

Journal of Organometallic Chemistry, 379 (1989) 277–288
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20355

Metallkomplexe funktioneller Isocyanide

XX *. Unerwartetes Resultat einer Cycloaddition zwischen Metallonitrilylid und Ketenimin

Wolf Peter Fehlhammer *, Gerhard Zinner, Gerhard Beck und Joachim Fuchs

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstr. 34-36,
 1000 Berlin 33 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 7. August 1989)

Abstract

The metallo-nitrile ylides $M(\text{CO})_5\text{CN}\bar{\text{C}}\text{H}^+\text{PPh}_3$ ($M = \text{Cr}$ (**1a**), W (**1b**)) react with triphenylketeneimines (2/1) to give one equivalent of triphenylphosphine and the organometallic compounds **3a,b** in which a pentacarbonylmetal-6 bound carbenoid [3 + 2]-cycloaddition product has undergone CC-coupling with a second molecule of the starting complex **1**. Hydrolysis converts **3a,b** into $\text{O}=\text{PPh}_3$ and **4a,b**; as established by X-ray crystallography, **4b** is a dinuclear tungsten complex with a (4-isocyanomethyl)imidazolidine-2-ylidene bridging ligand. The spectroscopic data and possible reaction paths are discussed.

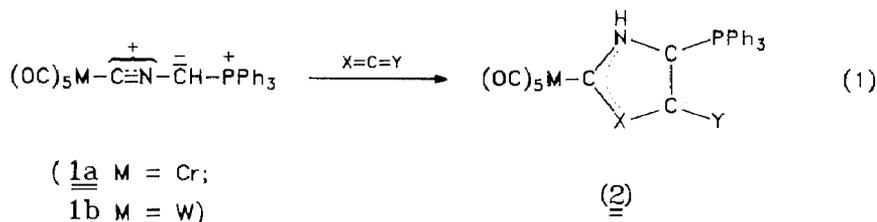
Zusammenfassung

Die Metallonitrilylide $M(\text{CO})_5\text{CN}\bar{\text{C}}\text{H}^+\text{PPh}_3$ ($M = \text{Cr}$ (**1a**), W (**1b**)) reagieren mit Triphenylketenimin (2/1) zu einem Äquivalent Triphenylphosphan und den metallorganischen Verbindungen **3a,b**, in denen ein carbenartig an Pentacarbonylmetall-6 koordiniertes [3 + 2]-Cycloadditionsprodukt mit einem zweiten Molekül Ausgangskomplex **1** eine CC-Verknüpfung eingegangen ist. **3a,b** hydrolysieren leicht zu $\text{O}=\text{PPh}_3$ und **4a,b**. Bei Produkt **4b** handelt es sich nach Röntgenstrukturanalyse um einen zweikernigen Wolframkomplex mit verbrückendem (4-Isocyanmethyl)imidazolidin-2-yliden-Liganden. Spektroskopische Daten und mögliche Bildungswege werden diskutiert.

Wir haben in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, dass koordinierte α -metallierte Isocyanide als 1,3-Dipole mit Mehrfachbindungssystemen [3 + 2]-Cycloadditionen

* XIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

eingehen [2–6]. Zuletzt berichteten wir über produkt- und regiospezifisch verlaufende Reaktionen Triphenylphosphonio-substituierter und damit stabiler, in Substanz isolierbarer Metallo-Nitrilylide (**1**) mit den Heteroallenen CS₂, MeNCO und PhNCS, die zu carbenartig gebundenen Fünfringheterozyklen (**2**) führen (Gl. 1) [7].



Netzt setzten wir die Dipole **1a** und **1b** mit äquimolaren Mengen Triphenylketenimin um und isolierten beide Male kristalline Produkte **3**, die wie $\{2 \cdot \underline{\underline{1}} + Ph_2C_2NPh - PPh_3\}$ analysierten. Das zur 2/1-Stöchiometrie fehlende Triphenylphosphan liess sich in der Reaktionslösung nachweisen (Gl. 2).



Chromatographie von **3** an Kieselgel führte zu neuen Produkten **4** und einem Äquivalent Triphenylphosphanoxid. Die gleiche Umwandlung – offensichtlich eine Hydrolyse von **3** – liess sich auch direkt durch Wasserzusatz zu einer CH₂Cl₂-Lösung von **3** bewerkstelligen (siehe Gl. 3).

Röntgenstrukturanalyse von **4b** *

Das Kristallgitter von **4b** rekrutiert sich aus diskreten Molekülen mit H···H- (H···O-) Kontaktabständen ≥ 2.43 (2.56) Å, deren Konstitution Fig. 1 zeigt. In Tab. 1 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel, in Tab. 2 die

