

## Reaktionen von Komplexliganden

### XXXIV \*. Tetracarbonyl-Carben-Chelatkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs \*\*

Karl Heinz Dötz \*, Hans-Georg Erben, Wolfgang Staudacher, Klaus Harms,

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg (B.R.D.)*

Gerhard Müller und Jürgen Riede

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

(Eingegangen den 14. April 1988)

#### Abstract

The tetracarbonyl[methoxy-2-phenyl(methoxy)carbene-*C,O*] and the tetracarbonyl[methoxy(methylmercapto-2-phenyl)carbene-*C,S*] complexes of chromium, molybdenum and tungsten can be made by decarbonylation of the parent pentacarbonyl carbene complexes. The tetracarbonyl compounds have *cis* configuration and contain a five-membered, almost planar chelate ring which, in the case of the *C,O*-complexes, is characterized by a long oxygen-to-chromium bond; by contrast, the thio homologue has an *envelope* conformation.

#### Zusammenfassung

Die Decarbonylierung von Pentacarbonyl[methoxy- bzw. methylmercapto-2-phenyl(methoxy)carben]-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs führt zu *cis*-Tetracarbonyl-Carben (*C,O* bzw. *C,S*)-Chelatkomplexen. Der dabei entstehende fünfgliedrige Chelatring ist im Fall der *C,O*-Komplexe, die als Charakteristikum eine lange Chrom-Sauerstoff-Bindung aufweisen, nahezu eben, im Schwefel-Homologen jedoch gefaltet.

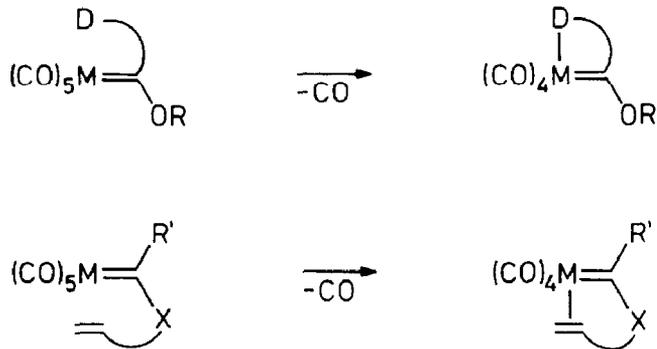
#### Einleitung

Bisher wurden meist Pentacarbonylcarben-Komplexe des Chroms als metallorganische Komponente in der Templatreaktion zur Cocyclisierung mit Alkinen

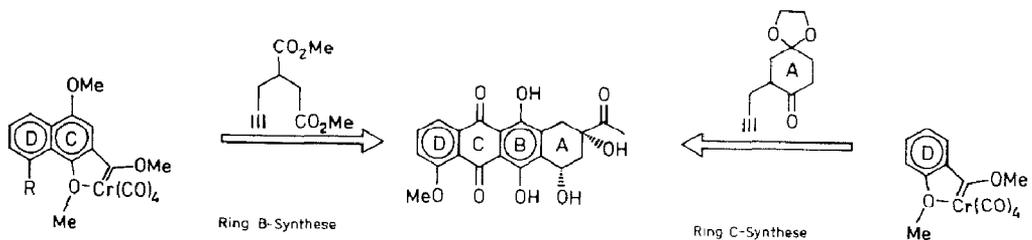
\* XXXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

verwendet [2]. Der Koordination des Alkins an das Metall geht die reversible Dissoziation eines zum Carbenliganden *cis*-ständigen CO-Moleküls zu einem 16-Elektronenkomplex voraus. Besitzt ein Carbensubstituent OR oder R' eine zusätzliche Donorfunktion, so besteht die Möglichkeit, das koordinativ ungesättigte Fragment intramolekular durch Chelatisierung abzufangen. Damit läßt sich die Decarbonylierung von den nachfolgenden Reaktionsschritten, die zur Ligandenverknüpfung führen, abtrennen.



So konnten bei der Carbenanellierung Anisylcarben-Chelat-Komplexe des Chroms im Vergleich zu den Pentacarbonyl-Analoga unter milderen Reaktionsbedingungen umgesetzt werden [3]. Ihr Einsatz bewährte sich besonders bei der Darstellung verschiedener Vorstufen im Verlauf der Synthese des Anthracyclinon-Gerüsts [4]. Der präparative Vorteil der Chelatkomplex-Variante beruht darauf, daß sich die Metall-Sauerstoff-Bindung in *o*-Methoxyaryl-Verbindungen leichter öffnen läßt als eine Metall-CO-Bindung, und so die Reaktionen bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden können.



Die in hohen Ausbeuten einfach zugänglichen Chelatkomplexe sind gegenüber ihren Pentacarbonyl-Vorläufern stabiler bezüglich Oxidation und damit in Hinblick auf Anwendungen in der Synthese unproblematischer. So lassen sich die Verbindungen V [5] bis X in festem Zustand durchweg an Luft handhaben, wobei die Empfindlichkeit vom Wolfram zum Chrom zunimmt. Mit der Chelat-Verbindung VI liegt nunmehr auch ein stabilisierter Carben-Komplex des Molybdäns vor, dessen Templateigenschaften zur Zeit eingehend untersucht werden.

### Präparative Ergebnisse

Vor Beginn dieser Arbeit waren nur vereinzelte Beispiele von Komplexen mit Carben-Chelatliganden bekannt. Dabei handelte es sich um Verbindungen mit stickstoff- [6] und schwefelhaltigen [7] Chelatringen, die durch Insertion nucleophiler

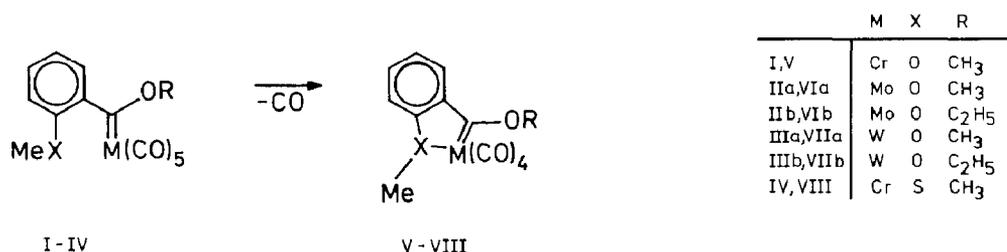
Alkine oder von Kohlenmonoxid in die Metall–Carben-Bindung erhalten wurden. Hier wird nun ein allgemeiner Weg zu dieser Verbindungsklasse beschrieben.

