

Karl Öfele und Cornelius G. Kreiter

## (1.4-Dimethyl-tetrazolium)-carbonylferrate, Ausgangsprodukte für (1.4-Dimethyl-tetrazolinyliden)- und Bis(methylamino)carben-Komplexe

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München  
(Eingegangen am 7. Oktober 1971)

Natrium-hydrogentetracarboxylferrat (4) reagiert mit 1.4-Dimethyl-tetrazolium-tetrafluoroborat (5) zu einem Gemisch von (1.4-Dimethyl-tetrazolium)-carbonylferraten (6). Diese spalten Wasserstoff und Stickstoff ab, wobei (1.4-Dimethyl-tetrazolinyliden)- (7) und [Bis-(methylamino)carben]-tetracarboxyl-eisen(0) (8) entstehen. Struktur und Bindungsverhältnisse dieser neuen Komplexe werden anhand spektroskopischer Daten diskutiert, Vergleiche mit (1.3-Dimethyl-imidazolinylden)-tetracarboxyl-eisen(0) (10) und *N,N'*-Dimethyl-harnstoff (9) werden angestellt. Die Bildungsmechanismen von 7 und 8 werden diskutiert.

### (1.4-Dimethyltetrazolium)carbonylferrates, Starting Products for (1.4-Dimethyltetrazolinylidene)- and Bis(methylamino)carbene Complexes

Sodium hydrogen(tetracarboxyl)ferrate (4) reacts with 1.4-dimethyltetrazolium tetrafluoroborate (5) to yield a mixture of 1.4-dimethyltetrazolium carbonylferrates (6). These split off hydrogen and nitrogen under formation of (1.4-dimethyltetrazolinylidene)- (7) and [bis-(methylamino)carbene]tetracarboxyliron(0) (8). Structures and bonding properties of these new complexes are discussed by means of spectroscopic data, comparisons are made with (1.3-dimethylimidazolinylden)tetracarboxyliron(0) (10) and *N,N'*-dimethylurea (9). The mechanisms of formation of 7 and 8 are discussed.

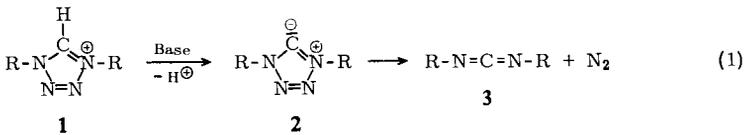
Die C—H-Acidität heterocyclischer Kationen mit zwei oder mehr Heteroatomen — z. B. substituierte Imidazolium-, Triazolium- oder Tetrazolium-Ionen — ist von induktiven Effekten abhängig, die die Elektronendichte an der aciden C—H-Gruppe bestimmen. Weiterhin ist aber auch die Stabilität des Ylids oder Carbens, welches aus den Azolium-Ionen durch Abzug eines Protons entsteht, von Bedeutung<sup>1,2</sup>. Von den genannten Azolium-Ionen weisen 1.4-disubstituierte Tetrazolium-Ionen (1) die höchste Protonenbeweglichkeit auf<sup>3</sup>. Spaltet man mit starken Basen die aciden Protonen ab, so zerfallen die intermediär gebildeten Tetrazolinylidene 2 zu den entsprechenden Carbodiimiden 3 und Stickstoff<sup>4</sup>.

1) R. A. Olofson, W. R. Thompson und J. S. Michelman, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1865 (1964);

2) R. Walentowski und H.-W. Wanzlick, Z. Naturforsch. **25b**, 1421 (1970).

3) A. C. Rochat und R. A. Olofson, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 3377.

4) D. M. Zimmerman und R. A. Olofson, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 3453.

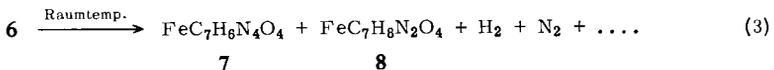
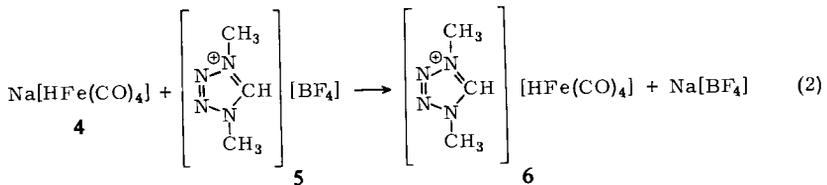


Azolium-hydrogencyanometallate geben bei höheren Temperaturen ein Mol Wasserstoff ab und bilden Azolinylden-carbonylmetall-Komplexe. Nachdem bereits Komplexe mit den cyclischen Carben-Liganden Imidazolinylden, Pyrazolinylden, Triazolinylden und Thiazolinylden beschrieben worden sind<sup>5)</sup>, wurde auch die Einführung eines Tetrazolinylden-Liganden auf die gleiche Weise versucht.

Da einerseits bei der Bildung der Azolinylden-Komplexe formal das Azolium-Ion und das Hydrogencyanometallat-Ion je ein Wasserstoff abspalten, andererseits Tetrazolinyldene zu Carbodiimiden und Stickstoff zerfallen, erschien uns eine Untersuchung des Zerfalls von (1,4-Dimethyl-tetrazolium)-hydrogentetracarbonylferrat von besonderem Interesse.