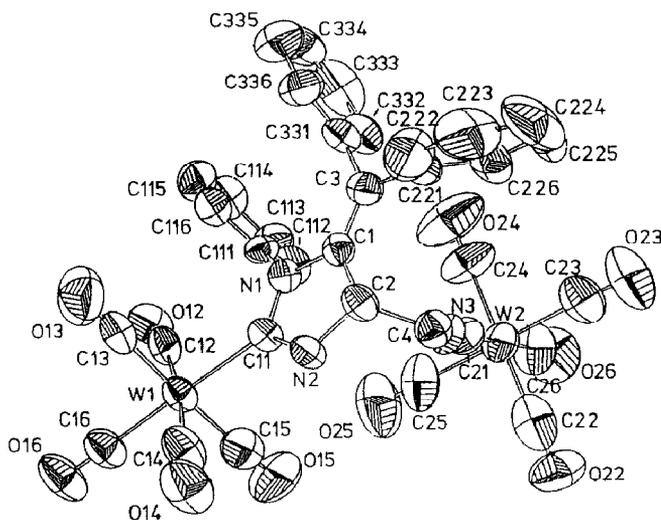


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls **4b**.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54017, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1

Ausgewählte Kontakt- sowie Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in **4b**^{a,b}

<i>Kontaktabstände</i>			
H225...H2 ^I	2.43	H113...O22 ^{II}	2.68(2)
O16...H2 ^{III}	2.56(1)	H224...O15 ^I	2.68(2)
H115...O22 ^{IV}	2.59(2)	H42...C226 ^V	2.75(2)
H115...H336 ^{III}	2.61	O26...O23 ^{VI}	2.98(3)
<i>Bindungsabstände</i>			
W1-C11	2.237(12)	W2-C21	2.119(14)
W1-C12	2.070(19)	W2-C22	1.975(29)
W1-C13	2.035(18)	W2-C23	2.018(19)
W1-C14	2.013(17)	W2-C24	2.036(19)
W1-C15	2.039(18)	W2-C25	2.016(20)
W1-C16	1.999(17)	W2-C26	2.008(17)
C11-N1	1.357(16)	C21-N3	1.14(2)
N1-C1	1.438(15)	C4-N3	1.422(17)
C1-C2	1.491(17)	C2-C4	1.529(17)
C2-N2	1.459(15)		
N2-C11	1.320(15)	C1-C3	1.334(17)
		C3-C221	1.493(19)
N1-C111	1.435(15)	C3-C331	1.513(17)
<i>Bindungswinkel</i>			
N2-C11-N1	106.2(10)	W1-C11-N1	130.3(8)
C11-N1-C1	112.1(10)	W1-C11-N2	123.5(9)
N1-C1-C2	105.1(10)		
C1-C2-N2	100.7(9)	C11-N1-C111	122.9(9)
C2-N2-C11	115.5(10)	C1-N1-C111	124.3(10)
W2-C21-N23	175.4(20)	N1-C1-C3	128.6(11)
C21-N3-C4	172.6(13)	C2-C1-C3	126.1(10)
C2-C4-N3	112.0(10)		
		C1-C2-C4	116.2(10)
C1-C3-C221	118.8(11)	N2-C2-C4	111.0(10)
C1-C3-C331	126.6(11)		
C221-C3-C331	114.5(10)		

^a Die römischen Ziffern bezeichnen folgende symmetrieäquivalente Positionen: I $x+0.5, 1-y, -z$; II $x+0.5, 1-y, 1-z$; III $x, 0.5-y, z+0.5$; IV $x+0.5, y-0.5, 0.5-z$; V $x-0.5, 1-y, -z$; VI $x, 1.5-y, z+0.5$. ^b Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen an.

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren niedergelegt. Die relativ hohen Standardabweichungen sind durch die azentrische Raumgruppe bedingt.

4b ist ein zweikerniger Wolframkomplex mit verbrückendem (4-Isocyanmethyl)imidazolidin-2-yliden-Liganden. Der zum carbenoid gebundenen Teil gehörige W1-C11-Abstand ist mit 2.237(12) Å deutlich kürzer als eine W-C(*sp*³)-Einfachbindung, wie sie z.B. in $\text{NEt}_4[\text{W}\{\text{CH}(\text{OMe})\text{Ph}\}(\text{CO})_5]$ (2.34(1) Å) [8] vorliegt. Sehr gute Übereinstimmung besteht hingegen mit den entsprechenden Abmessungen im verwandten $\text{NEt}_3\text{H}[\text{W}\{\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}(\text{O}^-)\text{NPh}\}(\text{CO})_5]$ (2.240(7) Å) [6] sowie im nur einfach Heteroatom-stabilisierten Carbenkomplex $(\text{OC})_5\text{W}\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_5\text{H}_4\}$ RuCp (2.23(2) Å) [9]. Noch kürzere $(\text{OC})_5\text{W}-\text{C}(\text{Carben})$ -Bindungen werden nur in $\text{W}(\text{CO})_5\text{CPh}_2$ (2.15(1) Å) [10] und $\text{W}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}_5\text{H}_8-\text{CH}=\text{CPh}_2\}$ (2.18(1) Å)

Tabelle 2
 Fraktionale Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren ^a von **4b** ^b

