-1.2.4-triazolin-yliden)-pentacarbonyl-chrom (**1aT**)	120	5–10	Diäthyläther	Methanol/Wasser	98–100	82	37,41 (37,38)	2,53 (2,44)	14,37 (14,53)	18,09 (17,98)
(1.2-Dimethyl-pyrazolin-yliden)-pentacarbonyl-molybdän (**1bP**)	135	15	Benzol	Diäthyläther/*n*-Hexan	103,5	40	36,24 (36,16)	2,49 (2,43)	8,25 (8,43)	28,71 (28,89)
(2.4-Dimethyl-1.2.4-triazolin-yliden)-pentacarbonyl-molybdän (**1bT**)	105	15	*n*-Pentan[c]	Methanol/Wasser	75–78	55	32,44 (32,45)	2,23 (2,12)	12,29 (12,61)	29,16 (28,80)
(1.3-Dimethyl-benzimidazolin-yliden)-pentacarbonyl-molybdän (**1bB**)	125	10	Diäthyläther	Methanol	147 (Zers.)	55	44,06 (44,00)	2,74 (2,64)	7,37 (7,33)	25,35 (25,10)

[a] Solvens, in dem der Schmelzkuchen aufgenommen wird; [b] Berechnete Werte in Klammern; [c] Extraktion mit siedendem Lösungsmittel.

i. Vak. auf *ca.* 15 ml eingeengt und der Komplex **2bP** bei —78 °C zur Kristallisation gebracht. Das Rohprodukt wird auf einer D4-Fritte mit Wasser und Methanol gewaschen, dann erneut – wie beschrieben – extrahiert, gefällt, gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Gelbe Kristalle, löslich in THF und Aceton, schwer löslich in Methanol und Diäthyläther. Schmp. 155 °C (Zers.); Ausb. 0,1 g (20%).

$C_{14}H_{16}MoN_4O_4$ (400,26)

Ber.	C 42,01	H 4,03	Mo 23,97	N 14,00,
Gef.	C 41,85	H 4,12	Mo 24,29	N 13,76.

c) *cis*-Bis(2.4-dimethyl-1.2.4-triazolin-3-yliden)-tetracarbonylmolybdän (**2bT**): 4,0 g (12,0 mmol) **1bT** werden in einem Schlenkrohr i. Vak. 3 h unter Rühren auf 135 °C erhitzt. Die Schmelze wird im Laufe von 2 h schwarz und gegen Ende der Reaktion hochviskos. Der zerkleinerte Schmelzkuchen wird wie unter 3a) aufgearbeitet. Schwach gelbliche Kristalle, leicht löslich in THF und Aceton, schwer löslich in Methanol und Diäthyläther. Schmp. 160 °C (Zers.); Ausb. 2,1 g (87%).

$C_{12}H_{14}MoN_6O_4$ (402,24)

Ber.	C 35,83	H 3,51	Mo 23,85	N 20,89,
Gef.	C 35,81	H 3,60	Mo 23,90	N 20,70.

d) *cis*-Bis(1.3-dimethylbenzimidazolin-2-yliden)-tetracarbonylmolybdän (**2bB**): In einem Schlenkrohr werden 6,0 g (15,7 mmol) **1bB** und 2,2 g (7,9 mmol) Tricyclohexylphosphin (PCy_3) 10 h unter Rühren auf 140–150 °C erhitzt. Die Masse sintert, schmilzt aber nicht vollständig. Nach beendeter Reaktion werden bei 120 °C i. Hochvak. $Mo(CO)_6$ und nicht umgesetztes PCy_3 absublimiert. Der Rückstand wird auf einer D4-Fritte so lange mit Diäthyläther gewaschen, bis nichts mehr in Lösung geht. Dann werden mit dreimal 5 ml THF dunkelbraune Zersetzungsprodukte ausgewaschen, bevor das Rohprodukt in einer Extraktionsapparatur mit 40 ml siedendem THF extrahiert wird. Der Komplex **2bB** läßt sich durch Zugabe von 100 ml Methanol zur THF-Lösung bei —30 °C vollständig ausfällen; er wird auf einer D3-Fritte mit Methanol und Diäthyläther gründlich gewaschen und i. Vak. getrocknet. Gelbe Kristalle, mäßig löslich in THF und Aceton, sehr schwer löslich in Methanol und Diäthyläther. Zers. oberhalb 200 °C; Ausb. 3,1 g (79%).

$C_{22}H_{20}MoN_4O_4$ (500,38)

Ber.	C 52,81	H 4,03	Mo 19,18	N 11,20,
Gef.	C 52,77	H 4,07	Mo 19,49	N 11,17.

4. Darstellung der trans-Dicarben-tetracarbonyl-metall-Komplexe (**3aT**, **3bT** und **3bB**)

a) *trans*-Bis(2.4-dimethyl-1.2.4-triazolin-3-yliden)-tetracarbonylchrom (**3aT**): 1,0 g (2,80 mmol) **2aT** werden in 30 ml THF gelöst; die Lösung wird über eine D4-Fritte filtriert und mit 75 ml Diäthyläther versetzt. Die entstehende Suspension wird unter magnetischem Rühren 5 h bei —22 °C bestrahlt. Der während der Belichtung auskristallisierende Komplex **3aT** wird auf einer D3-Fritte bei —78 °C dreimal mit je 10 ml Diäthyläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Tiefgelbe Kristalle, löslich in THF und Aceton, schwer löslich in Methanol und Diäthyläther. Ausb. 0,65 g (65%).

