

*Journal of Organometallic Chemistry*, 410 (1991) C9–C12  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21857PC

Preliminary communication

## Koordinationschemie tripodaler Triisocyanid-Liganden: Synthese von Komplexen des Typs $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{NC}-\text{M}(\text{CO})_x]_3$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}, x = 5$ ; $\text{M} = \text{Fe}, x = 4$ ) und Kristallstruktur von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{NC}-\text{W}(\text{CO})_5]_3$

F. Ekkehardt Hahn \* und Matthias Tamm

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
 W-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

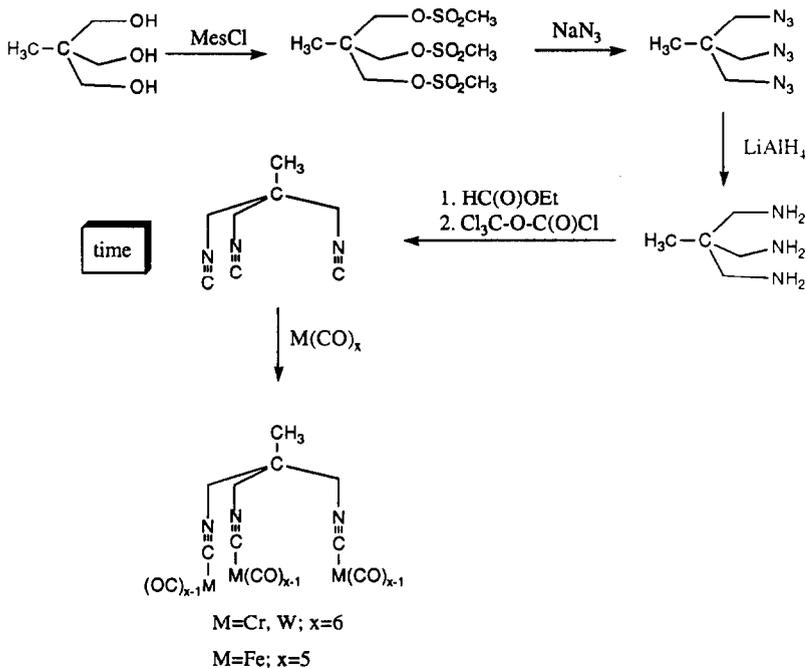
(Eingegangen den 5. März 1991)

### Abstract

The triisocyanide ligand  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{NC})_3$ , *time*, reacts with metal carbonyls  $\text{M}(\text{CO})_x$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}, x = 6$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, x = 5$ ) to give the triply metal carbonyl substituted complexes  $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{NC}-\text{M}(\text{CO})_x]_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}, x = 5$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, x = 4$ ).  $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{NC}-\text{W}(\text{CO})_5]_3$  was characterized by an X-ray structure determination.

Wir berichteten kürzlich über die Darstellung und das koordinationschemische Verhalten einer Reihe tripodaler Triisocyanid-Liganden [1–3]. Diese Liganden wurden entwickelt, um die bisher unbekanntenen Chelatkomplexe mit tripodalen Triisocyanid-Liganden zu erhalten. Wir haben auch versucht, tripodale Liganden zur Überbrückung einer Trimetall-Einheit, wie in  $\text{Fe}_3\text{CO}_{12}$  oder  $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}$  einzusetzen [4]. Bei der Umsetzung dieser Trimetall-Cluster mit den beschriebenen [1–3] Triisocyanid-Liganden konnten wir aber nur die bereits beschriebene [4] Zersetzung des Trimetall-Clusters beobachten. Wir schlagen daher einen neuen Weg zur Synthese Triisocyanid-substituierter Trimetall-Cluster vor und berichten hier über erste Ergebnisse auf diesem Wege.

Einkernige Metallcarbonyle lassen sich mit einzähnigen Isocyaniden substituieren [5,6]. Wird ein Triisocyanid-Ligand  $\text{R}(\text{NC})_3$  mit drei Äquivalenten eines einkernigen Metallcarbonyls umgesetzt, so werden Komplexe der Form  $\text{R}[\text{NC}-\text{M}(\text{CO})_x]_3$  erhalten ( $\text{R} = \text{Cyclohexyl}$  [4]). Bei geeigneter Geometrie von  $\text{R}$  sollte es möglich sein, einen  $\text{R}(\text{NC})_3$ -substituierten Trimetall-Cluster  $\text{R}[\text{NC}-\text{M}(\text{CO})_{x-1}]_3$  durch Abspaltung von 3 Carbonyl-Liganden aus  $\text{R}[\text{NC}-\text{M}(\text{CO})_x]_3$  zu erhalten. Durch dieses Vorgehen wird die Substitutionsreaktion am bereits gebildeten Trimetall-Cluster vermieden. Der Triisocyanid-Ligand darf allerdings nicht zu Bildung von Chelatkomplexen geeignet sein, sondern muß mit drei Äquivalenten des einkernigen Metallcarbonyls jeweils unter Substitution nur einer Carbonyl-Funktion reagieren.



