

Reaktionen am koordinierten Trichlormethylisocyanid VI^{*}. Synthese und Reaktionen von Pentacarbonyl{tris(imidazol-1-yl)methylisocyanid}chrom

Samyoung Ahn, Wilfried Sperber, Wolf Peter Fehlhammer^{*}

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabbeckstraße 34–36, 14195 Berlin, Deutschland

Eingegangen den 18. April 1994; in revidierter Form den 14. Juli 1994

Abstract

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$ (**1**) reacts with imidazole with substitution of the three chlorine atoms to give a new electron-deficient isocyanide complex, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNClIm}_3$ ($\text{Im} = \text{N}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}$) (**2**). Benzimidazole, in contrast, attacks **1** at both, the trichloromethyl and the isocyanato function, which results in the formation of the N,N' -carbene complexes **3** and **4**. Complex **2** reacts with isopropylamine and pyrrolidine to give the amino(alkylideneamino)carbene complexes **5** and **6**, respectively, in which two imidazolyl groups are retained. Compared with **1**, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNClIm}_3$ thus exhibits a markedly lower reactivity towards primary and secondary amines. In the X-ray structure of **5**, features of major interest are two $\text{C}(\text{carbene})-\text{N}$ bonds of strikingly different length, and an almost perpendicular orientation of the plane of the imino substituent $\text{N}'=\text{C}(\text{N}'')$ with respect to the carbene plane $\text{N}-\text{C}(\text{carbene})-\text{N}'$.

Zusammenfassung

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$ (**1**) reagiert mit Imidazol unter Substitution sämtlicher Chloratome zu einem neuen elektronendefizienten Isocyanidkomplex, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNClIm}_3$ ($\text{Im} = \text{N}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{CH}$) (**2**). Dagegen wird **1** von Benzimidazol an der Trichlormethyl- wie an der Isocyanatfunktion angegriffen, so daß die Carbenkomplexe **3** und **4** resultieren. Die Umsetzung von **2** mit Isopropylamin und Pyrrolidin führt zu den Amino(alkylidenamino)carben-Komplexen **5** bzw. **6**, in denen zwei Imidazolylgruppen verbleiben. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNClIm}_3$ zeigt demnach primären und sekundären Amin gegenüber eine im Vergleich zu **1** deutlich abgeschwächte Reaktivität. Die Struktur von **5** wurde röntgenographisch ermittelt. Auffällig an ihr sind zwei sehr verschieden lange $\text{C}(\text{Carben})-\text{N}$ -Bindungen und die fast senkrechte Anordnung der Ebene des Imino-Substituenten $\text{N}'=\text{C}(\text{N}'')$ relativ zur Carbenebene $\text{N}-\text{C}(\text{Carben})-\text{N}'$.

Keywords: Functionalized isocyanide; Isocyanide complex; Carbene complex; Imidazole; Chromium; X-ray structure

1. Einleitung

Wie wir in mehreren Arbeiten zeigten, ist das leicht zugängliche Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)-chrom (**1**) sehr reaktiv und damit eine ideale Vorstufe für neuartige funktionelle Isocyanid- und Carben-Komplexe [1–5]. Infolge der Elektronegativität und relativen Beweglichkeit der Chloratome sind Isocyanid-

(C^1) und Methylkohlenstoff (C^3) hoch aktiviert, so daß Nucleophile je nach Typ über die eine oder andere Angriffsstelle ins Molekül eintreten können.

Systematische Untersuchungen zur Reaktivität von **1** gegenüber primären und sekundären Amin [4,5] sowie Diaminen [3] haben ergeben, daß mit diesen Nucleophilen der Primärangriff immer an C^1 erfolgt;

^{*} V. Mitteilung siehe Lit. [1].

^{*} Corresponding author. Neue Adresse: Deutsches Museum, Museumsinsel 1, D-80538 München.

Tabelle 1
Charakteristische IR-Daten (cm^{-1}) der Komplexe 1–6

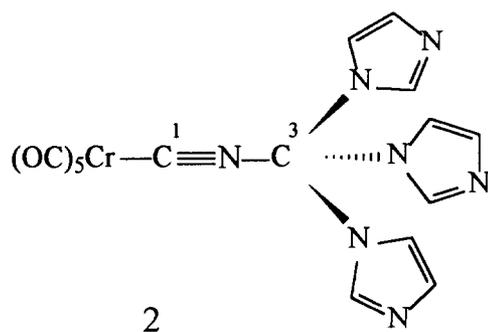
Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C=N})$	Phase
1	2122ss 2129s	2018m,Sch, 1985sst, 1954st, 1950st,br 2021st, 1953sst, 1928Sch		<i>n</i> -Hexan KBr
2	2121s 2112s	1973st 2021s, 1943sst		CH_3CN KBr
3		2060st, 1982Sch, 1941sst, 1922sst	1667st	KBr
4		2053st, 1929st 2062st, 2001Sch, 1995Sch, 1931sst,br	1691st	CH_2Cl_2 KBr
5		2056m, 1927st 2056m, 1970sst, 1924sst, 1880Sch	1700st	CH_2Cl_2 KBr
6		2056m, 1977m, 1918sst	1703st	KBr

dagegen greifen P-Nucleophile wie Triphenylphosphan, Triethylphosphan oder Tris(dimethylamino)phosphan ausschließlich an C^3 an [1]. Diese Untersuchungen wurden nun auf elektronenreiche N-Heteroaromaten wie Imidazol und Benzimidazol ausgedehnt.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Reaktionen von 1 mit Imidazol und Benzimidazol

