

JOM 23907

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

CXXVI. * Heterocyclen-Carbene als phosphananaloge Liganden in Metallkomplexen **

Karl Öfele, Wolfgang A. Herrmann, Dimitrios Mihalios, Martina Elison, Eberhardt Herdtweck, Wolfgang Scherer und Janos Mink¹

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching b. München (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Mai 1993)

Abstract

Carbenes L derived from imidazole and triazole, as generated from the corresponding azolium precursor salts, smoothly react with simple metal carbonyls such as $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{Fe}(\text{CO})_5$, and $\text{Ni}(\text{CO})_4$ to give the substitution products $M(\text{CO})_5\text{L}$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$, $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$, and $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$, respectively, owing to the pronounced C-nucleophilicity of the free carbenes L. Dicarbenes $\text{L} \text{---} \text{L}$ form chelate complexes of type $M(\text{CO})_4(\text{L} \text{---} \text{L})$ upon treatment with $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). The new bis(carbene)nickel(0) complex $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ and the first member of a metal complex $M(\text{CO})_4(\text{L} \text{---} \text{L})$ exhibiting a chelating dicarbene of the triazole series have been characterized by single-crystal X-ray diffraction. It is evident from the present study that heterocyclic mono- and (chelating) dicarbenes of the aza-type are congeners of phosphanes and diphosphanes, resp., with regard to their metal-coordination chemistry. Both in terms of ligand properties and metal complex synthesis, they closely resemble electron-rich phosphanes, e.g. trimethylphosphane.

Zusammenfassung

Von Imidazol und Triazol abgeleitete, aus den Azolium-Salzen gewonnene Carbene L reagieren unter milden Bedingungen mit einfachen Metallcarbonylen wie $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter Bildung der Substitutionsprodukte $M(\text{CO})_5\text{L}$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$, $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ und $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$. Diese Reaktivität ist auf die ausgeprägte C-Nukleophilie der freien Carbene L zurückzuführen. Dicarbene $\text{L} \text{---} \text{L}$ bilden Chelatkomplexe des Typs $M(\text{CO})_4(\text{L} \text{---} \text{L})$ bei Behandlung mit $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Der neue Bis(carben)-nickel(0)-Komplex $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$ ist durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, ebenso das erste Beispiel eines Metallkomplexes $M(\text{CO})_4(\text{L} \text{---} \text{L})$ mit einem Chelat-Dicarben aus der Triazolreihe. Die vorliegende Studie zeigt, daß heterocyclische Mono- und (chelatisierende) Bis-carbene vom Azatyp aus komplexchemischer Sicht Analoga der Phosphane bzw. Diphosphane sind. In Bezug auf die Komplexsynthesen und auch Ligandeneigenschaften entsprechen sie stark den elektronenreichen Phosphanen, z.B. dem Trimethylphosphan.

1. Einleitung

Die überraschend *monomere* Natur der cyclischen Carbene **I** [2] sowie Germylene **III** [3] im Kristall, in

Lösung und in der Gasphase ist spektroskopisch und strukturanalytisch seit den aktuellen Arbeiten von *Arduengo* und *Herrmann* zweifelsfrei gesichert. Stabile Silylene der Konstitution **II** sind vorausgesagt [3]. In der Germylenreihe sind auch die CC-gesättigten

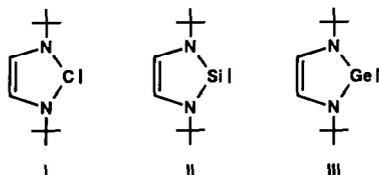
Correspondence to: Dr. K. Öfele or Prof. Dr. W.A. Herrmann.

* CXXV. Mitteilung vgl. Ref. [1].

** Professor Ernst Otto Fischer, dem langjährigen Vorstand unseres Instituts, zum 75. Geburtstag am 10. November 1993 in Verehrung gewidmet.

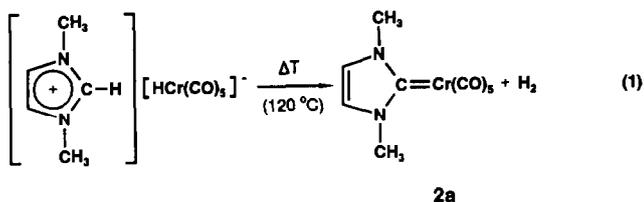
¹ DAAD Visiting Scientist. Permanent address: Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences, P.O. Box 77, H-1525 Budapest (Hungary).

Derivate bei geeigneter *N*-Substitution in Substanz faßbare, unter Normalbedingungen lagerfähige Substanzen [3]. Berücksichtigt man, daß die (Singulett)-Carbene **I** und Gerymlene **III** *nucleophile* Reaktivität besitzen [3,4], so gewinnt die in unserem Laboratorium seit dem Jahre 1968 betriebene Forschung auf dem Gebiet der metallkomplexierten Heterocyclen-Carbene [5,6] jetzt nicht nur eine erweiterte Synthesegrundlage, sondern auch neue Anwendungsperspektiven.