Die Heteroatom-Donorgruppe wird dabei bereits beim Aufbau der Carbenfunktion eingeführt. Das dazu notwendige 2-Methoxyphenyllithium bzw. 2-Methylmercaptophenyllithium ist aus den entsprechenden Bromverbindungen durch Metall–Halogen-Austausch leicht zugänglich und addiert in Diethylether an die jeweilige Hexacarbonylverbindung zu Acyl(pentacarbonyl)metallaten. Diese werden bei tiefen Temperaturen in Methylenchlorid zu den Carbenkomplexen I–IV alkyliert.

Bei der Darstellung der Molybdänverbindung II muß auf eine sorgfältige Temperaturkontrolle geachtet werden, da bereits oberhalb von  $-20^{\circ}\text{C}$  in Lösung Zersetzung eintritt.

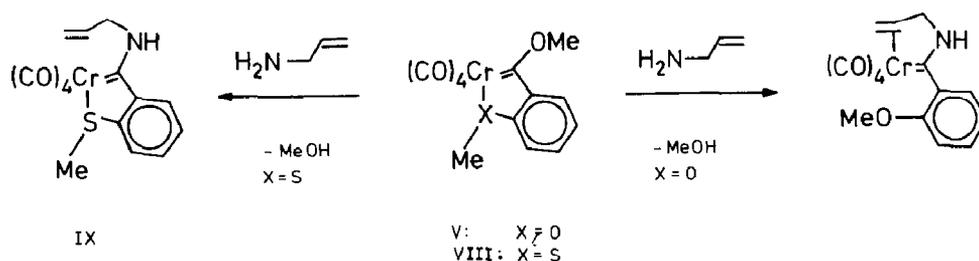
Die in Form orangeroter Kristalle anfallenden Verbindungen I, III und IV werden in Gemischen aus *t*-Butylmethylether und Hexan bei etwa  $60^{\circ}\text{C}$  decarbonyliert. Die Umwandlung läßt sich optisch verfolgen, da die rote Lösung im Verlauf der Reaktion sich zunehmend nach schwarz verfärbt. Das entstehende Kohlenmonoxid wird durch einen ständigen durch die Lösung geleiteten Stickstoffstrom kontinuierlich entfernt.

Die Decarbonylierung verläuft bei den Chromkomplexen fast vollständig. Bei den Wolfram-Verbindungen führt sie jedoch nur zu einem Gleichgewicht, das zu 33% auf seiten des Produkts liegt; unumgesetztes Edukt läßt sich zu 60% zurückgewinnen.

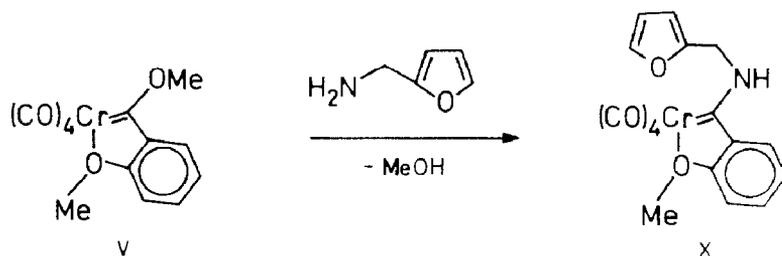


Aufgrund der Thermolabilität der Pentacarbonyl–Molybdän-Verbindung IIa ist VIa auf diesem Weg nicht zugänglich. Wird jedoch frisch dargestelltes kristallines IIa im Hochvakuum bei Raumtemperatur für mehrere Stunden stengelassen, so erhält man den reinen Chelatkomplex VIa. Sämtliche Heteroatom-Chelat-Verbindungen werden als violette bis schwarze, stark glänzende Kristalle isoliert.

Die Umsetzung von *cis*-Tetracarbonyl[methoxy(methylmercapto-2-phenyl)carben-*C,S*]chrom (VIII) mit Allylamin führt zum *C,S*-Chelatkomplex IX. Im Gegensatz dazu geht das Sauerstoff-Analogon V unter Öffnung der Metall–Sauerstoff-Bindung in den Olefin-Chelatkomplex über. Dieses Ergebnis spiegelt die im Vergleich zum Sauerstoff wesentlich besseren Akzeptor-Eigenschaften des Schwefels wider.



Die Anisylcarben-Chelat-Einheit bleibt dagegen bei der Umfunktionalisierung von V in den Furfurylaminocarben-Komplex X erhalten, dessen Molekülstruktur röntgenographisch untersucht wurde.



## Spektroskopische Untersuchungen

### IR-Spektren

Innerhalb der Pentacarbonyl-Komplexe I–IV sind die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden für die Schwingungen der Rasse  $A_1^1$  bei den Chrom-Komplexen im Vergleich zu den Molybdän- und Wolfram-Komplexen um mehr als  $10 \text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Hingegen wirkt sich der Ersatz der Methoxy- gegen eine Methylmercaptogruppe im Arylcarbensusstituenten kaum auf diese Bandenlage aus.