Aus der Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCl}_3$ mit dem N-Nucleophil Imidazol isoliert man überraschend den Isocyanidkomplex 2, in dem sämtliche Chloratome durch Imidazolylreste ersetzt sind. Formulierung 2 ist durch spektroskopische und analytische Daten sowie



die röntgenographisch bestimmte Struktur eines Reaktionsproduktes (Abschnitte 2 und 3) gesichert. Im IR-

Lösungsspektrum von 2 erinnert die vorgelagerte, extrem schmale Bande bei 2121 cm^{-1} in ihrem Habitus an die 2122 cm^{-1} -Bande von 1. Auch die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Rasse E weisen bei beiden Komplexen ähnliche Werte auf, wobei zwischen Lösungs- und Festkörperspektren bemerkenswert starke Unterschiede bestehen (Tabelle 1). Weitere Zuordnungen verbieten sich wie bei 1 angesichts der Kopplungsmöglichkeiten zwischen den A_1 -Spezies $2 \times \nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{CN})$.

Die Ähnlichkeit zwischen Komplex 1 und Komplex 2 erstreckt sich ferner auf die Lagen der ^{13}C -NMR-Signale der C^1 - und C^3 -Atome (Tabelle 2). In 2 erscheint das Signal von CO_{ax} bei etwas tieferem Feld als das von CO_{eq} , ein an sich ungewöhnlicher Befund, der jedoch auch bei $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCF}_3$ gemacht wurde [6]. Sämtliche Parameter deuten demnach auf einen nur leicht modifizierten elektronendefizienten Isocyanidliganden bzw. -komplex hin, von dem man ähnliche chemische Eigenschaften wie von 1 erwarten mußte.

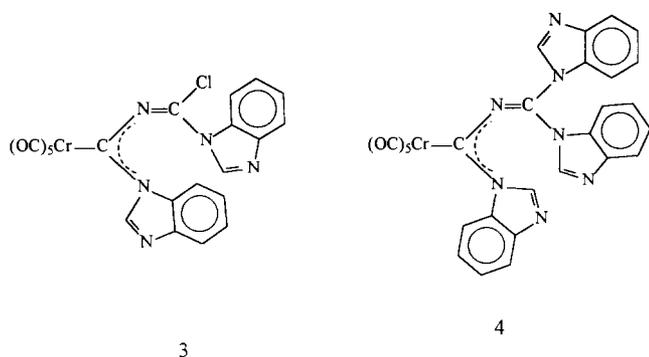
Der Ersatz von Chlor- durch N-Imidazolyl-Substituenten unter weitgehendem Funktionserhalt des Reagens ist heute gängige Praxis. Als Beispiel sei N,N'-Carbonyldiimidazol genannt, das an Stelle des giftigen und schlecht handhabbaren Phosgens in der Synthese Verwendung findet [7].

Aus den Umsetzungen mit Pyrazol und Triazol werden etwa 10% an unveränderter Ausgangsverbindung zurückerhalten, der Rest hat sich zu unansehnlichen, nicht weiter identifizierten Produktgemischen zersetzt.

Tabelle 2
 ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten ^a der Komplexe 1, 2, 5 und 6

Verbindung	^1H -NMR	^{13}C -NMR
1		212.6 (CO_{ax}), 213.5 (CO_{eq}), 200.7 (CN) 82.6 (CNC)
2	7.0–7.4 (Im, 9H)	211.8 (CO_{ax}), 211.4 (CO_{eq}), 205.0 (CN) 135.2 (C2-Im), 132.4 (C4-Im), 117.1 (C5-Im), 85.0 (CNC)
5	7.85 (Im, s, 2H), 7.25 (Im, s, 4H), 3.55, 4.1 (NCH ₂ , pseudo-t, 2H), 2.05–2.3 (CH ₂ CH ₂ , m, 4H)	234.5 (Carben-C), 220.9 (CO_{ax}), 216.5 (CO_{eq}), 137.2, 131.4, 118.8 (Im), 120.3 (N=CIm ₂), 55.8, 53.0 ($2 \times \text{NCH}_2$), 25.4, 24.8 (CH ₂ CH ₂)
6	10.2 (NH, d, 1H, $^1J(\text{HH}) = 8.1 \text{ Hz}$), 7.95, 7.40, 7.25 (Im, 6H) 4.0 (CHMe, m, 1H) 1.2 (Me, d, 6H)	228.9 (Carben-C), 221.8 (CO_{ax}), 216.5 (CO_{eq}), 137.2, 130.3, 119.4 (Im), 121.7 (N=CIm ₂), 49.1 (NCHMe ₂), 22.6, 20.7 (Me)

^a δ -Werte (ppm), Solvens als int. Standard; CD_2Cl_2 (1, 2), CDCl_3 (5), DMSO (6).



Vermutlich liegt es an der geringeren Basizität dieser beiden Heterocyclen, daß die Reaktion mit **1** so anders verläuft als die von Imidazol.