Schema 1. Synthese des Liganden **time** und seine Reaktion mit einkernigen Metallcarbonylen.

Wir haben den Liganden CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>NC)<sub>3</sub>, **time**, der diesen Anforderungen entspricht, hergestellt und seine Reaktion mit einkernigen Metallcarbonylen untersucht. Der Ligand **time** wird gemäß Schema 1 erhalten. Für die Synthese der Isocyanid-Funktionen wurde die Methode von Ugi und Meyr [7] gewählt. Der Ligand ist ein farbloser kristalliner Feststoff, der vollständig charakterisiert wurde [8\*].

Bei der Umsetzung von **time** mit M(CO)<sub>5</sub>(THF) (M = Cr, W) [5] oder Fe(CO)<sub>5</sub> [6] erhielten wir die Komplexe CH<sub>3</sub>C[CH<sub>2</sub>NC-M(CO)<sub>x</sub>]<sub>3</sub> (M = Cr, W, x = 5; M = Fe, x = 4) [9\*]. Die Verbindungen sind mit Ausnahme des luft- und lichtempfindlichen CH<sub>3</sub>C[CH<sub>2</sub>NC-Fe(CO)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>, luftstabile kristalline Feststoffe, die vollständig charakterisiert wurden. Sie sind in Ethern und chlorierten Kohlenwasserstoffen gut, in Hexan und Pentan aber nur schlecht löslich.

In den <sup>13</sup>C-NMR Spektren des Chrom- und des Wolfram-Derivates sind die Absorptionen für die *cis*- und die *trans*-Carbonyl-Gruppen deutlich zu unterscheiden, während für CH<sub>3</sub>C[CH<sub>2</sub>NC-Fe(CO)<sub>4</sub>]<sub>3</sub> aufgrund der Pseudorotation nur eine Carbonyl-Resonanz im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum gefunden wird. Die Isocyanid-Absorptionen im IR-Spektrum liegen im erwarteten Bereich [4].

CH<sub>3</sub>C[CH<sub>2</sub>NC-W(CO)<sub>5</sub>]<sub>3</sub> läßt sich aus Chloroform in Form schöner farbloser Kristalle gewinnen. Die Röntgenstrukturanalyse [10\*] dieser Verbindung (Fig. 1) bestätigt die angenommene Molekülgeometrie. Drei W(CO)<sub>5</sub>-Einheiten sind über den Liganden **time** verbrückt. Bindungslängen und Winkel in CH<sub>3</sub>C[CH<sub>2</sub>NC-