### Darstellung und thermischer Zerfall von (1,4-Dimethyl-tetrazolium)-hydrogentetracarbonylferrat

Aus einer wäßrigen Lösung von Natrium-hydrogentetracarbonylferrat (4) und 1,4-Dimethyl-tetrazolium-tetrafluorborat (5) fällt bei 0° ein in Wasser schwerlöslicher Niederschlag aus, der aus einem Gemisch von (1,4-Dimethyl-tetrazolium)-hydrogentetracarbonylferrat (6) mit mehrkernigen Carbonylferraten und Hydrogencyanoferraten besteht. Mit anderen Azoliumsalzen entstehen unter den gleichen Bedingungen stabile Azolium-carbonylferrate und -hydrogencyanoferrate. Die Dimethyl-tetrazoliumsalze sind jedoch wenig stabil. Bereits bei Raumtemperatur findet unter starker Erwärmung eine Zersetzung des Niederschlages statt, wobei Stickstoff neben wenig Wasserstoff entweicht. Aus dem teerartigen Reaktionsgemisch können zwei gelbe, kristalline Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{FeC}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$  (7) und  $\text{FeC}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$  (8) isoliert werden.



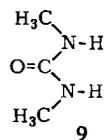
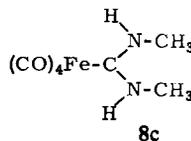
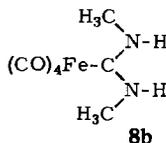
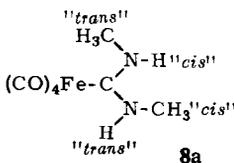
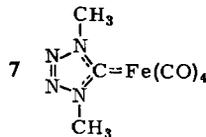
7 kann bereits auf Grund seiner Summenformel als das erwartete (1,4-Dimethyl-tetrazolinylden)-tetracarbonyl-eisen(0) identifiziert werden, 8 muß dagegen aus 6 durch Abspaltung eines Mols Stickstoff entstanden sein. Die Ermittlung der Strukturen von 7 und 8 ist unzweideutig mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und Massenspektren möglich.

<sup>5)</sup> K. Öfele, *Angew. Chem.* **81**, 936 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 916 (1969). Vortrag anlässlich der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Hamburg 1969.

## $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** besteht aus nur einem scharfen Singulett bei  $\tau$  5.78 (in Aceton- $\text{d}_6$ ), womit die Äquivalenz der beiden im Molekül enthaltenen *N*-Methylgruppen bewiesen ist. Dagegen zeigt **8** in Aceton- $\text{d}_6$  drei Signale bei  $\tau$  2.93 (stark verbreitert), 6.76 (Dublett) und 7.08 (Dublett) mit den relativen Intensitäten 2 : 3 : 3, in Benzol- $\text{d}_6$  ist das stark verbreiterte Signal in zwei gleich intensive, breite Signale aufgespalten. Das Spektrum liefert unmittelbar wichtige Informationen für die Struktur des in **8** gebundenen Liganden der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2$ . Die breiten Signale sind eindeutig zwei unterschiedlichen *N*-H-Protonen zuzuordnen, ferner enthält der Ligand zwei verschiedene Methylgruppen, deren Protonen mit 4.7 bzw. 4.9 Hz mit den beiden NH-Protonen koppeln. Im Liganden müssen also an ein Kohlenstoffatom zwei Methylamino-Gruppen gebunden sein, die sich jedoch in verschiedenen chemischen Umgebungen befinden. Wird nun eine Probe von **8** erwärmt, so werden die *N*-Methylprotonen-Signale langsam breiter und fallen schließlich zu einem einzigen Signal zusammen. Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums liefert die Freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_{342}^\ddagger$  zu 16.6 kcal/Mol für den Prozeß, durch den die beiden Methylamino-Gruppen äquivalent werden. Da Dissoziationsvorgänge ausgeschlossen werden können, dürfte der Unterschied der beiden Methylamino-Gruppen nur durch unterschiedliche geometrische Anordnungen verursacht werden.

Diese Befunde sind zwanglos mit einem komplexgebundenen Bis(methylamino)-carben-Liganden in **8** zu erklären. Von anderen acyclischen Carben-Komplexen, in denen Heteroatome direkt am Carben-Kohlenstoff gebunden sind, weiß man, daß die Carben-Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung stets einen beträchtlichen Doppelbindungsanteil besitzt<sup>6)</sup>. Nehmen wir ähnliche Bindungsverhältnisse auch für den vorerst nur hypothetischen Bis(methylamino)carben-Liganden an, so folgt unmittelbar, daß durch die Ausbildung einer gewissen  $\pi$ -Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen und dem Carben-Kohlenstoff auch die beiden von den Stickstoffatomen ausgehenden Einfachbindungen in der Ebene des Carben-Liganden fixiert werden. Prinzipiell sind drei verschiedene Anordnungen des Bis(methylamino)carben-Liganden denkbar (**8a**–**c**).



Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** beweist, daß der  $\text{C}(\text{NHCH}_3)_2$ -Ligand bei Normaltemperatur ausschließlich die Konfiguration **8a** besitzt. In diesem Zusammenhang ist es

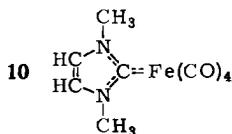
<sup>6)</sup> C. G. Kreiter und E. O. Fischer, XXIII. Internat. Kongress für Reine und Angewandte Chemie, Boston, USA, 1971.

bemerkenswert, daß im *N,N'*-Dimethyl-harnstoff (**9**), der mit **8** verglichen werden kann, aufgrund IR-spektroskopischer Ergebnisse eine **8b** entsprechende Struktur gefunden wurde<sup>7)</sup>. Die Konfiguration des C(NHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Restes ist in **8** und **9** offenbar hauptsächlich sterisch bedingt. Bereits an den Formelbildern ist eine starke gegenseitige Hinderung der *N*-Methylgruppen in der Anordnung **8c** abzulesen. Andererseits kommt es in der Anordnung **8b** zu einer Hinderung zwischen den *N*-Methylgruppen und den benachbarten CO-Liganden. Für **8** ist somit die Konfiguration **8a** der beste Kompromiß.