Doch selbst Benzimidazol reagiert mit **1** nicht wie Imidazol. Bei Raumtemperatur tritt zunächst gar keine Reaktion ein. Erst beim Erhitzen unter Rückfluß färbt sich die Reaktionslösung allmählich rot. Die chromatographische Aufarbeitung des Ansatzes ergibt schließlich die beiden tiefroten Carbenkomplexe **3** und **4**, d.h. wir haben es hier mit einer dritten Reaktionsvariante zu tun, die wir allerdings bereits von den Umsetzungen mit sekundären Aminen und Thiolen her kennen [5].

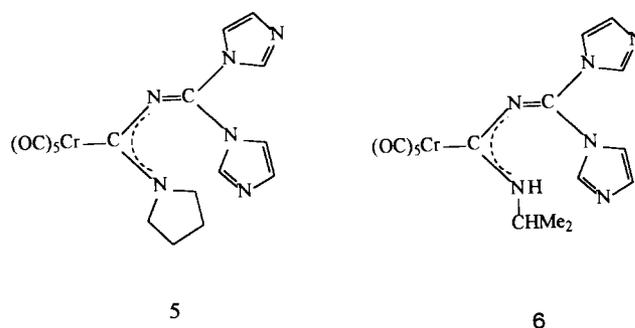
Danach dürften **3** und **4** über die gleiche Abfolge von Reaktionsschritten, nämlich den primären nucleophilen Angriff an C¹, eine damit möglicherweise synchrone Chlorideliminierung an C³ und sodann die ein- bzw. zweifache Chlorsubstitution an C³ gebildet werden. Im Gegensatz zu den Reaktionen von **1** oder auch von [Cr(CO)₅CNR] (R = CHCl₂, CCl₂CH₂Cl, CCl=CH₂) mit NHR'₂ (R'₂ = -CH₂(CH₂)₂CH₂-, Et₂) oder [Mn(CN)Cp(CO)₂]⁻ konnten wir jedoch das Primärprodukt Cr(CO)₅{C(BzIm)N=CCl₂} nicht fassen [2,8].

Vor diesem Hintergrund erhebt sich die Frage, ob dieses durchgehend, also z.B. auch in der Koordinationschemie des Fluor-analogen CNCF₃ festgestellte Reaktionsprinzip [9] für die oben geschilderte Imidazol-Reaktion nicht ebenso Gültigkeit besitzt. Es ist durchaus vorstellbar, daß der primäre Angriff auch hier C¹ gilt und der intermediär entstandene Carbenligand eine wie auch immer geartete 1,3-Verschiebung des Imidazolylsubstituenten zum C³-substituierten Isocyanid erfährt. Entsprechende, jedoch in umgekehrter Richtung spontan verlaufende Umlagerungen der zu α -Chlor- und in zweiter Näherung auch zu α -Imidazolylalkylisocyanid-Komplexen isolobalen α -Chloralkylisocyanate zu Alkylidencarbamidsäurechloriden sind bekannt [10]. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang auch die spontane oder mittels Lewisäuren bewerkstelligte Isocyanid-Bildung durch Amineliminierung aus Diaminocarbenliganden [11].

2.2. Zur Reaktivität von Cr(CO)₅CNClm₃

Aus der selbst unter Kühlung bereits binnen einer Stunde beendeten Reaktion von **2** mit überschüssigem Pyrrolidin resultiert Komplex **5** in Form gelber Kristalle. Die Umsetzung mit Isopropylamin zu **6** erfordert dagegen mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß. Verbindungen **5** und **6** sind bei Raumtemperatur unter Schutzgas unbegrenzt haltbar und nur in polaren Lösungsmitteln sehr gut (**5**) bzw. mäßig (**6**) löslich.

In beiden Fällen entsteht ausschließlich das Primärprodukt, d.h. die Bisimidazolylmethylene-Funktion ist gegenüber weitergehender Substitution inert. Umgekehrt gelang es bei Komplex **1** nur in Ausnahmefällen, die Reaktion mit Nucleophilen auf dieser Stufe anzuhalten [5]. Damit weist **2** gegenüber **1** eine klar abgeschwächte Reaktivität auf.



Ausgewählte IR-Daten sämtlicher Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die $\nu(\text{CO})$ -[E]-Absorptionen der Carbenkomplexe **3**–**6** weisen kleinere Wellenzahlenwerte auf als die der Isocyanidkomplexe **1** und **2**. Somit sind auch die speziellen Amino(imino)-carben-Liganden bessere σ -Donatoren und schlechtere π -Akzeptoren als die zugrundeliegenden Isocyanide. Die mittelstarken Absorptionen um 1650–1700 Wellenzahlen werden der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung zugeordnet.

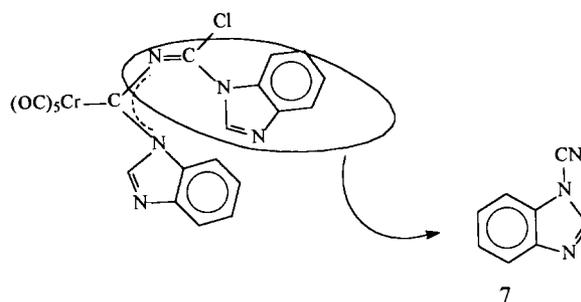
An **3** und **4** waren wegen der schlechten Löslichkeit keine NMR-Messungen möglich.