Der Übergang von den Pentacarbonyl-Verbindungen zu den Tetracarbonyl-Chelatkomplexen macht sich in deutlich längerwelligen Absorptionen bemerkbar. Dies spiegelt das gegenüber Kohlenmonoxid erhöhte Donor–Akzeptor-Verhältnis der Heteroatom-Ligandenfunktion wider. Eine ähnliche bathochrome Verschiebung bewirkt erwartungsgemäß auch der Austausch der Methoxyfunktion durch einen Aminosubstituenten bei den Komplexpaaren V/X und VIII/IX. Die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsfrequenzen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

$\nu(\text{CO})$ -Absorptionsfrequenzen von I–X (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Komplex	$A_1^1$	$B_1$	$A_1^2$	E
I	2060m		1949s	1955s <sup>d</sup>
IIa	2073m	1994w	1950s	1963vs <sup>b</sup>
IIIa	2074m	1987w	1946s	1957vs <sup>b</sup>
IIIb	2072m		1944s	1955vs <sup>b</sup>
IV	2062m	1993w	1963sh	1956vs <sup>a</sup>
	$A_1^1$	$A_1^2$	$B_1$	$B_2$
V	2019m		1923s	1851m <sup>c</sup>
VIa	2027m		1929s	1847m <sup>c</sup>
VIIa	2021m		1919s	1844m <sup>c</sup>
VIIb	2027m		1929s	1870m <sup>b</sup>
VIII	2011m		1917s	1866m <sup>c</sup>
IX	2001m		1900s	1866m <sup>c</sup>
X	2010m	1932sh		1829m <sup>c</sup>
			1907vs	

<sup>a</sup> Hexan. <sup>b</sup> Pentan. <sup>c</sup> Methylenchlorid. <sup>d</sup> Petrolether. <sup>e</sup> Di-n-Butylether.

### NMR-Spektren

Die Koordination des Heteroatoms an das Metall zeigt sich in einer starken Entschirmung der an das Heteroatom koordinierten Methylgruppe, die auf den Onium- bzw. Sulfoniumcharakter zurückzuführen ist. Dieser Effekt, der solvensabhängig ist und in Benzol- $d_6$  noch stärker als in Chloroform- $d_1$  zum Tragen kommt, ist insbesondere bei den Sauerstoff-Chelatkomplexen mit einer Tieffeldverschiebung (bis zu 0.7 ppm in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bzw. 10–12 ppm in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren) ausgeprägt. Im Schwefel-Analogon VIII wird nur im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eine vergleichbare Entschirmung beobachtet.

Charakteristisch für metallkoordinierte Carbenkohlenstoffatome ist deren starke Tieffeldverschiebung im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum [8]. Diese nimmt erwartungsgemäß durch die Chelatisierung und mit steigender Basizität des  $\alpha$ -ständigen Heteroatoms in der Carben-Seitenkette in der Reihe der Verbindungen I, IV > V, VIII > IX, X um ca. 80 ppm ab (Tabelle 4).

Die Positivierung des chelatisierenden Heteroatoms hat im allgemeinen eine Tieffeldverschiebung des C(1)-Atoms zur Folge. Schließlich zeigt auch das Carbenkohlenstoffatom eine signifikante Entschirmung, so daß sowohl die  $\text{OCH}_3$ - bzw.  $\text{SCH}_3$ -Gruppe als auch das C(1)- und das Carbenkohlenstoffatom als spektroskopische Sonden bei der Chelatisierung verwendet werden können.

Die Signale der Arylprotonen in den Tetracarbonyl-Chelat-Komplexen zeigen im Vergleich zu den Pentacarbonyl-Analoga die erwartete Verschiebung nach tiefem Feld. Auch bei den Signalen für die  $\text{OCH}_3$ -Protonen am Carbenkohlenstoff beobachtet man bei Raumtemperatur die gleiche Tendenz. Durch die Tieftemperatur-Experimente an den Verbindungen IIa, IIIa und IV wird dieses Bild aber differenzierter. Diese  $\text{OCH}_3$ -Protonensignale, die bei Raumtemperatur zwar zusammenfallen, aber verbreitert sind, unterscheiden sich jetzt um etwa 0.8 ppm, da aufgrund der ausgefrorenen Rotation um die Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Bindung das *E*- und das *Z*-Isomere nicht mehr ineinander übergeführt werden können. Sie liegen bei ca. 4.8–5.0 ppm für das *Z*- und bei ca. 4.0 ppm für das *E*-Isomere [9]. In den entsprechenden Tetracarbonyl-Komplexen wird das  $\text{OCH}_3$ -Signal ebenfalls im Bereich zwischen 4.7 und 5.0 ppm beobachtet. In diesen Verbindungen liegt – wie röntgenographisch für V [5], VIII und X (s.u.) gefunden wurde – im Festkörper die *Z*-Konfiguration vor. In die auf dieser Basis getroffene Zuordnung der  $\text{OCH}_3$ -Signale fügen sich auch die Ethoxy-Homologen VIb und VIIb ein. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten sind den Tabellen 2–4 zu entnehmen.

### Massenspektren

Der elektronenstoß-induzierte Zerfall der Pentacarbonyl-Verbindungen beginnt mit dem für Metallcarbonyle charakteristischen schrittweisen Abbau der CO-Liganden [10]. Diesem Schema gehorchen auch die Thioanisylcarben-Komplexe IV und VIII. Bei den Tetracarbonyl-Anisyl-Chelat-Verbindungen setzt die Abspaltung von  $\text{CH}_3$ - und  $\text{OCH}_3$ -Fragmenten bereits während des Verlusts der Carbonylliganden ein.

### Röntgenstrukturanalyse von *cis*-Tetracarbonyl[methoxy(methylmercapto-2-phenyl)carben-C,S]chrom (VIII) und *cis*-Tetracarbonyl[furfurylamino(methoxy-2-phenyl)carben-C,O]chrom (X)

Beim Thioanisylcarben-Komplex VIII (Fig. 1) hat das Cr-Atom eine oktaedrische Umgebung. Innerhalb des  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragments sind die axialen Carbonylgruppen

Tabelle 2

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Carben-Komplexe I–IV in CDCl<sub>3</sub> (rel. i. TMS in δ(ppm))