Der [Bis(methylamino)carben]-tetracarbonyl-eisen-Komplex **8** ist strukturell mit den erst vor kurzem beschriebenen Amino(alkoxy)carben-Komplexen nahe verwandt<sup>8)</sup>. Während in diesen ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom den komplex-gebundenen Carben-Kohlenstoff durch  $\pi$ -Wechselwirkung stabilisieren, wird in **8** die Stabilisierung durch zwei Stickstoffatome bewirkt. Es sei noch erwähnt, daß die Energiebarrieren für die Rotation um die C—O- bzw. C—N-Bindungen in den genannten Komplexen 5–7 bzw. ca. 20 kcal/Mol betragen<sup>6)</sup>.

Die Zuordnung der beiden *N*-Methylsignale zu den beiden sterisch verschiedenen *N*-Methylgruppen gelingt wie bei anderen Carben-Komplexen anhand der solvens-induzierten Verschiebung. In Benzol oder Toluol lagern sich die aromatischen Ringe im zeitlichen Mittel bevorzugt so am positiven Ende eines Dipolmoleküls an, daß die Dipolachse und die sechszählige Achse des Benzolringes zusammenfallen<sup>9)</sup>. Durch eine solche Auflagerung würden im Falle von **8** das „*cis*“-NH-Proton und die Protonen der „*cis*“-*N*-Methylgruppe durch den aromatischen Ringstrom des Benzols bzw. Toluols eine zusätzliche Abschirmung erfahren. Der Einfluß auf das „*trans*“-NH-Proton und die Protonen der „*trans*“-*N*-Methylgruppe sollte deutlich geringer sein. Tatsächlich beobachtet man in Benzol-d<sub>6</sub> die NH-Signale bei  $\tau$  4.60 und 5.50 und die *N*-Methyl dubletts bei  $\tau$  7.32 und 8.72. Gegenüber den Signalen in Aceton-d<sub>6</sub> sind also Verschiebungen von 1.67 und 2.57 ppm für die NH-Signale sowie von 0.56 und 1.64 ppm für die *N*-Methylsignale zu verzeichnen. Damit scheint eine Zuordnung der stärker abgeschirmten NH- bzw. *N*-Methylsignale zu den „*cis*“-ständigen NH-Protonen bzw. *N*-Methylprotonen plausibel.

Sie wird noch zusätzlich durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (1,3-Dimethyl-imidazolinylden)-tetracarbonyl-eisen (**10**) gesichert.



In Aceton-d<sub>6</sub> treten zwei Signale bei  $\tau$  2.71 und 6.21 auf, deren Intensitäten sich wie 1 : 3 verhalten. Geometrisch entsprechen die *N*-Methylgruppen in **10** der „*trans*“-*N*-Methylgruppe in **8**. In Benzol-d<sub>6</sub> wird vollkommen analog in **10** das *N*-Methylsignal um 0.65 ppm nach  $\tau$  6.86 verschoben.

<sup>7)</sup> C. N. Rao, G. C. Chaturvedi und R. K. Gosavi, J. molecular Spectroscopy **28**, 526 (1968).

<sup>8)</sup> E. O. Fischer und H. J. Kollmeier, Angew. Chem. **82**, 325 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 309 (1970).

<sup>9)</sup> T. Ledaal, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1683.

## IR-Spektren

Die IR-Spektren von **8** und **9** sind einander ähnlich<sup>10)</sup>, falls man nur die Schwingungen der C(NHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe berücksichtigt.

So tritt auch hier die Analogie zwischen dem Carben-Komplex **8** und der strukturell ähnlichen Carbonylverbindung **9** zutage, wie sie schon zwischen Alkoxycarben-Komplexen und entsprechenden Carbonsäureestern festgestellt wurde<sup>11)</sup>.

Durch Lösen von **8** in CH<sub>3</sub>OD oder Aceton/D<sub>2</sub>O läßt sich leicht der teildeuterte Komplex (CO)<sub>4</sub>Fe—C(NDCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**8-d<sub>2</sub>**) darstellen, der bei der Zuordnung von Banden, an denen die NH-Einheit beteiligt ist, gute Dienste leistet.

Tab. I. IR-Spektren von **8**, **8-d<sub>2</sub>** und **9** in cm<sup>-1</sup>.  
νCO-Banden von **8** siehe Tab. 2

(CO) <sub>4</sub> FeC(NHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>8</b>	(CO) <sub>4</sub> FeC(NDCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>8-d<sub>2</sub></b>	O=C(NHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>9</b>
3482 s		3340 s
3395 s		3270 m
		3150 m
		3100 w
		} νNH
3005 sh	3005 w	
2940 m	2940 m	2960 w
2920 sh	2920 sh	2900 w
2880 sh	2880 w	
2845 w	2840 sh	
	2580 s	
	2498 s	
	1695 w	
		} νND
1655 w		
		1622 vs
1550 s, br		1580 sh Amid II [νCN]
1500 s	1500 s, br	1530 sh
1470 w	1470 w	
1455 w	1452 m	
1422 m	1428 w	1420 s
	1395 s	
	1375 s	
		} Amid II'
1347 s		1275 s
1285 m		1180 s
1194 m	1198 s	
	1160 m	
	1120 m	
		} Amid III [δNH]
1140 m		
	1038 w	1045 w
1026 m		
973 w	970 w	
		935 w
	939 m	
	920 s	
	790 w, br	
		780 m
682 s		
668 m	650 s	675 s
620 s, br	610 s, br	

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit

<sup>10)</sup> C. J. Jose, Spectrochim. Acta [London] **25 A**, 111 (1969).

