

Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, XVI¹⁾**1,3-Dipolare Cycloadditionen von Heteroallen an die metallorganischen Nitrilylide [(OC)₅M–C≡N–CHR][–] (M = Cr, W; R = CO₂Et)**

Wolf Peter Fehlhammer*, Alfons Völkl, Ulrike Plaia und Gerhard Beck

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstr. 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 26. Mai 1987

Der Isocyanessigester-Ligand in M(CO)₅CNCH₂CO₂Et (M = Cr, W, 2, 3) reagiert in Gegenwart von Basen (NEt₃, KtBuO, LinBu) mit den Heteroallen PhN=C=O und PhN=C=S regio- und seitenselektiv zu den carbenoiden Heterocyclenliganden { $\overline{\text{CN}}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}(\text{X}^-)\text{NPh}$ }[–] (X = O, S; 6, 7, 13, 14). Die exocyclischen Olat- und Thiolatfunktionen lassen sich alkylieren und acylieren (8–10, 15) bzw. zum Disulfid 16 oxidieren. Darüber hinaus wird [M{ $\overline{\text{CN}}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}(\text{S}^-)\text{NPh}$ }(CO)₅][–] (M = Cr, W) als einzähniger, über das *exo*-Schwefelatom koordinierender Ligand in die Platinkomplexe PtCl₂(PEt₃)₂ und [PtCl(PPh₃)₂]₂(BF₄)₂ eingebaut (17–19). Die Strukturzuweisungen erfolgen auf der Basis von IR-, Kernresonanz (¹H, ¹³C, ³¹P)- und massenspektroskopischen Daten, sowie der Röntgenstrukturanalyse von NEt₃H[W{ $\overline{\text{CN}}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}(\text{O}^-)\text{NPh}$ }(CO)₅] (7). Im Festkörper liegen starke H-Brücken sowohl zwischen Kation und exocyclischer Olat-Funktion des Anions, als auch zwischen den NH- und O=C(Ester)-Gruppierungen je zweier Komplexanionen vor, so daß nahezu diskrete Dimere resultieren.

In Gestalt koordinierter α -deprotonierter Isocyanide stehen uns metallorganische 1,3-Dipole vom Typ Nitrilylid zur Verfügung, die mit Mehrfachbindungssystemen sehr glatt zu einer Vielzahl von Metall-C-gebundenen Heterocyclen – Pyrrolen, Pyrrolinen, Imidazolen, Oxazolen, Oxazolinen, Thiazolen – reagieren^{1–6}. Die hierin zum Ausdruck kommende und durch die Einbeziehung von *N*-Isocyanid-Komplexen (bzw. der daraus abgeleiteten Metallo-Nitrilimine) noch vergrößerte Bandbreite⁷ läßt dieses Syntheseprinzip sämtlichen anderen Methoden wie z. B. der Metallierung in 2-Stellung unsubstituierter Heterocyclen⁸ oder der oxidativen Addition entsprechender Halogenderivate an „basische Metalle“ überlegen erscheinen^{9,10}.

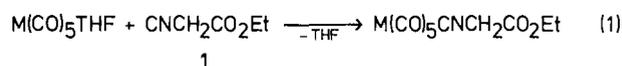
In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir [3 + 2]-Cycloadditionen von Metallo-Nitrilyliden mit Isocyanaten und Isothiocyanaten zu Heterocyclen mit interessantem Substitutionsmuster, das weitere Reaktionen am koordinierten Liganden zuläßt. Unter diesen sei seine Bindung an ein zweites Metall hervorgehoben, die zu heterobimetallischen Heterocyclen-verbrückten Chrom(0)-Platin(II) und Wolfram(0)-Platin(II)-Spezies führt.

Metal Complexes of Functional Isocyanides, XVI¹⁾. – 1,3-Dipolar Cycloadditions of Heteroallenes to the Organometallic Nitrile Ylides [(OC)₅M–C≡N–CHR][–] (M = Cr, W; R = CO₂Et)

In the presence of bases (NEt₃, KtBuO, LinBu), the isocyanoacetic ester ligand in M(CO)₅CNCH₂CO₂Et (M = Cr, W, 2, 3) reacts with the heteroallenes PhN=C=O and PhN=C=S regio- and site-selectively to give the carbenoid heterocyclic ligands { $\overline{\text{CN}}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}(\text{X}^-)\text{NPh}$ }[–] (X = O, S; 6, 7, 13, 14). The exocyclic olate and thiolate functions have been alkylated and acylated (8–10, 15), while the latter has also been oxidized to give the disulfide 16. [M{ $\overline{\text{CN}}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}(\text{S}^-)\text{NPh}$ }(OC)₅][–] (M = Cr, W), moreover, has been introduced into the platinum complexes PtCl₂(PEt₃)₂ and [PtCl(PPh₃)₂]₂(BF₄)₂ where it acts as a monodentate ligand coordinating with its *exo*-sulfur atom (17–19). The structural assignments are made on the basis of IR, NMR (¹H, ¹³C, ³¹P) and mass spectroscopy data as well as of an X-ray structure analysis of NEt₃H[W{ $\overline{\text{CN}}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}(\text{O}^-)\text{NPh}$ }(CO)₅] (7). In the solid state strong hydrogen bonding occurs both between the cation and the exocyclic olate function of the anion, and between the NH and O=C(ester) groups of two complexes with formation of almost discrete dimers.

1. Ausgangsverbindungen M(CO)₅CNCH₂CO₂Et (M = Cr, W)

Der Einbau des funktionellen Isocyanids 1 in die Hexacarbonyl von Chrom und Wolfram gelingt auf photolytisch-indirektem Weg über die jeweiligen Pentacarbonyl-(tetrahydrofuran)-Komplexe (Gl. 1). Die blaßgelben (2) bis farblosen (3), auch in Lösung relativ stabilen Verbindungen entstehen so in Ausbeuten bis 90%.



2: M = Cr

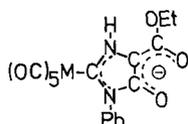
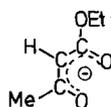
3: M = W

IR-spektroskopisch äußert sich der Übergang vom freien [$\nu(\text{NC})$: 2163 cm^{–1} st (Film)] zum komplexgebundenen Isocyanid in einer Hochfrequenzverschiebung der $\nu(\text{NC})$ -Bande von im Mittel 16 cm^{–1}. Dieser Frequenzanstieg, der bei Koordination an höherwertige Metalle ein Vielfaches dieses Betrags ausmachen kann, wurde als Maß für die Aktivierung

Tab. 1. Charakteristische IR-Daten (cm^{-1}) der Imidazolin-2-ylidenkomplexe 6–19

	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	Schwingungen des heterocyclischen Liganden		$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	Schwingungen des heterocyclischen Liganden
6a ^{a, b)}	3280m	2050m, 1967st, 1905sst, 1880sst	1650m, 1608sst, 1415m, 1276m, 1259m, 1163st, 1060st	13 ^{d)}	3462s	2050st, 1972Sch, 1923sst	1648st, 1515st
6e ^{c)}	3455s	2050m, 1962m, 1920sst, 1885Sch	1695sst, 1663sch, 1605st, b	14 ^{a)}	3455m	2065st, 1975st, 1950st, 1895sst, 1868sst	1669st, 1527st, 1435m
6b ^{a)}	3450st	2060st, 1965Sch, 1950Sch, 1900sst	1665st, 1570st, 1430st, 1280m, 1200m, 1085m	14 ^{d)}	3475s	2050st, 1982Sch, 1925sst	1652st, 1520st
6b ^{c)}	3435s	2045st, 1963Sch, 1912sst	1662st, 1595st	15 ^{a)}	3302st	2060st, 1970st, 1948Sch, 1930Sch, 1911Sch, 1898sst, 1871Sch	1709st, 1448m
6c ^{a)}	3450m	2058m, 1960Sch, 1920Sch, 1898sst	1680st, 1600Sch, 1575st, 1415st, 1260m, 1175st, 1060m	15 ^{c)}	3430m	2050st, 1975Sch, 1925sst	1725Sch, 1705st
6c ^{c)}	3430m	2046st, 1965Sch, 1918sst	1690st, 1600st	16 ^{a)}	3318st	2060st, 1985Sch, 1915sst	1720st, 1435st
7a, b)	3280m	2050m, 1960Sch, 1900sst, 1880sst	1655m, 1610sst, 1412m, 1278m, 1258m, 1160m, 1147m, 1065st	16 ^{c)}	3420s	2050st, 1977Sch, 1925sst	1738st, 1715m
7c)	3450s	2058m, 1962m, 1915sst	1690sst, 1668Sch, 1600st, b	17 ^{a)}	3304m	2055st, 1970Sch, 1920sst, 1892sst	1675st, 1565s, 1455m
8a)	3315st	2060st, 1970Sch, 1915sst, 1880sst	1715sst, 1630st, 1555m, 1410st, 1290st, 1180m, 1168Sch, 1095st	17 ^{c)}	3445m	2055st, 1970m, 1925sst, 1900Sch	1722st, 1688st, 1568m
8c)	3430m	2055st, 1960Sch, 1925sst, 1909Sch	1720Sch, 1708st, 1629st	18 ^{a)}	3220m	2050st, 1965m, 1933Sch, 1915Sch, 1867sst	1676st, 1560s, 546st ^{e)}
9a)	3310m	2065m, 1943Sch, 1915sst, 1870sst	1705st, 1625m, 1405st, 1280m, 1175m, 1090st	18 ^{c)}	3437s	2055st, 1965Sch, 1920sst, 1900Sch	1722s, 1676m
9c)	3425s	2058st, 1968st, 1915sst	1715st, 1630m	19 ^{a)}	3315m	2055st, 1962m, 1927Sch, 1907sst, 1864sst	1674st, 1566s, 546st ^{e)}
10a)	3300m	2060st, 1970Sch, 1910sst, 1873st	1770st, 1715st, 1415st, 1242Sch, 1230m, 1177s, 1010m	19 ^{c)}	3450s	2055st, 1965Sch, 1915sst, 1895Sch	1720s, 1675m
10c)	3430s	2060st, 1920sst,	1772st, 1725st				
13a)	3420st	2050st, 1960Sch, 1940Sch, 1915sst, 1885sst	1655st, 1517st, 1440st				