Die ¹H-NMR-Spektren von **5** und **6** sind in Tabelle 2 aufgeführt. Zwei Punkte springen ins Auge: Erstens treten für den Pyrrolidinring in Komplex **5** vier Sätze von Signalen auf, wovon zwei den *ortho*- und zwei den *meta*-CH₂-Gruppen zugeordnet werden können. Deren Nichtäquivalenz deutet auf eine beträchtliche p_{π} - p_{π} -Wechselwirkung zwischen Carben-C- und Pyrrolidin-N-Atom und eine dadurch gehinderte Rotation um diese Bindung. Zweitens sind die Triplets und Multipletts durchwegs verbreitert. Dies rührt vermutlich daher, daß N=C{N(Im)}₂- und N(Pyrrolidin)-C(Carben)-N(Imino)-Ebene fast senkrecht aufeinander stehen (Siehe Struktur, Abschnitt 3), was eine Chiralität des Moleküls und damit eine Diastereotopie der geminalen Protonen in den *ortho*- und *meta*-Positionen des Pyrrolidinringes zur Folge hat.

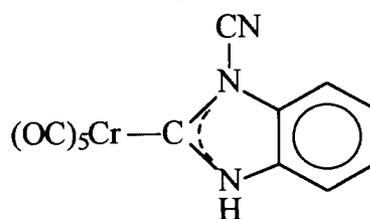
Auf gleiche Weise läßt sich das Multiplett des CH-Protons von **6** erklären, wobei hier die Aufspaltung durch die diastereotopen Methylgruppen verursacht wird. Darüber hinaus koppelt das Proton mit dem benachbarten NH-Proton, wodurch die Signale noch komplizierter werden. Schließlich ist mit *exo/endo*-Isomeren, d.h. zwei möglichen Stellungen der Isopropylgruppe (bzw. des (N)H-Atoms) bezüglich der N–C(Carben)–N'-Einheit zu rechnen. Die chemischen Verschiebungen der Methylgruppen hingegen fallen praktisch zusammen, so daß nur ein Dublett zu beobachten ist.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen die Resonanzen der Carbenkohlenstoffatome bei 234.5 ppm (**5**) bzw. 228.9 ppm (**6**) und damit in einem für Amino(alkylidenamino)carben-Komplexe typischen Bereich [12]. Für die nichtequivalenten 2,5- und 3,4-Kohlenstoffatome des Pyrrolidinrings von **5** erscheinen wiederum je zwei Signale, insgesamt also vier. Wie im ^1H -NMR-Spektrum tritt auch hier für die diastereotopen Methylkohlenstoffatome von **6** nur ein Signal auf. Daß sowohl **5** als auch **6** für die beiden nichtequivalenten Imidazolylsubstituenten jeweils nur drei Singulets aufweisen, ist mit einer schnellen Inversion am Iminostickstoff zu erklären (vgl. hierzu Lit. [8]).

Die Massenspektren (Tabelle 3) bestätigen die berechneten Molekülmassen und zeigen ansonsten das gewohnte Bild sukzessiver CO-Abspaltungen. Interessant an dem von **3** ist das mit hoher Intensität auftretende N–Cyanbenzimidazol-Ion **7**, das entweder durch Deinsertion unter Rückbildung einer Chrom–Benzimidazolyl(chlor)carben-Bindung oder—einfacher—durch Abspaltung des weniger fest gebundenen (siehe Abschnitt 3) Imino(Alkylidenamino)-Substituenten entstanden ist. Für erstere Deutung spräche, daß die Umkehrung, nämlich die Insertion von Cyanamid in die Metall–Carben-Bindung zu Amino(alkylidenami-



no)carben-Komplexen bekannt ist [13,14], für letztere—wohl die wahrscheinlichere—unser Produkt **8** aus der Umsetzung von **1** mit 1,2-Diaminobenzol [15].



8

2.3. Röntgenstrukturanalyse von **5**

Komplex **5** wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen. Die Ergebnisse, die die gewählte Formulierung vollauf bestätigen, sind in den Tabellen 4–7 niedergelegt. Abb. 1 gibt eine Ansicht des Moleküls wieder. Der Cr–C6-Abstand von 2.115(2) Å korrespondiert mit entsprechenden Abmessungen anderer Amino(alkylidenamino)carben-Komplexe wie **9**

Tabelle 3
Massenspektren [EI, m/z (rel. Int. %)] der Komplexe **2–6**

Ion ^a	2	3	4 ^{b,d}	5 ^c	6
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]^+$	431(6)		581(2)	434(3)	422(1)
$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}]^+$		471(1)	553(2)	406(4)	
$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}]^+$		415(1)	497(11)	350(4)	
$[\text{Cr}(\text{CO})\text{L}]^+$	319(3)	387(2)	465(7)	322(18)	310(5)
$[\text{CrL}]^+$	291(36)	359(15)		294(42)	282(17)
$[\text{CIm}_3]^+$	213(100)				
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^i\text{Pr}]^+$					261(35)
$[\text{CrCN}^i\text{Pr}]^+$					121(100)
$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CNC}(\text{BzIm})_2]^+$			380(24)		
$[\text{BzImCN}]^+$		143(100)			
$[\text{BzIm} + \text{H}]^+$			119(100)		
$[\text{Im}]^+$	68(25)			68(70)	68(87)
$[\text{Cr}]^+$	52(45)	52(12)			52(28)

^a L-intakter Carbenligand. ^b Weitere Fragmente m/z (%) = 299(16) $[\text{CrC}(\text{BzIm})_2\text{H}]^+$, 118(22) $[\text{BzIm}]^+$. ^c Weiteres Fragment m/z (%) = 175(57) $[\text{L-Im}]^+$. ^d (+)-FAB-Spektrum. 582(3) $[\text{M} + 1]^+$.

