

# Lithiodiphenylmethylisocyanid-(–)-Sparteine-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<sup>[1]</sup> – die isomeren lithiierten Cyanide kennt man rund hundert Jahre länger<sup>[2]</sup> –, sind ihre vielseitigen Anwendungen in der präparativen Chemie bereits gut dokumentiert<sup>[3]</sup>. 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<sup>[4]</sup>. Quantenmechanische<sup>[5, 6]</sup> und photoelektronenspektroskopische<sup>[6]</sup> 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  $\text{H}_3\text{C—NC}$  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  $\text{H}_3\text{C—N=C}$  (experimentell)<sup>[7]</sup> und  $\text{H}_2\text{C}^\ominus\text{—N=C}$  (berechnet)<sup>[5 d]</sup>;  $r$  [pm],  $\angle$  [°].

	$r(\text{C—N})$	$r(\text{N=C})$	$\angle \text{HCH}$	$\angle \text{HCN}$	$\angle \text{CNC}$
$\text{H}_3\text{C—NC}$	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-(–)-Sparteine-Bis(tetrahydrofuran) (**1** · Sparteine · 2 THF). **1** · Sparteine · 2 THF liegt im Kristall monomer vor (Abb. 1). Das Li-Atom ist an C1 der Isocyanidgruppe, an N2 und N3 von (–)-Sparteine und an O1 eines THF-Moleküls gebunden. Das zweite THF-Molekül ist nicht an Lithium koordiniert<sup>[8]</sup>. Die Bindung der Isocyanidgruppe (N1–C1) ist mit  $116.2(10) \text{ pm}$  fast genauso lang wie die entsprechende im neutralen  $\text{H}_3\text{C—NC}$  ( $116.6 \text{ pm}$ , 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 ( $114.6(114.5) \text{ pm}$ <sup>[13]</sup>) sowie etwas länger als der für  $\text{H}_2\text{C}^\ominus\text{—NC}$  berechnete Abstand ( $115.4 \text{ pm}$ , siehe Tabelle 1). Die Bindung C2–N1 ( $137.8(9) \text{ pm}$ ) ist in etwa so lang wie die entsprechende in  $\text{C}_{\text{sp}^2}$ -gebundenen neutralen Isocyaniden: der Mittelwert aus acht Verbindungen beträgt  $139.0 \text{ pm}$ <sup>[13, 14]</sup>. Die  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung von C2, die sich aus der Winkelsumme an C2 ergibt ( $360.0^\circ$ ), ist auf die Konjugation der negativen Ladung an C2 mit den beiden Phenylringen zurückzuführen. Dementsprechend betragen die Torsionswinkel N1–C2–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** · Sparteine · 2 THF mit theoretischen Vorhersagen recht gut übereinstimmen und die induktive Stabilisierung der negativen Ladung durch die Isocyanid-

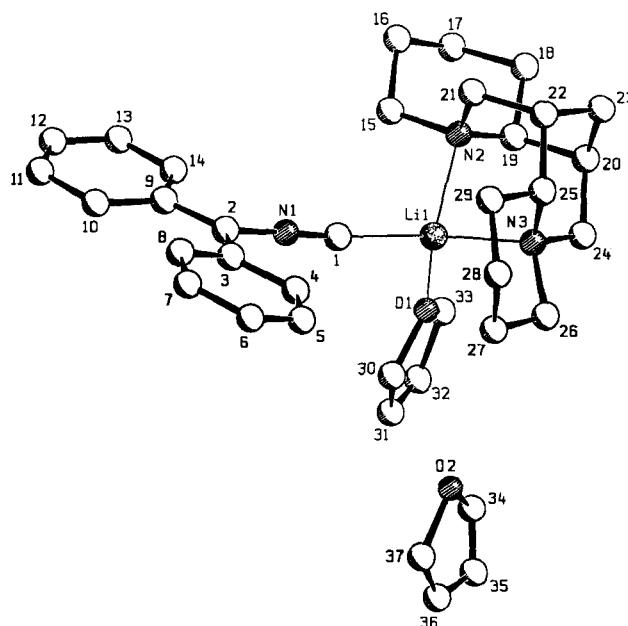


Abb. 1. Struktur von **1** · Sparteine · 2 THF im Kristall [8, 12]. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (bei der Bezifferung der C-Atome wurde in der Zeichnung das Elementsymbol weggelassen): C2–N1  $137.8(9)$ , N1–C1  $116.2(10)$ , C1–Li1  $210(2)$ ; Li1–N2  $206.5(13)$ , Li1–N3  $210.3(12)$ , 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  $\text{LiCH}_2\text{—NC}$  berechnete Aggregation zu einem Li–C–N–C–Li–C–N–C–Achtring-Dimer<sup>[15 d]</sup> in **1** · Sparteine · 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** · Sparteine · 2 THF, dem einzigen strukturell charakterisierten metallierten Isocyanid, steht eine große Anzahl von Übergangsmetallkomplexen mit neutralen Isocyanid-Liganden gegenüber, deren Struktur bekannt ist<sup>[15]</sup>. Die allermeisten enthalten eine nahezu lineare N=C-Metall-Anordnung, wie sie auch in **1** · Sparteine · 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  $210(2) \text{ pm}$  beträgt.

Eingegangen am 16. August 1991 [Z 4873]

CAS-Registry-Nummern:

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

[\*] 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.