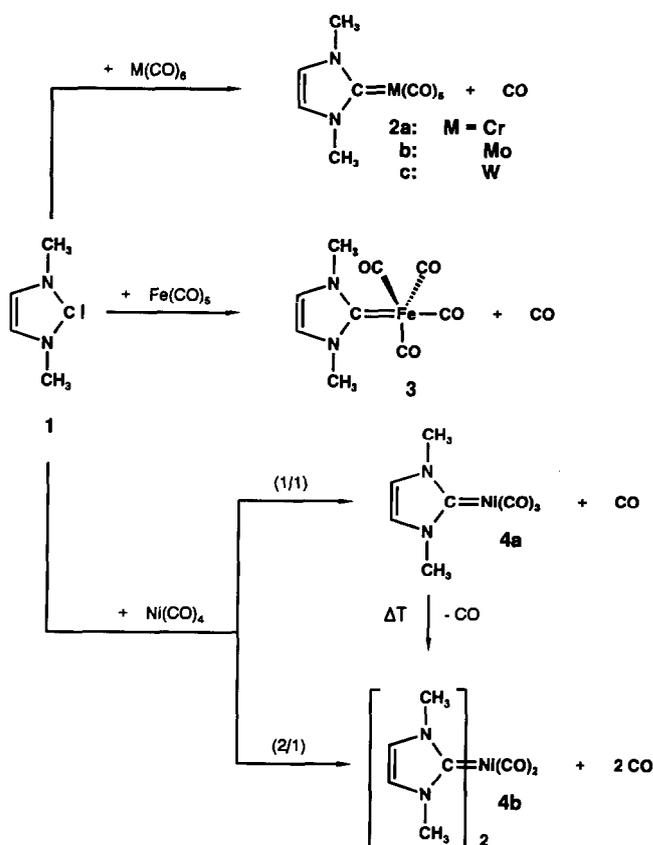


2. Synthesechemie

CC-ungesättigte Heterocyclen-Carbene der Pyrazol-, Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol- und Tetrazolreihe sind aus den Azoliumvorstufen durch Umsetzung mit anionischen Metallkomplexen – zumeist Carbonylmetallate – zugänglich [5–9]. Diese Synthesemethode hat den Vorteil, daß die Azolium-Salze konstitutionell variabel und meist auch einfach herstellbar sind. Bezüglich der Metallkomplex-Komponenten bestehen jedoch Einschränkungen: So sind anionische, d.i. ausreichend nucleophile Metallkomplexe nur bei gleichzeitiger Anwesenheit π -acider Liganden (z.B. CO) verfügbar. Typisch für die Verfahrensweise ist das Lehrbuchbeispiel **2a** gemäß Gl. (1). Unbrauchbar ist hingegen eine große Gruppe schwer zugänglicher, oft schlecht charakterisierter Komplexanionen, wozu u.a. das Dianion $[\text{Ni}(\text{CO})_3]^{2-}$ zählt.



Wie wir jetzt zeigen, ist durch Verwendung der lagerfähigen freien Carbene **I** oder, noch bequemer, durch deren *in situ*-Generierung, der Zugang zu Metallcarben-Komplexen des von uns [5] beschriebenen Typs breiter geworden. So reagiert das Standardcarben **1** bereits bei Raumtemperatur mit den in THF vorgelegten Suspensionen von Hexacarbonylchrom, -molybdän und -wolfram. Bei 60°C entstehen nach Schema 1 relativ rasch die Monosubstitutionsprodukte **2a–c** in akzeptablen Reinausbeuten (Umsetzung lt. IR quantitativ, Verluste bei der Reinsolierung). Die

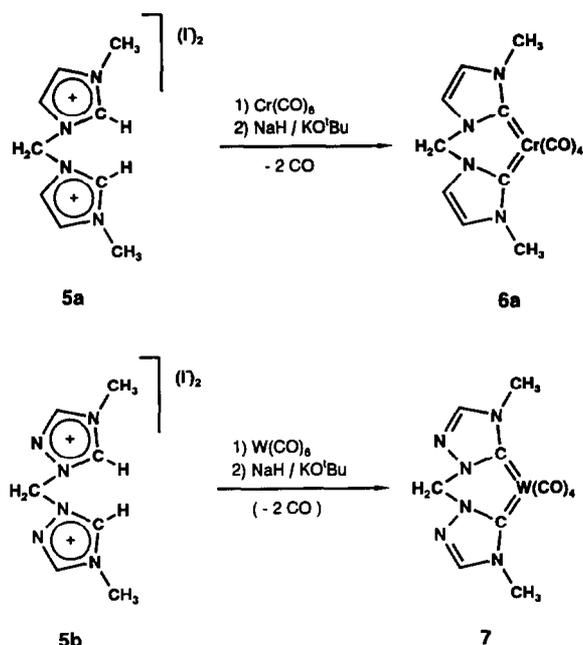


Schema 1.

Darstellung dieser Komplexe sowie des Eisen-Derivats **3** bedurfte bisher der Carbonylmetallat-Vorstufen $\text{K}_4[\text{M}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OCH}_3)_4]$ oder $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) bzw. $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ und erreichte Gesamtausbeuten zwischen 35 und 42%. Das freie Carben **1** ist auf Vorrat herstellbar und unter Vorichtsmaßnahmen längerfristig haltbar.

Die neuen Komplexe **4a** und **4b** des nullwertigen Nickels zeigen exemplarisch die Erweiterungsmöglichkeiten des Produktspektrums: Wie im Falle formel-analoger Gerymlene [3] können Mono- und Dicarben-Komplexe **4a** bzw. **4b** sehr einfach über das Molverhältnis der Reaktanden erreicht werden. Carbonylnickelate des Typs $[\text{Ni}_x(\text{CO})_y(\mu\text{-OR})_z]_n^{m-}$ stehen für die Herstellung solcher Komplexe nicht zur Verfügung [10]. Da die Haltbarkeit freier Heterocyclen-Carbene vom Aza-Typ stark vom Substitutionsmuster abhängig ist [2,4], war ihre *in situ*-Generierung von Interesse. Gemäß Schema 2 haben wir die Dicarben-Chelatkomplexe **6** und **7** durch Deprotonierung der entsprechenden Azoliumsalze **5a** bzw. **5b** mittels $\text{NaH}/\text{KO}^1\text{C}_4\text{H}_9$ in Gegenwart von Metallhexacarbonyl hergestellt.

Ein prinzipieller Vorteil des neuen Syntheseverfahrens besteht in der Entkopplung der Metallkom-



Schema 2.

plex-Komponente vom Deprotonierungsmittel für das Azoliumsalz. Da letztere je nach Substituenten und Zahl der N-Atome im Ring eine abgestufte Acidität aufweisen (bei Tetrazolium- größer als bei Imidazolium-Salzen), kann künftig wohl auch die Hilfsbase besser auf ihren Zweck eingestellt werden. Allerdings bleibt anzumerken, daß die in Einzelfällen unbefriedigenden Produktausbeuten, insbesondere von **6** und **7** nach Schema 2, die ältere Azoliumsalz-Methode [5–7,9] weiterhin als bevorzugte Synthese-Alternative erscheinen lassen.