<sup>11)</sup> E. O. Fischer und A. Maasböhl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

Bei 3482 und 3395/cm treten zwei gleichintensive, scharfe  $\nu$ NH-Banden auf. Das Auftreten von zwei Banden ist ein weiterer Hinweis auf unterschiedliche HNCH<sub>3</sub>-Gruppen in **8**. Da das Spektrum von (CO)<sub>5</sub>CrC(CH<sub>3</sub>)NHCH<sub>3</sub> mit *trans*-ständigem N—H-Atom nur eine Bande bei 3400/cm, das von (CO)<sub>5</sub>CrC(CH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub> daneben noch eine zweite bei 3259/cm aufweist<sup>12)</sup>, dürfte auch am Komplex **8** die Bande niedrigerer Frequenz der *cis*-ständigen und die bei höherer Frequenz der *trans*-ständigen NH-Gruppe zuzuordnen sein; die Bewegungsfreiheit der letzteren kann durch den benachbarten Metallcarbonylrest eingeschränkt werden. Eine breite, intensive Bande bei 1550/cm ist in der deuterierten Verbindung aufgespalten und nach 1395 bzw. 1375/cm verschoben. Ihr entspricht die Amidbande II in **9** bei 1580/cm mit ähnlichem Verschiebungsfaktor. Die recht ähnliche Frequenz dieser Bande mit überwiegendem  $\nu$ CN-Charakter ist ein Hinweis auf den vergleichbaren Doppelbindungsanteil der C—N-Bindung in **8** und **9**. Der Amidbande III von **9** bei 1275/cm mit hohem NH-Deformationscharakter (Versch.-Faktor 1.29) dürften im Spektrum des Komplexes **8** zwei, bei der deuterierten Verbindung verschobene, Banden bei 1347 und 1285/cm entsprechen. Die Aufspaltung in zwei Banden könnte wie bei der  $\nu$ NH-Frequenz auf unterschiedlichen N—H-Bindungen in **8** beruhen. Der Deformationsschwingung des *trans*-ständigen H-Atoms entspricht dann die kürzerwellige der beiden Banden. Die im *N*-deuterierten Komplex **8**-d<sub>2</sub> nicht mehr erscheinende Bande bei 682/cm ist wohl der NH-Deformationsschwingung senkrecht zur Molekülebene (Amidbande V in sekundären Amiden) zuzuschreiben. Nicht zu bestimmen war der Charakter einer intensiven Bande bei 1026/cm, welcher im Spektrum der deuterierten Verbindung möglicherweise eine schwache, breite Bande bei 790/cm entspricht. Sie hat kein Gegenstück im Spektrum von **9**. In diesem Bereich liegen jedoch die NH<sub>2</sub>- bzw. ND<sub>2</sub>-Nickschwingungen von *N,N'*-Dimethyl-harnstoff<sup>10)</sup>.

Die  $\nu$ CO-Schwingungen von **7** und **8** erscheinen zwischen 2100 und 1900/cm. Für die folgende Diskussion sollen auch die Daten von **10** mitberücksichtigt werden.

Tab. 2. CO-Streckschwingungsfrequenzen von **7**, **8** und **10** in cm<sup>-1</sup> (in Cyclohexan)

<b>8</b>	2046 m	1967 m	1931 s	1925 s
<b>7</b>	2057 m	1980 m	1946 sh	1941 s
<b>10</b>	2043 m	1962 m	1927 s	

Aus der Anzahl und dem Intensitätsverhältnis der Banden kann für **7**, **8** und **10** auf eine angenähert trigonal-bipyramidale Struktur mit den Carben-Liganden in axialer Position geschlossen werden<sup>13)</sup>.

Die beiden Banden mittlerer Intensität sind dann den beiden für eine Fe(CO)<sub>4</sub>-Gruppe mit C<sub>3v</sub>-Symmetrie zu erwartenden A<sub>1</sub>-Schwingungen zuzuordnen. Die deutliche Aufspaltung der E-Bande bei **8** ist wohl auf eine Störung der Molekülsymmetrie durch den Carben-Liganden zurückzuführen.

Die  $\nu$ CO-Frequenzen von **8** und **10** zeigen praktisch keinen Unterschied, während die Banden von **7** um durchschnittlich 14/cm höher liegen. Daraus läßt sich ein nahezu

<sup>12)</sup> J. A. Connor und E. O. Fischer, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 578.

<sup>13)</sup> F. A. Cotton und R. V. Parish, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1440.

gleiches  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptorverhältnis für den 1.3-Dimethyl-imidazolinylden- und den Bis(methylamino)carben-Liganden ableiten. Dagegen ist das  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptorverhältnis des 1.4-Dimethyl-tetrazolinylden-Liganden deutlich kleiner.

### Ionisationspotentiale, Dipolmomente und UV-Spektren

Zu den gleichen Bindungsvorstellungen wie die IR-Spektren führen auch die Ionisationspotentiale und Dipolmomente von **7**, **8** und **10**.