a) In KBr. — b) $\text{NEt}_3\text{-H}$ -Banden bei 2630–2480 cm^{-1} . — c) In CH_2Cl_2 . — d) In THF. — e) Indiz für *cis*-Pt(PPh_3)₂-Gruppierung, Lit.²⁴⁾



Natürlich sind definitive Bandenzuordnungen zu einzelnen funktionellen Gruppen bei 6 und 7 noch problematischer als das bereits bei 1,3-Dionato-Metallchelaten der Fall ist. Immerhin jedoch haben dort Isotopenmarkierungen ergeben, daß jeweils der höchstfrequenten Bande im fraglichen Bereich überwiegend $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Charakter zukommt²⁶⁾; von daher erscheint es gerechtfertigt, die Banden um $1670 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ als antisymmetrische CO_2 -Valenzschwingungen der Esterfunktion anzusprechen. Ihre Absenkung um durchschnittlich 60 Wellenzahlen gegenüber 2 und 3 spiegelt ihre konjugative Wechselwirkung mit dem Restliganden und die

Anionen-Natur des Gesamtkomplexes wider, die auch in besonders langwellig verschobenen $A_1(\text{trans})$ - und E-Valenzschwingungen der CO-Liganden zum Ausdruck kommt.

Das ^1H -NMR-Spektrum einer konzentrierten Lösung von 7 zeigt neben den Signalen der Phenylgruppe und der Ethylgruppen von Ester und Ammonium-Ion im Tieffeldbereich zwei verschieden stark verbreiterte Resonanzen, die den Ring-NH- und $\text{NEt}_3\text{-H}$ -Protonen entstammen (Exp. Teil). Während die Signalförmigkeit der ersteren praktisch konzentrationsunabhängig ist, nimmt die Halbwertsbreite der anderen bei Verdünnung rasch zu und führt zum völligen Verschwinden des Signals. Die gleiche Beobachtung hatten wir bereits beim entsprechenden Cycloadditionsprodukt mit CS_2 gemacht⁴⁾.

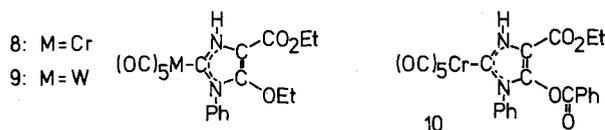
In den ^{13}C -NMR-Spektren ist das Carbenkohlenstoff-Signal durchwegs zweifelsfrei zuzuordnen (Tab. 2). Seine verglichen mit den Carbonylsignalen um ca. 30 ppm hochfeld-

verschobene Lage spricht für die angenommene Imidazolin-2-yliden-Struktur. Für die alternative Oxazolform hätte man Carben-C-Signale bei wesentlich tieferem Feld (ca. 230 ppm²⁷⁾ zu erwarten. Die übrigen Zuordnungen in Tab. 2 basieren auf dem Vergleich mit den ¹³C-NMR-Daten von $\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}(\text{SMe})\text{S}\}$ ⁴⁾ oder $\text{M}(\text{CO})_5\{\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{PPh}_3)\text{C}(\text{X})\text{NPh}\}$ (M = Cr, W; X = O, S)¹⁾. Bei letzterer Spezies erlaubt die Größe der P,C-Kopplungskonstanten eine klare Unterscheidung zwischen den C4- und C5-Ringatomen; von Vorteil ist hier ferner das Fehlen des CO₂Et-Substituenten mit seiner ziemlich lagekonstanten Resonanz um 160 ppm, die in den Komplexen **6**, **7** und **13** mit derjenigen von C5 mehr oder weniger zusammenfällt (Tab. 2). Weitere Zuordnungskriterien ergeben sich aus den gegenläufigen Verschiebungen der C5- (ca. -10 bzw. -25 ppm) und C4-Resonanzen (ca. +10 ppm) bei Alkylierung der exocyclischen Funktion (O bzw. S) an C5 (vgl. auch 4.). Schließlich sind im protonengekoppelten Spektrum von **15** C,H-Fernkopplungen auszumachen, die die CO₂Et-, C5- und *ipso*-C(Phenyl)-Signale (nicht jedoch das von C4) entsprechend aufspalten.

Tab. 2. ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, int. Standard: CDCl₃, δ in ppm, J in Hz)

	CO _{trans} CO _{cis}	C _{carben}	C(5)+ CO ₂ Et	C _{phenyl}	C4	CO ₂ C ₂ H ₅
6a ^{a)}	221.9 217.4	184.9	159.4	138.3 129.3 128.2 127.8	97.8	58.1 14.4
6b	222.3 218.0	187.2	163.3 162.0	138.2 130.2 128.9 128.7	98.7	59.7 14.3
7b ^{b)}	202.2 (129.4) ^{c)} 197.9 (127.0) ^{c)}	171.6 (98.9) ^{c)}	160.0 158.3	138.8 129.5 128.6 128.2	97.7	58.5 14.6
9d ^{d)}	200.9 197.3 (125.5) ^{c)}	178.7 (99.9) ^{c)}	158.2 150.2 ^{e)}	136.4 129.9 129.3 128.7	108.3	61.6 14.2
13f ^{f)}	221.1 217.6	190.6	162.1 161.8	140.6 130.4 128.4	117.6	60.3 14.0
15g ^{g)}	220.9 216.7	199.1 ^{h)}	158.1 ⁱ⁾ 138.1 ^{k)}	135.8 ^{j)} 129.2 129.1 126.5	126.5	62.1 14.1

^{a)} δ 45.4, 8.4 (NEt₃H⁺). — ^{b)} δ 45.5, 8.2 (NEt₃H⁺). — ^{c)} ¹J_{W,C}. — ^{d)} δ 73.3, 14.9 (OEt). — ^{e)} C5. — ^{f)} δ 67.4, 25.2 (THF). — ^{g)} δ 19.1 (SMe). — ^{h)} d, ²J_{C,H} = 11 Hz. — ⁱ⁾ t, ³J_{C,H} = 3.7 Hz. — ^{j)} *ipso*-C_{Phenyl}. — ^{k)} C5, q, ³J_{C,H} = 3.7 Hz.



Alkylierung und Acylierung der exocyclischen Olat-Funktionen in **6** und **7** zu **8**, **9** bzw. **10** tragen auch wesentlich zur Klärung der IR-Problematik bei.

So sind die krassen Unterschiede zwischen Festkörper- und Lösungs-Spektren praktisch verschwunden, was nahelegt, den Befund bei **6a** und **7** mit einer Beteiligung der dort nicht blockierten Olat-Funktion an phasenabhängigen tautomerer Gleichgewichten zu erklären (vgl. jedoch unter 3.). Überhaupt weisen die Spektren von **8** und **9** deutlich die Merkmale von Systemen mit stärker lokalisierten Mehrfachbindungen auf, wobei intensive IR- und Raman-Banden bei 1710, 1630 und 1410 cm⁻¹ auch für metallfreie 4-(Alkoxy-carbonyl)-5-alkoxy-substituierte Fünfringheterocyclen charakteristisch sind²⁸⁾. Die für eine Amidbande zweifellos zu hohe 1770 cm⁻¹-Absorption im Spektrum von **10** ist ein weiteres Indiz für die Imidazolinatur des heterocyclischen Liganden. Diese Auffassung unterstützen auch die Massenspektren von **8** und **9**, in denen neben dem üblichen CO-Abbau Herausspaltungen von CO₂Et und OEt, nie jedoch von NPhEt beobachtet werden.

