

Preliminary Communication

Heterozyklen als Liganden

XX *. Spektroskopische und strukturelle Charakterisierung von Pentacarbonylmetall-Komplexen der Imidazol-2-ylidene

Norbert Kuhn und Thomas Kratz

Fachbereich Chemie der Technischen Universität Chemnitz-Zwickau, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz (Deutschland)

Roland Boese und Dieter Bläser

Institut für Anorganische Chemie der Universität (GH) Essen, Universitätsstraße 3–5, D-45117 Essen (Deutschland)

(Eingegangen den 30. November 1993)

Abstract

The imidazol-2-ylidene complexes **I–III** are obtained from $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) and the corresponding imidazol-2-ylidenes in good yields. ^{13}C -NMR data and the X-ray structure of **II** confirm the carbenes to be strong donor ligands, no evidence for significant π -interaction between the carbene carbon atom and the metal centre being detected.

Key words: Group 6; Carbonyl; Imidazole; Carbene; Crystal structure

Imidazol-2-ylidene gelten seit ihrer Formulierung durch Wanzlick [1] als nucleophile Carbene. Die Bildung stabiler Addukte [2,3] der durch geeignete Substitution mittlerweile isolierbar gewordenen Heterozyklen [4,5] bestätigt diese Einschätzung. Die über homoleptische Komplexe des Quecksilbers [6], Silbers [7] und Goldes [8] vorliegenden Strukturdaten tragen zur Kenntnis von Art und Ausmaß einer π -Bindungsverstärkung zwischen dem Carben-Kohlenstoff und dem Metallzentrum wenig bei; ein hieraus ursprünglich entwickeltes Bindungsmodell [9] ist aus heutiger Sicht zweifelhaft.

Im Bereich der zur Interpretation der Bindungsverhältnisse besser geeigneten Carbonylmetall-Komplexe

[10] sind systematische Untersuchungen zum Koordinationsverhalten der Imidazol-2-ylidene durch Auswertung von Schwingungsspektren erst in jüngster Zeit bekannt geworden [11]. Zur Ergänzung teilen wir nachfolgend einige Ergebnisse unserer Untersuchungen über Pentacarbonylmetall-Komplexe von Imidazol-2-ylidenen mit.

Die Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren der gem. Schema 1 erwartungsgemäß gut zugänglichen Komplexe **I** zeigt eine deutliche Entschirmung des Kohlenstoff-Atoms der zum Carben-Liganden *trans*-ständigen Carbonyl-Gruppe relativ zu den äquatorial angeordneten CO-Liganden (Tab. 1); dies sowie die innerhalb der Substanzklasse $LM(CO)_5$ den Phosphan-Komplexen vergleichbare Signallage (vgl. hierzu [12]) bestätigt die gängige Vorstellung vom Donorcharakter der Imidazol-2-ylidene. Die Gegenüberstellung beispielsweise der Wolfram-Komplexe $Ph(R)CW(CO)_5$ ($R = Ph, OMe$; $\delta^{13}C [CO_{trans}] = 215.3$ bzw. 204.6 ppm [13]) oder $(MeS)_2CW(CO)_5$ ($\delta^{13}C [CO_{trans}] = 204.4$ ppm [14]) zeigt den in **Ic** ($\delta^{13}C [CO_{trans}] = 201.75$ ppm) gegenüber den Chalkogenoxi-Derivaten nochmals deutlich verringerten Akzeptorcharakter des Carben-Liganden. Beim Übergang zu den Komplexen **II** und **III** wird deutlich, daß der Wechsel der Substituenten an den Stickstoff-Atomen trotz steigender sterischer Belastung die Bindungssituation im $W(CO)_5$ -Fragment wenig beeinflusst. Ein Vergleich der Daten von **Ia** mit den Verschiebungswerten des analogen Imidazolin-2-yliden-Komplexes [15] ergibt fast vollständige Übereinstimmung und macht deutlich, daß die Akzeptorstärke des Carben-Liganden durch seine Aromatisierung kaum beeinflusst wird bzw. dieser Effekt durch die Kernresonanz nicht abgebildet wird.