Tab. 3. Ionisationspotentiale, Dipolmomente (in Benzol bei 25°) und UV-Absorptionsmaxima von **7**, **8** und **10**

	Ion.-Pot. (eV)	Dipolmoment (D)	UV (cm <sup>-1</sup> )
<b>8</b>	6.84	6.59 ± 0.1	35840 (lg $\epsilon$ 3.255) 48310 (lg $\epsilon$ 4.400)
<b>7</b>	7.26	2.97 ± 0.1	35970 (lg $\epsilon$ 3.176) 45660 (lg $\epsilon$ 4.371)
<b>10</b>	6.83	6.59 ± 0.1	35590 (lg $\epsilon$ 3.301) 45450 (lg $\epsilon$ 4.410)

Die Abhängigkeit der massenspektroskopisch ermittelten Ionisationspotentiale von der Donorstärke acyclischer Carben-Liganden in Pentacarbonylchrom-Carben-Komplexen wurde bereits bewiesen<sup>14,15</sup>. Mit zunehmender Elektronenübertragung Ligand  $\rightarrow$  Metall wird die Ionisierung dieser Komplexe erleichtert und das Ionisationspotential erniedrigt. **8** und **10** haben nun nahezu identische Ionisationspotentiale, während dessen Betrag bei **7** beträchtlich höher ist.

Auch die Dipolmomente der beiden Komplexe **8** und **10** sind annähernd gleich. Da nach den Frequenzen der  $\nu$ CO-Banden und den Ionisationspotentialen die Carben-Liganden dieser Komplexe jeweils den gleichen Ladungsanteil auf den Metallcarbonylrest übertragen, kann daraus gefolgert werden, daß der Schwerpunkt der positiven Ladung bei **10** so wie bei **8** im Bereich der  $\text{CH}_3\text{N}-\text{C}-\text{NCH}_3$ -Gruppierung liegt. Im UV-Spektrum zeigen die drei Komplexe eine Schulter bei ca. 35700 und ein gut ausgeprägtes Maximum zwischen ca. 45500–48300/cm. Die Spektren dieser Komplexe sind damit bandenärmer als die von Chrompentacarbonyl-Komplexen mit acyclischen Carben-Liganden<sup>15,16</sup>. Ein Zusammenhang zwischen der Frequenz der längerwelligen Bande und den Ionisationspotentialen sowie eine Abhängigkeit von der Natur der Carben-Liganden besteht offenbar nicht in dem Maße wie bei den Chrompentacarbonyl-Carben-Komplexen. Es erscheint deshalb noch unsicher, ob die für diese Verbindungen vorgeschlagene Zuordnung einzelner Banden zu bestimmten Elektronenübergängen im Metall-Carbensystem analog auch für die Eisencarben-Komplexe gilt.

<sup>14</sup>) J. Müller und J. A. Connor, Chem. Ber. **102**, 1148 (1969).

<sup>15</sup>) E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller und R. D. Fischer, J. organometal. Chem. **28**, 237 (1971).

<sup>16</sup>) E. O. Fischer, Pure appl. Chem. **24**, 407 (1970).

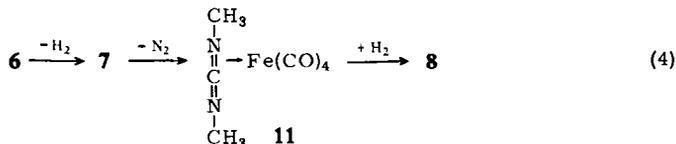
## Diskussion

Diaminocarben-Komplexe des Quecksilbers sind durch die Reaktion von Quecksilber(II)-acetat mit sek. Aminen und Isonitrilen zugänglich<sup>17)</sup>. Ferner addieren Isonitril-Liganden einiger Platin- und Palladium-Komplexe Amine und bilden ebenfalls Diaminocarben-Komplexe<sup>18,19,20)</sup>. Schließlich können auch elektronenreiche Tetraaminoäthylene mit  $[(C_2H_5)_3P]_2Pt_2Cl_4$  zu entsprechenden Carben-Komplexen reagieren<sup>21)</sup>.

Die Thermolyse von 1,4-disubstituierten Tetrazolium-hydrogencarbonylmetallaten, z. B. **6**, bietet aber erstmals die Möglichkeit, ungeladene (Diaminocarben)carbonyl-Komplexe darzustellen. Diese ergänzen die von *Fischer*<sup>16)</sup> erstmals beschriebenen Alkoxy-, Amino- und Amino(alkoxy)carben-Komplexe.

Für den Ablauf der Thermolyse von **6** sind zwei Mechanismen denkbar:

1. Da aus **6** stets **7** und **8** gebildet werden, könnte **8** über primär gebildetes **7** entstehen. Durch Abspaltung von Stickstoff würde ein Carbodiimid-Komplex **11** als Zwischenstufe auftreten, der durch Aufnahme von Wasserstoff in **8** übergeführt wird.



Carbodiimid-metall-Komplexe sind allerdings bis auf nicht näher charakterisierte Silberhalogenid-Addukte von Diphosphino-carbodiimiden<sup>22)</sup> unbekannt, eine Tatsache, die vielleicht auf der Tendenz dieser reaktionsfähigen Verbindungen beruht, sich in bestehende Metall-Ligand-Bindungen einzuschieben<sup>23,24)</sup>. In Anbetracht der erheblichen Stabilität von **7** erscheint auch eine spontane Stickstoffabspaltung unwahrscheinlich. **7** ist unter  $N_2$  bis  $135^\circ$  stabil und kann im Hochvak. bei  $70^\circ$  unzersetzt sublimiert werden; nur massenspektroskopisch läßt sich die Abspaltung von  $N_2$  aus **7** unter Bildung eines Carbodiimid-metall-Fragments beobachten<sup>25)</sup>.