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

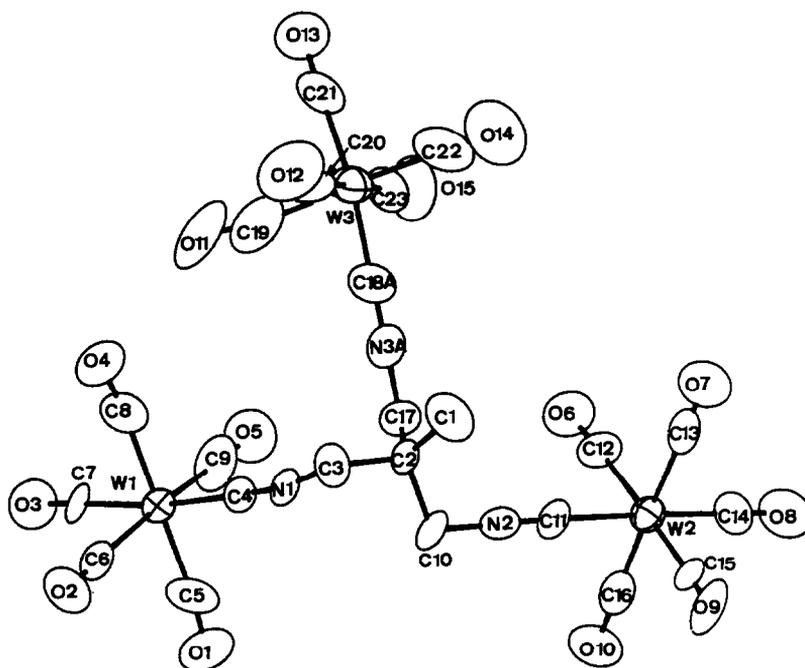


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung von  $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{NC}-\text{W}(\text{CO})_5]_3$ . Eine Isocyanid-Gruppe ist fehlgeordnet. Von den alternativen Positionen (C18A, C18B, N3A, N3B) wurden nur die mit A bezeichneten Atome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–C4 2.08(2), W1–C5 1.99(2), W1–C6 2.17(2), W1–C7 2.04(2), W1–C8 2.02(2), W1–C9 1.99(2), W2–C11 2.11(2), W2–C12 2.02(2), W2–C13 2.04(2), W2–C14 1.93(2), W2–C15 2.00(2), W2–C16 1.91(2), W3–C18A 1.98(4), W3–C19 2.06(3), W3–C20 2.11(2), W3–C21 1.95(2), W3–C22 2.04(3), W3–C23 2.02(2); die Winkel an den drei W-Atomen weichen nur geringfügig von den Winkeln eines regulären Oktaeders ab. Die größte Abweichung wird für die Winkel unter Einbeziehung der fehlgeordneten Atome C18A und C18B beobachtet.

$\text{W}(\text{CO})_5]_3$  entsprechen den Erwartungen für Pentacarbonylwolframisocyanide (Fig. 1). Die W–CN- und W–CO-Bindungen sind fast linear. Die Abstände zwischen den drei W-Atomen liegen zwischen 7.65 Å und 9.42 Å.

$\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{NC}-\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$  sollte beim Bestrahlen zum Cluster unter Bildung von 3 Fe–Fe-Bindungen reagieren. Diese Reaktion ist geometrisch möglich. Beim Bestrahlen von  $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{NC}-\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$  wird auch tatsächlich eine starke CO-Entwicklung beobachtet und die gelbe Reaktionslösung färbt sich innerhalb weniger Minuten dunkelgrün. Nach 1 h läßt sich die Ausgangsverbindung nicht mehr nachweisen (DC-Kontrolle). Bisher gelang es noch nicht, Kristalle dieses Reaktionsproduktes zu erhalten. Die Kernresonanzspektren der Verbindung zeigen die Präsenz des Liganden time sowie von Carbonyl-Gruppen. Weitere Arbeiten zur Klärung der Molekülstruktur dieser Verbindung sind im Gange.

## Literatur und Bemerkungen

- 1 F.E. Hahn und M. Tamm, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 213.
- 2 F.E. Hahn und M. Tamm, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) C19.
- 3 F.E. Hahn, M. Tamm, A. Dittler-Klingemann und R. Neumeier, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 4 R.A. Michelin und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3853.

