

PRELIMINARY COMMUNICATION

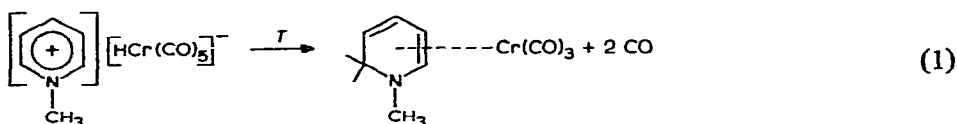
1,3-DIMETHYL-4-IMIDAZOLINYLIDEN-(2)-PENTACARBONYLCHROM EIN NEUER ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEX

K. ÖFELE

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)

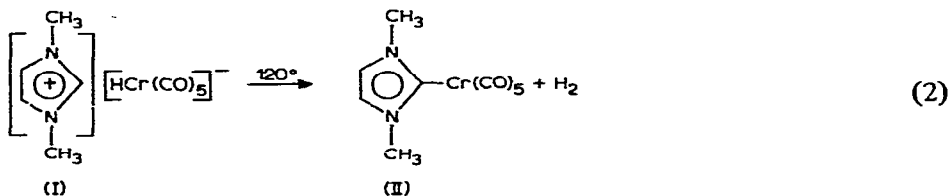
(Eingegangen den 10 April 1968)

Im Zuge der Arbeit über π -Komplexe von Übergangsmetallen mit *N*-Heterocyclen wurde in der thermischen Zersetzung von Hydrogenpentacarbonylchromaten(-II)¹ quaternärer Pyridiniumverbindungen (Gl.1) eine neue Synthese für Dihydropyridinchromtricarbonyle gefunden:



Dieses Reaktionsprinzip der Reduktion von Pyridinium-Kationen durch Hydrogencarbonylmetallat-Anionen mit nachfolgender Komplexbindung des *in situ* erzeugten Dihydro-Heterocyclus an das Metallcarbonyl-Fragment schien auch auf andere Pyridinium-ähnliche Kationen anwendbar.

Es zeigte sich aber, dass die Reaktion mit quaternären Imidazoliumverbindungen einen anderen Verlauf nimmt: Beim Erhitzen von 1,3-Dimethylimidazolium-hydrogenpentacarbonylchromat(-II) (I) im Hochvakuum auf 120° sublimierte in ca. 80% Ausbeute eine blassgelbe Substanz der Zusammensetzung C₁₀H₈CrN₂O₅ mit einem Schmelzpunkt von 100.5°; NMR- und massenspektroskopisch konnte bewiesen werden, dass hier nach Gleichung (2) ein neuer Übergangsmetallcarbonyl-Carben-Komplex (II) entstanden war:



Das NMR-Spektrum(gemessen in D₆-Aceton) enthält nur 2 Signale bei 2.76 τ (s) und 6.13 τ (s) mit einem Intensitätsverhältnis von 1:3 entsprechend den beiden Protonen an den C-Atomen 4 bzw. 5 und den 6 Methylprotonen. Ähnlich wie bei dem

kürzlich von Wanzlick und Schönherr dargestellten Quecksilbersalz–Carben-Komplex² werden beim Übergang vom 1,3-Dimethylimidazolium-Kation zum Carben-Liganden die Signale der Protonen in Stellung 4 bzw. 5 um 0.55 ppm, die der Methylprotonen um 0.19 ppm nach höherem Feld verschoben. Im Massenspektrum* (Atlas CH4, Ofenionensquelle T04, 50 eV) treten in der Hauptsache folgende Ionen auf:

m/e	I_r	Zuordnung
288	18.2	M(Molekül) ⁺
260	1.6	[M-CO] ⁺
232	4.8	[M-2CO] ⁺
204	7.2	[M-3CO] ⁺
176	22.7	[M-3CO] ⁺
148	100.0	[M-5CO] ⁺
52	26.5	Cr ⁺

Die Intensitätsverteilung mit dem Carben–Cr-Fragment an der Spitze ist ähnlich wie bei anderen Carben–Cr(CO)₅-Komplexen³. Das IR-Spektrum der Verbindung (in C₆H₁₂) zeigt im ν (CO)-Bereich 2 Banden bei 2057 cm⁻¹ und 1927 cm⁻¹. Im UV absorbiert der Komplex bei 351 m μ (log ϵ = 3.52) und 253 m μ (log ϵ = 4.55). (Lösungsmittel C₆H₁₂). Der neue Carbenkomplex ist bemerkenswert stabil; im kristallinen Zustand ist er luftbeständig und zersetzt sich in Inertatmosphäre erst oberhalb 175° unter Bildung von Cr(CO)₆. Er ist löslich in Petroläther, CCl₄, Alkohol, Äther und Benzol, unloslich in H₂O. Im Hochvakuum lässt er sich bei ca. 80° unzersetzt sublimieren. Die Chemie stabiler Übergangsmetall-Carbenkomplexe, bisher nur durch Umwandlung von CO-Liganden in Carben-Liganden durch nucleophile Addition zugänglich⁴, dürfte durch die neue Synthese eine wesentliche Erweiterung erfahren, da sowohl die als Carbengeneratoren in Frage kommenden Kationen als auch die Carbonylmetallat-Anionen in Gl. (2) variiert werden können.

DANK

Herrn Professor Fischer bin ich für die stets grosszügige Förderung zu besonderem Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 H. Behrens und R. Weber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 291 (1957) 122.
- 2 H.-W. Wanzlick und H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 154.
- 3 J. Müller und J. Connor, noch unveröffentlichte Arbeiten.
- 4 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.

* Aufgenommen durch Herrn Dr. J. Müller.