2. Da der bei der Zersetzung des Salzes **6** entweichende Stickstoff nur Spuren von Wasserstoff enthält, muß die Wasserstoffübertragung vom Azolium-Kation bzw. vom Hydrogencarbonylat-Anion auf das Carbodiimid-Fragment direkt erfolgen. Dazu ist folgender Mechanismus denkbar:

Das Tetrazolium-Ion gibt sein Proton an das Hydrogencarbonylferrat-Ion ab unter Bildung von Tetracarbonyleisendihydrid (**12**) und Tetrazolinyliiden. Dieses kann ent-

17) U. Schöllkopf und F. Gerhart, *Angew. Chem.* **79**, 990 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 970 (1967).

18) E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards und G. A. Sim, *Chem. Commun.* **1969**, 1322.

19) E. M. Badley, J. Chatt und R. L. Richards, *J. chem. Soc. [London] A* **1971**, 21.

20) F. Bonati, G. Minghetti, T. Boschi und B. Crociani, *J. organometal. Chem.* **25**, 255 (1970).

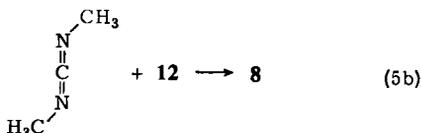
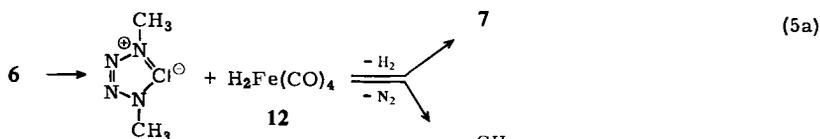
21) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. Manojlović-Muir und K. W. Muir, *Chem. Commun.* **1971**, 400.

22) A. Weisz und K. Utvary, *Mh. Chem.* **99**, 2498 (1968).

23) M. F. Lappert und B. Prokai, *Advances organometal. Chem.* **5**, 243 (1967).

24) O. Meth-Cohn, D. Thorpe und H. J. Twitchett, *J. chem. Soc. [London] C* **1970**, 132.

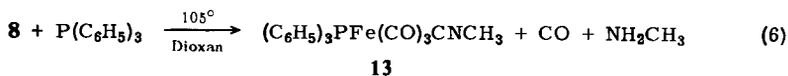
25) J. Müller, unveröffentlichte Ergebnisse.



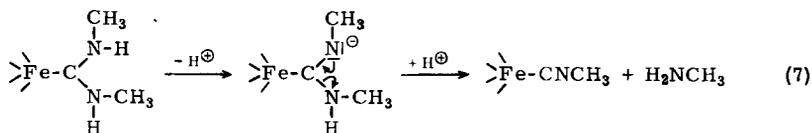
weder unter Substitution von Wasserstoff direkt mit **12** zu **7** reagieren oder in Stickstoff und Carbodiimid zerfallen, das in einer Einschleibsreaktion mit **12** **8** bildet. Es hängt demnach von der Zerfallsgeschwindigkeit des Ylids ab, welche der beiden miteinander konkurrierenden Reaktionen (5a) und (5b) bevorzugt abläuft. Da die Aufklärung des Reaktionsablaufs für die Anwendung dieser Synthese Voraussetzung ist, sollen weitere Versuche zeigen, welcher der beiden vorgeschlagenen Mechanismen der Wirklichkeit entspricht.

Im chemischen Verhalten zeigt der Diaminocarben-Komplex **8** gegenüber dem Imidazolinylden-Komplex **10** eine erheblich gesteigerte Reaktivität. Er ist thermisch wesentlich unbeständiger und zersetzt sich in Inertatmosphäre bereits bei 110°, wogegen **10** bis 170° stabil ist. An Luft färben sich die Kristalle von **8** bei 25° bereits nach einer halben Stde. dunkelbraun, während eine Probe von **10** unter denselben Bedingungen auch nach 10 Stdn. noch keinerlei Veränderungen zeigt. Die Wasserstoffatome der beiden NH-Gruppen werden in CH<sub>3</sub>OD oder D<sub>2</sub>O-haltigem Aceton bei 25° sofort ausgetauscht. Leichte Substituierbarkeit dieser beiden Protonen und damit die Möglichkeit, beispielsweise Verbindungen analog den cyclischen Ureiden zu synthetisieren, scheint somit gegeben.

Bisher wurden erst wenige Reaktionen von **8** näher untersucht. Während in **10** mit Triphenylphosphin lediglich Substitution des zum Carben *trans*-ständigen CO erfolgt<sup>26)</sup>, spaltet der Diaminocarben-Ligand in **8** unter den gleichen Bedingungen zusätzlich noch Methylamin ab, und es entsteht ein Isonitril-Komplex (**13**):



**13**

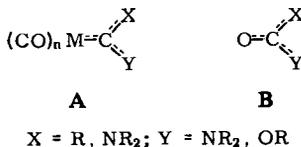


Vermutlich handelt es sich dabei um eine basenkatalysierte Protonenübertragung von einer Aminogruppe auf die andere (Gl. 7), ähnlich wie bei der Bildung von Isoncyanaten aus Harnstoffen oder Urethanen durch Abspaltung von Amin bzw. Alkohol<sup>27)</sup>. Als protonenübertragendes Medium könnte sowohl das Phosphin als auch das Lösungsmittel Dioxan fungieren.

<sup>26)</sup> K. Öfele, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>27)</sup> T. Mukaiyama und T. Akiba, Bull. chem. Soc. Japan **33**, 1707 (1960).

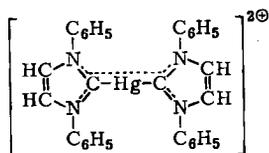
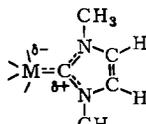
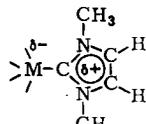
In verblüffender Weise wird hier wiederum die Analogie zwischen Carben-Komplexen **A** und Carbonyl-Verbindungen **B** demonstriert.



