

Lithiodiphenylmethylisocyanid-(-)-Spartein-Bis(tetrahydrofuran): Kristallstruktur eines lithiierten Isocyanids^{**}

Von Burkhard Ledig, Michael Marsch, Klaus Harms und Gernot Boche*

Professor Ulrich Schöllkopf gewidmet

Obwohl lithiierte Isocyanide noch nicht sehr lange systematisch untersucht werden^[1] – die isomeren lithiierten Cyanide kennt man rund hundert Jahre länger^[2] –, sind ihre vielseitigen Anwendungen in der präparativen Chemie bereits gut dokumentiert^[3]. Experimente zur Stabilisierung einer negativen Ladung durch eine Isocyanidgruppe ergaben, daß die Stabilisierung durch das stark elektronegative, sp-hybridisierte N-Atom induktiv (Feldeffekt) erfolgt, eine konjugative Wechselwirkung also ohne Bedeutung ist^[4]. Quantenmechanische^[5, 6] und photoelektronenspektroskopische^[6] Studien des Anions $\text{H}_2\text{C}^\ominus-\text{NC}$ und der metallierten Isocyanide $\text{Li}(\text{Na},\text{MgH})\text{CH}_2-\text{NC}$ bestätigen dieses Ergebnis. Sie führten zu den Vorhersagen, daß beim Übergang von $\text{H}_3\text{C}-\text{NC}$ zu $\text{H}_2\text{C}^\ominus-\text{NC}$ sich die C–N- und N=C-Bindungslängen nur unwesentlich ändern sollten (Tabelle 1) und das anionische C-Atom pyramidal (mit einer allerdings nur geringen Inversionsbarriere von $2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) umgeben sein müßte.

Tabelle 1. Strukturparameter von $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}$ (experimentell)^[7] und $\text{H}_2\text{C}^\ominus-\text{N}=\text{C}$ (berechnet)^[5d]; r [pm], \angle [$^\circ$].

	$r(\text{C}-\text{N})$	$r(\text{N}=\text{C})$	$\angle \text{HCH}$	$\angle \text{HCN}$	$\angle \text{CNC}$
$\text{H}_3\text{C}-\text{NC}$	142.4	116.6	109.8	109.1	180
$\text{H}_2\text{C}^\ominus-\text{NC}$	143.1	115.4	109.9	107.4	175.8

Im folgenden berichten wir über die erste Kristallstrukturbestimmung eines Isocyanid-„Anions“, die von Lithiodiphenylmethylisocyanid-(-)-Spartein-Bis(tetrahydrofuran) (**1** · Spartein · 2 THF). **1** · Spartein · 2 THF liegt im Kristall monomer vor (Abb. 1). Das Li-Atom ist an C1 der Isocyanidgruppe, an N2 und N3 von (-)-Spartein und an O1 eines THF-Moleküls gebunden. Das zweite THF-Molekül ist nicht an Lithium koordiniert^[8]. Die Bindung der Isocyanidgruppe (N1-C1) ist mit 116.2(10) pm fast genauso lang wie die entsprechende im neutralen $\text{H}_3\text{C}-\text{NC}$ (116.6 pm, siehe Tabelle 1); sie ist etwas länger als der durchschnittliche N–C-Abstand in 8(23) $\text{C}_{\text{sp}^2(\text{sp}^3)}$ -gebundenen Isocyaniden (114.6(114.5) pm^[13]) sowie etwas länger als der für $\text{H}_2\text{C}^\ominus-\text{NC}$ berechnete Abstand (115.4 pm, siehe Tabelle 1). Die Bindung C2-N1 (137.8(9) pm) ist in etwa so lang wie die entsprechende in C_{sp^2} -gebundenen neutralen Isocyaniden: der Mittelwert aus acht Verbindungen beträgt 139.0 pm^[13, 14]. Die sp^2 -Hybridisierung von C2, die sich aus der Winkelsumme an C2 ergibt (360.0°), ist auf die Konjugation der negativen Ladung an C2 mit den beiden Phenylringen zurückzuführen. Dementsprechend betragen die Torsionswinkel N1-C1-C9-C14 – 6(1) und N1-C2-C3-C4 – 8(1) $^\circ$. Der Winkel C1-N1-C2 von 178.4(6) $^\circ$ zeigt an, daß die C1-N1-C2-Einheit nahezu linear ist. Während somit Bindungslängen und -winkel im $\text{C}^\ominus-\text{NC}$ -Teil von **1** · Spartein · 2 THF mit theoretischen Vorhersagen recht gut übereinstimmen und die induktive Stabilisierung der negativen Ladung durch die Isocyanid-

[*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. B. Ledig, M. Marsch, Dr. K. Harms
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550-Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) gefördert.