3. Struktur von **7**²⁹⁾

Im Kristallgitter von **7** sind je zwei Formeleinheiten C₂₃H₂₇N₃O₈W zu Ensembles zusammengefaßt, zwischen denen im wesentlichen nur Van-der-Waals-Kontakte bestehen (Tab. 3). Den Zusammenhalt innerhalb der diskreten Zweiereinheiten bewerkstelligen dagegen mittelstarke bis starke Wasserstoffbrücken des Typs NH...O.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungs- und Kontaktabstände (Å) sowie Winkel (°)^{a,b)}

W - C1	1.973(8)	W - C6 - N1	125.7(4)
W - C2	1.996(10)	W - C6 - N2	131.5(5)
W - C3	1.997(12)	N1 - C6 - N2	102.5(5)
W - C4	2.023(11)	C6 - N1 - C7	114.2(5)
W - C5	2.036(11)	N1 - C7 - C8	105.2(5)
W - C6	2.242(7)	C7 - C8 - N2	104.4(5)
C6 - N1	1.354(8)	C6 - N2 - C8	113.6(5)
C6 - N2	1.382(8)		
C7 - N1	1.403(8)		
C7 - C8	1.414(9)		
C7 - C9	1.405(10)	O8...N1 ¹⁾	2.954(7)
C8 - O6	1.256(8)		
C8 - N2	1.408(9)	C24...O3 ¹¹⁾	3.31(1)
C9 - O7	1.349(9)	C22...O6 ¹¹¹⁾	3.32(1)
C9 - O8	1.227(8)	C23...O6 ¹¹¹¹⁾	3.40(1)
C10 - O7	1.419(13)		
C10 - C11	1.242(23)		

^{a)} Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen an. — ^{b)} Die römischen Ziffern bezeichnen folgende symmetrieäquivalente Positionen: I - x, 1 - y, - z; II 1 - x, - y, 1 - z; III 1 - x, - y, - z.

Eine solche besteht zwischen Kation und Anion — hier, genauer, dem exocyclischen Sauerstoff (O6) des Imidazol-Liganden — und profitiert in puncto Stärke von der ihr überlagerten elektrostatischen Wechselwirkung. Zwei weitere, nur wenig schwächere verknüpfen je zwei Komplexanionen, wobei die Paarbildung über die heterocyclischen NH-Funktionen und die Carbonylsauerstoffatome der Estergruppen erfolgt (Abb. 2). Diese Einbindung der beiden Funktionen in H-Brückenstrukturen dürfte der eigentliche Grund für die auffällige Phasenabhängigkeit der IR-Spektren im Bereich der ν(C=O-Ester)-, ν_{as}(N...C...N-Carben)-

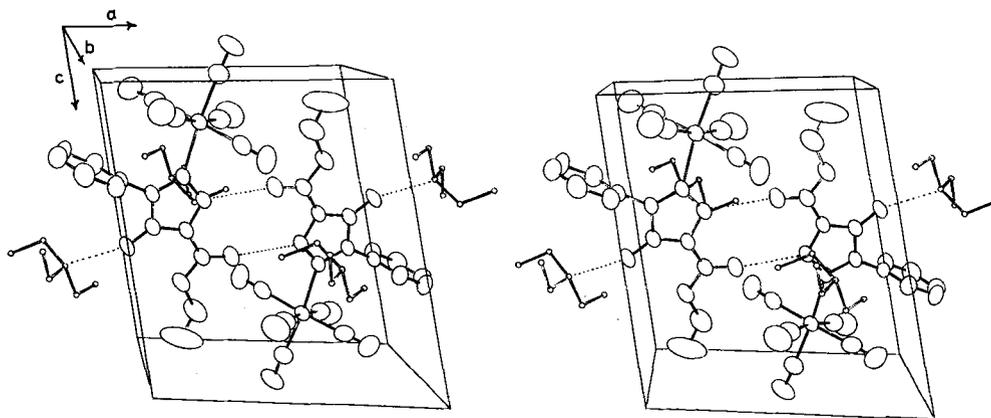


Abb. 2. Stereobild der Kation-Anion- und Anion-Anion-Wasserstoffbindungsbeziehungen im Kristallgitter. Die gezeichnete und die der Tab. 4 zugrundeliegende Zelle sind um $1/2, 1/2, 1/2$ gegeneinander verschoben

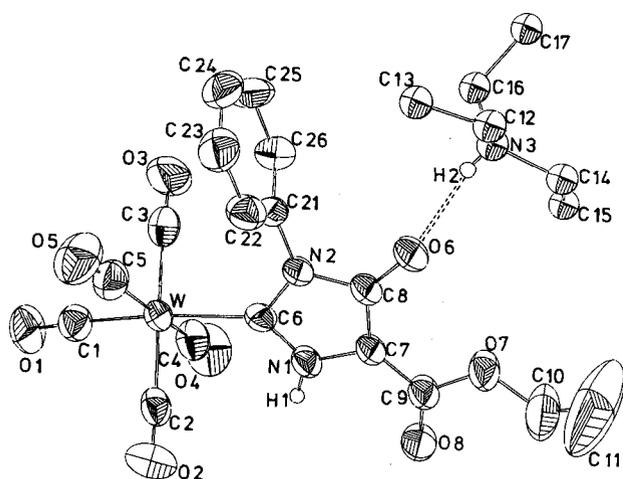


Abb. 3. ORTEP-Zeichnung einer Formeleinheit $\text{NEt}_3\text{H}[\text{W}\{\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}(\text{O}^-)\text{NPh}\}\{\text{CO}\}_5]$ (7). Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

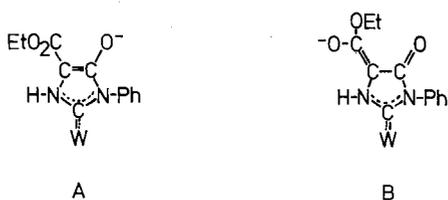
und $\delta(\text{NH})$ -Banden sein (s. o.). Daß derartige Strukturen in Lösung nicht fortbestehen, zeigt u. a. das Beispiel des sehr ähnlich gebauten Komplexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}(\text{SMe})\text{S}\}$, der im Kristallverband ebenfalls über Wasserstoffbrücken assoziierte Dimere bildet, in Lösung jedoch eindeutig monomolekular vorliegt⁴⁾.

Zentrales Interesse kommt dem heterocyclischen Carbenliganden vom Imidazolin-2-yliden-Typ zu, der angenähert planar ist und trotz der sehr unterschiedlichen Substituenten fast „lokale C_{2v} -Symmetrie“ erreicht (Abb. 3). Die größte Abweichung von dieser Idealsymmetrie zeigen die Außenwinkel am Carbenkohlenstoff, sicher eine Folge der Gruppenhäufung im Bereich der $\text{W}(\text{CO})_5$ - und (N)Phenyl-Substituenten. Entgegen dem Regelfall^{30–32)} öffnet sich daher der größere Winkel auf der der Bindung mit der höheren Bindungsordnung abgewandten Seite, hier also gegenüber der kürzeren $\text{C6}–\text{N1}$ -Bindung, die mit $1.354(8)\text{Å}$ jedoch nicht wirklich kurz ist, sondern vielmehr mit $\text{C6}–\text{N2}$ ($1.382(8)\text{Å}$) zu den längsten bisher gemessenen $\text{C}–\text{N}$ -Abständen in Diaminocarbenkomplexen zählt¹⁰⁾. Nach gängi-

ger Bindungsvorstellung muß dann aber die Stabilisierung des elektronendefizienten Carbenkohlenstoffs vom Metall mit übernommen werden. Tatsächlich unterschreitet der $\text{W}–\text{C}(\text{Carben})$ -Abstand ($2.242(7)\text{Å}$) deutlich den einer $\text{W}–\text{C}$ -Einfachbindung, wie sie beispielsweise in $\text{NEt}_4[\text{W}\{\text{CH}(\text{OMe})\text{Ph}\}\{\text{CO}\}_5]$ ($2.34(1)\text{Å}$)³³⁾ vorliegt und gleicht dem im (nur unzureichend) Ethoxy-stabilisierten $(\text{OC})_5\text{W}\{\text{C}(\text{OEt})\eta\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{RuCp}$ ($2.23(2)\text{Å}$)³⁴⁾, so daß $d\pi\text{-}p\pi$ Metall-Ligand-Rückbindungsanteile zu formulieren sind. Zum selben Schluß kommen Huttner und Gartzke für Tetracarbonyl(1,3-dimethylimidazolin-2-ylideneisen, während Sundberg et al. die Ruthenium-C(Carben)-Bindung im ebenfalls gut vergleichbaren $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}](\text{PF}_6)_2$ als reine Einfachbindung interpretieren^{35,36)}.