- 5 D. Lentz, Chem. Ber., 117 (1984) 415.
- 6 W. Hieber und D. von Pigenot, Chem. Ber., 89 (1956) 616.
- 7 I. Ugi und R. Meyr, Chem. Ber., 93 (1969) 239.
- 8 Time bildet farblose Kristalle, die löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen, Aceton, und Ethern sind. Gef.: C, 65.74; H, 6.19; N, 28.37.  $C_8H_9N_3$ ,  $M = 201.23$ , ber.: C, 65.29; H, 6.16; N, 28.55%.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 80 MHz,  $\delta$ , ppm): 3.51 (s, br, 6H,  $CH_2-NC$ ); 1.27 (s, 3H,  $CH_3-C$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 20.15 MHz,  $\delta$ , ppm) 161.3 (s, br,  $CH_2NC$ ); 45.7 (t,  $^1J(NC) = 6.3$  Hz,  $CH_2-NC$ ); 38.3 ( $CH_3-C$ ); 18.0 ( $CH_3-C$ ). IR (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2150 (NC).
- 9 In einer typischen Synthese für die Darstellung von  $CH_3C[CH_2NC-W(CO)_5]_3$  wurden 717 mg (2.04 mmol)  $W(CO)_6$  in 180 ml absolutem THF mit einer Hochdruck-Quecksilberdampfampe bis zur Beendigung der CO-Entwicklung bestrahlt (ca. 2 h). Es bildet sich eine leicht gelbe Lösung von  $W(CO)_5THF$ . Zu dieser Lösung gibt man unter Argon-Schutzgas 100 mg (0.68 mmol) time und rührt die Reaktionsmischung 12 h bei Raumtemperatur. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wird über neutralem  $Al_2O_3$  (4%  $H_2O$ ) mit  $Et_2O$  chromatographiert. Man erhält 500 mg (0.45 mmol, 66%) farbloses  $CH_3C[CH_2NC-W(CO)_5]_3$ . Gef.: C, 25.51; H, 1.10; N, 3.63.  $C_{23}H_9N_3O_{15}W_3$ ,  $M = 1118.88$ , ber.: C, 24.69; H, 0.81; N, 3.76%.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 80 MHz,  $\delta$ , ppm): 3.80 (s, 6H,  $CH_2-NC$ ); 1.39 (s, 3H,  $CH_3-C$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 20.15 MHz,  $\delta$ , ppm) 194.6 (*trans*-CO); 193.5 (*cis*-CO); 152.0 ( $CH_2NC$ ); 48.4 ( $CH_2-NC$ ); 41.1 ( $CH_3-C$ ); 18.7 ( $CH_3-C$ ). IR (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2165 (m, NC); 2065 (s, CO); 2000 (m sh, CO); 1925 (vs br, CO). Auf analogem Wege wird  $CH_3C[CH_2NC-Cr(CO)_5]_3$  in 42% Ausbeute erhalten.  $CH_3C[CH_2NC-Cr(CO)_5]_3$ . Gef.: C, 37.91; H, 1.49; N, 5.96.  $C_{23}H_9N_3O_{15}Cr_3$ ,  $M = 723.33$ , ber.: C, 38.19; H, 1.25; N, 5.81%.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 80 MHz,  $\delta$ , ppm): 3.73 (s, 6H,  $CH_2-NC$ ); 1.38 (s, 3H,  $CH_3-C$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 20.15 MHz,  $\delta$ , ppm) 215.3 (*trans*-CO); 214.2 (*cis*-CO); 171.8 ( $CH_2NC$ ); 48.5 ( $CH_2-NC$ ); 40.8 ( $CH_3-C$ ); 18.5 ( $CH_3-C$ ). IR (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2168 (m, NC); 2062 (s, CO); 2005 (w sh, CO); 1935 (vs br, CO). Die Eisen-Verbindung wird nach dem von Hieber et al. [7] beschriebenen Verfahren aus  $Fe(CO)_5$  und time in Toluol-Lösung im Autoklaven in 78% Ausbeute erhalten.  $CH_3C[CH_2NC-Fe(CO)_4]_3$ . Gef.: C, 37.10; H, 1.51; N, 6.66.  $C_{20}H_9N_3O_{12}Fe_3$ ,  $M = 650.85$ , ber.: C, 36.91; H, 1.39; N, 6.46%.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 80 MHz,  $\delta$ , ppm): 3.82 (s, 6H,  $CH_2-NC$ ); 1.37 (s, 3H,  $CH_3-C$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 20.15 MHz,  $\delta$ , ppm) 212.1 (CO); 168.9 ( $CH_2NC$ ); 49.2 ( $CH_2-NC$ ); 41.2 ( $CH_3-C$ ); 18.5 ( $CH_3-C$ ). IR (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2188 (m, NC); 2059 (s, CO); 2003 (s sh, CO); 1957 (vs br, CO).
- 10 Kristalldaten für  $CH_3C[CH_2NC-W(CO)_5]_3$ :  $C_{23}H_9N_3O_{15}W_3$ ,  $M = 1118.88$ , monoklin Raumgruppe  $P2_1/n$  (nicht-Standardaufstellung vom  $P2_1/c$ , Nr. 14),  $a = 9.887(17)$ ,  $b = 20.161(29)$ ,  $c = 16.031(22)$  Å,  $\beta = 92.12(13)^\circ$ ,  $V = 3193(7)$  Å<sup>3</sup>,  $d_c = 2.327$  g  $cm^{-3}$  für  $Z = 4$ ,  $\mu = 103.9$   $cm^{-1}$ . Messung mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (0.71069 Å) bei  $-100(5)^\circ C$ . Syntex P2<sub>1</sub> Diffraktometer, Kristallgröße  $0.25 \times 0.17 \times 0.15$  mm, 3649 symmetrieunabhängige Intensitäten mit  $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ . Datenreduktion mit Lorenz-Polarisations, isotroper Zerfalls- und Absorptionskorrektur. Lösung mit Patterson-, Verfeinerung mit Fourier- und least-squares-Methoden.  $R = 0.0532$ ,  $R_w = 0.0417$  für 2230 Struktur-faktoren  $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$  und 413 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information, mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55240, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.