Die chemischen Verschiebungen der C-Atome des Carben-Liganden zeigen gegenüber denen anderer Addukte [3] sowie den Carbenen selbst [5] kaum Abweichungen abgesehen von der Signallage des durch die Koordination unmittelbar betroffenen Donoratoms C2. Hier erbringt der Vergleich mit den homoleptischen Komplexen der Münzmetalle [7,8] keine wesentliche Differenz. Hingegen wird in Komplexen des Typs *cis*- $L_2M(CO)_4$ ($L = 1,3$ -Dimethylimidazol-2-yliden, $M = Cr, Mo$) für C2 wie auch für die den CO-Liganden zugehörigen Kohlenstoff-Atome, vermutlich infolge sterischer Einflüsse, eine deutliche Entschirmung beobachtet [16].

Correspondence to: Prof. Dr. N. Kuhn.

* Teil XIX: N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreutzberg, S. Stubenrauch und C. Janiak, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 97.

TABELLE 1. Spektroskopische und analytische Daten der Komponenten I–III

Verb.	Ausbeute (%)	¹³ C-NMR (δ ppm)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
			C	H	N
Ia	89	222.19 (CO _{tr}), 218.87 (CO _{cis}), 186.58 (C2), 126.14 (C4, 5), 35.52 (N1, 3-CH ₃), 9.02 (C4, 5-CH ₃)	45.32 (45.58)	3.71 (3.83)	8.35 (8.86)
Ib	87	212.60 (CO _{tr}), 207.50 (CO _{cis}), 183.53 (C2), 125.63 (C4, 5), 36.25 (N1, 3-CH ₃), 9.05 (C4, 5-CH ₃)	39.86 (40.02)	3.30 (3.37)	7.49 (7.78)
Ic	96	201.75 (CO _{tr}), 199.02 (CO _{cis}), 175.84 (C2), 125.39 (C4, 5), 37.05 (N1, 3-CH ₃), 9.15 (C4, 5-CH ₃)	31.91 (32.17)	2.68 (2.70)	6.12 (6.25)
II	95	201.23 (CO _{tr}), 198.95 (CO _{cis}), 175.02 (C2), 125.50 (C4, 5), 45.19 (N1, 3-CH ₂ -CH ₃), 16.21 (N1, 3-CH ₂ -CH ₃), 8.84 (C4, 5-CH ₃)	35.18 (35.32)	3.32 (3.39)	5.77 (5.89)
III	92	201.61 (CO _{tr}), 199.27 (CO _{cis}), 177.90 (C2), 126.32 (C4, 5), 55.71 (N1, 3-CH-(CH ₃) ₂), 21.40 (N1, 3-CH-(CH ₃) ₂), 10.51 (C4, 5- CH ₃)	37.84 (38.11)	3.85 (4.02)	5.39 (5.56)

Die Kristallstrukturanalyse von II (Fig. 1) zeigt die Donoreigenschaften des Carben-Liganden entsprechende Molekülgeometrie. Wie auch in anderen Carben-Komplexen des Pentacarbonylwolfram-Frag-

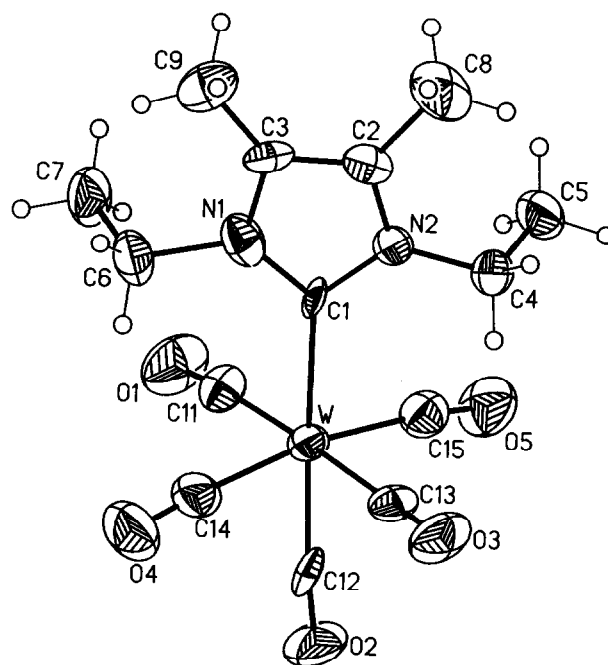
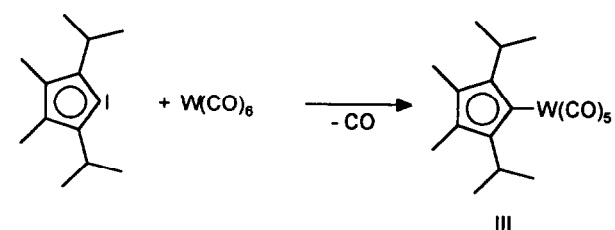
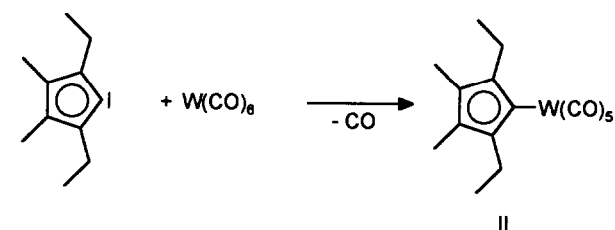
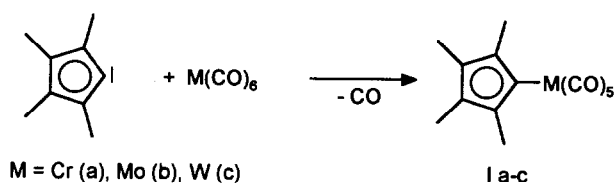