Eine konjugative Wechselwirkung zwischen Heterocyclus und Phenylsubstituent kann ausgeschlossen werden, da die Ebenen wie auch in anderen Strukturen beobachtet³⁷⁾ exakt senkrecht aufeinander stehen; folgerichtig hat $\text{N2}–\text{C21}$ ($1.440(8)\text{Å}$) ziemlich genau die Länge einer mittleren $\text{N}(\text{sp}^2)–\text{C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindung. Die nur wenig kürzeren $\text{N1}–\text{C7}$ - und $\text{N2}–\text{C8}$ -Abstände im Ring sind für delokalisierte Mehrfachbindungen (als die man sie zunächst interpretieren würde) ungewöhnlich lang³⁸⁾. Eindeutig zu lang für einen aromatischen Fünfring (A) ist auch die Bindung $\text{C7}–\text{C8}$ ³⁹⁾, so daß Grenzstruktur B ein hoher Anteil am Gesamtbindungszustand des Carbenkomplex-Fragmentes zuerkannt werden muß. Daß die starke Aufweitung von $\text{C7}–\text{C8}$ allein auf das Konto der speziellen Push-pull-Substitution in diesen Positionen geht, zeigt der Vergleich mit Imidazol-2-thion, in dem bei sonst übereinstimmenden Bindungslängen dieser Abstand sich umgekehrt als besonders kurz ($1.31(3)\text{Å}$) erweist⁴⁰⁾. Für B und damit zwei mehr oder weniger lokalisierte bzw. isolierte π -Elektronensysteme spricht auch der kurze $\text{C8}–\text{O6}$ - sowie der gegenüber $\text{N2}–\text{C21}$ allerdings nur geringfügig verkürzte $\text{C7}–\text{C9}$ -Abstand. (Mehr ist hier jedoch aufgrund der um fast 60° aus der Fünfringebene herausgedrehten Ebene $\text{C9}, \text{O7}, \text{O8}$ auch nicht zu erwarten.) Dagegen müssen für die abnorm kurzen peripheren $\text{C9}–\text{O8}$ - und $\text{C10}–\text{C11}$ -Bindungen starke

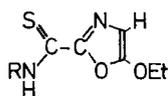
Schwingungsbewegungen und/oder Fehlordnungssphänomene verantwortlich gemacht werden.



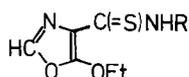
Die Koordinationsebenen W, C1, C2, C3 und W, C1, C4, C5 des $W(CO)_5$ -Substituenten bilden mit der Ebene des Carbenliganden Winkel von 49.1 und 41.3°, so daß die Stickstoffatome samt Substituenten zu den *cis*-CO-Liganden „auf Lücke stehen“, eine für planare Liganden (Heterocyclen³⁸, acyclische Carbene¹⁰) in oktaedrischen Komplexen typische Orientierung. Ansonsten schränken die hohen Standardabweichungen den Wert der $W(CO)_5$ -Teilstruktur als Sonde für die Ligandeneigenschaften des Imidazolin-2-ylidens stark ein, wenngleich der Trend (hin) zu einer kürzeren $W-C(O)trans$ -Bindung unverkennbar ist (Tab. 3). Der Carbenligand in **7** weist demnach ein größeres σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis auf als CO, eine Deutung, wie sie für diese Art von Verbindungen unstrittig ist.

4. Cycloadditionen mit Phenylisothiocyanat

Isothiocyanate nehmen 1,3-Dipole sowohl über ihre CN- (Nitrone, Nitrilimine), als auch über ihre CS-Doppelbindung (Diazoverbindungen, Ketocarbone) auf⁴¹. Bei Reaktionen mit Tosylmethylisocyanid treten in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsparametern (vgl. 1.) beide Fälle ein. Schöllkopf et al. erhielten aus Lithiomethylisocyanid und Isothiocyanaten Thiazole, aus α -lithiiertem Isocyanessigsäure-ethylester hingegen überraschend die Oxazol-Derivate **11** und **12**, so daß also zusätzlich mit der Konkurrenz der C=O-Ester-Gruppe zu rechnen ist⁴².



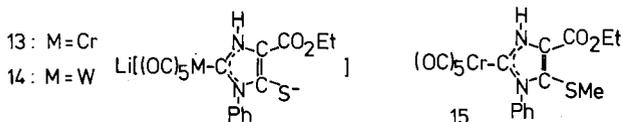
11



12

Wir fanden nun, daß *komplexgebundener* α -lithiiertes Iso-cyanessigsäure-ethylester mit Phenylisothiocyanat zu *Imidazolderivaten* reagiert.

Die schon ab -65°C in Tetrahydrofuran glatt verlaufenen Reaktionen lieferten nach entsprechender Aufarbeitung in guten Ausbeuten gelbbraune, kristalline Produkte (**13**, **14**), deren Analysendaten und IR-Spektren zunächst nur die eingetretene Cycloaddition und die stöchiometrische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte belegen.



13: M = Cr

14: M = W

Daß sich unter den angegebenen Bedingungen ausschließlich Imidazolderivate bilden, wird wieder durch die ^{13}C -NMR-Daten wahrscheinlich gemacht (Tab. 2) und durch charakteristische Reaktionen der exocyclischen Thiolatfunktion bewiesen.

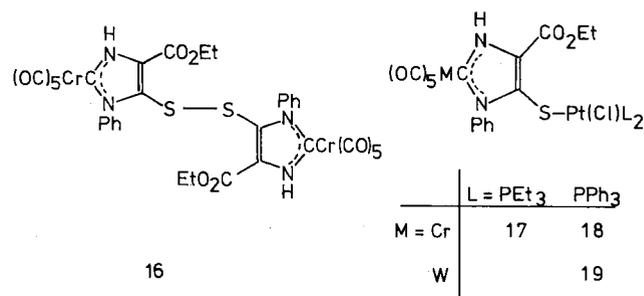
Mit Methyljodid reagiert **13** schon bei -60°C zu der am Schwefelatom methylierten Verbindung **15**. Ihr IR-Spektrum weist im fraglichen Bereich (s. o.) nur eine dominierende Bande (1709 cm^{-1}) auf, die wir wie in **8** und **9** der konjugierten Estergruppe zuordnen.

Das ^1H -NMR-Spektrum enthält neben den Signalen der Ester-, NH- und Phenylprotonen ein scharfes Singulett (SMe) und beweist somit das Vorliegen von nur einem Produkt. Im Massenspektrum von **15** (Exp. Teil) finden sich der Molekülpeak sowie die Linien der CO-ärmeren und -freien Ionen; die CO-Abspaltung ist von einer Fragmentierung des metallgebundenen Heterocyclus begleitet, der aber auch intakt abgespalten wird. Das Auftreten eines SMe-freien Bruchstücks ist ein weiterer Beleg für die Imidazolform von **15**.

Iod und Eisen(III)-chlorid oxidieren **13** zu einer Spezies **16**, deren zweikerniger Bau durch eine osmometrische Molmassenbestimmung gesichert ist.

Weiter sollten die Thiolatfunktionen in **13** und **14** Ligandeneigenschaften gegenüber verschiedenen Metallen entfalten. Wegen der besonderen Affinität von Schwefel zu Platin(II) erschien uns der Einsatz von Komplexen wie $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ und $[\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ am ehesten erfolgversprechend. Tatsächlich fallen bei der Reaktion dieser Komplexe mit **13** und **14** mikrokristalline (**17**) bis kristalline Produkte (**18**, **19**) an, die laut IR-, ^1H -, ^{31}P -NMR- und Analysendaten sowohl ein $M(\text{CO})_5$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) als auch ein *cis*- $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{PR}_3)_2$ -Fragment ($R = \text{Et}, \text{Ph}$) enthalten.

Da Platin(II) in der Regel die (pseudo)planar-quadratische Umgebung von vier Liganden bevorzugt, ist ein Sechsring-(O,S)-Chelatsystem zugunsten einer $\eta^1(\text{S})$ -Koordination in **17**–**19** wohl auszuschließen.



Aus **13** und $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ konnte kein entsprechender heterodinuklearer Komplex erhalten werden. Statt dessen trat wieder Oxidation der Thiolatfunktion unter Bildung von **16** ein.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin Elmer Infracord 157, Perkin Elmer Doppelstrahlphotometer 325. — ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , int. Stan-

dard CHCl_3): Jeol JNM-PMX-60. — ^{13}C -, ^{31}P -NMR-Spektren: Jeol-FX 90 Q. — Massenspektren: Varian CH-5 (Anregungsenergie 70 eV). — Molmasse: Mechrolab Dampfdruckosmometer. — Leitfähigkeit: LBR (Fa. WTW, Weilheim). — Elementaranalysen (C, H, N): Heraeus, CHN Rapid-Elementaranalysator. — Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (unkorrigiert): Büchi Modell 510.