Atom	x	y	z	U_{11}^c	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
W1	0.0000(0)	0.2530(2)	0.2561(4)	6.10(2)	5.64(2)	5.53(2)	-1.17(3)	-0.11(3)	1.08(2)
W2	0.1118(2)	0.5903(2)	0.3618(4)	8.47(3)	6.18(2)	6.61(3)	0.53(4)	-0.12(4)	-1.15(2)
C1	0.1791(9)	0.3978(5)	0.0681(9)	5.7(7)	4.1(5)	4.2(6)	-0.0(5)	0.4(5)	-0.3(4)
C2	0.0824(9)	0.4119(6)	0.0214(10)	5.7(7)	5.4(6)	4.7(6)	-1.3(5)	-0.6(5)	0.1(5)
C3	0.2625(9)	0.4214(5)	0.0321(10)	5.0(6)	5.4(6)	5.2(6)	-0.5(5)	0.5(5)	-0.5(5)
C4	0.0462(10)	0.4816(6)	0.0345(10)	6.2(7)	5.9(7)	5.7(7)	0.1(6)	-0.8(6)	0.8(5)
C11	0.0693(9)	0.3319(6)	0.1580(9)	4.8(6)	5.3(6)	3.1(5)	-0.8(5)	-1.0(5)	0.4(4)
C12	0.1073(15)	0.2427(6)	0.3721(13)	8.8(10)	5.4(6)	8.7(10)	-0.7(9)	1.4(10)	2.0(6)
C13	0.0721(13)	0.1893(8)	0.1588(17)	8.5(10)	5.7(8)	12.0(14)	2.4(8)	0.7(10)	0.0(9)
C14	-0.1088(14)	0.2520(8)	0.1476(12)	9.4(11)	8.2(9)	6.2(8)	-2.7(9)	-1.6(9)	1.9(7)
C15	-0.0644(13)	0.3200(9)	0.3548(15)	8.3(11)	9.4(11)	7.7(10)	-0.2(9)	-1.1(9)	2.5(9)
C16	-0.0689(12)	0.1808(8)	0.3324(14)	7.6(10)	8.3(10)	7.7(10)	-1.7(8)	-0.4(8)	2.2(8)
C21	0.0852(10)	0.5341(7)	0.2196(11)	7.1(9)	7.1(8)	6.1(7)	0.6(6)	0.3(6)	-0.9(6)
C22	-0.0226(21)	0.6198(9)	0.3488(12)	18.1(25)	8.1(10)	5.0(8)	-2.5(13)	2.4(12)	-2.4(7)
C23	0.1585(15)	0.6637(9)	0.2661(15)	11.0(14)	9.4(11)	8.3(11)	3.2(10)	-1.5(10)	0.0(9)
C24	0.2514(14)	0.5619(10)	0.3733(17)	6.9(10)	12.2(14)	12.3(15)	2.3(10)	-4.0(11)	-5.9(12)
C25	0.0677(19)	0.5158(9)	0.4565(17)	17.9(23)	7.4(10)	9.3(12)	0.5(12)	-1.7(13)	1.3(9)
C26	0.1349(20)	0.6461(8)	0.4942(14)	15.0(21)	8.4(10)	8.3(10)	-0.6(12)	-1.7(13)	-2.7(8)
C111	0.2308(8)	0.3356(5)	0.2380(9)	4.3(6)	5.5(6)	4.6(6)	0.6(5)	0.1(5)	0.5(5)
C112	0.2317(11)	0.3726(7)	0.3321(10)	7.6(9)	7.2(8)	4.7(6)	-0.8(7)	-2.2(6)	0.2(6)
C113	0.2965(12)	0.3598(8)	0.4126(14)	8.0(10)	8.6(10)	7.8(9)	0.3(8)	-0.1(9)	-1.5(8)
C114	0.3664(13)	0.3101(8)	0.3918(13)	8.8(11)	9.0(10)	6.4(8)	-0.3(9)	-2.1(8)	1.3(7)
C115	0.3649(12)	0.2744(8)	0.3013(14)	7.1(9)	7.5(8)	8.8(10)	0.9(7)	-1.7(8)	1.3(8)
C116	0.2955(10)	0.2863(6)	0.2223(11)	6.4(8)	6.3(7)	6.7(8)	-0.9(6)	-0.8(7)	1.0(6)
C221	0.2624(10)	0.4653(7)	-0.0652(13)	5.4(7)	6.8(7)	8.3(10)	-0.3(6)	1.0(7)	1.8(7)
C222	0.2444(19)	0.4413(10)	-0.1709(15)	14.7(18)	10.1(12)	8.2(11)	2.9(13)	4.3(12)	2.2(10)
C223	0.2439(21)	0.4834(14)	-0.2583(16)	12.9(17)	18.9(24)	7.9(11)	3.7(18)	3.6(12)	7.5(14)
C224	0.2633(19)	0.5431(16)	-0.2519(23)	10.4(16)	18.4(26)	13.0(19)	-3.1(17)	-0.4(15)	10.4(19)
C225	0.2834(15)	0.5699(12)	-0.1508(32)	7.1(12)	11.2(15)	26.1(36)	-1.4(11)	-2.7(17)	12.1(22)
C226	0.2787(12)	0.5310(9)	-0.0532(21)	5.3(8)	9.7(12)	18.4(21)	-2.9(8)	-3.1(11)	5.2(13)
C331	0.3614(9)	0.4041(6)	0.0743(10)	5.4(7)	6.4(7)	5.1(6)	-1.3(6)	0.2(5)	1.1(5)
C332	0.3986(12)	0.4341(7)	0.1678(11)	8.0(9)	7.9(9)	6.0(8)	-1.9(8)	-0.1(7)	0.6(7)
C333	0.4877(19)	0.4153(10)	0.1995(15)	14.7(10)	12.0(15)	6.9(10)	-5.2(15)	-3.6(12)	1.9(9)