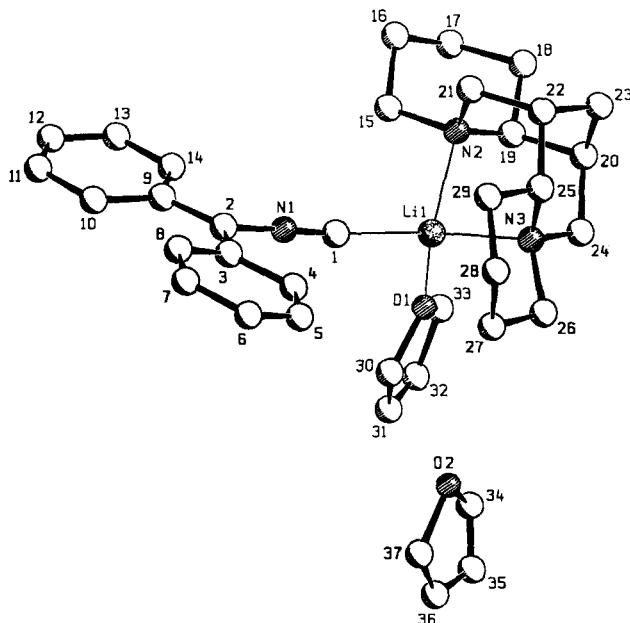


Abb. 1. Struktur von **1** · Spartein · 2 THF im Kristall [8, 12]. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] (bei der Bezeichnung der C-Atome wurde in der Zeichnung das Elementsymbol weggelassen): C2-N1 137.8(9), N1-C1 116.2(10), C1-Li1 210(2), Li1-N2 206.5(13), Li1-N3 210.3(12), Li1-O1 194(2); Li1-C1-N1 176.8(8), C1-N1-C2 178.4(6), N1-C2-C9 113.6(6), N1-C2-C3 116.0(6), C3-C2-C9 130.4(7).

gruppe strukturell absichern, tritt die pyramidale Umgebung des anionischen C-Atoms und die für die Stammverbindung LiCH_2-NC berechnete Aggregation zu einem Li-C-N-C-Li-C-N-C -Achtring-Dimer^[5d] in **1** · Spartein · 2 THF nicht auf. Dies ist ohne Zweifel dem starken Einfluß der beiden Phenylringe (statt zweier H-Atome) auf das anionische C-Atom zuzuschreiben. **1** · Spartein · 2 THF, dem einzigen strukturell charakterisierten metallierten Isocyanid, steht eine große Anzahl von Übergangsmetallkomplexen mit neutralen Isocyanid-Liganden gegenüber, deren Struktur bekannt ist^[15]. Die allermeisten enthalten eine nahezu lineare N=C-Metall-Anordnung, wie sie auch in **1** · Spartein · 2 THF auftritt: Der Winkel N1-C1-Li1 beträgt $176.8(8)^\circ$. Bemerkenswert an der Titelverbindung ist auch der kurze Abstand von Li1 zum (nicht anionischen!) C1, der lediglich 210(2) pm beträgt.

Eingegangen am 16. August 1991 [Z 4873]

CAS-Registry-Nummern:

1 · Spartein · THF, 137595-29-0; **1** · Spartein · 2THF, 137595-28-9; Diphenylmethylisocyanid, 3128-85-6; (-)-Spartein, 90-39-1.

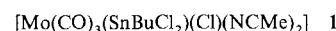
- [1] U. Schöllkopf, F. Gerhart, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 842–843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 805, zit. Lit.
- [2] P. Kurtz, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. **1952**, Band 8, S. 349.
- [3] a) U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 795–805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 763; b) U. Schöllkopf, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. **1970**, Band 13/1, S. 234; c) D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 878–893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 795; d) U. Schöllkopf, *ibid.* **1977**, *89*, 351–360 bzw. **1977**, *16*, 339; e) U. Schöllkopf, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 1347–1355; f) Synthesen mit *p*-Toluolsulfonylmethylisocyanid: A. M. van Leusen, *Heterocycl. Chem.* **1980**, *5*, 111.
- [4] M. P. Periasamy, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2631–2638.
- [5] a) M. H. Lien, A. C. Hopkinson, M. A. McKinney, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1983**, *105*, 37–47; b) A. C. Hopkinson, M. A. McKinney, M. H. Lien, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 513; c) D. J. Swanton, G. B. Bacsikay, G. D. Willett, N. S. Hush, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1983**, *91*, 313–323; d) J. Kaneti, P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1481–1492.
- [6] S. Moran, H. B. Ellis, Jr., D. J. DeFrees, A. D. McLean, S. E. Paulson, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6004–6010.