Die Umsetzungen wurden unter Schutzgas (N_2 , Ar) in getrockneten, Sauerstoff-freien Lösungsmitteln durchgeführt. $\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et}^{43,44}$, *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2^{45}$ und $[\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2]_2(\text{BF}_4)_2^{45}$ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt, die übrigen Chemikalien im Handel bezogen.

Pentacarbonyl(isocyanessigsäure-ethylester)chrom (2): 3.3 g (15 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 1.3 l absol. Tetrahydrofuran bis zur Abspaltung von mindestens 0.3 l CO bestrahlt („falling film“-Photoreaktor⁴⁶) und mit 1.5 g (13.5 mmol) Isocyanessigsäure-ethylester umgesetzt. Nach 1 h Rühren engt man zur Trockne ein, sublimiert bei Raumtemp. i. Hochvak. überschüssiges $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ab und destilliert **2** anschließend i. Hochvak. in einer Kugelrohr-Destillationsapparatur. Es resultieren 3.7 g (80%) eines blaßgelben Öls. — IR (Film, cm^{-1}): 2180 st [$\nu(\text{CN})$]; 2067 st, 1995 Sch, 1935 sst [$\nu(\text{CO})$]; 1752 sst [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{Et})$]; 1212 m [$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2\text{Et})$]. (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2180 st [$\nu(\text{CN})$], 2065 st, 1995 Sch, 1956 sst [$\nu(\text{CO})$]; 1765 st, 1753 st [$\nu(\text{CO}_2\text{Et})$]. — ^1H -NMR: $\delta = 1.33$ (t, CH_3 ; $J = 7.5$ Hz), 4.34 (q, CH_2 -Ester), 4.38 (s, CNCH_2). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , int. Standard CDCl_3): $\delta = 13.6$ (CH_3), 62.8 (CH_2 -Ester), 45.7 (CNCH_2), 163.7 (CO_2Et), 169.3 (breit, CN), 214.3 (CO_{cis}), 216.4 (CO_{trans}).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CrNO}_7$ (305.2) Ber. C 39.36 H 2.31 N 4.59
Gef. C 39.15 H 2.50 N 4.60

Pentacarbonyl(isocyanessigsäure-ethylester)wolfram (3): Die Herstellung erfolgt analog **2**. Die abschließende sublimative Reinigung von **3** bei $50^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar ergibt 5.9 g (90%) Produkt in Form farblos langer Nadeln (Schmp. 37.5°C). — IR (KBr, cm^{-1}): 2180 st [$\nu(\text{CN})$]; 2070 st, 1975 Sch, 1935 sst [$\nu(\text{CO})$]; 1753 sst [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{Et})$]; 1215 m [$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2\text{Et})$]. (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2178 st [$\nu(\text{CN})$]; 2065 st, 1975 Sch, 1948 sst [$\nu(\text{CO})$]; 1763 Sch, 1750 st [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{Et})$]. — ^1H -NMR: $\delta = 1.34$ (t, CH_3 ; $J = 7.0$ Hz), 4.28 (q, CH_2 -Ester), 4.39 (s, CNCH_2). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , int. Standard CDCl_3): $\delta = 13.3$ (CH_3), 45.1 (CNCH_2), 62.5 (CH_2 -Ester), 148.0 (s + ^{183}W -Satelliten, CN); $^1J_{\text{WC}} = 116$ Hz), 163.4 (CO_2Et), 193.6 (s + ^{183}W -Satelliten, CO_{cis} ; $^1J_{\text{WC}} = 126$ Hz), 195.7 (s + ^{183}W -Satelliten, CO_{trans} ; $^1J_{\text{WC}} = 136$ Hz).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_7\text{W}$ (437.0) Ber. C 27.48 H 1.61 N 3.21
Gef. C 27.35 H 1.68 N 3.25

Triethylammonium-pentacarbonyl[4-(ethoxycarbonyl)-1,3-dihydro-5-oxido-1-phenyl-2H-imidazol-2-yliden]chromat und -wolfram (6a, 7): Die hellgelbe Lösung von 2.5 g (8.2 mmol) **2** bzw. **3** in 80 ml CH_2Cl_2 wird mit 0.80 g (8.2 mmol) Triethylamin versetzt. Nach 5–10 min tritt eine merkliche Farbvertiefung der Lösung ein. Nun gibt man unter Rühren 1.0 g (8.2 mmol) Phenylisocyanat in drei Portionen hinzu und erhitzt etwa 12 h unter Rückfluß. Die jetzt tiefgelbe Lösung wird über Filtercellulose filtriert und auf die Hälfte eingengt. Nach Zugabe von Ether bis zur beginnenden Trübung kristallisiert das Produkt aus. Das blaßgelbe mikrokristalline Pulver (**6a**, 2.89 g, 67%) bzw. die gelben, gut ausgebildeten Kristallnadeln (**7**, 4.15 g, 77%) werden auf einer Fritte gesammelt und i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 174°C (**6a**), 132°C (**7**). — Leitfähigkeiten (22°C , Aceton): Λ_m ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) = 16 ($c = 1.88 \cdot 10^{-3}$ mol/l) (**6a**), 20 ($c = 1.35 \cdot 10^{-3}$ mol/l) (**7**). — ^1H -NMR (Jeol FX 90 Q): **6a**: $\delta = 1.2$ (CH_3 -Ammonium), 1.3 (CH_3 -Ester), 2.8 (CH_2 -Ammonium), 4.2 (CH_2 -Ester), 7.1–7.8 (Ph), 8.7 (NH-Ring); **7**: $\delta = 1.12$ (t, CH_3 -Ammonium; $J = 7.6$ Hz), 1.31 (t, CH_3 -Ester; $J =$

7.3 Hz), 2.88 (q, CH_2 -Ammonium), 4.23 (q, CH_2 -Ester), 7.0–7.5 (m, Phenyl), 8.97 (s, breit, NH-Ring), 11.15 (s, sehr breit, NEt_3H^+).

6a $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{CrN}_3\text{O}_8$ (525.5) Ber. C 52.57 H 5.18 N 8.00
Gef. C 52.34 H 5.26 N 8.04

7 $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_8\text{W}$ (657.3) Ber. C 42.03 H 4.14 N 6.39
Gef. C 42.10 H 4.47 N 6.36

Lithium-pentacarbonyl[4-(ethoxycarbonyl)-1,3-dihydro-5-oxido-1-phenyl-2H-imidazol-2-yliden]chromat (6b): Zu einer auf etwa -65°C gekühlten Lösung von 545 mg (1.79 mmol) **2** in 20 ml THF werden innerhalb von 5 min 126 mg (1.97 mmol) *n*-Butyllithium (15proz. Lösung in *n*-Hexan) gefügt. Man läßt 5 min rühren und gibt danach 213 mg (1.79 mmol) Phenylisocyanat, gelöst in 5 ml THF, zu. Während des Auftauens auf Raumtemp. (ca. 4 h) verfärbt sich die Reaktionslösung von anfangs Hellgelb über Tieforange nach Dunkelbraun. Nun engt man zur Trockne ein, nimmt den braunen Rückstand in etwa 40 ml Ether auf und filtriert die trübe Lösung schnell durch eine mit Filtercellulose (Füllhöhe 4 cm) beschickte Fritte (Durchmesser 0.5 cm). Aus dem nunmehr schwarzgrünen klaren Filtrat fallen schon nach wenigen min farblose Kristalle aus, die aus THF/Ether umkristallisiert werden. Das Produkt schließt dabei THF ein, das jedoch durch längeres Trocknen i. Hochvak. bei 60°C entfernt werden kann. Ausb. 0.48 g (62%), Schmp. 160°C (Zers.). — Leitfähigkeit (22°C , Aceton): Λ_m ($c = 1.08 \cdot 10^{-3}$ mol/l) = $7 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{CrLiN}_2\text{O}_8$ (430.2) Ber. C 47.46 H 2.58 N 6.51
Gef. C 47.68 H 2.81 N 6.51