C334	0.5398(12)	0.3700(12)	0.1467(22)	4.6(8)	15.4(19)	15.6(20)	-1.6(10)	-2.3(11)	7.5(17)
C335	0.5063(18)	0.3434(10)	0.0519(19)	8.4(12)	11.0(13)	12.8(15)	2.3(13)	1.3(15)	0.7(12)
C336	0.4159(12)	0.3612(8)	0.0162(14)	6.7(9)	8.6(10)	8.5(10)	1.0(8)	1.1(8)	0.0(8)
N1	0.1622(8)	0.3517(5)	0.1546(8)	5.4(6)	4.9(5)	3.9(5)	0.0(4)	-0.5(4)	0.3(4)
N2	0.0233(7)	0.3667(5)	0.0839(8)	5.6(6)	5.5(5)	5.5(5)	-1.0(4)	-0.1(4)	1.0(4)
N3	0.0672(9)	0.5072(5)	0.1401(9)	7.5(7)	5.5(5)	6.5(6)	1.0(5)	-0.5(6)	-0.1(5)
O12	0.1604(8)	0.2302(6)	0.4364(9)	8.2(7)	10.8(8)	6.9(6)	-1.0(6)	-2.2(6)	3.9(6)
O13	0.1162(20)	0.1526(6)	0.1090(12)	18.4(15)	8.7(8)	13.2(11)	-0.5(13)	3.2(16)	-1.7(7)
O14	-0.1767(11)	0.2520(7)	0.0940(13)	11.3(10)	11.5(10)	12.3(11)	-3.3(9)	-4.7(9)	3.1(8)
O15	-0.1003(13)	0.3569(8)	0.4097(12)	15.2(14)	12.5(11)	9.8(9)	4.3(10)	2.1(10)	-2.7(8)
O16	-0.1080(10)	0.1388(7)	0.3742(11)	11.0(9)	11.2(9)	10.7(9)	-4.6(8)	-2.3(8)	5.5(8)
O22	-0.1033(12)	0.6394(9)	0.3407(13)	10.0(10)	15.3(13)	10.4(10)	3.8(10)	1.8(8)	0.3(9)
O23	0.1778(18)	0.7045(9)	0.2081(18)	21.9(22)	13.0(13)	17.8(16)	-4.6(14)	2.6(16)	6.3(13)
O24	0.3272(14)	0.5464(11)	0.3795(17)	11.5(13)	20.0(18)	17.8(17)	6.2(13)	-5.3(12)	-8.1(15)
O25	0.0439(19)	0.4778(8)	0.5188(15)	24.8(26)	12.1(12)	14.3(13)	-1.3(14)	1.6(15)	5.1(10)
O26	0.1441(15)	0.6772(8)	0.5726(13)	19.6(22)	13.5(11)	10.9(10)	-1.6(12)	0.5(12)	-6.3(9)
H2	-0.0462	0.3629	0.0718	7.6					
H21	0.0750	0.4025	-0.0544	7.6					
H41	0.0709	0.5084	-0.0225	7.6					
H42	-0.0276	0.4826	0.0177	7.6					
H112	0.1794	0.4080	0.3427	7.6					
H113	0.2910	0.3827	0.4798	7.6					
H114	0.4075	0.3023	0.4450	7.6					
H115	0.4024	0.2391	0.2887	7.6					
H116	0.2900	0.2603	0.1562	7.6					
H222	0.2316	0.3950	-0.1794	7.6					
H223	0.2160	0.4663	-0.3345	7.6					
H224	0.2651	0.5700	-0.3116	7.6					
H225	0.2978	0.6173	-0.1541	7.6					
H226	0.2807	0.5500	0.0213	7.6					
H332	0.3535	0.4693	0.2100	7.6					
H333	0.5098	0.4331	0.2633	7.6					
H334	0.5935	0.3566	0.1708	7.6					
H335	0.5331	0.3089	0.0146	7.6					
H336	0.3819	0.3428	-0.0493	7.6					

^a Sämtliche Werte der Temperaturfaktoren sind mit 100 multipliziert. ^b Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern. ^c Bei Wasserstoffatomen isotroper Temperaturfaktor U .

[11] gefunden, in denen der elektronendefiziente Carbenkohlenstoff fast ausschliesslich durch Rückbindung vom Metall stabilisiert wird. In **4b** bewerkstelligen dies jedoch in der Hauptsache die beiden Ringstickstoffatome, die dementsprechend kurze Abstände zum Carben-C-Atom hin aufweisen.

Die Aussenwinkel am Carbenkohlenstoff sind mit $130.3(8)^\circ$ (W1-C11-N1) gegenüber $123.4(9)^\circ$ (W1-C11-N2) auffallend verschieden, wobei entgegen der Theorie der grössere Winkel der CN-Bindung mit der höheren Bindungsordnung gegenüberliegt. An $\text{NEt}_3\text{H}[\text{W}\{\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}(\text{O}^-)\text{NPh}\}(\text{CO})_5]$ wurde kürzlich eine ebensolche Asymmetrie beobachtet und mit der Abstossung zwischen Carbonylliganden und Phenylring erklärt [6,12].