- [7] M. Kessler, H. Ring, R. Trambornio, W. Gordy, *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 54.
- [8] 1 · Spartein · 2 THF kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$, $a = 921.6(10)$, $b = 1766.7(10)$, $c = 1098(2)$ pm, $\beta = 107.65(7)^\circ$, $V = 1703(4)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.127$ g cm $^{-3}$ für $M = 577.8$, $\mu = 0.498$ mm $^{-1}$. An einem Kristall der Größe $0.6 \times 0.4 \times 0.3$ mm wurden auf einem ENRAF-NONIUS-Vierkristalldiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Cu $K\alpha$ -Strahlung bei 163 K 4606 Reflexe vermessen, von denen 4279 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0533$) und 3467 beobachtet ($F > 4\sigma(F)$) waren. Lösung (PATSEE)[9] und Verfeinerung im SHELXTL PLUS (VMS)-Programmsystem [10], $R = 0.0837$, $wR = 0.0764$, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit festen isotropen Temperaturfaktoren auf berechneten Lagen, 387 Parameter. Hohe Temperaturfaktoren und ungewöhnliche Geometrieparameter deuten auf eine nicht aufgelöste Fehlordnung des isolierten THF-Moleküls hin. Die Meßdaten wurden mit dem Programm DIFABS [11] korrigiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320245, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] E. Egert, *PATSEE Fragment Research by Integrated Patterson and Direct Methods*, Universität Göttingen 1985.
- [10] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus: Siemens Analytical X-Ray Instruments*, Madison (USA).
- [11] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [12] Herstellung von 1 · Spartein · 2 THF: 100 mg (0.52 mmol) Diphenylmethyliocyanid wurden in 1.5 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit 145.3 mg (0.62 mmol) (–)-Spartein versetzt. Die Deprotonierung erfolgte mit 0.62 mmol *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.6 M) bei –78 °C. Nach 12 h bei –28 °C ließen sich für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Lösung entnehmen.
- [13] Cambridge Structural Data Base, Version 4.5, July 1991. F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 146–153.
- [14] Der entsprechende Mittelwert aus 23 sp 3 -C-gebundenen Isocyaniden beträgt 145.6 pm $^{[13]}$.
- [15] a) E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 209–310, mit Hinweisen auf weitere Übersichtsartikel und viele Originalarbeiten. b) Eine neuere Arbeit: F. E. Hahn, M. Tamm, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 213–215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 203.

Stabile Zwischenstufen bei der Addition von BuSnCl_3 an Molybdänzentren und bei seiner Eliminierung unter Spaltung bzw. Knüpfung einer Sn-Cl-Bindung: die Struktur von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-S}_2\text{CPCy}_3)(\text{BuSnCl}_2)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ **

Von Daniel Miguel, Julio A. Pérez-Martínez,
Victor Riera* und Santiago García-Granda

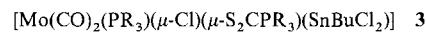
Vor einiger Zeit berichteten wir über die Herstellung von Homo $^{[1,2]}$ und Heterozweikernkomplexen $^{[3]}$ des Mangans und Rheniums, deren verbrückende S_2CPR_3 -Liganden die über eine Metall-Metall-Bindung verknüpften Zentren η^2 (S, S') und η^3 (S, C, S') koordinieren. Zur weiteren Erforschung der Koordinationsmöglichkeiten der S_2CPR_3 -Liganden gingen wir vom Molybdänkomplex 1 $^{[4]}$ aus, der leicht zu verdrängende Acetonitril-Liganden enthält und dessen Metallzentrum S_2CPR_3 -Liganden η^3 (S, C, S'), also pseudo-allylartig zu koordinieren vermag $^{[5,6]}$. Unser Ziel war ein Komplex mit Mo-Sn-Bindung und S_2CPR_3 -Brückenliganden.