3. Strukturchemie

Vom Wolframkomplex **7**, der das erste Beispiel aus der Triazolium-Reihe repräsentiert und gleichzeitig ein Chelat-Dicarbene verkörpert, haben wir eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Tab. 1 und 2). Die Verbindung kristallisiert aus THF/*n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Int. Tab. Nr. 14) mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen A und B in der Elementarzelle. Die beiden Moleküle unterscheiden sich nur unwesentlich in ihrer Geometrie. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 1 zusammengefaßt, Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse in Tab. 2. Wie Abb. 1 zeigt, ist die Koordinationssphäre der Wolframs mit sechs Liganden in nahezu idealer oktaedrischer Anordnung abgesättigt (18e-Komplex). Die Ebenen der beiden über die Methylen-Brücke miteinander verbundenen Carbenliganden schließen einen Winkel von *ca.* 125° (Molekül A) bzw. 115° (Molekül B) ein. Geometrisch

resultiert ein gefalteter WC_3N_2 -Sechsring, der aufgrund seiner – wenn auch eingeschränkten – konformativen Beweglichkeit mit anderen “bite angles” als 90° (C15–W–C18) kompatibel sein sollte. Tatsächlich beträgt dieser Winkel im vorliegenden Fall *ca.* 78–79°. Die Metall–Carben-Bindungsabstände von 221.1–223.1 pm (Moleküle A und B, Tab. 1) sind vergleichsweise lang aber nicht untypisch für Metallkomplexe von heteroatomsubstituierten Carbenen (z.B. Amino-/Alkoxycarbene) [12a,b]. Die W–C-Einfachbindung im Hexamethylwolfram(VI) $\text{W(CH}_3)_6$ hat eine Länge von 214.6(3) pm [12c]. Die zu Carben-Liganden *trans*-ständigen CO-Gruppen haben signifikant kürzere Abstände zum Wolframatom als die *cis*-ständigen ($\Delta d \approx 4$ pm). Hiermit im Einklang sind HMO-Rechnungen [13], wonach Carben-Liganden dieses Typs (Rechnungen für Imidazolium-yliden) schwächere Rückbindungen als Kohlenmonoxid betätigen. Die Bindungsabstände innerhalb des N_3C_2 -Ringsystems stimmen gut mit den Strukturdaten des Triazols überein [14].

Der Bis(carben)nickel(0)-Komplex **4b** weist eine nahezu tetraedrische Gerüststruktur auf (Abb. 2, Tab. 2 und 3). Die beiden planaren Carben-Liganden sind gegeneinander stark verdreht (Interplanarwinkel 71.9°) und bilden mit je einer Carbonylgruppe eine annähernd coplanare Struktureinheit aus. Die Ni–C(Carben)-Abstände (gemittelt 197.6(4) pm) sind verhältnismäßig lang [15], was Beobachtungen an dem konstitutions-

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (grad) des Dicarbene-Chelatkomplexes **7** für Moleküle A und B jeder Elementarzelle

Molekül A			
W1–C11	197.7(4)	C11–W1–C18	175.6(2)
W1–C12	201.4(4)	C13–W1–C15	173.8(1)
W1–C13	197.4(4)	C12–W1–C14	176.1(2)
W1–C14	201.6(4)	C11–W1–C15	97.4(1)
W1–C15	222.0(4)	C11–W1–C13	88.8(2)
W1–C18	223.1(3)	C13–W1–C18	95.1(1)
O11–C11	117.2(4)	C18–W1–C15	78.8(1)
O12–C12	114.7(4)	W1–C15–N11	133.6(2)
O13–C13	115.4(4)	W1–C15–N13	124.3(2)
O14–C14	115.5(5)	N11–C15–N13	101.5(3)
		N13–C1–N16	109.0(3)
Molekül B			
W2–C21	198.4(4)	C21–W2–C28	172.0(1)
W2–C22	203.7(4)	C23–W2–C25	173.5(1)
W2–C23	196.5(4)	C22–W2–C24	172.4(2)
W2–C24	203.8(4)	C21–W2–C25	94.2(1)
W2–C25	221.9(3)	C21–W2–C23	92.2(2)
W2–C28	221.1(3)	C23–W2–C28	95.7(2)
O21–C21	115.9(4)	C28–W2–C25	77.9(1)
O22–C22	114.3(5)	W2–C25–N21	133.5(2)
O23–C23	117.5(5)	W2–C25–N23	125.1(2)
O24–C24	114.3(4)	N21–C25–N23	101.1(3)
		N23–C2–N26	109.1(3)

analogen Germylen-Derivat entspricht und dort als Folge verminderter Fähigkeit zur π -Rückbindung (Ni \rightarrow Ge) aufgrund einer Bindungskonkurrenz mit den Stickstoffatomen (N \rightarrow Ge) erklärt wurde [3]. Die für **4b** ermittelten Strukturdaten bestätigen diesen Sachverhalt für ein Carben-Derivat (Tab. 3), und eine Interpolation für das formelanalogue Silylen **II** ist vorhersehbar.

4. Schwingungsspektroskopie

Das hier benutzte Direktverfahren zur Einführung heterocyclischer Carbene in Komplexe niedervalenter Übergangsmetalle erinnert an die gängige Herstellungspraxis von Komplexen anderer "single faced"-

Liganden, namentlich an die große Klasse der Phosphan- und Diphosphan-Komplexe:

(1) Wie die Phosphane sind Carbene vom Typ **I** nucleophile Reagenzien. Sie reagieren phosphananalog unter Substitution anderer Zweielektronen-Liganden (z.B. Kohlenmonoxid ohne Lichtaktivierung), vgl. Schema 1.