Den Bindungsabständen und -winkeln zwischen und um C1, C2 und C3 zufolge ist der Heterozyklus nicht aromatisch. So handelt es sich bei der C1-C2-Bindung im Ring ($1.49(2) \text{ \AA}$) eindeutig um eine Einfachbindung, bei der exozyklischen zwischen C1 und C3 ($1.33(2) \text{ \AA}$) jedoch um eine typische Doppelbindung, wobei Winkelsummen um C1 und C3 von 359.8 bzw. 359.9° planare Anordnungen der jeweiligen Substituenten anzeigen. Auch die sp^3 -Hybridisierung von Kohlenstoff C4 ist zweifelsfrei.

Die zweite Pentacarbonylwolfram-Gruppe ist über eine Isocyanmethylenfunktion an das C2-Atom des Imidazolidin-Ringes gebunden. Ihre Gesamtstereochemie spiegelt erwartungsgemäss das im Vergleich zum *N,N*-Carben bessere, zum Carbonylliganden dagegen schlechtere π -Akzeptorvermögen eines "normalen" Isocyanids wider.

Der annähernd planare heterozyklische Carbenligand steht in Bezug auf die *cis*-CO-Liganden an W1 nicht (wie üblich [6,12,13]) "auf Lücke", sondern ist nur wenig aus der W1-C11-C12-C16-C14-Koordinationssebene herausrotiert (Tab. 3). Dagegen orientieren sich die drei Phenylringe mehr oder weniger orthogonal zum Heterozyklus, so dass konjugative Wechselwirkungen praktisch ausgeschlossen sind; folgerichtig haben die N1-C111-, C3-C221- und C3-C331-Bindungen ziemlich genau die Länge einer mittleren $\text{N}(sp^2)\text{-C}(sp^2)$ - bzw. $\text{C}(sp^2)\text{-C}(sp^2)$ -Einfachbindung.

Spektroskopische Befunde

Während in den IR-Spektren von **3a** und **3b** neben den Carbonylabsorptionen nur im NH- und Carbenbereich ($1600\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$) weitere charakteristische Banden auftreten, findet sich im Raman zusätzlich eine sehr starke Bande um 2110 cm^{-1} , die von einer CN-Valenzschwingung herrühren dürfte. Von daher war zu vermuten, dass eine der beiden Metallonitrilylid-Gruppierungen eine Cycloaddition zu einer Carbenspezies eingegangen, die andere jedoch im wesentlichen erhalten geblieben ist [14*]. Letzteres bestätigen die ^1H -gekoppelten und -entkoppelten ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Messungen, aus denen eindeutig die Anwesenheit einer CH-Gruppe und einer Phosphorylidfunktion in einer der Ausgangsverbindungen **1** sehr ähnlichen magnetischen Umgebung hervorgeht (Exp. Teil) [4,7].

In **4** hingegen sind die $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen klar IR-aktiv und in ihrer relativ hohen Lage voll mit der röntgenographisch gesicherten Natur eines *primären* Isocyanids im Einklang [15].

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 3

Abweichungen (in Å) der Atome von ausgewählten "besten Ebenen" ^a des Moleküls **4b**

I	C111	0.004	II	C221	0.008	III	C331	-0.018
	C112	0.010		C222	0.007		C332	0.016
	C113	-0.029		C223	-0.027		C333	0.011
	C114	0.018		C224	0.008		C334	-0.036
	C115	0.006		C225	0.036		C335	0.009
	C116	-0.014		C226	-0.028		C336	0.021
IV	C11	-0.022	V	N3	0.000	VI	C1	-0.010
	N1	0.027		C2	0.000		C3	0.027
	N2	-0.001		C4	0.000		C221	-0.012
	C1	-0.034					C331	-0.010
	C2	0.023						
VII	W1	0.000						
	C11	-0.051						
	C13	0.048						
	C15	0.044						
	C16	-0.117						

Ebenengleichungen

I	$0.62036I + 0.65246J - 0.43526K = 5.23562$
II	$0.97669I - 0.17813J - 0.11975K = 1.95034$
III	$0.39605I + 0.73649J - 0.54838K = 7.64520$
IV	$-0.16921I + 0.72284J + 0.66998K = 6.09080$
V	$0.87508I + 0.34503J - 0.33939K = 3.84316$
VI	$-0.05848I + 0.77851J + 0.62490K = 6.76138$
VII	$0.77146I - 0.02134J + 0.63593K = 1.87606$

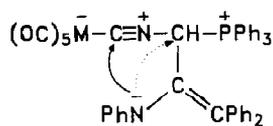
Winkel zwischen den Ebenen

I/II	57.2(9)	I/III	15.2(10)	IV/I	85.7(11)
II/III	71.3(10)	IV/II	68.0(13)	II/VI	74.3(12)
IV/III	84.3(13)	III/VI	78.0(13)	IV/V	82.8(11)
IV/VI	7.6(15)	IV/VII	73.7(23)		

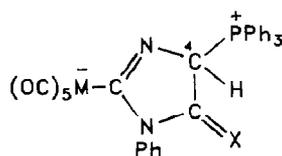
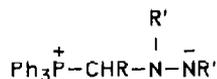
^a Proportional Z_i gewichtet.