Komplex	H <sub>(Aryl)</sub>	OCH <sub>3</sub> (Carben)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> (Aryl)	SCH <sub>3</sub>
I	7.28(ddd,1)	7.03(ddd,1)	6.91(d,1)	6.78(d,1)	3.81(s,3)	
II	E <sup>a</sup> 7.32(ddd,1)	7.09(ddd,1)	<sup>c</sup>	6.82(ddd,1)	3.86(s,3)	
	Z <sup>a</sup> 7.32(ddd,1)	7.02(ddd,1)	6.94(d,1)	6.81(ddd,1)	3.82(s,3)	
IIIa	E <sup>b</sup> 7.08(ddd,1)	<sup>c</sup>			3.86(s,3)	
	Z <sup>b</sup> 7.31(ddd,1)	7.01(ddd,1)	6.93(d,1)	6.84(d,1)	3.81(s,3)	
IIIb	7.25(ddd,1)	6.99(ddd,1)	6.90(d,1)	6.81(ddd,1)	3.26(s,3)	
IV	E <sup>b</sup> 7.33–7.25(m,3)			4.19(q,2)		2.54(s,3)
	Z <sup>b</sup> 7.33–7.25(m,3)			4.97(d,1)		2.48(s,3)

<sup>a</sup> Bei –40 °C gemessen. Verhältnis E/Z = 1/2. <sup>b</sup> Bei –30 °C gemessen. Verhältnis E/Z = 1/2. <sup>c</sup> Signale im Z-Isomeren.

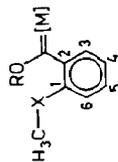
Tabelle 3

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Carben-Komplexe V–X in CDCl<sub>3</sub> (rel. i. TMS in δ (ppm))

Komplex	H <sub>(Aryl)</sub>	OCH <sub>3</sub> (Carben)	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> (Aryl)	SCH <sub>3</sub>
V	7.59(d,1)	7.49(ddd,1)	7.10(ddd,1)	7.01(d,1)	4.25(s,3)	
VIa	7.68(ddd,1)	7.52(ddd,1)	7.11(d,2)		4.41(s,3)	
VIb <sup>a</sup>	7.55–6.50(m,4)			4.97(q,2)	3.42(s,3)	
VIIa	7.77(ddd,1)	7.65(ddd,1)	7.19(d,1)		4.60(s,3)	
VIIb	7.72(ddd,1)	7.57(ddd,1)	7.14(d,1)		4.57(s,3)	
VIII	7.61–7.25(m,4)			5.03(q,2)		2.77(s,3)
IX	E 7.60–7.28(m,4)					2.74(s,3)
	Z 7.62–7.27(m,4)					2.79(s,3)
X <sup>a</sup>	6.77(ddd,1)	6.42(ddd,1)	6.13(d,1)	5.99 <sup>b</sup>	3.21(s,3)	

<sup>a</sup> Gemessen in Benzol-d<sub>6</sub>. <sup>b</sup> Fällt mit dem Signal H(3) im Furan zusammen.

Tabelle 4

 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Carben-Komplexe I-X in  $\text{CDCl}_3$  (rel. i. TMS in  $\delta(\text{ppm})$ )

Komplex	C	Carben	CO	CO	CO	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	C(1)	C(2)	C(3)-C(5)	C(6)	
			<i>cis</i>	<i>trans</i>	Carben				Aryl							
I	354.8		216.1	225.2	65.3				55.4			148.6	140.9	129.7	121.3	120.8
II <sup>a</sup>	Z	344.8	205.5	215.8	64.9				55.4			147.4	139.9	130.0	121.9	120.4
	E	346.6	205.0	214.5	69.7				55.2			150.4	144.1	129.5	121.3	119.7
III <sup>b</sup>	E	326.1	197.4	206.8	64.8				55.4			148.0	141.2	129.8	121.7	120.4
	Z	328.1	196.7	204.9	70.4				55.2			150.6	145.5	129.7	121.5	119.7
IIIb		325.3	197.3	205.4			61.2	14.8	55.3			<sup>h</sup>	137.9	129.7	121.7	120.1
IV <sup>b</sup>	E	354.1	216.0	225.1	65.1					15.6		149.1	128.3	127.6	125.2	125.0
	Z	355.7	215.5	223.8	67.7					16.6		154.0	<sup>g</sup>	128.5	126.5	124.8
V		334.5	232.0	213.8	68.0				64.8			165.3	132.6	133.7	122.1	118.0
VI		323.0	226.3	205.3	69.2				65.8			164.8	133.8	134.3	122.4	119.5
VIIa		312.0	220.7	201.7	69.6				67.5			165.5	136.7	134.0	123.1	120.3
VIII		337.7	233.0	216.4	68.0					28.1		148.8 <sup>g</sup>	132.1	128.6	128.5	119.3
			229.9	211.5								148.9				
IX	E <sup>c</sup>	282.0	230.9 <sup>g</sup>	215.5						28.1		151.3	143.8	130.4	128.0	126.5
			230.2													
			230.0													
			229.9													
	Z <sup>d</sup>	274.9	<sup>f</sup>							27.9		148.2 <sup>g</sup>	131.3	128.5	128.2	116.7
												147.3				
X <sup>e</sup>		272.7	232.6	216.1					64.2			149.0 <sup>i</sup>				
			216.1									147.9				

<sup>a</sup> Bei  $-40^\circ\text{C}$  gemessen. <sup>b</sup> Bei  $-30^\circ\text{C}$  gemessen. <sup>c</sup>  $\text{HN-CH}_2$ : 119.5. <sup>d</sup>  $\text{HN-CH}_2$ : 56.8.  $\text{CH=CH}_2$ : 132.3.  $\text{CH=CH}_2$ : 120.0. <sup>e</sup> In Benzol- $d_6$ . <sup>f</sup> Signale im *E*-Isomeren. <sup>g</sup> Nicht eindeutig zuzuordnen. <sup>h</sup> Kein Signal zuzuordnen. <sup>i</sup> Nicht eindeutig zuzuordnen. C(3)-C(6), C(2')-C(5'): 143.1, 121.7, 120.9, 120.5, 111.0, 108.8, 108.6.

von der S-Methylgruppe in Richtung der entgegengesetzten "äquatorialen" Carbonylgruppe abgelenkt; der mittlere Cr–C–O-Winkel beträgt  $177(1)^\circ$ . Bei Substituenten mit *cis*-Anordnung liegen die Bindungswinkel am Chrom zwischen den Extremen  $80.99(6)^\circ$  (S–Cr–C(7)) bzw.  $102.0(1)^\circ$  (C(7)–Cr–C(13)), bei Substituenten mit *trans*-Anordnung zwischen  $168.3(1)^\circ$  (C(7)–Cr–C(12)) und  $176.77(8)^\circ$  (S–Cr–C(13)). Der Abstand Cr–C(Carbonyl) beträgt im Mittel  $1.877(5)$  Å, der Abstand zum Carben-C ist  $2.014(2)$  Å.