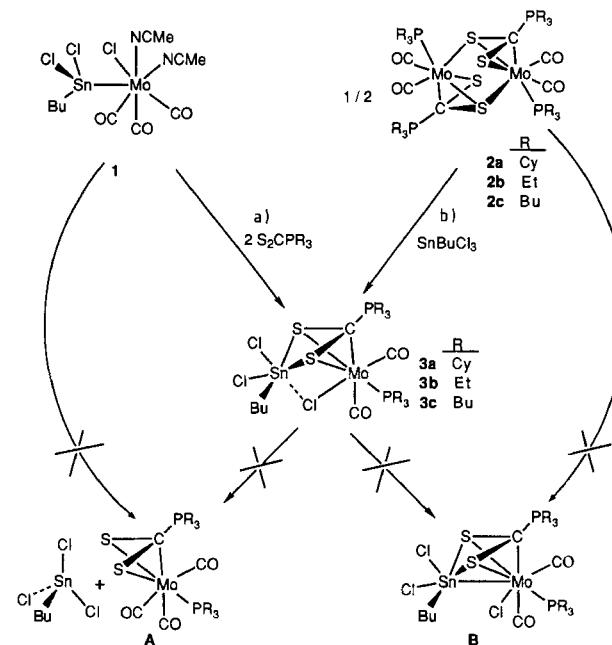
[*] Prof. Dr. V. Riera, Dr. D. Miguel, J. A. Pérez-Martínez
Departamento de Química Organometálica
Universidad de Oviedo
E-33071 Oviedo (Spanien)
Dr. S. García-Granda
Departamento de Química Física y Analítica
Universidad de Oviedo

[**] Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGCYT) (Projekt PB88-0467), der Metalúrgica del Nalón S.A. und der Fundación de Investigación Científica y Técnica (FICYT) gefördert. J.A.P.-M. dankt der FICYT für ein Stipendium. Cy = Cyclohexyl.

Wir berichten hier über Reaktionen, die zu Verbindungen des Typs 3 führen, in denen eine S_2CPR_3 -Gruppe η^3 (S, C, S') an Mo und η^2 (S, S') an Sn koordiniert ist, d.h. als pseudo-Allyl- und als Chelatligand wirkt. Unseres Wissens sind die Komplexe 3 die ersten mit S_2CPR_3 -Liganden, die ein Übergangs- und ein Hauptgruppenmetall verbrücken. So wohl die strukturellen Besonderheiten als auch die zu ihrer Bildung führenden Reaktionen lassen den Schluß zu, daß diese Komplexe als Zwischenstufen bei der oxidativen Addition/reduktiven Eliminierung von SnBuCl_3 an Molybdänzentren angesehen werden können.



1 reagiert mit zwei Moläquivalenten S_2CPR_3 in Dichlormethan bei Raumtemperatur zu den analytisch und spektroskopisch $^{[7]}$ charakterisierten Verbindungen 3 (Schema 1).



Schema 1. Synthese von 3 aus 1 oder 2. Die Reaktion von 1 zu A entspricht einer vollständigen reduktiven Eliminierung von BuSnCl_3 , die von 2 zu B einer vollständigen oxidativen Addition.

Basierend auf einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse $^{[8]}$ von 3a (R = *cyclo-C₆H₁₁* (Cy)) kann man sich das Molekül zusammengesetzt denken aus einer SnBuCl_2 -Einheit, die über eine Chlorobrücke mit dem $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)$ -Teil verknüpft ist, und einem S_2CPCy_3 -Brückenliganden, der gegenüber Sn als η^2 (S, S')-Chelatligand und gegenüber Mo als η^3 (S, C, S')-pseudo-Allylligand fungiert (Abb. 1). Der große Mo-Sn-Abstand (3.636(2) Å) schließt eine Bindung zwischen den Metallatomen aus. Das Mo-Atom ist sehr unsymmetrisch siebenfach koordiniert, während um das Sn-Atom in einer für Übergangsmetall-Zinn-Komplexe unüblichen Koordinationsweise $^{[9]}$ sechs Atome oktaedrisch angeordnet sind. Das verbrückende Chloratom Cl(1) ist nicht symmetrisch zwischen den beiden Metallzentren angeordnet, sondern liegt in viel größerer Nähe zum Mo-Atom. Der Mo-Cl(1)-Abstand (2.560(4) Å) ähnelt dem von Mo-Cl (terminal) (2.525(4) Å) in $[\text{Mo}(\text{SnCl}_2\text{Bu})(\text{CO})_2(\text{Cl})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]$ $^{[4]}$, wogegen der Sn-Cl(1)-Abstand (2.762(4) Å) deutlich größer als in den terminalen Sn-Cl-Bindungen (2.407(4) und 2.421(5) Å) ist. Dies spricht für eine normale Mo-Cl(1)- und eine schwache Sn-Cl(1)-Bindung. Ähnliche Bindungsverhältnisse findet