Die ¹H-NMR-Signale der Methylenprotonen zeigen ein ABX-Aufspaltungsmuster, d.h. die Wasserstoffe der CH₂-Gruppe sind diastereotop und koppeln mit einem weiteren Wasserstoffatom. Bei diesem kann es sich nur um das der CH-Gruppe handeln, die vor der Hydrolyse dem Phosphorylid-Kohlenstoffatom unmittelbar benachbart war. Ihre Formulierung als Asymmetriezentrum in **3** und **4** findet somit auch ihre spektroskopische Bestätigung.

Als diagnostisch von einigem Wert erweisen sich ferner die ¹³C-NMR-Daten der Pentacarbonylmetall-6-Substituenten. In sämtlichen Komplexen (**3a,b**, **4a,b**) treten zwei Sätze von CO(*trans*)- und CO(*cis*)-Signalen auf, die in ihren chemischen Verschiebungen mit denen analoger einkerniger (Pentacarbonyl)-*N,N*-carben- (z.B. W(CO)₅{ $\bar{C}N(H)C(PPh_3)C(S-N)Ph$): δ 202.0 (CO(*trans*)); 197.9 (CO(*cis*)) [7]) bzw. -Isocyanid-metall-6-Komplexe hervorragend korrespondieren und somit problemlos zuzuordnen sind (Exp. Teil). Auf der Isocyanidseite lässt sich aus den δ - und $\Delta\delta(^{13}C)$ -M(CO)₅-Daten sogar die unterschiedliche Funktionalisierung der Isocyanid-Seitenkette (vgl. z. B.: **3b** und **1b** [δ 199.3 (CO(*trans*)); 195.4 (CO(*cis*))] [7])



(5)

(6a) $X = \text{CPh}_2$;(6b) $X = \text{O}$;(6c) $X = \text{S}$ 

(7)

Verwendete Messgeräte: IR: Perkin-Elmer Spectrophotometer IR 983. Raman: CARY 82 Ramanspektrometer; SPEX RAMALOG Doppelspektrometer (Laser Spectra Physics (647 nm)). NMR: JEOL FX 90Q. MS: Varian MAT 711 (Anregungsenergie 80 eV). Elementaranalysen (CHN): Heraeus, CHN-Rapid. Die Schmelzpunkte (Gallenkamp Melting Point Apparatus) sind unkorrigiert.

1. *Pentacarbonyl{pentacarbonyl[1-phenyl-3H-4-(isocyanatriphenylphosphoranyliden)methyl-5-diphenylmethyliden-imidazolidin-2-yliden]chrom-(N)C}chrom (3a)*

Zu einer Lösung von 1.23 g (2.5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}\overline{\text{C}}\text{HPPPh}_3$ in 100 ml Toluol gibt man bei Raumtemperatur 0.34 g (1.25 mmol) Triphenylketenimin und lässt 1 h rühren. Das Lösungsmittel wird entfernt, der hellbraune, schmierige Rückstand 18 h mit Petrolether gerührt und der dabei erhaltene Feststoff bei -20°C aus CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert. Gelbe Nadeln (Fp. 120°C , Zers.), die in CHCl_3 und Aceton mässig, in Dichlormethan jedoch gut löslich sind. Ausbeute: 0.71 g (57%). Analyse: Gef.: C, 61.23; H, 3.30; N, 4.20. $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{Cr}_2\text{N}_3\text{O}_{10}\text{P}$ (993.81) ber.: C, 62.85; H, 3.25; N, 4.23%. IR (KBr): 3463s ($\nu(\text{NH})$); 2100ss ($\nu(\text{CN})$); 2057st, 1919sst, breit ($\nu(\text{CO})$); 1454m ($\nu_{as}(\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{N})$) cm^{-1} . Raman (fest): 2114.5sst ($\nu(\text{CN})$); 2062.5st, 1997.5m, 1970.5m, 1938.5s, 1914m, 1880m ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 7.2 (m, Ph + NH, 31H); 4.74 (s, CH, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ 225.1 (s, C(Carben)); 221.9 (s, CO(*trans* zu Carben)); 219.0 (s, CO(*trans* zu Isocyanid)); 217.1 (s, CO(*cis* zu Carben)); 215.2 (s, CO(*cis* zu Isocyanid)); 157.5 (s, CN); 142–121 (Ph + C=C); 63.5 (d, CH, $^2J(\text{PC})$ 21 Hz); 43.5 (d, CPh₃, $^1J(\text{PC})$ 141 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 85% H_3PO_4 ext.): δ 19.7.

2. *Pentacarbonyl{pentacarbonyl[1-phenyl-3H-4-(isocyanatriphenylphosphoranyliden)methyl-5-diphenylmethyliden-imidazolidin-2-yliden]wolfram-(N)C}wolfram (3b)*

1.56 g (2.5 mmol) $\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}\overline{\text{C}}\text{HPPPh}_3$ werden wie unter 1. beschrieben mit 0.34 g (1.25 mmol) Triphenylketenimin zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung ergibt 0.93 g (59%) gelbes Produkt mit Fp. 135°C (Zers.) und gleichen Lösungseigenschaften wie 3a. Analyse: Gef.: C, 49.74; H, 2.70; N, 3.69. $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{PW}_2$