Der aromatische Sechsring ist praktisch planar. Der mittlere absolute Ringtorsionswinkel ist  $1.8(1)^\circ$ , der maximale Wert beträgt  $2.80(3)^\circ$ . Die Bindungslängen variieren unsystematisch im Bereich zwischen  $1.385(3)$  bis  $1.400(3)$  Å, die mittlere C–C-Bindungslänge ist  $1.39(1)$  Å. Die Winkel der Bindungen C(1)–S bzw. C(6)–C(7) mit der Sechsring-Ebene betragen  $2.12(9)$  bzw.  $2.9(1)^\circ$  (S und C(1) liegen somit annähernd in der Ebene des *o*-Phenylrings). Das Cr-Atom weicht um  $0.538(7)$  Å von der mittleren Ebene durch die Atome S/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)/C(5)/C(6)/C(7) ab. Diese Ebene bildet mit der Bindung S–C(9) einen Winkel von  $48.41(9)^\circ$ . Die Methoxygruppe liegt praktisch noch in dieser Ebene, wobei die Bindung C(7)–O(1), die mit  $1.324(3)$  Å beträchtlichen Doppelbindungscharakter hat, *Z*-Konfiguration aufweist. Der Fünfring liegt in einer *envelope*-Konformation vor, die Konfiguration des Schwefelatoms ist pyramidal: Es ragt um  $0.789(7)$  Å aus der Ebene Cr/C(1)/C(9) heraus. Im Gegensatz dazu ist in der homologen Sauerstoffverbindung V [5] das Sauerstoffatom planar, der Chelatring und der Phenylring bilden dort eine gemeinsame Ebene. Der mittlere Bindungswinkel X–S–X beträgt  $105(1)^\circ$ . Dies entspricht z.B. der Substituentensphäre des Schwefels in Pentacarbonyl(benzyl-ethylsulfid)chrom [11], jedoch ist dort der Cr–S-Bindungsabstand mit  $2.458$  Å verlängert (gegenüber  $2.3899(7)$  Å in VIII).

Das Carbenkohlenstoffatom C(7) ist planar konfiguriert (Abweichung von der Ebene O(1)/C(6)/Cr:  $0.02(1)$  Å, mittlerer Bindungswinkel:  $120(1)^\circ$ ). Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 5 und 6 enthalten.

Aus Fig. 2 geht unmittelbar hervor, daß in X das Sauerstoffatom O(1) des *o*-Anisylsubstituenten chelatisierend in *cis*-Stellung zum Carben-Kohlenstoffatom an das Tetracarbonylchrom-Fragment komplexiert ist. Wie die Winkelsummen an O(1) ( $359.3^\circ$ ) und am Carben-Kohlenstoffatom C(1) ( $360.0^\circ$ ) ausweisen, sind beide Atome in sehr guter Näherung planar konfiguriert. Bedingt durch die Ringbildung ist der Winkel O(1)–Cr–C(1) mit  $77.5(1)^\circ$  recht klein.

Tabelle 5

Bindungslängen (Å) Struktur VIII

Cr–S	2.3899(7)	Cr–C(7)	2.014(2)
Cr–C(10)	1.898(2)	Cr–C(11)	1.892(2)
Cr–C(12)	1.881(3)	Cr–C(13)	1.838(2)
S–C(1)	1.765(2)	S–C(9)	1.806(2)
O(1)–C(7)	1.324(3)	O(1)–C(8)	1.447(3)
O(2)–C(10)	1.139(3)	O(3)–C(11)	1.140(3)
O(4)–C(12)	1.142(4)	O(5)–C(13)	1.158(2)
C(1)–C(2)	1.391(3)	C(1)–C(6)	1.394(3)
C(2)–C(3)	1.372(4)	C(3)–C(4)	1.385(3)
C(4)–C(5)	1.378(3)	C(5)–C(6)	1.400(3)
C(6)–C(7)	1.496(3)		



Tabelle 7

Koordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome Struktur VIII

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}^a$
Cr	0.16493(5)	0.79857(3)	0.23386(3)	0.0396(1)
S	0.16385(8)	0.54468(6)	0.25034(5)	0.0431(2)
O(1)	0.4879(2)	0.7607(2)	0.3657(2)	0.0516(6)
O(2)	0.4550(3)	0.8468(2)	-0.0261(2)	0.0754(7)
O(3)	-0.1107(3)	0.8077(2)	0.4947(2)	0.0893(8)
O(4)	-0.1619(3)	0.8711(2)	0.1069(2)	0.100(1)
O(5)	0.1325(3)	1.1214(2)	0.2117(2)	0.0742(7)
C(1)	0.3944(3)	0.4685(2)	0.2695(2)	0.0372(7)
C(2)	0.4782(3)	0.3270(2)	0.2569(2)	0.0486(8)
C(3)	0.6568(4)	0.2753(2)	0.2757(2)	0.0566(9)
C(4)	0.7502(3)	0.3597(2)	0.3124(2)	0.0545(8)
C(5)	0.6655(3)	0.4986(2)	0.3278(2)	0.0470(8)
C(6)	0.4867(3)	0.5567(2)	0.3040(2)	0.0361(7)
C(7)	0.3900(3)	0.7097(2)	0.3101(2)	0.0375(7)
C(8)	0.4392(5)	0.9106(3)	0.3802(3)	0.072(1)
C(9)	0.1754(4)	0.5125(3)	0.0955(2)	0.067(1)
C(10)	0.3439(3)	0.8256(2)	0.0702(2)	0.0466(8)
C(11)	-0.0061(3)	0.7970(2)	0.3983(2)	0.0542(8)
C(12)	-0.0382(4)	0.8442(3)	0.1546(2)	0.0592(9)
C(13)	0.1516(3)	0.9958(2)	0.2211(2)	0.0511(8)