(2) Hinsichtlich ihrer Bindungseigenschaften in Metallkomplexen fallen Heterocarbene der Aza-Reihe in den Bereich tertiärer Trialkylphosphane und der Alkylphosphinsäure-ester. Die mithilfe einer semi-empirischen Methode [16] aus IR-Daten [17] ermittelten CO-Kraftkonstanten für eine Reihe von Metallkomplexen des Carbens **1** ergeben ein mit den Struktur-

TABELLE 2. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung der Carben-Metallkomplexe **4b** und **7**

	4b	7
<i>(a) Kristall-Parameter</i>		
Formel	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ NiO ₂	C ₁₁ H ₁₀ N ₆ O ₄ W
Formelgewicht (a.m.u.)	306.98	474.1
Kristallform und Farbe	gelbe Kristallnadeln	gelbgrüne Platten
Maße des Kristalls (mm)	0.5 × 0.1 × 0.1	0.24 × 0.54 × 0.05
Meßtemperatur (°C)	-50 ± 3	21 ± 1
Auslöschungen	<i>h0l</i> (<i>h</i> = 2 <i>n</i> + 1) <i>0kl</i> (<i>k</i> + <i>l</i> = 2 <i>n</i> + 1)	<i>h0l</i> (<i>h</i> + <i>l</i> = 2 <i>n</i> + 1) <i>0k0</i> (<i>k</i> = 2 <i>n</i> + 1)
Raumgruppe	orthorhombisch <i>Pna</i> 2 ₁ Int.Tab.Nr.-Nr.: 33	monoklin <i>P2₁/n</i> Int.Tab.Nr.-Nr.: 14
Gitterkonstanten		
<i>a</i> (pm)	1568.8(2)	1462.6(1)
<i>b</i> (pm)	1090.0(2)	1238.7(1)
<i>c</i> (pm)	860.8(1)	1665.0(3)
<i>V</i> (pm ³)	1472 × 10 ⁶	2952 × 10 ⁶
<i>Z</i>	4	8
$\rho_{\text{(ber.)}}$ (g cm ⁻³)	1.385	2.133
<i>F</i> (000)	640	1792
<i>(b) Meßparameter</i>		
Gerät	CAD4 (Enraf-Nonius)	CAD4 (Enraf-Nonius)
Wellenlänge (pm)	Mo-K α ; λ = 71.073	Cu-K α ; λ = 154.184
Scan-Zeit (s)	maximal 60	maximal 90
Scan-Breite (°)	(1.0 + 0.30tg θ)° ± 25%	(0.85 + 0.30tg θ)° ± 25%
max. 2 θ (°)	50	130
gemessene Reflexe	2844	5490
Meßbereich	<i>h</i> (0/18), <i>k</i> (0/12), <i>l</i> (-10/10)	<i>h</i> (0/17), <i>k</i> (0/14), <i>l</i> (-19/19)
unabhängige Reflexe	2328	4630
zur Verfeinerung benutzt	1994 (<i>I</i> / σ (<i>I</i>) > 3)	4629 (<i>I</i> > 0.0)
<i>(c) Verfeinerung</i>		
Absorptionskorrektur μ (cm ⁻¹)	13.3	149.5
Transmission	<i>T</i> (min) = 92.7% <i>T</i> (max) = 100%	<i>T</i> (min) = 0.066 <i>T</i> (max) = 0.486
verfeinerte Parameter	235	398
Reflexe pro Parameter	8.49	11.6
<i>R</i> ^a	0.028 (0.039 °)	0.035
<i>R</i> _w ^b	0.029 (0.042 °)	0.030
Restelektronendichte (e/Å ³)	+ 0.72; 108 pm neben Ni - 0.36	+ 1.19; - 1.66; 80 pm neben W

^a $\sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$. ^b $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$. ^c Enantiomere Aufstellung.

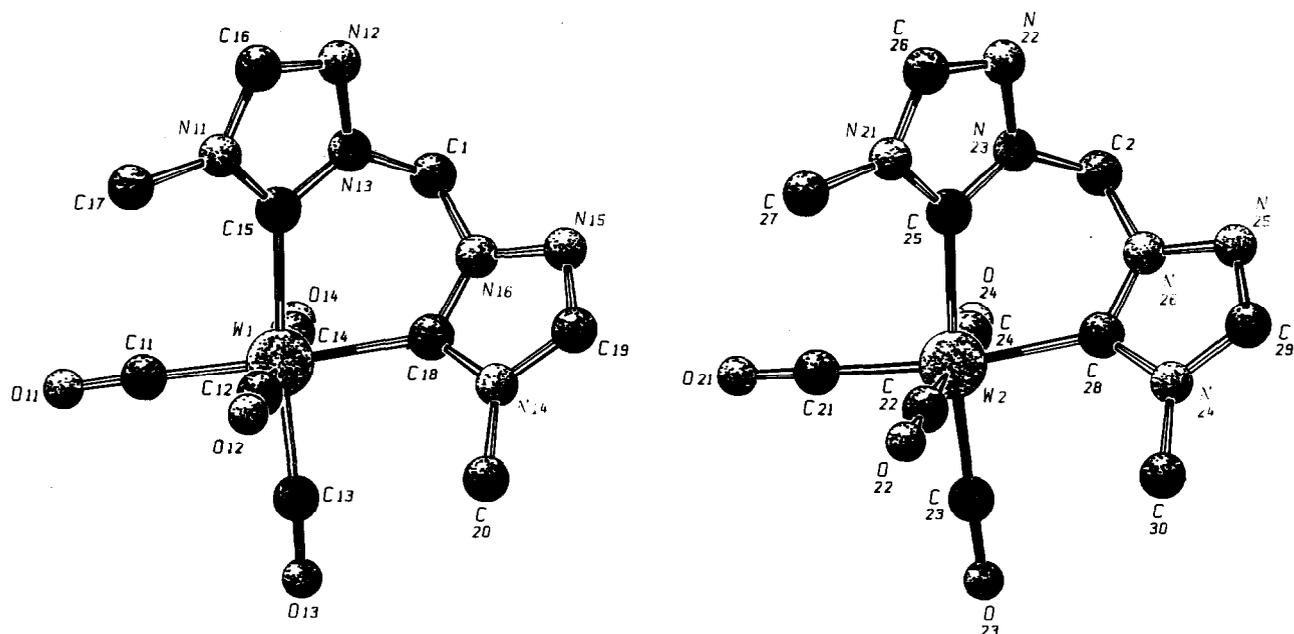


Abb. 1. Kristall- und Molekülstruktur des Bis(triazolin-yliden)wolfram-Komplexes **7** in SCHAKAL-Darstellung (Molekül A: W1, links; Molekül B: W2, rechts).

daten konsistentes Bild, wonach dieser Ligand im Vergleich zu Kohlenmonoxid sehr schlechte π -Akzeptoreigenschaften hat. In seinen σ -Donor/ π -Akzeptor-Qualitäten entspricht er recht gut dem Trimethylphosphan (Tab. 4) und dem Phosphinsäureester $L = P(CH_3)(OCH_3)_2$: $(CO)_5M-L$: $\bar{\nu} = 15.80$ ($M = Cr$), 15.85 (Mo), 15.76 (W) $N\ cm^{-1}$, vgl. [16,18]. Diese Daten und Tab. 4 lassen eine eher *noch* stärkere σ -Donorfunktion für Liganden vom Typ I annehmen. Rückbindungseffekte $M \rightarrow C$ (Carben) scheinen also keine Bedeutung zu besitzen, weshalb die Doppel-

bindungsformulierung $M=C$ in Gl. (1) und in den Schemata 1 und 2 lediglich gängiger Konvention entspricht.