$C_{12}H_{14}CrN_6O_4$ (358,30)

Ber.	C 40,23	H 3,94	Cr 14,51	N 23,46,
Gef.	C 40,42	H 3,81	Cr 14,65	N 23,45.

b) *trans*-Bis(2.4-dimethyl-1.2.4-triazolin-3-yliden)-tetracarbonylmolybdän (**3bT**): 0,6 g (1,49 mmol) **2bT** werden in 20 ml THF gelöst; die Lösung wird mit 80 ml Benzol verdünnt, filtriert und unter magnetischem Rühren 3 h bei +10 °C bestrahlt. Anschließend wird die nunmehr orangerote Lösung wieder filtriert und unterhalb +20 °C i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird auf einer D3-Fritte bei —78 °C zuerst mit 6 ml Aceton/Methanol (1:1), dann mit 2 ml Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Tiefgelbe Kristalle, leicht löslich in THF und Aceton, schwer löslich in Methanol und Diäthyläther. Ausb. 0,48 g (80%).

$C_{12}H_{14}MoN_6O_4$ (402,24)

Ber.	C 35,83	H 3,51	Mo 23,85	N 20,89,
Gef.	C 35,88	H 3,56	Mo 23,35	N 21,06.

c) *trans*-Bis(1.3-dimethylbenzimidazolin-2-yliden)-tetracarbonylmolybdän (**3bB**): 1,0 g (2,00 mmol) **2bB** werden in 100 ml THF gelöst; die Lösung wird filtriert und – wie unter 4b) beschrieben – 1 h bei +10 °C bestrahlt. Das bei der Photoisomerisierung entstehende Produkt **3bB** kristallisiert aus, es wird auf einer D4-Fritte dreimal mit je 3 ml Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet. Orangefarbene Kristalle, schwer löslich in THF, Aceton, Methanol und Diäthyläther. Ausb. 0,75 g (75%).

$C_{22}H_{20}MoN_4O_4$ (500,38)

Ber.	C 52,81	H 4,03	Mo 19,18	N 11,20,
Gef.	C 52,47	H 4,22	Mo 18,76	N 11,21.

Wir danken Frl. R. SCHEDL, Würzburg, für die Durchführung der DSC-Messungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Förderung unserer Untersuchungen zu besonderem Dank verpflichtet.

[1] K. ÖFELE u. M. HERBERHOLD, Z. Naturforsch. **28b**, 306 [1973].

[2] C. G. KREITER, K. ÖFELE u. G. WIESER, Chem. Ber. **109**, 1749 [1976].

[3] Dicarben-Komplexe des Typs *cis*-$M(CO)_4L_2$ (L = Imidazolidin-yliden, M = Cr[4], Mo und W [5]) wurden auch durch Umsetzungen von $M(CO)_6$ mit den elektronenreichen Olefinen L_2 dargestellt, die dabei in zwei Carbenreste gespalten werden. Für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten ungesättigten Carbene (**P**, **I**, **T** und **B**) sind die zugehörigen olefinischen Dimeren bisher nicht bekannt.

[4] B. CETINKAYA, P. DIXNEUF u. M. F. LAPPERT, Chem. Commun. **1973**, 206; J. C. S. Dalton **1974**, 1827.
[5] M. F. LAPPERT, J. Organometal. Chem. **100**, 139 [1975].
[6] E. O. FISCHER, H. FISCHER u. H. WERNER, Angew. Chem. **84**, 682 [1972]; Angew. Chem. Int. Ed. **11**, 644 [1972].
[7] H. FISCHER u. E. O. FISCHER, Chem. Ber. **107**, 673 [1974].
[8] H. FISCHER, E. O. FISCHER u. H. WERNER, J. Organometal. Chem. **73**, 331 [1974].
[9] C. P. CASEY u. R. L. ANDERSON, Chem. Commun. **1975**, 895.
[10] Thermische und photochemische *cis*/*trans*-Isomerisierungen an Dicarben-Komplexen $M(CO)_4L_2$ wurden inzwischen auch von M. F. LAPPERT beobachtet[5].
[11] Aus Röntgenstrukturanalysen[12] ist bekannt, daß die beiden Carbenliganden im *trans*-Bis(imidazolinyliden)-Komplex (**3bI**) bei Raumtemperatur eine koplanare („eclipsed") Position einnehmen, während im *cis*-Isomeren **2bI** die Ebenen der Carbenreste propellerartig stehen.
[12] G. HUTTNER, unveröffentlichte Ergebnisse.
[13] Messungen von Frl. R. SCHEDL, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg.
[14] J. J. KEAVNEY u. E. C. EBERLIN, J. appl. Polymer Sci. **3**, 47 [1960].
[15] D. SCHULTZE, Differentialthermoanalyse, S. 46, Verlag Chemie, Weinheim 1972.