Fig. 1. Ansicht des Moleküls von (C₉H₁₆N₂)W(CO)₅ (II) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): W–C(1) 2.275(8), W–C(11) 2.021(9), W–C(12) 1.973(11), W–C(13) 2.074(9), W–C(14) 2.004(10), W–C(15) 2.022(19), C(11)–O(1) 1.128(12), C(12)–O(2) 1.177(14), C(13)–O(3) 1.103(12), C(14)–O(4) 1.170(14), C(15)–O(5) 1.150(12), C(1)–N(1) 1.352(11), N(1)–C(3) 1.399(12), C(3)–C(2) 1.355(13), C(2)–N(2) 1.364(13), N(2)–C(1) 1.382(9), N(1)–C(1)–N(2) 103.1(7), C(1)–N(1)–C(3) 112.6(7), N(1)–C(3)–C(2) 104.8(8), C(3)–C(2)–N(2) 108.3(8), C(2)–N(2)–C(1) 111.2(7), C(1)–W–C(11) 92.2(3), C(1)–W–C(12) 178.3(3), C(1)–W–C(13) 90.1(3), C(1)–W–C(14) 94.7(4), C(1)–W–C(15) 95.3(3).



Schema 1.

ments [13,17] wirkt die Differenzierung der W–C-Bindungslängen bezüglich der *cis*- und *trans*-ständigen Carbonyl-Liganden eher geringfügig, jedoch liegt der Abstand zwischen dem Metallzentrum und C(CO_{trans}) mit 1.973(11) Å bereits im für Phosphan-Komplexe beobachteten Bereich [18]. Deutlich hingegen ist gegenüber anderen Carben-Komplexen die Länge der Carben–Metall-Bindung herausgehoben (W–C 2.275(8) Å); gegenüber etwa dem entsprechenden Bindungsabstand in Ph₂CW(CO)₅ [13], für das eine vergleichsweise starke Akzeptor-Funktion des Carben-Liganden diskutiert wird, beobachten wir eine Aufweitung um ca. 0.13 Å. Dies werten wir als deutlichen strukturellen Hinweis auf den Charakter einer Einfachbindung und somit auf eine Koordinationsweise des Carben Liganden im Schwerpunkt vermittelt einer einfachen σ -Donorbindung. Die gegenüber den unkoordinierten Imidazol-2-ylidenen [19] nahezu unveränderte Geometrie des Ringliganden in II unterstützt diese Aussage.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Imidazol-2-ylidene wurden nach Literaturangaben [5] erhalten.

Röntgenstrukturanalyse von II [20*]: Siemens P4-Röntgenvierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, Kristalldimensionen (mm) 0.52 · 0.35 · 0.23, Meßtemperatur 298 K, Zelldimensionen $a = 10.046(2)$, $b = 15.972(3)$, $c = 10.260(2)$ Å, $\beta = 90.06^\circ$, $V = 1646.0(5)$ Å³, $Z = 4$, $D_{\text{ber.}} = 1.921$ g cm³, $\mu = 7.04$ mm⁻¹, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), ω -Scan-Datensammlung von 3316 unabhängigen Intensitäten ($2\theta_{\text{max.}} = 55^\circ$), davon 2842 [$F_0 \geq 4\sigma(F)$] beobachtet. Empirische Absorptionskorrektur, min./max. Transmission 0.12/0.69; R_{merg} vor/nach der Korrektur 0.21/0.10. Strukturlösung mit Patterson Methoden und Verfeinerung mit SHELXTL-PLUS, SGI IRIS Indigo; $R = 0.0549$, $R_w = 0.0606$, $w^{-1} = (\sigma^2(F_0) + 0.005 F_0^2)$.