(1257.51) ber.: C, 49.67; H, 2.57; N, 3.34%. IR (KBr): 3463s ($\nu(\text{NH})$); 2063st, 1915sst ($\nu(\text{CO})$); 1456m ($\nu_{as}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$) cm^{-1} . Raman (fest): 2108sst ($\nu(\text{CN})$); 2061.5sst, 1974.5m, 1891m ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 7.2 (m, Ph, 31H); 4.78 (s, CH, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 209.5 (s, C(Carben)); 202.2 (s, CO(*trans* zu Carben)); 198.9 (s, CO(*trans* zu Isocyanid)); 198.0 (s, CO(*cis* zu Carben)); 195.0 (s, CO (*cis* zu Isocyanid)); 141.8 (s, CN (?)); 142–122 (Ph, C=C); 64.1 (dd, CH, $^1J(\text{CH})$ 149 Hz, $^3J(\text{PC})$ 25 Hz); 43.1 (d, CPh_3 , $^1J(\text{PC})$ 142 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 85% H_3PO_4 ext.): δ 19.4.

3. Pentacarbonyl{pentacarbonyl[1-phenyl-3H-4-(isocyan)-methyl-5-diphenylmethyliden-imidazolidin-2-yliden]chrom-(N)C}chrom (**4a**)

1.49 g (1.50 mmol) **3a** werden in wenig CH_2Cl_2 gelöst und auf eine Kieselgelsäule aufgebracht. Die erste gelbe Zone, die sich beim anschliessenden Eluieren mit Dichlormethan abtrennt, enthält das Produkt, das nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. noch aus CH_2Cl_2 /n-Hexan umgefällt wird. Hellgelbe Kristalle (Fp. 128 °C, Zers.), die in CHCl_3 , CH_2Cl_2 und Aceton gut löslich sind. Ausbeute: 0.58 g (53%). Analyse: Gef.: C, 54.46; H, 2.91; N, 5.63. $\text{C}_{34}\text{H}_{19}\text{Cr}_2\text{N}_3\text{O}_{10}$ (733.54) ber.: C, 55.67; H, 2.61; N, 5.73%. IR (KBr): 3469s, 3451m ($\nu(\text{NH})$); 2173st ($\nu(\text{CN})$); 2067st, 2058st, 1925sst ($\nu(\text{CO})$); 1468m ($\nu_{as}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.0 (m, Ph, 15H); 5.3 (s, CH_x , breit, 1H); 3.7 (dd, CH_AH_B , $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 15 Hz, $^3J(\text{H}_A\text{H}_X)$ 2 Hz, 1H); 3.5 (dd, CH_AH_B , $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 15 Hz, $^3J(\text{H}_B\text{H}_X)$ 4 Hz, 1H); (Aceton- d^6): δ 9.19 (s, NH, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 233.9 (s, C(Carben)); 221.0 (s, CO(*trans* zu Carben)); 216.8 (s, CO(*cis* zu Carben)); 216.0 (s, CO(*trans* zu Isocyanid)); 214.6 (s, CO(*cis* zu Isocyanid)); 166.8 (s, CN); 141–122 (Ph, C=C); 60.2 (d, $^1J(\text{CH})$ 151 Hz); 46.3 (d, $^1J(\text{CH})$ 151 Hz).

4. Pentacarbonyl{pentacarbonyl[1-phenyl-3H-4-(isocyan)-methyl-5-diphenylmethyliden-imidazolidin-2-yliden]wolfram-(N)C}wolfram (**4b**)

Hydrolyse und Aufarbeitung von 1.89 g (1.50 mmol) **3b** erfolgen entsprechend Vorschrift 3. Hellgelbe Kristalle (Fp. 185 °C, Zers.). Ausbeute: 0.81 g (54%). Analyse: Gef.: C, 40.88; H, 1.99; N, 4.28. $\text{C}_{34}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{W}_2$ (997.24) ber.: C, 40.95; H, 1.92; N, 4.21%. IR (KBr): 3461s ($\nu(\text{NH})$); 2169st ($\nu(\text{CN})$); 2068st, 1915sst ($\nu(\text{CO})$); 1466m ($\nu_{as}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.0 (m, Ph, 15H); 5.2 (s, CH_x , breit, 1H); 3.7 (dd, CH_AH_B , $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 15 Hz, $^3J(\text{H}_A\text{H}_X)$ 2 Hz, 1H); 3.5 (dd, CH_AH_B , $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 15 Hz, $^3J(\text{H}_B\text{H}_X)$ 4 Hz, 1H); (Aceton- d^6): δ 9.26 (s, NH, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 216.9 (s, C(Carben)); 201.6 (s, CO(*trans* zu Carben)); 197.4 (s, CO(*cis* zu Carben)); 195.4 (s, CO(*trans* zu Isocyanid)); 194.1 (s, CO(*cis* zu Isocyanid)); 146.9 (s, CN); 141–123 (Ph, C=C); 61.0 (d, $^1J(\text{CH})$ 149 Hz); 45.9 (d, $^1J(\text{CH})$ 149 Hz).

