

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

XXXXII\*. UMWANDLUNG EINES CARBINLIGANDEN IN EINEN  
 NITRILLIGANDEN AM PENTACARBONYLCHROM-GERÜST MITTELS  
 AZID

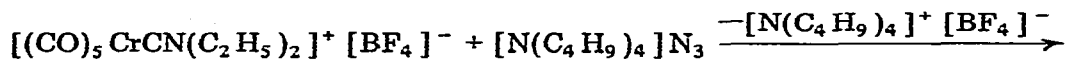
ERNST OTTO FISCHER\*, WILLI KLEINE, ULRICH SCHUBERT und DIETMAR  
 NEUGEBAUER

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,  
 D-8046 Garching (Deutschland)*

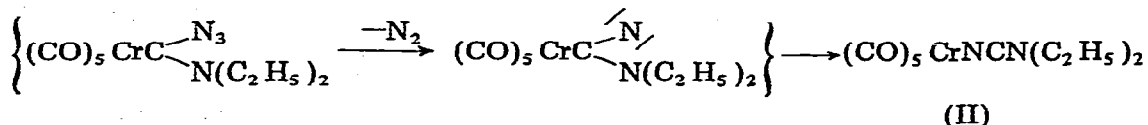
(Eingegangen den 15. Februar 1978)

Nach der Synthese neuer Carbenkomplexe wie  $(\text{CO})_5 \text{CrC}(\text{NCO})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  [2],  $(\text{CO})_5 \text{CrC}(\text{NCS})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  [2],  $(\text{CO})_5 \text{CrC}(\text{NCSe})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  [3] und  $(\text{CO})_5 \text{CrC}(\text{CN})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  [3] durch Umsetzung von Pentacarbonyl-diethylaminocarbin-chrom-tetrafluoroborat (I) [4] mit Cyanat, Thiocyanat, Selenocyanat und Cyanid, brachten wir I mit Tetrabutylammoniumazid zur Reaktion. Dabei entstand statt des erwarteten Azidocarben-Komplexes hellgelbes Pentacarbonyl-diethylaminonitril-chrom(0) (II). Für die Umwandlung des Carbin-komplexes in den Nitrilkomplex nehmen wir an, dass primär Pentacarbonyl-diethylaminoazidocarben-chrom gebildet wird, aus dem jedoch sofort Stickstoff abgespalten wird. Der dabei intermediär entstehende "Pentacarbonyl-diethylaminonitren-carben-chrom" Komplex lagert sich dann in das Endprodukt II um.

Schon früher ist für die Umsetzung der Carbenkomplexe  $(\text{CO})_5 \text{CrC}(\text{OCOCH}_3)_2$  ( $\text{Y} = \text{C}_3\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}, \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{CH}_3$ ) mit Azid, bei der die Bildung von  $(\text{CO})_5 \text{CrNCY}$  beobachtet wurde, ein ähnlicher Reaktionsverlauf postuliert worden [5].



(I)



(II)

Das IR-Spektrum von II in Methylenchlorid zeigt im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich drei Banden, eine schwache bei 2070 ( $A_2^?$ ), eine sehr starke bei 1936 (E) und eine mit mittlerer Intensität bei 1889 ( $A_1^?$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Ein  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gerüst mit pseudo- $C_{4v}$ -

\*XXXXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Symmetrie ist daraus zu folgern. Die  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingung konnte im Lösungsspektrum nicht beobachtet werden, jedoch fand sich im KBr-Spektrum bei  $2257\text{ cm}^{-1}$  eine Bande mittlerer Intensität, die dieser zuzuordnen ist. Sie ist gegenüber dem freien Liganden [6] um  $47\text{ cm}^{-1}$  zu kürzeren Wellen verschoben. Ähnliche Verhältnisse liegen bei Acetonitrilkomplexen [7] vor.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II in Aceton- $d_6$  bei  $-20^\circ\text{C}$  treten zwei Signale auf, ein Quartett bei 3.08 ppm (rel.Int. 4) und ein Triplett bei 1.19 ppm (rel.Int. 6). Die  $\text{NCH}_2$ -Protonen in II sind, verglichen mit Diethylamin [8], nur um 0.09 ppm zu tieferem Feld verschoben. Diese hohe Abschirmung liesse sich kaum erklären, wenn der Diethylaminonitrilligand über das freie Elektronenpaar des Aminostickstoffatoms gebunden wäre. In diesem Fall sollten die  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ -Protonen stark entschirmt sein.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von II treten in Aceton- $d_6$  bei  $-20^\circ\text{C}$  (rel. Aceton- $d_6 = 206.5\text{ ppm}$ ) fünf Signale auf, die den  $\text{CO}_{\text{trans}}$  - (220.6 ppm),  $\text{CO}_{\text{cis}}$  - (215.0 ppm),  $\text{CN}$ - (125.9 ppm),  $\text{NCH}_2$  - (46.3 ppm) und  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ -Kohlenstoffatomen (13.1 ppm) zugeordnet werden.