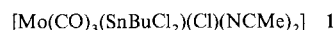
- [1] U. Schöllkopf, F. Gerhart, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 842–843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 805, zit. Lit.
- [2] P. Kurtz, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. **1952**, Band 8, S. 349.
- [3] a) U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 795–805; *Angew. Chem. Int. 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. Bacskay, 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<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.127$  g cm<sup>-3</sup> für  $M = 577.8$ ,  $\mu = 0.498$  mm<sup>-1</sup>. An einem Kristall der Größe  $0.6 \times 0.4 \times 0.3$  mm wurden auf einem ENRAF-NONIUS-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter  $\text{CuK}\alpha$ -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) Diphenylmethylisocyanid 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  $-78^\circ\text{C}$ . Nach 12 h bei  $-28^\circ\text{C}$  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  $\text{sp}^3$ -C-gebundenen Isocyaniden beträgt 145.6 pm<sup>[13]</sup>.
- [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 $\text{BuSnCl}_3$ 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

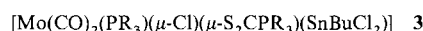
Vor einiger Zeit berichteten wir über die Herstellung von Homo-<sup>[1,2]</sup> und Heterozweikernkomplexen<sup>[3]</sup> des Mangans und Rheniums, deren verbrückende  $\text{S}_2\text{CPR}_3$ -Liganden die über eine Metall-Metall-Bindung verknüpften Zentren  $\eta^2(\text{S}, \text{S}')$  und  $\eta^3(\text{S}, \text{C}, \text{S}')$  koordinieren. Zur weiteren Erforschung der Koordinationsmöglichkeiten der  $\text{S}_2\text{CPR}_3$ -Liganden gingen wir vom Molybdänkomplex **1**<sup>[4]</sup> aus, der leicht zu verdrängende Acetonitril-Liganden enthält und dessen Metallzentrum  $\text{S}_2\text{CPR}_3$ -Liganden  $\eta^3(\text{S}, \text{C}, \text{S}')$ , also pseudo-allylartig zu koordinieren vermag<sup>[5,6]</sup>. Unser Ziel war ein Komplex mit Mo-Sn-Bindung und  $\text{S}_2\text{CPR}_3$ -Brückenliganden.



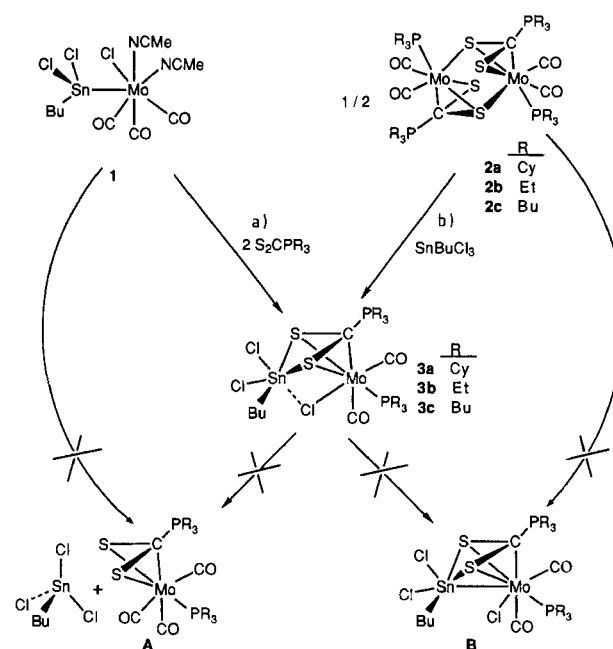
[\*] Prof. Dr. V. Riera, Dr. D. Miguel, J. A. Pérez-Martínez  
Departamento de Química Organometálica  
Universidad de Oviedo  
E-33071 Oviedo (Spanien)  
Dr. S. García-Granda  
Departamento de Química Física y Analítica  
Universidad de Oviedo

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) (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  $\text{S}_2\text{CPR}_3$ -Gruppe  $\eta^3(\text{S}, \text{C}, \text{S}')$  an Mo und  $\eta^2(\text{S}, \text{S}')$  an Sn koordiniert ist, d.h. als pseudo-Allyl- und als Chelatligand wirkt. Unseres Wissens sind die Komplexe **3** die ersten mit  $\text{S}_2\text{CPR}_3$ -Liganden, die ein Übergangs- und ein Hauptgruppenmetall verbrücken. Sowohl 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  $\text{SnBuCl}_3$  an Molybdänzentren angesehen werden können.



**1** reagiert mit zwei Moläquivalenten  $\text{S}_2\text{CPR}_3$  in Dichlormethan bei Raumtemperatur zu den analytisch und spektroskopisch<sup>[7]</sup> charakterisierten Verbindungen **3** (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **3** aus **1** oder **2**. Die Reaktion von **1** zu **A** entspräche einer vollständigen reduktiven Eliminierung von  $\text{SnBuCl}_3$ , die von **2** zu **B** einer vollständigen oxidativen Addition.

Basierend auf einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> von **3a** ( $R = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$  (Cy)) kann man sich das Molekül zusammengesetzt denken aus einer  $\text{SnBuCl}_2$ -Einheit, die über eine Chlorbrücke mit dem  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)$ -Teil verknüpft ist, und einem  $\text{S}_2\text{CPCy}_3$ -Brückenliganden, der gegenüber Sn als  $\eta^2(\text{S}, \text{S}')$ -Chelatligand und gegenüber Mo als  $\eta^3(\text{S}, \text{C}, \text{S}')$ -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<sup>[9]</sup> 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  $[\text{Mo}(\text{SnCl}_2\text{Bu})(\text{CO})_2(\text{Cl})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3]$ <sup>[4]</sup>, 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