Tabelle 4
Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **5**

Cr–C1	1.868(2)	C1–Cr–C5	174.1(1)
Cr–C2	1.897(3)	C2–Cr–C3	173.0(1)
Cr–C3	1.889(3)	C4–Cr–C6	175.7(1)
Cr–C4	1.862(3)	Cr–C1–O1	172.3(2)
Cr–C5	1.897(2)	Cr–C2–O2	177.9(2)
Cr–C6	2.115(2)	Cr–C3–O3	178.5(2)
C1–O1	1.147(3)	Cr–C4–O4	178.9(2)
C2–O2	1.140(4)	Cr–C5–O5	176.9(2)
C3–O3	1.140(4)	Cr–C6–N1	116.2(1)
C4–O4	1.144(4)	Cr–C6–N11	131.4(1)
C5–O5	1.133(3)	N11–C6–N1	111.7(2)
C6–N11	1.308(3)	C6–N1–C7	130.1(2)
C6–N1	1.380(3)	N1–C7–N21	119.0(2)
N1–C7	1.251(3)	N1–C7–N31	126.4(2)

(2.114(3) \AA) [2,3] oder **10** (2.13(4) \AA) [2]. Diese Cr–C-Abstände sind um einiges kürzer als eine Cr–C-Einfachbindung [16]; mithin ist eine Rückbindung vom Metall zum elektronendefizienten Carbenkohlenstoff anzunehmen. Daß dieser Carbenligand in seinem π -Akzeptorvermögen dennoch weit hinter CO zurückbleibt, ergibt sich aus einem *trans*-Einfluß, der dem eines typischen Donors entspricht: Verglichen mit dem Cr–(CO)_{cis}-Durchschnittswert von 1.888 \AA ist die Cr–(CO)_{trans}-Bindung (1.862 \AA) signifikant kürzer.

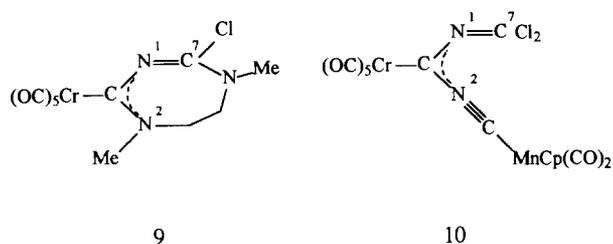


Tabelle 5
Abweichungen (in \AA) der Atome von ausgewählten "besten Ebenen" in **5**

I	C1	–0.011	II	N1	0.000	III	N1	0.001
	C4	0.013		C6	0.000		C7	0.005
	C5	–0.011		N11	0.000		N21	0.001
	C6	0.010					N31	0.001
IV	N31	0.001	V	N21	0.001			
	C35	–0.000		C22	0.001			
	N34	–0.002		C23	–0.004			
	C33	0.004		N24	0.003			
	C32	–0.004		C25	–0.003			

Ebenengleichungen

I	$6.4602X + 3.2777Y + 6.7866Z = 3.4959$
II	$5.9081X + 5.7876Y + 5.9345Z = 3.8228$
III	$-3.0178X + 4.8825Y + 9.9004Z = 2.7785$
IV	$-2.3573X + 9.0505Y + 3.5176Z = 0.5271$
V	$-5.3371X + 0.2563Y + 7.9105Z = 1.0880$

Interplanarwinkel

I/II	16.1(2) $^\circ$	II/III	80.6(2) $^\circ$	IV/V	63.0(1) $^\circ$
-------------	------------------	---------------	------------------	-------------	------------------

Tabelle 6
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **5**^a

Atom	x	y	z	U_{eq}^b
Cr1	0.06012(5)	0.37034(4)	0.27415(3)	0.0319(1)
O1	0.0762(3)	0.6340(2)	0.1387(2)	0.0588(7)
O2	0.4220(3)	0.4186(3)	0.3519(2)	0.076(1)
O3	–0.2679(3)	0.3095(3)	0.1705(2)	0.083(1)
O4	–0.1661(4)	0.5484(3)	0.4144(2)	0.084(1)
O5	–0.0076(4)	0.1513(2)	0.4518(2)	0.0755(9)
N1	0.2919(2)	0.1193(2)	0.2371(1)	0.0300(5)
N11	0.3060(2)	0.2562(2)	0.0896(1)	0.0302(5)
N21	0.2916(3)	–0.0836(2)	0.3371(1)	0.0308(6)
N24	0.4694(3)	–0.1646(2)	0.4600(2)	0.0498(8)
N31	0.0488(2)	–0.0188(2)	0.2311(1)	0.0317(6)
N34	–0.1643(3)	–0.0337(2)	0.1261(2)	0.0470(8)
C1	0.0770(3)	0.5294(3)	0.1847(2)	0.0402(8)
C2	0.2847(4)	0.4000(3)	0.3247(2)	0.0469(9)
C3	–0.1455(4)	0.3313(3)	0.2106(2)	0.0478(9)
C4	–0.0802(4)	0.4795(3)	0.3619(2)	0.052(1)
C5	0.0195(4)	0.2304(3)	0.3837(2)	0.0486(9)
C6	0.2280(3)	0.2386(2)	0.1845(2)	0.0285(6)
C7	0.2136(3)	0.0138(2)	0.2646(2)	0.0284(6)
C12	0.2817(4)	0.3791(3)	0.0172(2)	0.0409(8)
C13	0.3807(5)	0.3414(3)	–0.0848(2)	0.051(1)
C14	0.5307(4)	0.2381(3)	–0.0516(2)	0.0483(9)
C15	0.4407(3)	0.1581(2)	0.0425(2)	0.0361(7)
C22	0.2954(4)	–0.2217(2)	0.3442(2)	0.0389(8)
C23	0.4047(4)	–0.2677(3)	0.4189(2)	0.0477(9)
C25	0.4010(4)	–0.0570(3)	0.4095(2)	0.0397(8)
C32	–0.0951(3)	–0.0801(3)	0.2909(2)	0.0426(8)
C33	–0.2225(4)	–0.0869(3)	0.2255(2)	0.0475(9)
C35	–0.0022(3)	0.0063(3)	0.1323(2)	0.0386(8)