(3) Die Herstellung bisher unbekannter freier Chelat-Dicarbene chiraler Varianten könnte in der metallorganischen Komplexkatalyse eine ähnliche Be-

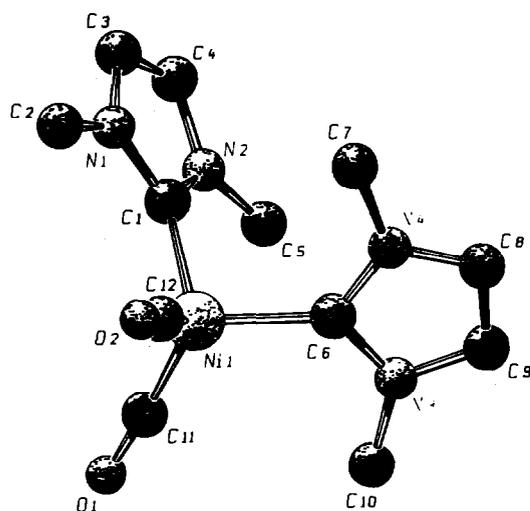
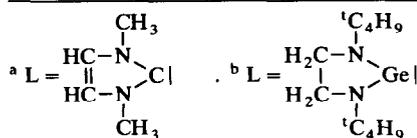


Abb. 2. Kristall- und Molekülstruktur des Bis(imidazolin-yliden)nickel-Komplexes **4b** in SCHAKAL-Darstellung.

TABELLE 3. Vergleich strukturanaloger Carben- und Germalen-Nickelkomplexe der Zusammensetzung $(CO)_2NiL_2$ (Bindungslängen (pm) und -winkel (grad))

	Ni=C< (E = C) ^{a,c}	Ni=Ge< (E = Ge) ^{b,d}
Ni-E	197.1(4)/198.2(4)	229.59(4)
N-E	134.8(5)/137.4(5)	182.4(2)/181.7(1)
	136.4(5)/135.0(5)	183.0(2)/181.2(2)
Ni-CO	175.7(5)/175.8(5)	178.4(3)/176.4(3)
C-O	114.2(5)/115.2(5)	112.2(3)/113.0(3)
C-C	132.2(8)/131.6(9)	[142.3(3)/143.3(3)] ^e
E-Ni-E	99.3(2)	106.67(1)
E-Ni-CO	110.6(2)/111.8(2)	113.71(8)/106.29(6)
	114.8(2)/107.3(2)	105.92(7)/112.73(7)
Ni-C-O	174.2(4)/178.2(4)	176.4(3)/176.7(2)
N-E-N	102.2(3)/103.0(4)	88.62(7)/89.22(7)
OC-Ni-CO	112.4(2)	111.6(1)



^e Diese Arbeit. ^d Daten aus Ref. [3]. ^e CC-gesättigtes Derivat, vgl. Fußnote b.

TABELLE 4. Gemittelte CO-Kraftkonstanten $\bar{\nu}(\text{N cm}^{-1})$ isoelektronischer Metallcarbonyl-Komplexe^a

	L = CO	L = P(CH ₃) ₃	L = Carben
Ni(CO) ₃ L	16.73	15.65	15.45
Fe(CO) ₄ L	16.72	15.76	15.62
Cr(CO) ₅ L	16.98	15.77	15.25
Mo(CO) ₅ L	16.65	15.66	15.31
W(CO) ₅ L	16.52	15.75	15.38
cis-W(CO) ₄ L ₂	16.52	15.16	14.61

^a Zugrundeliegende IR-Daten aus Ref. [17] sowie dieser Arbeit.

deutung gewinnen wie die immer noch in Entwicklung befindliche Phosphanchemie. Hierzu sind Forschungsarbeiten in unserem Laboratorium im Gange.

5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Inertgasatmosphäre (Argon) und unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel. Das freie Carben **1** wurde nach Lit. [2,4] hergestellt, die Azolium-Salze **5a** und **5b** nach Lit. [11]. Zur Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte benutzt: IR: FT-Infrarot-Spektrometer 1650 FT-IR der Fa. Perkin-Elmer mit CaF₂-Küvetten (0.1 mm Schichtdicke). NMR: FT-NMR-Spektrometer JEOL-JMX-GX 400. MS: Varian MAT 311A (70 eV). Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt (Leitung: M. Barth).

5.1. Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)-chrom (**2a**), -molybdän (**2b**) und -wolfram (**2c**)

(0.96 g (4.37 mmol) Cr(CO)₆ werden in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) mit 0.42 g (4.37 mmol) **1** versetzt. Die Suspension wird unter Rühren 2 h auf 60°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der Reaktionsrückstand mit 4 × 30 ml n-Hexan extrahiert. Die gelben Extrakte werden über Kieselgel filtriert (0.063–0.200 mm, Fa. Merck) und dann i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das gelbe, feinkristalline Pulver wird mit 10 ml H₂O/CH₃OH gewaschen, zweimal aus n-Hexan/CH₃OH umkristallisiert und zuletzt 4 h i. Hochvak. getrocknet. Luftstabile, gelbe Kristalle, die in THF, CH₂Cl₂, Aceton und n-Hexan sehr gut löslich sind. Ausb. 0.67 g (53%).

2b: Umsetzung analog **2a**. Ansatz: 0.42 g (4.37 mmol) **1**, 1.15 g (4.37 mmol) Mo(CO)₆, 10 ml THF. Ausb. 0.31 g (47%). Hellgelbes Kristallpulver.