Kalium-pentacarbonyl[4-(ethoxycarbonyl)-1,3-dihydro-5-oxido-1-phenyl-2H-imidazol-2-yliden]chromat (6c): Man löst 610 mg (2.00 mmol) **2** in 25 ml THF, versetzt bei Raumtemp. mit 224 mg (2.00 mmol) Kalium-*tert*-butylat, gefolgt von 238 mg (2.00 mmol) Phenylisocyanat und läßt dann noch 4 h unter Rückfluß weiterreagieren. Während dieser Zeit wechselt die Farbe des anfangs heterogenen Reaktionsgemisches von Gelb auf Tieforange. Die leicht trübe Lösung wird nun durch eine mit Filtercellulose beschickte Fritte filtriert und das klare orangefarbene Filtrat ohne einzuengen mit Petrolether (40 – 60°C) bis zur beginnenden Trübung versetzt. Im Verlauf von 2 d bei 3°C bilden sich 0.68 g große würfelförmige farblose Kristalle mit 68% Ausb. Die Verbindung (Schmp. ab 165°C , Zers.) kristallisiert mit 1/2 mol THF, das sich durch Trocknen (10^{-3} mbar, 60°C , 1 d) nicht entfernen läßt. — Leitfähigkeit (22°C , Aceton): Λ_m ($c = 9.2 \cdot 10^{-4}$ mol/l) = $11 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{CrKN}_2\text{O}_8 \cdot 1/2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (498.4)
Ber. C 45.79 H 3.03 N 5.62
Gef. C 44.59 H 3.04 N 5.62

Pentacarbonyl[5-ethoxy-4-(ethoxycarbonyl)-1,3-dihydro-1-phenyl-2H-imidazol-2-yliden]chrom (8): Zu einer Lösung von 220 mg (0.42 mmol) **6a** in 15 ml CH_2Cl_2 gibt man eine Lösung von 285 mg (1.26 mmol) Triethylxonium-tetrafluorborat in 10 ml CH_2Cl_2 und rührt 1 h bei Raumtemp. Danach wird das Solvens im Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand zur Abtrennung von $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BF}_4]$ mit 50 ml Ether digeriert. Man filtriert, engt auf etwa das halbe Volumen ein und versetzt mit Petrolether. Nach dreitägigem Stehenlassen bei -20°C werden 0.17 g (91%) weißgelbe Kristalle [Schmp. 135 – 137°C (Zers.)] erhalten. — ^1H -NMR: $\delta = 1.08$ (t, OCH_2CH_3 ; $J = 7.1$ Hz), 1.38 (t, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; $J = 7.2$ Hz), 4.45 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.4–8.0 (m, Ph), 9.88 (s, breit, NH). — MS: m/z (^{52}Cr , rel. Int. %) = 452 (19), 424 (3), 396 (3), 368 (8), 340 (50), 312 (100) [$\text{Cr}(\text{CO})_n\text{L}^+$ ($n = 5$ –0)]; 295 (2), 267 (16) [$\text{Cr}(\text{CO})_n\text{L}^+ - \text{OEt}$ ($n = 1, 0$)]; 284 (3); 260 (6) L^+ ; 239 (33) ($\text{CrL}^+ - \text{CO}_2\text{Et}$); 232 (6).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{CrN}_2\text{O}_8$ (452.3) Ber. C 50.45 H 3.57 N 6.19
Gef. C 50.98 H 3.82 N 6.07

Pentacarbonyl[5-ethoxy-4-(ethoxycarbonyl)-1,3-dihydro-1-phenyl-2H-imidazol-2-yliden]wolfram (9): Aus 184 mg (0.42 mmol) **7** und 285 mg (1.26 mmol) Triethylxonium-tetrafluoroborat analog zu **8**. Es resultieren 0.37 g (93%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 149–151 °C (Zers.). — ¹H-NMR: δ = 1.05 (t, OCH₂CH₃; J = 7.2 Hz), 1.35 (t, CO₂CH₂CH₃; J = 6.8 Hz), 4.33 (m, OCH₂CH₃ + CO₂CH₂CH₃), 7.4–7.9 (m, Ph), 9.75 (s, breit, NH). — MS: m/z (¹⁸⁴W, rel. Int. %) = 584 (24), 556 (20), 528 (9), 500 (100), 472 (56), 444 (76) [W(CO)₅L⁺ (n = 5–0)]; 455 (15), 427 (7) [W(CO)₅L⁺ – OEt (n = 1, 0)]; 371 (15) (WL⁺ – CO₂Et); 343 (16); 326 (72) (WL⁺ – CO₂Et – OEt); 260 (16) L⁺.

C₁₉H₁₆N₂O₈W (584.2) Ber. C 39.06 H 2.76 N 4.80
Gef. C 39.41 H 2.75 N 4.71

[4-(Benzoyloxy)-5-(ethoxycarbonyl)-1,3-dihydro-3-phenyl-2H-imidazol-2-yliden]pentacarbonylchrom (10): Zu 1.051 g (2.00 mmol) **6a** in 20 ml CH₂Cl₂ tropft man eine Lösung von 0.422 g (3.00 mmol) Benzoylchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ und erhitzt 1 d unter Rückfluß. Dann destilliert man i. Vak. bis zur Trockne und digeriert den Rückstand mit 60 ml Ether, wobei [NEt₃H]Cl ungelöst zurückbleibt. Der klare Etherextrakt wird auf etwa 1/5 seines Volumens eingengt und mit wenig Petrolether (40–60 °C) überschichtet. Im Verlauf von einigen h bei 3 °C wachsen gelbe nadelförmige Kristalle, die pro Komplexmolekül 1/2 Molekül CH₂Cl₂ einschließen. Ausb. 0.59 g (56%), Schmp. 142 °C.

C₂₄H₁₆CrN₂O₅ · 1/2 CH₂Cl₂ (570.9)
Ber. C 51.55 H 3.00 N 4.91
Gef. C 51.55 H 2.86 N 4.78

Lithium-pentacarbonyl[4-(ethoxycarbonyl)-1,3-dihydro-1-phenyl-5-thioxido-2H-imidazol-2-yliden]chromat (13): Zu einer auf –75 °C gekühlten Lösung von 1.001 g (3.28 mmol) **2** in 40 ml THF tropft man innerhalb von 5 min 209 mg (3.28 mmol) n-Butyllithium. Man rührt noch 15 min und gibt schließlich 443 mg (3.28 mmol) Phenylisothiocyanat in 10 ml THF zu. Dann läßt man langsam auf Raumtemp. auftauen und engt die nunmehr braunrote Lösung i. Hochvak. zur Trockne ein. Der ölige Rückstand wird in 40 ml Ether aufgenommen und die Lösung möglichst schnell über Filtercellulose (Durchmesser 0.5 cm, Füllhöhe 4 cm) filtriert. Aus der klaren Lösung wachsen bei Raumtemp. innerhalb weniger h lange gelbe Kristallnadeln, 1.50 g (77%), Schmp. ab 163 °C (Zers.), die pro Formeleinheit Komplex zwei Moleküle THF eingebaut enthalten. — ¹H-NMR: δ = 1.41 (t, CH₃; J = 7.2 Hz), 4.28 (q, CH₂), 6.9–7.5 (m, Ph), 9.88 (s, breit, NH). — Leitfähigkeit (22 °C, Aceton): Λ_m (c = 4.2 · 10^{–4} mol/l) = 18 Ω^{–1} cm² mol^{–1}.

C₁₇H₁₁CrLiN₂O₇S · 2 C₄H₈O (590.5)
Ber. C 50.85 H 4.61 N 4.74
Gef. C 49.85 H 4.70 N 4.78

Lithium-pentacarbonyl[4-(ethoxycarbonyl)-1,3-dihydro-1-phenyl-5-thioxido-2H-imidazol-2-yliden]wolframat (14): Aus 800 mg (1.83 mmol) **3** und 247 mg (1.83 mmol) Phenylisothiocyanat analog Herstellung von **13**. Es resultieren 0.76 g (72%) fahlgelbe Kristalle vom Schmp. 170 °C (Zers.).

C₁₇H₁₁LiN₂O₇SW (578.1) Ber. C 35.32 H 1.92 N 4.85
Gef. C 36.62 H 3.25 N 4.35

Pentacarbonyl[4-(ethoxycarbonyl)-1,3-dihydro-1-phenyl-5-(methylthio)-2H-imidazol-2-yliden]chrom (15): 200 mg (0.34 mmol) **13** · 2 THF werden in 15 ml THF gelöst und bei –75 °C innerhalb von 5 min tropfenweise mit einer Lösung von 48 mg (0.34 mmol) Methyljodid in 5 ml THF versetzt. Man rührt und läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen. Nach ca. 4 h wird das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand 2 h i. Hochvak. getrocknet und anschlie-

bend in 30 ml Ether suspendiert. Das darin nur wenig lösliche Lithiumjodid wird abfiltriert (Filtercellulose), das klare Filtrat auf die Hälfte eingengt und mit wenig Petrolether bis zur beginnenden Trübung versetzt. Bei –20 °C bilden sich im Laufe von mehreren Tagen blaßgelbe klare Kristalle. Ausb. 0.13 g (86%), Schmp. 131 °C. — ¹H-NMR: δ = 1.53 (t, CO₂CH₂CH₃; J = 7.1 Hz), 2.30 (s, SCH₃), 4.54 (q, CH₂), 7.2–7.6 (m, Ph), 10.05 (s, breit, NH). — MS: m/z (⁵²Cr, rel. Int. %) = 454 (72), 426 (24), 398 (14), 370 (59), 342 (91), 314 (100) [Cr(CO)₅L⁺ (n = 5–0)]; 297 (62); 267 (79) (CrL⁺ – SMe); 262 (48) L⁺.