<sup>a</sup> Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor hat die Form  $1/3\sum_{ij} (U_{ij}a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j)$ .

sind in X (Tab. 8) vor allem die Carben-Bindung Cr-C(1) und auch C(1)-C(21) deutlich länger als die entsprechenden Bindungen in V (2.002(3), 1.470(4) Å). Dies ist sicherlich eine Folge des Aminsubstituenten in X, der besser als die

Tabelle 8

Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von X (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; siehe Fig. 2 für die verwendete Atomnummerierung)

Cr-C(1)	2.059(3)	Cr-O(1)	2.173(2)
Cr-C(6)	1.798(3)	Cr-C(7)	1.876(4)
Cr-C(5)	1.899(4)	Cr-C(8)	1.884(3)
C(6)-O(6)	1.178(4)	C(7)-O(7)	1.155(4)
C(5)-O(5)	1.142(4)	C(8)-O(8)	1.148(3)
C(1)-N(1)	1.320(3)	C(1)-C(21)	1.494(4)
C(21)-C(26)	1.394(4)	C(21)-C(22)	1.391(4)
C(25)-C(26)	1.390(4)	C(22)-C(23)	1.385(4)
C(24)-C(25)	1.376(5)	C(23)-C(24)	1.382(5)
C(26)-O(1)	1.376(4)	O(1)-C(27)	1.448(4)
N(1)-C(3)	1.466(4)	C(3)-C(41)	1.478(4)
C(1)-Cr-O(1)	77.5(1)	Cr-C(2)-C(21)	114.7(2)
Cr-C(1)-N(1)	132.8(2)	C(21)-C(1)-N(1)	112.6(3)
C(1)-C(21)-C(26)	116.4(3)	C(21)-C(26)-O(1)	115.4(3)
C(26)-O(1)-Cr	116.0(2)	C(26)-O(1)-C(27)	117.9(2)
Cr-O(1)-C(27)	125.4(2)	C(1)-N(1)-C(3)	125.9(2)
N(1)-C(3)-C(41)	111.9(2)	C(1)-Cr-C(6)	102.5(1)
C(1)-Cr-C(7)	169.9(1)	C(1)-Cr-C(5)	92.4(1)
C(1)-Cr-C(8)	88.9(1)		

Methoxygruppe in V in der Lage ist, das Elektronendefizit des Carben-Kohlenstoffs auszugleichen.

Einen wichtigen Hinweis auf die koordinative Bindung des Methoxy-O-Atoms O(1) an das Chrom geben noch die Cr–C- und C–O-Bindungen der Carbonylgruppen. Ein deutlicher *trans*-Einfluß (stärker ausgeprägt als in VIII) zeigt sich in der kürzeren Bindung Cr–C(6), wogegen C(6)–O(6) etwas aufgeweitet ist (Tab. 8). Dies spiegelt unmittelbar das geringere  $\pi$ -Akzeptorvermögen des Methoxy-O-Atoms wider.

Tabelle 9

Kristallstrukturdaten für VIII und X

	VIII	X
Formel	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> CrO <sub>5</sub> S	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> CrNO <sub>6</sub>
$M_r$	330.28	379.29
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a$ (Å)	7.477(1)	9.786(1)
$b$ (Å)	9.591(1)	10.649(1)
$c$ (Å)	11.090(1)	16.435(2)
$\alpha$ (°)	73.08(2)	
$\beta$ (°)	72.89(2)	98.60(1)
$\gamma$ (°)	77.19(2)	
$V$ (Å <sup>3</sup> )	719.1(2)	1693.5
$Z$	2	4
$D_{\text{ber.}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.525	1.488
$\mu$ (Mo- $K_\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )	9.3	6.9
$F$ (000) (e)	336	776
$T$ (°C)	Raumtemperatur	-35
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Syntex-P2 <sub>1</sub>
Strahlung	Mo- $K_\alpha$ , $\lambda$ 0.71069 Å	Mo- $K_\alpha$ , $\lambda$ 0.71069 Å
Monochromator	Graphit	Graphit
Scan	$\omega$	$\omega$
Scan-Breite (in $\omega$ )	0.8 + 0.35 tg $\theta$	0.8
(sin $\theta$ / $\lambda$ ) <sub>max</sub>	0.594	0.572
$hkl$ -Bereich	-8/+4, $\pm 11$ , $\pm 13$	+11, +12, $\pm 18$
Reflexe (gem.)	3954	3001
Reflexe (unabh.)	2418	2668
$R_{\text{int.}}$	0.0085	0.023
Reflexe beob.	2255	2110
	[ $F_0 \geq 4.0\sigma(F_0)$ ]	[ $F_0 \geq 4.0\sigma(F_0)$ ]
Absorptions-Korr.	keine	empirisch
rel. Transmission		0.76–1.00
Lösung	direkte Methoden	Patterson
H-Atome	berechnet	gefunden
Parameter verf.	188 <sup>a</sup>	226 <sup>a</sup>
$R^b$	0.028	0.039
$R_w^c$	0.027	0.037
$\Delta\rho$ fin [e/Å <sup>3</sup> ]	0.20/-0.17	$\pm 0.28$

<sup>a</sup> Anisotrop, H-Atome konstant mit  $U_{\text{iso}} = 0.05 \text{ \AA}^2$ . <sup>b</sup>  $R = \Sigma(\|F_0| - |F_c|\|) / \Sigma|F_0|$ . <sup>c</sup>  $R_w = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_0^2]^{1/2}$ ;  $w = 1/\sigma^2(F_0)$ . Minimierte Funktion:  $\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2$ .