2c: Umsetzung analog **2a**. Ansatz: 0.42 g (4.37 mmol) **1**, 1.54 g (4.37 mmol) W(CO)₆, 10 ml THF. Ausb. 0.46 g (43%). Hellgelbes Kristallpulver.

5.1.1. Spektroskopische Daten

IR (n-Hexan, cm⁻¹): **2a**: $\nu = 2056$ s, 1925 vs (CO); **2b**: $\nu = 2064$ s, 1930 vs (CO); **2c**: $\nu = 2062$ s, 1924 vs (CO). ¹H-NMR (400 MHz, Acetonitril-*d*₃, 20°C, TMS): **2a**: $\delta = 3.83$ (s, 6H, NCH₃), 7.11 (s, 2H, H_{Imidazol}); **2b**: $\delta = 3.80$ (s, 6H, NCH₃), 7.10 (s, 2H, H_{Imidazol}); **2c**: $\delta = 3.81$ (s, 6H, NCH₃), 7.11 (s, 2H, H_{Imidazol}). ¹³C-NMR (400 MHz, Acetonitril-*d*₃, 20°C, TMS): **2a**: $\delta = 39.33$ (NCH₃), 124.39 (N=C=N), 188.34 (N-C-N), 218.45 (CO_{cis}), 222.46 (CO_{trans}); **2b**: $\delta = 40.34$ (NCH₃), 124.05 (N=C=N), 186.51 (N-C-N), 207.53 (CO_{cis}), 213.09 (CO_{trans}); **2c**: $\delta = 41.29$ (NCH₃), 124.00 (N=C=N), 178.52 (N-C-N), 199.1 (CO_{cis}), 202.48 (CO_{trans}). EI-MS: **2a**: m/z (%) = 288 (9) [M⁺; ⁵²Cr], 260 (3) [M⁺ - CO], 232 (2) [M⁺ - 2 CO], 204 (5) [M⁺ - 3 CO], 176 (21) [M⁺ - 4 CO], 148 (100) [M⁺ - 5 CO], 52 (57) [⁵²Cr]; **2b**: m/z (%) = 334 (25) [M⁺; ⁹⁸Mo], 306 (11) [M⁺ - CO], 278 (30) [M⁺ - 2 CO], 250 (30) [M⁺ - 3 CO], 222 (48) [M⁺ - 4 CO], 194 (100) [M⁺ - 5 CO], 98 (9) [⁹⁸Mo]; **2c**: m/z (%) = 420 (21) [M⁺; ¹⁸⁴W], 392 (14) [M⁺ - CO], 364 (32) [M⁺ - 2 CO], 336 (100) [M⁺ - 3 CO], 308 (44) [M⁺ - 4 CO], 280 (68) [M⁺ - 5 CO].

5.1.2. Elementaranalysen

2a: Gef.: C, 42.33; H, 2.94; N, 9.89. C₁₀H₈CrN₂O₅ (288.18) Ber.: C, 41.68; H, 2.80; N, 9.72. **2b**: Gef.: C, 37.03; H, 2.59; N, 8.52. C₁₀H₈MoN₂O₅ (332.13) Ber.: C, 36.16; H, 2.43; N, 8.43. **2c**: Gef.: C, 29.07; H, 2.04; N, 6.70. C₁₀H₈N₂O₅W (420.03) Ber.: C, 28.60; H, 1.92; N, 6.67.

5.2. Tetracarbonyl(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)eisen (**3**)

Eine Lösung von 1.86 g (19.35 mmol) **1** in 10 ml THF wird bei 25°C mit der äquimolaren Menge von 3.79 g Fe(CO)₅ unter kräftigem Rühren versetzt. Nach 8 h wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Reaktionsrückstand mit 40 ml n-Hexan extrahiert. Die Extrakte werden über Kieselgel (*l* = 10 cm) filtriert und i. Vak. auf ca. 10 ml eingengt. Aus der klaren Lösung kristallisieren bei -30°C in wenigen Stunden 1.72 g (44%) **3** als gelbe Kristalle.

IR (n-Hexan): $\nu = 2044$ cm⁻¹ s, 1963 s, 1929 vs (CO). ¹H-NMR (400 MHz, Acetonitril-*d*₃, 20°C, TMS): $\delta = 3.78$ (s, 6H, NCH₃), 7.19 (s, 2H, H_{Imidazol}). ¹³C-NMR (400 MHz, Acetonitril-*d*₃, 20°C, TMS): $\delta = 40.30$ (NCH₃), 125.55 (N=C=N), 179.03 (N-C-N), 217.78 (CO). CI-MS: m/z (%) = 264 (100) [M⁺; ⁵⁶Fe], 236 (54) [M⁺ - CO], 208 (7) [M⁺ - 2 CO], 180 (9) [M⁺ - 3 CO], 152 (3) [M⁺ - 4 CO]. Elementaranalyse: Gef.: C, 41.08; H, 3.26; N, 9.93. C₉H₈FeN₂O₄ (264.02) Ber.: C, 40.94; H, 3.05; N, 10.61.

5.3. Tricarbonyl(1.3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)-nickel (4a)

Eine Lösung von 1.86 g (19.35 mmol) **1** in 10 ml THF wird bei 0°C mit der äquimolaren Menge von 3.30 g Ni(CO)₄ unter kräftigem Rühren versetzt. Nach ca. 10 min werden die flüchtigen Komponenten i. Vak. abdestilliert. Der Reaktionsrückstand wird mit 40 ml n-Hexan extrahiert. Die Extrakte werden über Kieselgel (*l* = 10 cm) filtriert und dann i. Vak. auf ca. 5 ml eingengt. Aus der klaren Lösung kristallisieren bei -30°C in wenigen Stunden 2.37 g (52%) **4a** als hellgelbe Kristalle.

IR (n-Hexan): $\nu = 2055 \text{ cm}^{-1}$ s, 1974 vs (CO). ¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 20°C, TMS): $\delta = 3.70$ (s, 6H, NCH₃), 7.11 (s, 2H, H_{imidazol}). ¹³C-NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 20°C, TMS): $\delta = 38.49$ (NCH₃), 122.41 (N=C-N), 189.96 (N-C-N), 199.39 (CO). Elementaranalyse: Gef.: C, 40.98; H, 3.55; N, 24.68. C₈H₈N₂NiO₃ (238.87) Ber.: C, 40.23; H, 3.38; Ni, 24.58.