^a Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern. ^b Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Die Ebene des Imino-Substituenten (N1, C7, N21, N31) und die Carben-Ebene (N1, C6, N11) schließen einen Winkel von 80.6 $^\circ$ ein. Durch diese Verdrillung wird einerseits die Abstoßung zwischen der Imino-Gruppe und den *cis*-ständigen Carbonylliganden ver-

Tabelle 7
Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren der H-Atome von **5**^a

Atom	x	y	z	U
H121	0.414(4)	0.402(3)	0.017(2)	0.043(7)
H122	0.328(4)	0.445(3)	0.048(2)	0.052(8)
H131	0.293(4)	0.303(3)	–0.120(2)	0.052(8)
H132	0.441(4)	0.413(3)	–0.128(2)	0.063(9)
H141	0.626(4)	0.280(3)	–0.036(2)	0.055(9)
H142	0.591(4)	0.184(3)	–0.107(3)	0.07(1)
H151	0.528(4)	0.116(3)	0.097(2)	0.038(7)
H152	0.359(4)	0.089(3)	0.027(2)	0.054(8)
H22	0.233(4)	–0.262(3)	0.298(2)	0.046(7)
H23	0.448(4)	–0.354(3)	0.436(2)	0.06(1)
H25	0.423(4)	0.027(3)	0.416(2)	0.040(7)
H32	–0.105(4)	–0.099(3)	0.363(2)	0.046(8)
H33	–0.353(4)	–0.122(3)	0.245(2)	0.055(8)
H35	0.086(4)	0.044(3)	0.072(2)	0.041(7)

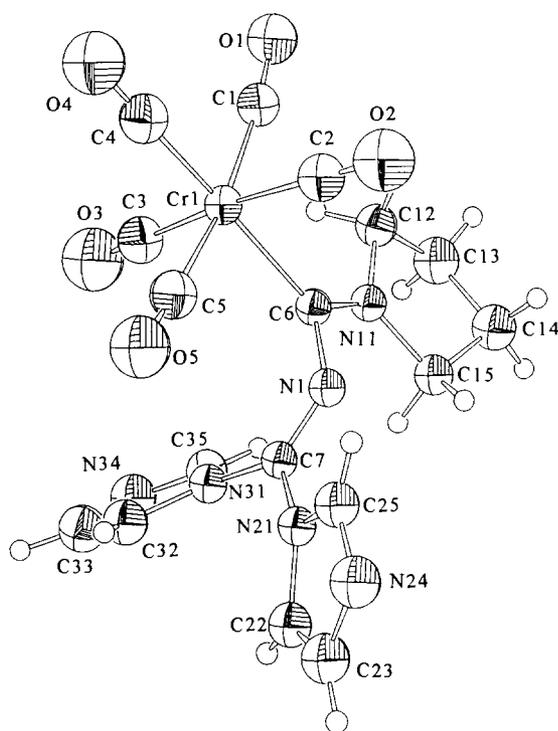


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von **5**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

mindert, andererseits—und das ist sicher der wesentlichere Grund—kann dadurch überhaupt erst eine Elektronenverschiebung aus dem lone pair an N1 in das leere p_z -Orbital an C6 erfolgen.

Auch die beiden anderen vom Carben-C-Atom ausgehenden Bindungen, C6–N1 und C6–N11, sind deutlich kürzer als entsprechende $[C(sp^2)–N(sp^2)]$ -Einfachbindungen (1.43 Å) [16]. Die viel kürzere C6–N11-Bindung (1.308(3) Å) weist einen erheblichen $N(p_z) \rightarrow C(p_z)$ -Anteil auf und ist beinahe schon als Doppelbindung anzusprechen. Demgegenüber erscheint der Beitrag des freien Elektronenpaares am Iminostickstoff zur Stabilisierung des Carbenkohlenstoffes eher gering, obwohl die C6–N1-Bindungsverkürzung auf 1.380(3) Å und die fast orthogonale Orientierung der C6, N1, N11- und N1, C7, N21, N31-Ebenen ($80.6(2)^\circ$) die Bedeutung dieser Wechselwirkung unterstreichen.