Tabelle 10

Fractionelle Atomkoordination und äquivalente, isotrope thermische Parameter für X ( $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$ , wobei  $U_i$  die Eigenwerte der  $U_{ij}$ -Matrix sind)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Cr(1)	0.2055(1)	0.2290(1)	0.1248(1)	0.027
O(1)	0.1375(2)	0.3345(2)	0.0129(1)	0.035
O(2)	0.5953(2)	0.1516(2)	0.1996(1)	0.038
O(5)	0.3880(3)	0.0537(3)	0.0426(2)	0.068
O(6)	0.3012(3)	0.0766(2)	0.2742(2)	0.046
O(7)	-0.0225(3)	0.0353(2)	0.0914(2)	0.052
O(8)	0.0491(2)	0.3646(2)	0.2438(1)	0.042
N(1)	0.4545(2)	0.4029(2)	0.1873(1)	0.028
C(1)	0.3449(3)	0.3750(3)	0.1333(2)	0.024
C(21)	0.3190(3)	0.4688(3)	0.0651(2)	0.026
C(22)	0.3914(3)	0.5801(3)	0.0594(2)	0.035
C(23)	0.3565(4)	0.6621(3)	-0.0057(2)	0.042
C(24)	0.2478(4)	0.6326(3)	-0.0665(2)	0.043
C(25)	0.1736(4)	0.5234(3)	-0.0636(2)	0.041
C(26)	0.2090(3)	0.4434(3)	0.0031(2)	0.031
C(27)	0.0402(4)	0.2905(3)	-0.0563(2)	0.048
C(3)	0.5038(3)	0.3329(3)	0.2628(2)	0.032
C(41)	0.6219(3)	0.2507(3)	0.2530(2)	0.031
C(42)	0.7573(3)	0.2515(3)	0.2844(2)	0.036
C(43)	0.8188(3)	0.1470(3)	0.2501(2)	0.034
C(44)	0.7193(4)	0.0914(3)	0.1997(2)	0.039
C(5)	0.3202(4)	0.1248(3)	0.0699(2)	0.044
C(6)	0.2666(3)	0.1377(3)	0.2149(2)	0.033
C(7)	0.0620(4)	0.1118(3)	0.1012(2)	0.036
C(8)	0.1040(3)	0.3187(3)	0.1944(2)	0.027

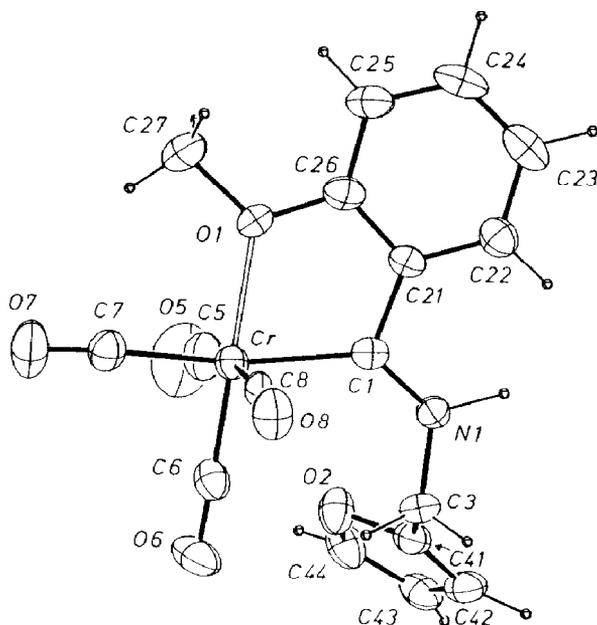


Fig. 2. Molekülstruktur von X im Kristall (ORTEP, die thermischen Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien).

Bemerkenswerterweise kommt es im Kristall zu einer lockeren intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem N-ständigen H-Atom HN(1) und einem benachbarten Carbonyl-O-Atom O(6) (N(1)–O(6)  $(1 - x, 0.5 + y, 0.5 - z)$  3.014(4) Å; HN(1)–O(6) 2.04 Å). Ansonsten werden keine anomal kurzen intermolekularen Kontakte beobachtet.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß und mit nachgereinigtem Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Stickstoff gesättigt und über Molekularsieb 4 Å getrocknet. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Typ 60, Korngröße 0.06–0.2 mm) wurde einen Tag im Hochvakuum getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

IR-Spektren: Perkin–Elmer Spektrometer, Modell 281 und Nicolet FT-IR Spektrometer, Modell 5 DX.

<sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: JEOL PMX 60, JEOL FX 270, Bruker AX 300 sowie Bruker WH 400.

Massenspektren: Varian MAT, Typ 311A, und Varian MAT, Typ CH 7A. Die analytischen Daten der neu dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11

Analytische Daten von I–X

Komplex	Ausbeute (%) (bez. auf)	Summenformel	Mol.Masse Gef. <sup>g</sup> (ber.)	Analysendaten (Gef. (ber.) (%))				
				C	H	N	O	Cr/Mo
I <sup>a</sup>	82 <sup>c</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> CrO <sub>7</sub>	(342.22)					
IIa	60 <sup>d</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> MoO <sub>7</sub>	(386.17)	42.80 (43.54)	2.47 (2.81)			
IIIa	79 <sup>e</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> WO <sub>7</sub>	474 <sup>g</sup> (474.08)	35.28 (35.47)	1.97 (2.13)			
IV	80 <sup>c</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> CrO <sub>6</sub> S	358 (358.28)	46.80 (46.93)	2.65 (2.81)			
V <sup>b</sup>	76 (I)	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> CrO <sub>6</sub>	(314.22)					
VIa	95 (IIa)	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> MoO <sub>6</sub>	360 <sup>h</sup> (358.16)	43.65 (43.60)	3.10 (2.81)		26.85 (26.80)	26.77 (26.79)
VIIa	92 (IIIa)	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> WO <sub>6</sub>	446 (446.07)	35.02 (35.00)	2.31 (2.26)			
VIII	91 <sup>f</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> CrO <sub>5</sub> S	330 (330.28)	47.36 (47.28)	3.08 (3.05)			
IX	54 (VIII)	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> CrNO <sub>4</sub> S	355 (355.29)	50.09 (50.71)	3.85 (3.94)	3.65 (3.69)		
X	86 (V)	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> CrNO <sub>6</sub>	379 (379.29)	53.14 (53.83)	3.51 (3.45)	3.76 (3.76)		13.81 (13.70)

<sup>a</sup> Lit. 13. <sup>b</sup> Lit. 5. <sup>c</sup> Cr(CO)<sub>6</sub>. <sup>d</sup> Mo(CO)<sub>6</sub>. <sup>e</sup> W(CO)<sub>6</sub>. <sup>f</sup> Bezogen auf umgesetztes IIIa. <sup>g</sup> Bez. auf <sup>184</sup>W. <sup>h</sup> Bez. auf <sup>98</sup>Mo. <sup>g</sup> Massenspektrometrisch.