5.4. Dicarboxyl-bis(1.3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)nickel (4b)

1.11 g (6.5 mmol) Ni(CO)₄ werden mit einer Lösung von 1.24 g (13 mmol) **1** in 5 ml THF bei 0°C versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 15 min) werden bei 25°C die flüchtigen Komponenten i. Vak. abgezogen. Der Reaktionsrückstand wird mit 40 ml Diethylether extrahiert. Die gelben Extrakte werden über Kieselgel (*l* = 10 cm) filtriert und dann auf ca. 15 ml eingengt. Aus der klaren Lösung kristallisieren bei -30°C in wenigen Stunden 1.50 g (75%) **4b** als hellgelbe Kristalle.

IR (THF, cm⁻¹): $\nu = 1946$ s, 1873 s (CO). ¹H-NMR (400 MHz, Acetonitril-*d*₃, 20°C, TMS): $\delta = 3.81$ (s, 12H, NCH₃), 6.95 (s, 4H, H_{imidazol}). Elementaranalyse: Gef.: C, 46.93; H, 5.30; N, 18.37; Ni, 19.12. C₁₂H₁₆N₄NiO₂ (307.00) Ber.: C, 46.95; H, 5.25; Ni, 18.25; N, 19.12.

5.5. cis-Tetracarbonyl(1.1'-methylen-3.3'-dimethyl-4.4'-diimidazolin-2.2'-diyliden)-chrom (6a)

0.50 g (2.27 mmol) Cr(CO)₆ in 50 ml THF werden der Reihe nach mit 0.98 g (2.27 mmol) **5a**, 0.11 g (4.54 mmol) NaH sowie 0.03 g KO^tBu versetzt und dann 6 h unter Rühren auf ca. 70°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Reaktionsrückstand zuerst mit ca. 30 ml CH₃OH gewaschen und dann mit ca. 60 ml THF extrahiert. Die Extrakte werden über Kieselgel filtriert und dann zur Trockne eingedampft. Der Gelbe, feinkristalline Rückstand wird zweimal aus THF/Diethylether umkristallisiert und 4 h i. Hochvak. getrocknet. Luftstabile, gelbe Kristalle; gut löslich in

THF, Aceton und CH₂Cl₂, unlöslich in Methanol, H₂O und Diethylether. Ausb. 78 mg (10%).

IR (THF, cm⁻¹): $\nu = 1985$ m, 1873 sh, 1864 s, 1833 m (CO). ¹H-NMR (270 MHz, Aceton-*d*₆, 20°C, TMS): $\delta = 3.92$ (s, 6H, NCH₃), 6.11 (s, 2H, NCH₂N), 7.20 (d, 2H, 1.45 Hz, H_{imidazol}), 7.42 (d, 2H, 1.47 Hz, H_{imidazol}). CI-MS: *m/z* (%) = 340 (100) [M⁺; ⁵²Cr], 312 (29) [M⁺ - CO], 284 (29) [M⁺ - 2 CO], 256 (25) [M⁺ - 3 CO], 228 (21) [M⁺ - 4 CO]. Elementaranalyse: Gef.: C, 46.01; H, 3.66; Cr, 15.26; N, 16.42; O, 18.52. C₁₃H₁₂CrN₄O₄ (340.26) Ber.: C, 45.89; H, 3.56; Cr, 15.28; N, 16.47; O, 18.81.

5.6. cis-Tetracarbonyl(2.2'-methylen-4,4'-dimethyl-1.2.4-ditriazol-3.3'-diyliden)wolfram (7)

5.6.1. Variante A

1.23 g (3.5 mmol) W(CO)₆ in 50 ml THF werden der Reihe nach mit 1.52 g (3.5 mmol) **5b**, 0.08 g (3.6 mmol) NaH sowie 0.01 g KO^tBu versetzt und dann 4 h unter kräftigem Rühren auf ca. 60°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der Reaktionsrückstand mit ca. 60 ml THF extrahiert. Die Extrakte werden über Kieselgel filtriert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das gelbe, feinkristalline Pulver wird mit ca. 60 ml n-Hexan 4 h kontinuierlich extrahiert. Die Extrakte werden zur Trockne eingedampft, zweimal aus THF/n-Hexan umkristallisiert und weitere 4 h i. Hochvak. getrocknet. Luftstabile, gelbe Kristalle, gut löslich in THF, Aceton und CH₃CN, unlöslich in H₂O, n-Hexan und Diethylether. Ausb. 50 mg (3%).

IR (THF, cm⁻¹): $\nu = 1999$ m, 1875 s, 1848 m (CO). ¹H-NMR (270 MHz, Aceton-*d*₆, 20°C, TMS): $\delta = 3.92$ (s, 6H, NCH₃), 6.40 (s, 2H, NCH₂N), 8.52 (s, 2H, H_{Triazol}). Elementaranalyse: Gef.: C, 30.71; H, 2.60; N, 17.15; O, 13.62; W, 36.45. C₁₁H₁₀N₆O₄W (474.09) Ber.: C, 27.87; H, 2.13; N, 17.73; O, 13.50; W, 38.78.

5.6.2. Variante B

Zur Erzielung etwas besserer Ausbeuten wird hier bis auf weiteres die Azolium-Methode empfohlen: 2.52 g (1.86 mmol) K₄[W₄(CO)₁₂(OCH₃)₄] [19] und 1.62 g (3.73 mmol) **5b** werden bei Raumtemp. mit 6 ml Diglyme versetzt und 2 h auf 130°C unter kräftigem Rühren erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Abkühlen des schwarzbraunen Rückstands wird mit 5 × 30 ml THF extrahiert. Die gelbgefärbten THF-Extrakte werden über Kieselgel (*l* = 15 cm) filtriert und zur Trockne eingedampft. Das gelbe feinkristalline Pulver wird zweimal aus THF/Diethylether umkristallisiert und zuletzt für 4 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 400 mg (12%).