C₁₈H₁₄CrN₂O₇S (454.4) Ber. C 47.58 H 3.11 N 6.17
Gef. C 47.48 H 3.11 N 5.96

μ-[5,5'-Bis(ethoxycarbonyl)-1,1',3,3'-tetrahydro-3,3'-diphenyl-4,4'-dithiobis(2H-imidazol-2-yliden)]-bis(pentacarbonylchrom) (16): 300 mg (0.51 mmol) **13** (· 2 THF) werden in 10 ml CH₂Cl₂ suspendiert und bei Raumtemp. mit einer Lösung von 76 mg (0.30 mmol) I₂ in 2 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die anfangs violette Farbe der Lösung geht unvermittelt in einen schwachen Branton über, gleichzeitig klärt sich die Suspension größtenteils. Man rührt 1/2 h, entfernt danach die Trübung durch Filtrieren über Filtercellulose und engt das Filtrat zur Trockne ein. Der ockergelbe Rückstand wird in 30 ml Ether gelöst und über Florisil (Füllhöhe 2 cm, Durchmesser 0.5 cm) filtriert. Das Filtrat wird auf etwa 1/5 seines ursprünglichen Volumens eingengt und mit Petrolether überschichtet. Bei Raumtemp. bilden sich stäbchenförmige orangefarbene Kristalle vom Schmp. 168 °C (Zers.), Ausb. 0.19 g (84%).

C₃₄H₂₂Cr₂N₄O₁₄S₂ (878.7)
Ber. C 46.48 H 2.52 N 6.38
Gef. C 46.97 H 2.81 N 6.18
Molmasse 984 (osmom. in CH₂Cl₂)

*Pentacarbonyl[*cis*-chlorobis(triethylphosphan)platin(II)]-μ-[5-(ethoxycarbonyl)-1,3-dihydro-4-thioxido-2H-imidazol-2-yliden-S,C-2]-chrom(0) (17)*: 219 mg (0.37 mmol) **13** (· 2 THF) werden in 20 ml CH₂Cl₂ suspendiert. Nach Zugabe einer Lösung von 186 mg (0.37 mmol) *cis*-PtCl₂(PEt₃)₂ in 10 ml CH₂Cl₂ klärt sich die Suspension kurz, trübt sich jedoch nach ca. 5 min wieder. Man rührt 4 h bei Raumtemp., entfernt dann die Trübung durch Filtrieren über Filtercellulose, engt zur Trockne ein und extrahiert den braungrauen Rückstand mehrmals mit je 10 ml Ether. Aus den vereinigten Etherextrakten scheidet sich die Substanz innerhalb weniger h als mikrokristallines graugelbes Pulver ab. Ausb. 0.12 g (36%), Schmp. 126 °C. — ¹H-NMR: δ = 0.98 [m, P(CH₂CH₃)₃], 1.22 (t, CO₂CH₂CH₃; J = 7.1 Hz), 1.74 [m, P(CH₂CH₃)₃], 4.20 (q, CO₂CH₂CH₃), 7.1–7.3 (m, Ph), 9.47 (s, breit, NH). — ³¹P{¹H}-NMR: 4.62 (d + ¹⁹⁵Pt-Satelliten, P (*trans* zu Cl); ¹J_{PP} = 3611, ²J_{PP} = 19 Hz), 13.23 (d + ¹⁹⁵Pt-Satelliten, P (*trans* zu S); ¹J_{PP} = 2866 Hz).

C₂₉H₄₁ClCrN₂O₇P₂PtS (906.2)
Ber. C 38.44 H 4.56 N 3.09
Gef. C 38.58 H 4.56 N 3.06

*Pentacarbonyl[*cis*-chlorobis(triphenylphosphan)platin(II)]-μ-[5-(ethoxycarbonyl)-1,3-dihydro-4-thioxido-2H-imidazol-2-yliden-S,C-2]-chrom(0) (18)*: 106 mg (0.18 mmol) **13** (· 2 THF) werden in 10 ml CH₂Cl₂ suspendiert. Bei Zugabe einer Lösung von 151 mg (0.09 mmol) [PtCl(PPh₃)₂]₂(BF₄)₂ in 5 ml CH₂Cl₂ kommt es zu einer sofortigen starken Gelbfärbung. Die Lösung bleibt etwa 2 min klar, dann tritt eine schwache Trübung auf, die durch Filtrieren über Filtercellulose entfernt wird. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt und der gelbe Rückstand in 40 ml Ether aufgenommen. Aus der anfangs klaren Lösung scheiden sich im Lauf von ca. 10 h an der Glaswand große, gelbe Kristalle, Ausb. 0.14 g (59%), Schmp. 158 °C

Tab. 4. Kristall- und Meßdaten von 7

Summenformel (Molmasse)	C ₂₃ H ₂₇ N ₃ O ₆ W (657.33)
Kristallabmessungen	0.30 x 0.30 x 0.18 mm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 10.996(2), α = 75.77(2), b = 11.195(3), β = 79.35(2), c = 11.947(2) Å, γ = 69.30(2)°
Volumen	V = 1325.7 Å ³
Dichte	d _{exp} = 1.62(2) g·cm ⁻³ d _{ber} = 1.640 g·cm ⁻³
Moleküle/Zelle	Z = 2
Meßtemperatur	20°C
Meßbereich	2° ≤ θ ≤ 28°
Reflexzahl (beobachtet ^{a)})	6395 (6050)
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 44.8 \text{ cm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	0.3034 ≤ A ≤ 0.4772 (für -3 -12 5; 2 0 0)
Atomfaktoren, Quelle	International Tables for X-ray Crystallogr., Vol IV, The Kynoch Press, Birmingham (1974).

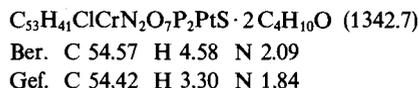
^{a)} $F_o \geq 2\sigma(F_o)$.

Tab. 5. Atomkoordinaten und Temperaturparameter ($\times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome^{a)} von 7

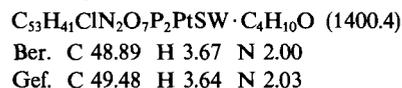
Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq} ^{b)}
W	.16084(3)	.20080(3)	.35905(2)	4.67
O1	.0059(8)	.1555(10)	.6047(6)	9.6
O2	-.0514(7)	.1573(9)	.2407(8)	9.7
O3	.3897(9)	.2300(12)	.4660(7)	12.5
O4	.0182(10)	.5017(8)	.3599(9)	10.5
O5	.3083(9)	-.1048(9)	.4112(8)	9.2
O6	.4974(5)	.2529(6)	-.0545(5)	5.7
O7	.3087(5)	.4587(7)	-.2030(5)	6.1
O8	.1009(5)	.5211(7)	-.1205(5)	6.2
N1	.1841(5)	.3447(6)	.0909(5)	4.3
N2	.3748(5)	.2142(6)	.1247(5)	4.2
N3	.7388(6)	.2519(7)	-.1209(6)	5.6
C1	.0653(9)	.1728(10)	.5146(7)	6.1
C2	.0243(8)	.1795(8)	.2837(7)	5.3
C3	.3062(10)	.2155(10)	.4275(7)	6.6
C4	.0682(10)	.3933(11)	.3542(8)	7.1
C5	.2576(10)	.0057(11)	.3872(8)	6.6
C6	.2478(6)	.2535(8)	.1766(6)	4.6
C7	.2639(6)	.3649(8)	-.0130(6)	4.4
C8	.3901(6)	.2772(8)	.0083(6)	4.5
C9	.2153(7)	.4525(8)	-.1132(6)	4.8
C10	.2725(12)	.5423(16)	-.3101(10)	9.2
C11	.3439(26)	.5199(31)	-.4010(15)	17.7
C12	.8023(9)	.1169(10)	-.1442(9)	7.0
C13	.8083(10)	.0135(11)	-.0398(10)	7.4
C14	.7163(10)	.3479(11)	-.2332(9)	6.9
C15	.6377(13)	.4825(13)	-.2165(14)	10.1
C16	.8064(10)	.2828(11)	-.0406(10)	7.8
C17	.9403(12)	.2908(13)	-.0894(14)	10.3
C21	.4833(6)	.1135(8)	.1776(6)	4.4
C22	.5058(8)	-.0137(8)	.1710(8)	5.7
C23	.6118(9)	-.1124(9)	.2192(9)	6.4
C24	.6947(9)	-.0820(11)	.2711(8)	6.5
C25	.6743(9)	.0448(14)	.2759(9)	8.3
C26	.5673(8)	.1457(9)	.2283(8)	6.3

^{a)} Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle an. — ^{b)} $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

(Zers.), ab, die pro Molekül Komplex zwei Moleküle Ether eingebaut haben.