Röntgenstrukturanalyse von **4b**

Für die Strukturuntersuchung geeignete Einkristalle von **4b** wurden durch Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung mit Ether gewonnen. Ein quaderförmiger Kristall der Grösse $0.70 \times 0.35 \times 0.50 \text{ mm}^3$ wurde mit Kanadabalsam auf einem Glasfaden befestigt. Die Zelldimensionen ($a = 13.933(4)$, $b = 20.595(7)$, $c = 12.201(4) \text{ \AA}$, $V = 3501.1 \text{ \AA}^3$) wurden auf einem STOE-Einkristall-Diffraktometer bestimmt; mit $D_{\text{exp}} = 1.87 \text{ g cm}^{-3}$ (Schwebemethode) ergaben sich $Z = 4$ und $D_c = 1.888 \text{ g cm}^{-3}$. Aufgrund der systematischen Auslöschungen ($hk0$: $h + k = 2n$

und $h0l$: $l = 2n$) kamen die Raumgruppen $P2_1cn$ (azentrisch) oder $Pmcn$ (zentrisch) in Frage, doch liess sich in der Folge nur in $P2_1cn$ ein plausibles Strukturmodell verfeinern. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mit Graphit-monochromatisierter $Mo-K_\alpha$ Strahlung und ω -scan Technik im Bereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$. Dabei wurden 3332 unabhängige Reflexe gemessen, von denen wir 3088 als beobachtet ($F \geq 2\sigma(F_o)$) einstufen. Wegen des grossen Absorptionskoeffizienten ($\mu(Mo-K_\alpha) = 67.6 \text{ cm}^{-1}$) wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Da direkte Methoden (MULTAN) keine sinnvolle Lösung der Struktur erbrachten, wurde auf die Patterson-Synthese (Auswertung mit IMPAS [18]) zurückgegriffen. Auch hier gab es zunächst Schwierigkeiten, weil sich zwei Schweratomvektoren auf Spiegelebenen des Pattersonraumes auf vier verschiedene Weisen interpretieren liessen. Alle Möglichkeiten wurden in Fourier-Synthesen überprüft, mit der besten Lösung wurde weitergerechnet. Über Differenz-Fourier-Synthesen und Verfeinerungszyklen (X-RAY 76) wurden schliesslich alle Nichtwasserstoffatome lokalisiert. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren, Berechnung (jedoch nicht Verfeinerung) der fehlenden Wasserstoffatomlagen unter Annahme idealer Geometrie und nach anomaler Dispersionskorrektur, bei der das Vorzeichen des Imaginäranteils variiert wurde, ergab sich ein Übereinstimmungsfaktor von $R = 3.8\%$. Eine Wichtung der Messdaten (Wichtungsschema $w = xy$: $x = 1$ für $\sin \theta > 0.38$; $x = \sin \theta / 0.38$ für $\sin \theta \leq 0.38$; $y = 1$ für $F_o < 90.0$; $y = 90.0 / F_o$ für $F_o \geq 90.0$) senkte diesen Wert auf 3.6% (R_w).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige finanzielle Förderung unserer Arbeit. Prof. R. Aumann, Universität Münster, gilt unser Dank für Diskussionsbeiträge zum Mechanismus.

Literatur

- 1 W.P. Fehlhammer und G. Beck, J. Organomet. Chem., 379 (1989) 97.
- 2 W.P. Fehlhammer, K. Bartel und W. Petri, J. Organomet. Chem., 87 (1975) C34.
- 3 W.P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl und D. Achatz, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1044.
- 4 G. Zinner und W.P. Fehlhammer, Angew. Chem., 97 (1985) 990; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 979.
- 5 W.P. Fehlhammer, D. Achatz, U. Plaia und A. Völkl, Z. Naturforsch. B, 42 (1987) 720.
- 6 W.P. Fehlhammer, A. Völkl, U. Plaia und G. Beck, Chem. Ber., 120 (1987) 2031.
- 7 W.P. Fehlhammer, G. Zinner und M. Bakola-Christianopoulou, J. Organomet. Chem., 331 (1987) 193.
- 8 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, H.E. Tuinstra, L.D. Albin und J.C. Calabrese, Inorg. Chem., 17 (1978) 3045.
- 9 E.O. Fischer, F.J. Gammel, J.O. Besenhard, A. Frank und D. Neugebauer, J. Organomet. Chem., 191 (1980) 261.
- 10 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 2127.
- 11 J.-C. Daran und Y. Jeannin, Acta Cryst. B, 36 (1980) 1392.
- 12 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 13 R.J. Sundberg und R.B. Martin, Chem. Rev., 74 (1974) 471.
- 14 Auch die Ausgangsverbindungen **1** weisen im IR nur äusserst schwache und ungewöhnlich langwellige $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen (KBr: 2107 (**1a**), 2099 (**1b**) cm^{-1}) auf: [4,7].
- 15 R.W. Stephany, Dissertation, Rijksuniversiteit Utrecht, 1973.

- 16 H.-J. Bestmann und R. Zimmermann, in Houben-Weyl, Bd. E1, Organische Phosphorverbindungen I, S. 741, Thieme Verlag, Stuttgart, 1982; Fortschr. Chem. Forsch. 20 (1971) 103.
- 17 G. Zinner, M. Bakola-Christianopoulou und W.P. Fehlhammer, in R.B. King und J.J. Eisch (Hrsg.), Organometallic Syntheses, Vol. 4, S. 82, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- 18 P. Luger und J. Fuchs, Acta Cryst., A 42 (1986) 380.