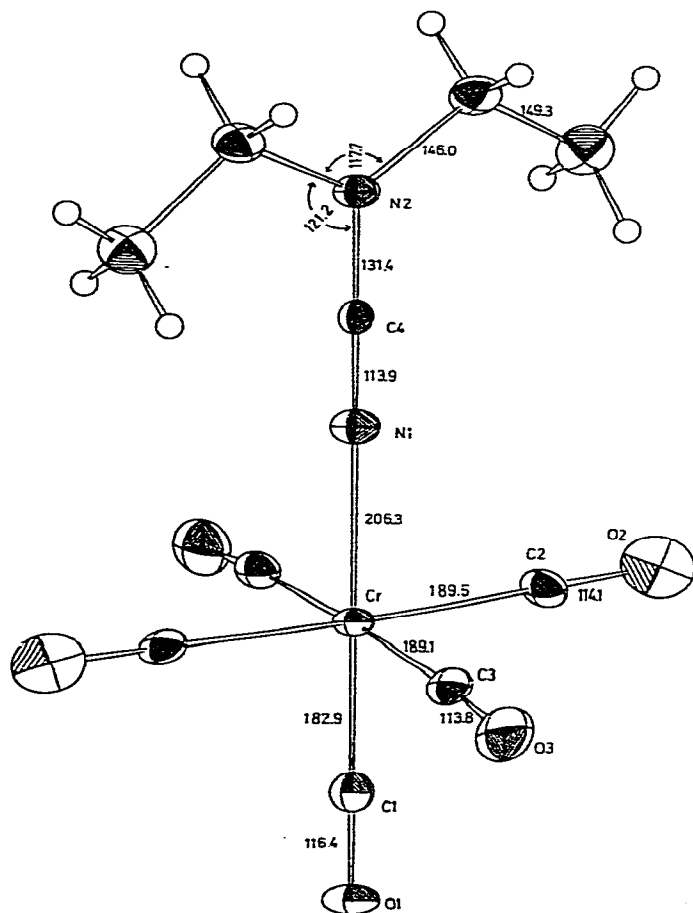


Fig. 1. Ansicht von II mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkeln. Die Standardabweichungen betragen  $\pm 0.3$  bis  $\pm 0.5\text{ ppm}$  bzw.  $0.2^\circ$ . (Zeichenprogramm PLOT $\phi$ , D.R. Davies und G. Huttner, TU München 1977.)

Zur endgültigen Absicherung, dass der aus dem Carbin entstandene Ligand über die Nitril- und nicht über die Aminogruppe an das Zentralmetall gebunden ist, wurde eine Röntgenstrukturanalyse\* von II durchgeführt. Sie bewies das Vorliegen von Pentacarbonyldiethylaminonitril-chrom (II).

Im Kristall ist die Gruppierung O(1)—C(1)—Cr—N(1)—C(4)—N(2) raumgruppenbedingt streng linear und die Konfiguration um N(2) trigonal planar (s. Fig.1). Die Abstände im Diethylaminonitril-Liganden entsprechen den zu erwartenden Werten [10], der Cr—N-Abstand ist innerhalb der Standardabweichungen mit dem in  $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{N}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{THF}$  [11] identisch.

### Präparative Vorschrift

Sämtliche Arbeiten sind unter  $\text{N}_2$  mit getrockneten,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen.

*Pentacarbonyl-diethylaminonitril-chrom (II)*. Bei der Zugabe von 0.28 g (1.00 mmol)  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{N}_3$  zu 0.30 g (0.83 mmol)  $[(\text{CO})_5\text{CrCN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+ [\text{BF}_4]^-$  [4], gelöst in 35 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$ , färbt sich die tiefrote Lösung unter Gasentwicklung schlagartig gelb. Nach einer Stunde wird das Methylenchlorid im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen und bei  $-30^\circ\text{C}$  über Kieselgel gefrittet. Das Filtrat wird eingengt und bei  $-15^\circ\text{C}$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether an Kieselgel chromatographiert. Man eluiert eine gelbe Zone, die II enthält. Das Lösungsmittelgemisch zieht man bei  $-10^\circ\text{C}$  im Hochvakuum ab und kristallisiert den Rückstand aus Ether/Pentan um.

Hellgelbe Kristalle (Schmp.  $77^\circ\text{C}$ ). Ausbeute: 166 mg (63% bez. auf I). Gef.: C, 41.07; H, 3.53; N, 9.63; O, 27.70; Cr, 17.89; Mol.-Masse 318 massenspektrometrisch.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cr}$ . Ber.: C, 41.39; H, 3.47; N, 9.65; O, 27.57; Cr, 17.92%. Mol.-Masse 318.21.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sowie der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Dr. F.R. Kreissl für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen.

### Literatur

- 1 S. Fontana, O. Orama, E.O. Fischer, U. Schubert und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, im Druck, 149 (1978) C57.
- 2 E.O. Fischer, W. Kleine, F.R. Kreissl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) C49.
- 3 E.O. Fischer und W. Kleine, unveröffentlicht.
- 4 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 616.
- 5 J.A. Connor und E.M. Jones, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, (1973) 2119.
- 6 J.P. Jesson und H.W. Thompson, *Spectrochim. Acta*, 13 (1959) 217, 222.
- 7 W. Gaward, M.F. Lappert, H. Pyszord und J.W. Wallis, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2182.
- 8 C.J. Pouchert und J.R. Campbell, *The Aldrich Library of NMR Spectra*, Volume II, 11 D.
- 9 U. Schubert, D. Neugebauer und P. Friedrich, *Acta Cryst.*, im Druck.
- 10 (a) Y.M. Chow, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1938 und die dort zit. Lit.; (b) Y.M. Chow und D. Britton, *Acta Cryst. B*, 31 (1975) 1934.
- 11 G. Huttner, W. Gartzke und K. Allinger, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 47.

\*Monoklin,  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a$  1369(1),  $b$  1143(2),  $c$  933(1) pm,  $\beta$  116.52(8)°.  $V$  1075 $\times$ 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>. Messtemp.  $-30^\circ\text{C}$ , Syntex P2<sub>1</sub>/XTL, Mo- $K_{\alpha}$  ( $\lambda$  71.069 pm). 896 Strukturfaktoren ( $I > 3.1 \sigma$ ,  $\omega$ -scan,  $2^\circ < 2\theta < 48^\circ$ ), Lösung konventionell, Verfeinerung anisotrop (H-Atome isotrop) nach der Vollen-Matrix-Methode,  $R_1 = R_2 = 0.039$  [9].