*Pentacarbonyl[*cis*-chlorobis(triphenylphosphan)platin(II)]- μ -[5-(ethoxycarbonyl)-1,3-dihydro-4-thioxido-2H-imidazol-2-yliden-S,C-2]-wolfram(0) (19)*: Aus 58 mg (0.10 mmol) **14** und 85 mg (0.05 mmol) [PtCl(PPh₃)₂]₂(BF₄)₂ analog zur Herstellung von **18**. Man erhält 70 mg (47%) gelbe Kristalle, Schmp. 162°C (Zers.), die 1 Molekül Ether eingebaut enthalten.



Röntgenstrukturanalyse von 7²⁹⁾: Geeignete Einkristalle wurden durch Überschichten einer Lösung von **7** in Dichlormethan mit Diethylether erhalten. Ihre Dichte wurde nach der Schwebemethode ermittelt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten (Tab. 4) und die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem STOE-Vierkreisdiffraktometer [Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphit-Monochromator, ω -2 θ -scan-Betrieb]. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden (Rechenprogramm MULTAN 77³⁹⁾ und sukzessiver Differenz-Fourier-Synthesen (X-RAY 76⁴⁷⁾) gelöst. Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Minimierung der Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit dem Wichtungsschema $w = x \cdot y$; $x = 1$ für $\sin \theta > B$, $x = \sin \theta / B$ für $\sin \theta \leq B$ ($B = 0.26$); $y = 1$ für $C \geq |F_o|$, $y = C / |F_o|$ für $C < |F_o|$ ($C = 52.0$). In die letzten Zyklen, die gegen $R(R_w) = 0.057$ (0.055) konvergierten, waren die Wasserstoffatome auf berechneten Positionen (C—H 0.95 Å, N—H 0.90 Å) und mit festgesetztem isotropem Temperaturfaktor einbezogen. Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 5 aufgelistet.

CAS-Registry-Nummern

1: 2999-46-4 / 2: 110204-85-8 / 3: 110204-86-9 / 6a: 110204-88-1 / 6b: 110204-99-4 / 6c: 110205-00-0 / 7: 110222-93-0 / 8: 110204-89-2 / 9: 110204-90-5 / 10: 110204-91-6 / 13: 110204-92-7 / 14: 110204-93-8 / 15: 110204-94-9 / 16: 110204-95-0 / 17: 110204-96-1 / 18: 110204-97-2 / 19: 110204-98-3 / Cr(CO)₆: 13007-92-6 / W(CO)₆: 14040-11-0 / PhNCO: 103-71-9 / PhNCS: 103-72-0 / PhCOCl: 98-88-4 / *cis*-PtCl₂(PEt₃)₂: 15692-07-6 / [PtCl(PPh₃)₂]₂(BF₄)₂: 19394-83-3

¹⁾ XV. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, G. Zinner, M. Bakola-Christianopoulou, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

²⁾ W. P. Fehlhammer, K. Bartel, W. Petri, *J. Organomet. Chem.* **87** (1975) C34.

³⁾ W. P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl, D. Achatz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1044.

⁴⁾ W. P. Fehlhammer, D. Achatz, U. Plaia, A. Völkl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 720.

⁵⁾ G. Zinner, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 979.

⁶⁾ K. R. Grundy, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **91** (1975) C61.

⁷⁾ F. Schoder, *Dissertation*, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1985.

⁸⁾ K. Öfele, *Angew. Chem.* **81** (1969) 936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 916.

⁹⁾ P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 102, und nachfolgende Arbeiten.

¹⁰⁾ K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

¹¹⁾ J. Chatt, R. L. Richards, G. H. D. Royston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 1433.

¹²⁾ Vgl. z. B. W. P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger, U. Plaia, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2220.

- ¹³J. A. Connor, E. M. Jones, G. K. McEwen, M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1246.
- ¹⁴CNCH₂CO₂CH₂CH₃, ¹³C{¹H}-NMR (CCl₄/CD₃CN, TMS int.): δ = 161.3 (t, CN; ¹J_{NC} = 4.0 Hz), 43.6 (t, CNCH₂; ¹J_{NC} = 8.5 Hz) [R. W. Stephany, *Dissertation*, Univ. Utrecht, 1973].
- ¹⁵^{15a}) B. E. Mann, B. F. Taylor, *¹³C-NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1981. — ^{15b}) A. Völkl, W. P. Fehlhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁶A. Völkl, H. Stolzenberg, A. Kos, E.-U. Würthwein, W. P. Fehlhammer, Publikation in Vorbereitung.
- ¹⁷A. Völkl, *Dissertation*, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1983.
- ¹⁸R. Huisgen in A. Padwa (Ed.), *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York 1984.
- ¹⁹K. Burger, H. Goth, E. Daltrozzo, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 473.
- ²⁰A. Padwa, J. R. Gasdaska, M. Tomas, N. J. Turro, Y. Cha, I. R. Gould, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6739.
- ²¹Eine Ausnahme stellt der erst kürzlich in Substanz isolierte und röntgenographisch charakterisierte „organische“ 1,3-Dipol Ad—C≡N—C₅(CF₃)₄ [E. P. Janulis jr., S. R. Wilson, A. J. Arduengo, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 405] dar, der in seiner starr festgelegten Polarität völlig den Metallo-Nitril-Yliden entspricht. Offenbar erfüllt dort die stark anionenstabilisierende Tetrakis(trifluormethyl)cyclopentadienyl-Gruppe die gleiche Funktion wie hier der kationenstabilisierende Metallsubstituent.
- ²²J. Rachón, U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1693; U. Schöllkopf, H.-H. Hausberg, M. Segal, U. Reiter, I. Hoppe, W. Saenger, K. Lindner, *ibid.* **1981**, 439.
- ²³S. P. J. M. van Nispen, J. H. Bregman, D. G. van Engen, A. M. van Leusen, H. Saikachi, T. Kitagawa, H. Sasaki, *J. R. Netherl. Chem. Soc.* **101** (1982) 28.
- ²⁴S. H. Mastin, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1003.
- ²⁵P. Markov, C. Ivanoff, M. Arnaudov, *Chem. Ber.* **97** (1964) 2987.
- ²⁶B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr, H. Musso, *Angew. Chem.* **83** (1971) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 225.
- ²⁷E. Bär, A. Völkl, F. Beck, W. P. Fehlhammer, A. Robert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 863.
- ²⁸U. Schöllkopf, K. Hantke, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1602.
- ²⁹Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52454, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³⁰M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1494.
- ³¹L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2427.
- ³²J. C. J. Bart, I. W. Bassi, C. Benedicenti, M. Calcaterra, R. Inrito, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1978) 3639.
- ³³C. P. Casey, S. W. Polichnowski, H. E. Tuinstra, L. D. Albin, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 3045.
- ³⁴E. O. Fischer, F. J. Gammel, J. O. Besenhard, A. Frank, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 261.
- ³⁵G. Huttner, W. Gartzke, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2714.
- ³⁶R. J. Sundberg, R. F. Bryan, I. F. Taylor jr., H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 381.
- ³⁷Vgl. z. B. P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, S. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1929.
- ³⁸R. J. Sundberg, R. B. Martin, *Chem. Rev.* **74** (1974) 471.
- ³⁹G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **27** (1971) 368.
- ⁴⁰G. B. Ansell, D. M. Forkey, D. W. Moore, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 56.
- ⁴¹H. Ulrich, *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*, Academic Press, New York 1967.
- ⁴²D. Hoppe, *Angew. Chem.* **86** (1974) 878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 789.
- ⁴³R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 644.
- ⁴⁴U. Schöllkopf, D. Hoppe, R. Jentsch, *Chem. Ber.* **108** (1975) 1580.
- ⁴⁵W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in G. Brauer (Ed.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke, Stuttgart 1981.
- ⁴⁶Hersteller Fa. Otto Fritz GmbH, 6238 Hofheim Taunus. UV-Lampe: TQ 718 Hanau, 600 W.
- ⁴⁷J. M. Stewart, *Program System for X-ray Crystallography*, Computer Science Center, Univ. of Maryland 1976.

[166/87]