Eine ähnlich lange C(Carben)–N(Imino-Substituent)-Bindung wurde auch an **9** (1.389(3) Å) gemessen, doch ist dort die Wechselwirkungsmöglichkeit des freien Elektronenpaares an N1 mit dem p_z -Orbital des Carbenkohlenstoffes infolge der Ringstruktur äußerst eingeschränkt. Bei **5** ist es dagegen das Zusammenspiel der hervorragenden π -Donorqualitäten des Pyrrolidino-Substituenten mit den durch zwei elektronenanziehende Imidazolylgruppen stark reduzierten Donoreigenschaften der Iminogruppe, das für die hohe Asymmetrie in den beiden C(Carben)–N-Bindungen verantwortlich zeichnet. Dieser Effekt

kommt noch verstärkt in **10** (C1–N1 1.397(3) Å) zur Geltung, wo ein ausgesprochen elektronenarmer Dichlormethylenamino-Substituent am Carbenkohlenstoff durch hohe Mehrfachbindungsanteile in der Cr–C1-Rückbindung und besonders in der Bindung zum (Mangan-kordinierten) Isocyanosubstituenten, einem zwar ungewöhnlichen, aber nach Rechnung leistungsstarken α -Carbenium-Stabilisator [17], kompensiert werden muß [2].

Der N1–C7-Abstand in **5** beträgt 1.251(3) Å und zeigt mithin eine normale CN-Doppelbindung an. Die Carben-Ebene (C6, N1, N11) steht, anders als bei vielen Carbenkomplexen [12,18], fast auf Deckung mit den *cis*-Carbonylliganden C1O1 und C5O5 bzw. ist fast koplanar mit der Ebene C1, C4, C5, C6 (Interplanarwinkel 16°).

3. Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Argon und in getrockneten, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. $Cr(CO)_5CNCCl_3$ (**1**) wurde nach einer bereits publizierten Vorschrift hergestellt [19], die übrigen Chemikalien wurden im Handel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Verwendete Meßgeräte: IR: Perkin-Elmer Spectrophotometer IR 983. NMR: JEOL FX 90Q. MS: Varian MAT 711 (Anregungsenergie 80 eV); VARIAN CH 5 DF mit Xe-Gas-Neutralquelle bei 3 KeV. Elementaranalysen (C, H, N): Heraeus CHN-Rapid. Die Schmelzpunkte (Gallenkamp Melting Point Apparatus) sind unkorrigiert.

3.1. *Pentacarbonyl[tris(imidazol-1-yl)methylisocyanid]chrom* (**2**)

0.80 g (2.38 mmol) **1** und 0.98 g (14.4 mmol) Imidazol werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und 6 h gerührt, wobei die Farbe von Gelb nach Rot umschlägt und sich ein Niederschlag bildet. Die Lösung wird auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt, der weiße Niederschlag ($ImH \cdot HCl$) abfiltriert und mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen. Die vereinigten roten CH_2Cl_2 -Filtrate werden mit Ether überschichtet. Bei $-25^\circ C$ fällt das hellgelbe analysenreine Produkt aus, das sich bei $115^\circ C$ zersetzt. Ausbeute: 690 mg (70%). Analyse: Gef.: C, 44.28; H, 2.29; N, 22.36. $C_{16}H_9CrN_7O_5$ (431.30) ber.: C, 44.55; H, 2.09; N, 22.74%.

3.2. *Pentacarbonyl[{chlor(benzimidazol-1-yl)methylenamino}{benzimidazol-1-yl}carben]chrom* (**3**) und *Pentacarbonyl[{bis(benzimidazol-1-yl)methylenamino}{benzimidazol-1-yl}carben]chrom* (**4**)

1.70 g (2.08 mmol) **1** und 1.50 g (12.70 mmol) Benzimidazol werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter

schwachem Erwärmen (40°C) 16 h gerührt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt und ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach Reduktion des Lösungsmittels auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens wird der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird unter Zusatz geringer Mengen Silikagel im Ölpumpenvakuum eingedampft und der feste Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Zuerst werden mit Petrolether 90 mg **1** eluiert. Mit einem Petrolether/Ether-Gemisch (1/1.5) wird sodann **3** als dunkelrote Fraktion eluiert. Abziehen des Solvens im Vakuum und Umkristallisation aus Ether führen zur Bildung glänzender schwarzer würfelförmiger Kristalle. Ausbeute: 160 mg (18%). Schmp.: 119°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 50.09; H, 2.11; N, 14.32. $C_{21}H_{10}ClCrN_5O_5$ (499.83) ber.: C, 50.49; H, 2.02; N, 14.01%.

Das zweite Produkt wird mit einem Petrolether/Ether-Gemisch (1/3–1/4) eluiert und wie **3** aufgearbeitet. Es resultieren 150 mg (14%) **4** als rote Nadeln mit Schmp. 115°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 52.70; H, 2.58; N, 14.84. $C_{28}H_{15}CrN_7O_5 \cdot CH_2Cl_2$ (666.40) ber.: C, 52.26; H, 2.57; N, 14.72%.