Die Reaktion (7) ist gleichzeitig die Umkehrung der von *Richards* et al. beschriebenen Carbenkomplex-Synthese<sup>18,19</sup> durch Addition von primären Aminen an Isonitrilkomplexe!

Das Reaktionsprodukt **13** wurde außer durch Elementaranalyse durch IR- und NMR-Spektren charakterisiert. Das IR-Spektrum (in  $\text{CHCl}_3$ ) zeigt eine  $\nu\text{CN}$ -Bande mittlerer Intensität bei 2173/cm. Eine sehr starke und eine schwache  $\nu\text{CO}$ -Bande bei 1901 und 1994/cm weisen nach der von *Cotton* und *Parish* angegebenen Zuordnung<sup>13</sup>) von isonitril-substituierten Eisencarbonylen auf axiale Position des Isonitril- und des Phosphin-Liganden hin. Das NMR-Spektrum (in Aceton- $d_6$ ) enthält nur zwei Signale bei  $\tau$  2.55 (m) und 6.60 (s) (Intensitätsverhältnis 5 : 1) entsprechend drei Phenyl- und einer Methylgruppe.

Die gegenüber dem Imidazolcarben-Komplex **10** geringere Stabilität des Diaminocarben-Komplexes **8** dürfte in erster Linie auf die erhöhte Reaktivität der sekundären Aminogruppen des Carben-Liganden zurückzuführen sein und stünde damit nicht im Widerspruch zu dem aus den physikalischen Messungen erhaltenen Befund gleicher Bindungsverhältnisse in beiden Komplexen. Dieses Phänomen könnte damit erklärt werden, daß im komplexgebundenen Imidazolynyliden die  $\pi$ -Elektronen nicht mehr uneingeschränkt über den gesamten Ring delokalisiert sind, was auch für den Quecksilber-Komplex **14** diskutiert wird<sup>28</sup>). Das an der Metall-Ligand-Rückbindung beteiligte p-Orbital am Carben-Kohlenstoff würde dadurch in **10** ebenso wie in **8** primär mit den freien Elektronenpaaren der benachbarten Stickstoffatome in Wechselwirkung treten (**15a**).

**14****15a****15b**

Die Donor-Akzeptor-Eigenschaft eines solchen Carben-Liganden wäre dann in erster Linie eine Funktion des induktiven Effektes der Substituenten der beiden Stickstoffatome. Der relativ hohe  $\pi$ -Akzeptorcharakter des Tetrazolynyliden-Liganden in **7** erklärt sich damit durch die elektronenziehende Wirkung der beiden unsubstituierten Stickstoffatome des Heterocyclus.

<sup>28</sup>) *H.-J. Schönherr* und *H.-W. Wanzlick*, Chem. Ber. **103**, 1037 (1970).

Ein vollständig delokalisiertes  $6\pi$ -Elektronensystem im komplexgebundenen Imidazolinyliiden (**15b**) ist dagegen unwahrscheinlich, weil sich der Komplex **10** dann in folgenden Punkten vom Diaminocarben-Komplex **8** unterscheiden müßte:

1. geringere  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft des Carben-Kohlenstoffatoms durch Einbeziehung seines  $p_z$ -Orbitals in ein aromatisches System;
2. erhöhtes Dipolmoment, da der Schwerpunkt der gemäß **15b** über den ganzen Ring delokalisierten positiven Ladung näher zur Ringmitte rückt;
3. vermindertes Ionisationspotential infolge erhöhter Stabilisierung des Komplex-Kations durch Delokalisierung der positiven Ladung über den gesamten aromatischen Ring<sup>14)</sup>.

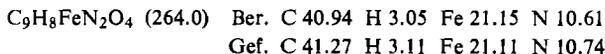
Wir danken Herrn Dr. J. Müller für die Überlassung der Ionisierungspotential-Werte.

### Beschreibung der Versuche

Alle Operationen, einschließlich der physikalischen Messungen, wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und stickstoffgesättigt. Zur Chromatographie verwendetes Kieselgel (Woelm) wurde 15 Stdn. auf  $150^\circ$  erhitzt und noch heiß in einem Schlenk-Rohr i. Hochvak. entgast. Vor Gebrauch stellte man das unter Stickstoff aufbewahrte Adsorbens mit luftfreiem Wasser auf die gewünschte Aktivität ein.

Die IR-Spektren im Bereich von  $1700\text{--}2500/\text{cm}$  wurden an einem Perkin-Elmer Gerät, Modell 21, mit LiF-Optik aufgenommen. Im Bereich von  $300\text{--}4000/\text{cm}$  wurden **8** und **8-d<sub>2</sub>** zwischen zwei auf  $40^\circ$  erwärmten NaCl-Platten geschmolzen und als kapillarer Film in einem Beckman IR 10 vermessen. Zur Aufnahme der UV-Spektren diente ein Beckman DK 2-Spektrometer. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60-Spektrometer an 10 bis 20proz. Lösungen mit TMS als internem Standard aufgenommen; die Messung der Temperaturen erfolgte mittels einer mit Äthylenglykol gefüllten zugeschmolzenen Kapillare.