Zur Synthese werden 5 mmol M(CO)₆ in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 5 mmol des Imidazol-2-ylidens bei Raumtemperatur versetzt. Anschließend wird die Lösung 7 h mit einer Hg-Hochdruckdampflampe (Hanau-Heraeus 36 E 80) bestrahlt (M = Cr, Mo) bzw. 30 min bei Raumtemp. gerührt (M = W). Nach Beendigung der Reaktion wird die filtrierte Lösung im Vakuum zur Trockene eingengt und der verbleibende Rückstand durch Umkristallisation aus Toluol/n-Pentan gereinigt. Die Komplexe I–III fallen hierbei in sehr guten Ausbeuten (vgl. Tab. 1) als gelbe

(M = Cr, W) bzw. orangefarbene (M = Mo) Feststoffe an.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. G. Henkel (Duisburg) für die Überlassung von Laboreinrichtungen sowie Dipl. Ing. W. Riemer, K. Schucht und J. Bitter (Müllheim a.d. Ruhr) für die Durchführung von NMR-Messungen.

Literatur

- 1 H.W. Wanzlick, *Angew. Chem.*, 14 (1962) 129.
- 2 A.J. Arduengo III, M. Kline, J.C. Calabrese und F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 9704; A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, J.C. Calabrese und F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 9724; A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, J.C. Calabrese und F. Davidson, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 1541.
- 3 N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese und A.H. Maulitz, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 2041; N. Kuhn, G. Henkel und T. Kratz, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 2047; N. Kuhn, G. Henkel und T. Kratz, *Z. Naturforsch., Teil B*, 48 (1993) 973; N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser und R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 1136; N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 1178.
- 4 A.J. Arduengo III, R.L. Harlow und M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 361; A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, R.L. Harlow und M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 5530.
- 5 N. Kuhn und T. Kratz, *Synthesis*, (1993) 561.
- 6 P. Luger und G. Ruban, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 27 (1971) 2276.
- 7 A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, J.C. Calabrese und F. Davidson, *Organometallics*, 12 (1993) 3405.
- 8 F. Bonati, A. Burini, B.R. Pietroni und B. Bovio, *J. Organomet. Chem.*, 375 (1989) 147; J.F. Britten, C.J.L. Lock und Z. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 48 (1992) 1600.
- 9 H.-J. Schönherr und H.W. Wanzlick, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1037.
- 10 K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, 12 (1968) P 42; K. Öfele, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 936; K. Öfele und M. Herberhold, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 775; K. Öfele und M. Herberhold, *Z. Naturforsch., Teil B*, 28 (1973) 306; K. Öfele, E. Roos, M. Herberhold, *Z. Naturforsch., Teil B*, 31 (1976) 1070; K. Öfele und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 529.
- 11 J. Mink und W.A. Herrmann, *1st Journal of Organometallic Chemistry Conference on Applied Organometallic Chemistry, TU München 1993*; Referateband S. 167.
- 12 B.E. Mann und B.F. Taylor, *¹³C-NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1981.
- 13 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, A. Bunnell und J.C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2127.
- 14 R.A. Pickering, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1981) 817.
- 15 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und P.L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2160.
- 16 C.G. Kreiter, K. Öfele und G.W. Wieser, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1749.

- 17 Vgl. z.B. J.-C. Daran und Y. Jannin, *Acta Crystallogr., Teil B*, 36 (1980) 1392; E.O. Fischer, F.J. Gammel, J.O. Besenhard, A. Frank und D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 261; A. Parlier, H. Rudler, J.C. Daran, C. Alvarez, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 245 und dort zitierte Literatur.
- 18 Vgl. z.B. J. Pickardt, L. Rösch und H. Schumann, *Z. anorg. allg. Chem.*, 426 (1976) 66.
- 19 R. Boese, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 20 Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400642, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.