3.3. Pentacarbonyl[*bis(imidazol-1-yl)methylenamino*]-pyrrolidinocarben]chrom (**5**)

0.40 g (0.93 mmol) $Cr(CO)_5CNCIm_3$ werden in einem CH_2Cl_2 /Ether-Gemisch (20 ml/5 ml) gelöst und mit 0.35 ml (4.19 mmol) Pyrrolidin bei 10°C umgesetzt, wobei die Lösung sofort braun wird. Nach 1 h zieht man die Flüssigkeit im Ölpumpenvakuum bis zur Trockne ab und digeriert den Rückstand mit Ether. Der dabei ungelöste gelbe Niederschlag wird filtriert, in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und bis zur beginnenden Trübung mit Ether versetzt. Filtration über Cellulose und Überschichten mit Ether ergibt schon bei Raumtemperatur leuchtend gelbe Kristalle, deren Fällung durch Abkühlung auf –25°C vervollständigt werden kann. Die Substanz ist bei Raumtemperatur unter Schutzgas unbegrenzt haltbar. Ausbeute: 170 mg (33%). Schmp.: 120°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 46.75; H, 3.32; N, 19.17. $C_{17}H_{14}CrN_6O_5$ (434.34) ber.: C, 47.01; H, 3.25; N, 19.35%.

3.4. Pentacarbonyl[*bis(imidazol-1-yl)methylenamino*]-isopropylaminocarben]chrom (**6**)

Zu einer Lösung von 0.59 g (1.37 mmol) $Cr(CO)_5CNCIm_3$ in 40 ml CH_2Cl_2 werden 0.9 ml (Überschuß) Isopropylamin hinzugefügt und bei 45°C (Rückfluß) 1 d gerührt. Vollständiges Abziehen der Flüssigkeit und Digerieren des gelben Rückstandes mit etwa 5 ml CH_2Cl_2 ergibt ein gelbes Pulver. Dieses wird unter Erwärmung in CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung dann langsam auf –25°C abgekühlt. Dabei fallen 200 mg (35%) gelbe Kristalle in Form von Würfeln an.

Zers.: 145°C. Analyse: Gef.: C, 45.31; H, 3.43; N, 19.84. $C_{16}H_{14}CrN_6O_5$ (422.33) ber.: C, 45.50; H, 3.34; N, 19.90%.

3.5. Röntgenstrukturanalyse von **5**

Einkristalle von Komplex **5** wurden aus Dichlormethan/Diethylether bei –25°C erhalten. Der zu vermessende Kristall (0.7 × 0.8 × 0.4 mm) wurde auf eine Glasfaser geklebt und zur Bestimmung von Raumgruppe und Gitterkonstanten [*P*1 (Nr. 2); $a = 7.326(1)$ Å, $b = 10.122(2)$ Å, $c = 13.073(2)$ Å, $\alpha = 82.59(1)^\circ$, $\beta = 84.00(1)^\circ$, $\gamma = 84.85(1)^\circ$ mit $V = 953.25$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.519$ g cm⁻³, $Z = 2$; $\mu = 6.74$ cm⁻¹] und zur Messung der Reflexintensitäten [4164, davon 3956 mit $I \geq 2\sigma(I)$] auf ein STOE-Vierkreisdiffraktometer montiert (Mo K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan, $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 20°C). Die Struktur wurde mittels direkter Methoden (Rechenprogramm SHELXS 76 [20]) und sukzessiver Differenz-Fourier-Synthesen (XTAL 2.2 [21]) gelöst, die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Minimierung der Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit dem Wichtungsschema $w = 1/\sigma(F^2)$. Absorptionskorrektur (DIFABS [22]) und Mitverfeinerung der Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren (insgesamt 318 Parameter) führten schließlich zu einem *R*-Wert von 0.037 ($R_w = 0.039$). Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58188, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium (an S.A.) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg "Synthese und Struktur niedermolekularer Verbindungen" für die Förderung dieser Arbeit durch Sachmittel.

Literatur

- [1] W.P. Fehlhammer, S. Ahn und G. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 365.
- [2] G. Beck und W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1391; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 27 (1988) 1344.
- [3] W.P. Fehlhammer und G. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 105.
- [4] W.P. Fehlhammer, S. Ahn und G. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 181.
- [5] W.P. Fehlhammer und G. Beck, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1907.
- [6] D. Lentz, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 415.

- [7] H.A. Staab, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 407.
- [8] W.P. Fehlhammer und G. Beck, *Z. Naturforsch.*, 44b (1989) 1414.
- [9] D. Lentz und R. Marschall, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 751.
- [10] H. Holtschmidt, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 848.
- [11] (a) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und M. Ritter, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 660; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 16 (1977) 707; (b) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 57.
- [12] U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.*, 55 (1984) 261.
- [13] (a) H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3412; (b) H. Fischer und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 93 (1981), 482; *Angew. Chem., Int. Edn. Eng.*, 21 (1981) 461.
- [14] D.C. Yang, V. Dragisich, W.D. Wulff und J.C. Huffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 307.
- [15] S. Ahn, *Dissertation*, FU, Berlin, 1993.
- [16] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
- [17] J.B. Moffat, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1001; *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3949; *Int. J. Quantum Chem.*, 19 (1981) 771.
- [18] R.J. Sundberg und R.B. Martin, *Chem. Rev.*, 74 (1974) 471.
- [19] W.P. Fehlhammer, F. Degel und G. Beck, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 461.
- [20] G. Sheldrick, SHELX-76-Programm, University of Cambridge, 1976.
- [21] S.R. Hall, Crystallography Center, University of Western Australia und J.M. Stewart, Chemistry Department, University of Maryland.
- [22] N. Walker und D. Stuart, *Acta Cryst., A*, 39 (1985) 158.