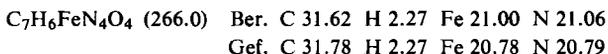
a) (*1.3-Dimethyl-imidazolinyliiden*)-tetracarbonyl-eisen(0) (**10**): Zu 60 ccm einer 0.19 *m* wäßrigen Lösung von Kalium-hydrogentetracarbonylferrat<sup>29)</sup> wurden unter kräftigem Rühren 2.46 g (11.0 mMol) *1.3-Dimethyl-imidazoliumjodid* gegeben. Es schied sich ein dunkelrotes Öl ab, von welchem die Hauptmenge der wäßrigen Lösung dekantiert wurde. Das Öl wurde in 20 ccm Tetrahydrofuran/Äther (1:1) aufgenommen, die rote Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet und in einem Schlenk-Rohr i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit Glasperlen überschichtet und i. Hochvak. auf  $110^\circ$  erhitzt. Unter Gasentwicklung setzte die Reaktion ein und das gesamte Produkt sublimierte im Laufe von 3 Stdn. an einen eingehängten Kühlfinger von  $-78^\circ$ . Zur Reinigung wurde es in einem Schlenk-Rohr nochmals bei  $65^\circ$  i. Hochvak. sublimiert. Ausb. 1.10 g (42%, bez. auf Dimethylimidazoliumjodid). Gelbe Kristalle, Schmp.  $66^\circ$ . Gut löslich in Äther, Benzol und Tetrahydrofuran, schwerlöslich in Hexan und unlöslich in Wasser.



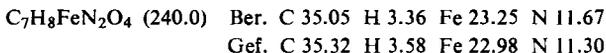
b) [*Bis(methylamino)carben*]-tetracarbonyl-eisen(0) (**8**) und (*1.4-Dimethyl-tetrazolinyliiden*)-tetracarbonyl-eisen(0) (**7**): Eine frisch bereitete 0.25 *m* wäßrige Lösung von Natrium-hydrogentetracarbonylferrat (**4**)<sup>29)</sup> wurde bei  $-2^\circ$  teilweise gefroren und in einer gekühlten G 3-Fritte

<sup>29)</sup> P. Krumholz und H. M. A. Stettiner, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3035 (1949).

die konz. Lösung vom Eis abgesaugt. Zu 31 ccm dieser Lösung (17.7 mMol  $\text{NaHFe}(\text{CO})_4$ ) wurden unter Rühren bei  $-4^\circ$  2.90 g (15.4 mMol) *1,4-Dimethyl-tetrazolium-tetrafluorborat* (**5**) in 7 ccm Wasser gegeben. Es fiel sofort ein dunkelrotes Öl aus, welches oberhalb  $0^\circ$  Stickstoff entwickelte. Das Öl wurde mit insgesamt 40 ccm Äther extrahiert, die rote Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, in ein Schlenk-Rohr filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Aus dem rotbraunen, teerartigen Rückstand konnte i. Hochvak. bei  $85-95^\circ$  ein schlecht kristallisierendes Gemisch von **7** und **8** an einen Kühlfinger ( $-190^\circ$ ) sublimiert werden. Das Rohprodukt wurde in 3 ccm Äther gelöst und an Kieselgel mit 5% Wasser in einer 1 m langen und 1.6 cm dicken Säule chromatographiert. Eluiert wurde nacheinander mit 60 ccm Hexan, 300 ccm Hexan/Äther (4 : 1), 130 ccm Hexan/Äther (3 : 1), 150 ccm Hexan/Äther (2 : 1) und 200 ccm Äther. Zuerst wanderte eine grüne Zone von Triisendodecacarbonyl, gefolgt von einer schwach gelben Zone. Diese ergab nach Eindampfen des Eluates i. Vak. 80–100 mg **7** (1.9–2.5%, bez. auf **5**). Umkristallisieren aus Hexan lieferte hellgelbe Nadelbüschel vom Schmp.  $40-41^\circ$ , leichtlöslich in Äther, Benzol und Tetrahydrofuran, mäßig löslich in Hexan und unlöslich in Wasser.



Zwei oder drei kurze gelbe, auf **7** folgende Zonen enthielten nur wenig gelbbraunes Öl und wurden verworfen. Zuletzt wurde eine lange gelbe Zone eluiert; sie lieferte nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. **8** als gelbes, nach Abschrecken auf  $-190^\circ$  kristallisierendes Öl. Umkristallisieren aus Äther/Hexan und Trocknen i. Hochvak. ergab gelbe Kristalle vom Schmp.  $41-43^\circ$ . Ausb. 1.40 g (41%, bez. auf **4**). Die Verbindung ist leichtlöslich in Äther, Benzol und Tetrahydrofuran, schwerlöslich in Hexan und unlöslich in Wasser.



Zur Umwandlung von **8** in die *N*-deuterierte Verbindung **8-d<sub>2</sub>** wurde der Komplex dreimal in der zwanzigfachen Menge *Methanol-OD* gelöst und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Beim dritten Mal wurde die Lösung vor dem Eindampfen filtriert und das Produkt i. Hochvak. getrocknet.

c) *Umsetzung von 8 mit Triphenylphosphin*: 0.41 g (1.72 mMol) **8**, 0.88 g (2.38 mMol) *Triphenylphosphin* und 5 ccm Dioxan wurden in einem 10-ccm-Kölbchen mit angeschmolzenem Rückflußkühler unter Rühren 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Dioxans i. Vak. blieb ein bräunliches Öl zurück, welches beim Digerieren mit 5 ccm Hexan kristallisierte. Die Kristalle wurden auf einer G4-Fritte gesammelt, zweimal mit 5 ccm Hexan gewaschen und in 5 ccm Benzol gelöst. Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. eingedampft, die verbleibenden Kristalle von *Methylisonitril-triphenylphosphin-tricarbonyl-eisen(0)* (**13**) zweimal mit 2 ccm Hexan digeriert, dekantiert und i. Vak. getrocknet. Gelbliche Kristalle, Schmp.  $181.5-183^\circ$ . Ausb. 0.15 g (20%).