### Allgemeine Arbeitsvorschriften

*Pentacarbonyl[methoxy(methoxy-2-phenyl)carben]chrom, -molybdän, -wolfram (I–III) und Pentacarbonyl[methoxy(methylmercapto-2-phenyl)carben]chrom (IV).* Eine Lösung von 25 mmol Arylbromid in 50 ml Diethylether wird bei 0 °C innerhalb von 15 min mit einer äquimolaren Menge einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt. Danach rührt man noch 30 min bei Raumtemperatur. Die gelbe Lösung wird innerhalb von 30 min bei –30 °C zu einer Suspension von 25 mmol des jeweiligen Hexacarbonyls in 50 ml Ether zugetropft, wobei sich die Lösung braun färbt. Man läßt noch 2 h rühren, wobei gelbes Lithiumacylmetallat ausfällt, das nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum in kaltem Methylenchlorid suspendiert und durch Zugabe von 40 mmol Trimethyl- bzw. Triethylxoniumtetrafluoroborat alkyliert wird. Nach Filtration über Kieselgel und Entfernen des Lösungsmittels werden die Verbindungen säulenchromatographisch bei –30 bis –60 °C (Kieselgel) mit Pentan/Methylenchlorid (3/2) gereinigt, und man erhält die Komplexe I, III und IV in analysenreiner Form. Von II konnten aufgrund seiner Thermolabilität keine zufriedenstellenden Analysenwerte erhalten werden.

*cis-Tetracarbonyl[methoxy(methoxy-2-phenyl)carben-C,O]chrom, -molybdän, -wolfram (V–VII) und cis-Tetracarbonyl[methoxy(methylmercapto-2-phenyl)carben-C,S]chrom (VIII).* Eine Lösung von 10 mmol der Verbindungen I bzw. III, IV wird in einem Lösungsmittelgemisch aus 15 ml t-Butylmethylether und 15 ml Hexan bei gleichzeitigem Durchleiten eines schwachen Stickstoffstroms 2–3 h unter Rückfluß gerührt. Die Chromatographie des zuvor getrockneten Kristallpulvers an Kieselgel mit Pentan/Methylenchlorid liefert analysenreine Produkte. *Cis-Tetracarbonyl[methoxy(methoxy-2-phenyl)carben-C,O]molybdän (VIIa)* wird durch Decarbonylierung der frisch dargestellten Verbindung IIa im Hochvakuum dargestellt.

*cis-Tetracarbonyl[allylamino(methylmercapto-2-phenyl)-carben-C,S]chrom (IX) und cis-Tetracarbonyl[furfurylamino(methoxy-2-phenyl)carben-C,O]chrom (X).* Eine Lösung 5 mmol V bzw. VIII in 25 ml Methylenchlorid wird bei –20 °C mit der 2–6-fachen Menge Amin versetzt und 2 h gerührt; die schwarze Lösung verfärbt sich dabei nach rot. Man reinigt chromatographisch (Pentan/Methylenchlorid (1/1)) und erhält analysenreine rote Kristalle.

### Röntgenstrukturanalysen von VIII und X

Ein geeigneter Einkristall von X wurde bei Trockeneistemperatur unter Argon in ein Markröhrchen eingeschmolzen und direkt auf dem Diffraktometer untersucht. Tabelle 9 enthält die Kristalldaten und wichtige Angaben zur Strukturanalyse, Tabelle 7 und 10 die Koordinaten der Nicht-H-Atome. Vollständige Listen der Atomkoordinaten und thermischen Parameter wurden hinterlegt [14]. Verwendete Programme: SHELXS-86 [15] (Strukturlösung), SHELX-76 [16] (Verfeinerung), SCHAKAL [17], PLATON-88 [18], sowie eigene Routinen [19].

### Dank

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

### Literatur

- 1 K.H. Dötz, A. Tiriliomis, K. Harms, M. Regitz und U. Annen, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) im Druck.

- 2 Neuere Übersichten: (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587; (b) W.D. Wulff, P.-C. Tang, K.-S. Chan, J.S. McCallum, D.C. Yang und S.R. Gilbertson, *Tetrahedron*, 41 (1985) 5813; (c) K.H. Dötz, *Metal Carbenes in Cycloaddition Reactions*, in A. de Meijere und H. tom Dicck (Hrsg.), *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1988.
- 3 Übersicht: K.H. Dötz, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 57.
- 4 (a) K.H. Dötz und M. Popall, *Tetrahedron*, 41 (1985) 5797; (b) K.H. Dötz und M. Popall, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 665.
- 5 K.H. Dötz, W. Sturm, M. Popall und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 267.
- 6 K.H. Dötz, B. Fügen-Köster und D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 489; vgl. Dissertation W. Sturm, TU München 1986.
- 7 H.G. Raubenheimer, S. Lotz, H.W. Viljoen und A.A. Chalmers, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 249.
- 8 B.E. Mann und B.F. Taylor, *<sup>13</sup>C-NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, 1981, London.
- 9 vgl. C.G. Kreiter und E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 761.
- 10 J. Müller und J.A. Connor, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1148.
- 11 H.G. Raubenheimer, J.C.A. Boeyens und S. Lotz, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 145.
- 12 U. Schubert, P. Friedrich und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 144 (1978) 175.
- 13 E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier, J. Müller und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 237.
- 14 Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53078, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.
- 15 G.M. Sheldrick in G.M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard (Hrsg.), *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, 1985, S. 175.
- 16 G.M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Cambridge, England (1976).
- 17 E. Keller, Freiburg (1986).
- 18 A.L. Spek, Utrecht (1986).
- 19 G. Müller, Technische Universität München.