5.7. Kristallstrukturanalysen des Bis(imidazolinyliden)nickel-Komplexes **4b** und des Bis(triazolinyliden)wolfram-Komplexes **7**

Die Gitterkonstanten wurden auf der Basis von 25 hochindizierten Reflexlagen verfeinert. Die Datensammlung erfolgte auf einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius; Graphitmonochromator) bei variabler Scanbreite, vgl. Tab. 2. Die Strukturlösung gelang mit Patterson-Synthese und Differenz-Fourier-Technik. Die Wasserstofflagen an den Kohlenstoff-Atomen von **7** sind in idealer Geometrie berechnet (d_{C-H} : 95 pm; pro Kohlenstoff-Atom ein kollektiv isotroper Auslenkungsfaktor; $B = 1.3 \times B_C$) und in die Strukturfaktorenberechnung miteinbezogen aber nicht verfeinert. Die anomale Dispersion ist berücksichtigt [20a,b]. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten mit den Programmen im Programmsystem STRUX-IV [20c] mit den Programmen SCHAKAL [20d], CRYSTALS [20e] sowie SDP [20f] (Rechner MicroVAX 3100 und DECstation 5000/25). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen der Komplexe **4b** und **7** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57340, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Gewährung von Sach- und Personalmitteln für das Forschungsvorhaben "Reaktionssteuerung mit Dicarben- und Digermolen-Metallkomplexen" (He 954/18-1), dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium (J.M.).

Literatur

- W.A. Herrmann, R.W. Fischer, M. Rauch und W. Schere, *J. Mol. Catal.*, im Druck.
- A.J. Arduengo III, R.L. Harlow und M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 361.
- W.A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki und M. Wagner, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 1489; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31** (1992) 1485.
- A.J. Arduengo III, H.V. Rasika Dias, R.L. Harlow und M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 5530.
- K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, **12** (1968) P42.
- (a) K. Öfele und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 529; (b) K. Öfele und M. Herberhold, *Z. Naturforsch.*, **28b** (1973) 306; (c) C.G. Kreiter, K. Öfele und G.W. Wieser, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 1749; (d) K. Öfele und M. Herberhold, *Angew. Chem.*, **82** (1970) 775; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9** (1970) 739; (e) K. Öfele, E. Roos und M. Herberhold, *Z. Naturforsch.*, **31b** (1976) 1070; (f) D. Mihalios, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, 1987; (g) D. Mihalios, *Dissertation*, Technische Universität München, 1992.
- (a) E. Kalbfus, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, 1973; (b) E. Roos, *Dissertation*, Technische Universität München, 1976; (c) H.G. Krist, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, 1983; (d) H.G. Krist, *Dissertation*, Technische Universität München, 1986.
- (a) H.W. Wanzlick und H.J. Schönherr, *Angew. Chem.*, **80** (1968) 154; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7** (1968) 141; (b) H.J. Schönherr und H.W. Wanzlick, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 1037.
- W.A. Herrmann, D. Mihalios, K. Öfele, P. Kiprof und F. Belmedjahed, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 1795.
- (a) G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 6, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 1–231; (b) G. Wilkinson, R. Gillard und J. McCleverty (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 5, Pergamon Press, Oxford, 1987, S. 1–347.
- (a) S. Julia, P. Sala, J. del Mazo, M. Sancho, C. Ochoa, J. Elguero, J.-P. Fayet und M.-C. Vertut, *J. Heterocycl. Chem.*, **19** (1982) 1141; (b) R.M. Claramunt, H. Hernandez, J. Elguero und S. Julia, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1983) II-5; (c) R.M. Claramunt, J. Elguero und T. Meco, *J. Heterocycl. Chem.*, **20** (1983) 1245.
- Zusammenfassungen: (a) K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und H. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983; (b) D.J. Cardin, B. Cetinkaya, M.F. Lappert, *Chem. Rev.*, **72** (1972) 545; (c) A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal und H.V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 4547.
- K. Ackermann, P. Hofmann, F.H. Köhler, H. Kratzer, H. Krist, K. Öfele und H.R. Schmidt, *Z. Naturforsch.*, **38b** (1983) 1313.
- D. Goldstein, J. Ladell und G. Abowitz, *Acta Crystallogr. (Kopenhagen)*, *Sect. B*, **25** (1969) 135.
- Für andere Heterocarben-Nickel-Komplexe werden Ni-C-Abstände von 181.9(1) pm und 183.7(7) pm angegeben: (a) H. Hoberg, G. Burkhart, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, **222** (1981) 343; (b) K. Miki, H. Taniguchi, Y. Kai, N. Kasai, K. Nishiwaki und M. Wada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 1178.
- J. Mink und P.L. Goggin, *Can. J. Chem.*, **69** (1991) 1857.
- (a) G. Bor, *Inorg. Chim. Acta*, **3** (1969) 191; (b) M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, **24** (1970) 211; (c) J.M. Jenkins, J.R. Moss und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2796; (d) J.M. Jenkins und J.G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 2250; (e) F.T. Delbeke, E.G. Claeys und G.P. Van der Kelen, *J. Organomet. Chem.*, **25** (1970) 219; (f) F.T. Delbeke, E.G. Claeys, G.P. Van der Kelen und Z. Eeckhaut, *J. Organomet. Chem.*, **25** (1970) 213; (g) F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 4432; (h) F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 533; (i) F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 702; (j) L.H. Jones, R.S. McDowell und M. Goldblatt, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 2349.
- C.E. Jones und K.J. Coskran, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 55.
- T.J. McNeese, M.B. Cohen und B.M. Foxman, *Organometallics*, **3** (1984) 552.
- (a) D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1., Kynoch Press, Birmingham, 1974; (b) D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2.B; (c) W. Scherer, P. Kiprof, E. Herdtweck, R.E. Schmidt, M. Birkhahn und W. Massa, *STRUX-IV, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgenstrahlendaten*, TU München und Universität Marburg, 1985/87; (d) E. Keller, *SCHAKAL, Ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Kristallographisches Institut, Universität Freiburg, 1986/1988; (e) D.J. Watkin, P.W. Betteridge und J.R. Carruthers, *CRYSTALS User Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, 1986; (f) B.A. Frenz, The Enraf-Nonius CAD4 SDP System, in *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, Netherlands, 1978.