

## Metallkomplexe funktioneller Isocyanide

### XV \*. [3 + 2]-Cycloadditionen von freiem und komplexgebundenem Isocyanmethylenphosphoran mit Heteroallen

Wolf Peter Fehlhammer\*, Gerhard Zinner und Maria Bakola-Christianopoulou

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,  
 Fabeckstrasse 34-36, D-1000 Berlin 33 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 4. Februar 1987)

#### Abstract

The metallo-nitrile ylides  $M(CO)_5CN\bar{C}H^+PPh_3$  ( $M = Cr, W$ ) react with  $CS_2$ , methyl isocyanate and phenyl isothiocyanate regio- and site-specifically to give carbenoid five-membered heterocycles containing the structural element of a vinyl analogous phosphine oxide (sulfide). In addition, an (*exo*)S-coordinated isomer was observed in one case. The *exo*-sulfur atom has been methylated and has been introduced into a platinum(II) complex.

Analogous reactions have been carried out with "free" isocyanomethylene triphenylphosphorane and found to proceed far less cleanly. The reasons for that are discussed.

#### Zusammenfassung

Die Metallo-Nitrilylide  $M(CO)_5CN\bar{C}H^+PPh_3$  ( $M = Cr, W$ ) reagieren mit  $CS_2$ , Methylisocyanat und Phenylisothiocyanat regio- und seiten-spezifisch zu carbenartig gebundenen Fünfringheterozyklen mit dem Strukturelement eines vinylogenen Phosphanoxids(sulfids). Daneben wurde in einem Fall ein (*exo*)S-koordiniertes Isomer beobachtet. Das *exo*-Schwefelatom lässt sich auch methylieren oder als Ligand in Platin(II)-Komplexe einführen.

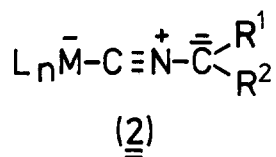
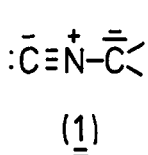
Analoge Reaktionen wurden mit dem "freien" Isocyanmethylen triphenylphosphoran durchgeführt, verliefen jedoch weit weniger eindeutig. Die Gründe hierfür werden diskutiert.

---

\* XIV. Mitteilung siehe Ref. 22.

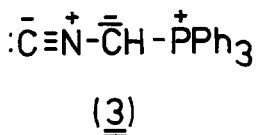
## Einleitung

$\alpha$ -Metallierte Isocyanide bieten heute ein weites Feld von Einsatzmöglichkeiten in der organischen Synthese [1–5]. Ihr Reaktionsmuster wird gemeinhin mit ihrer Ambiphilie erklärt, d.h. mit der gleichzeitigen Anwesenheit eines ausgeprägt nucleophilen Zentrums am metallierten  $\alpha$ -C-Atom und eines elektrophilen am Isocyanid-Kohlenstoffatom. Letzteres ist aber mit Sicherheit primär nucleophil bzw. besitzt Carbencharakter, der sich den zunächst allenfalls latent vorhandenen Dipoleigenschaften überlagert und so mit Ursache ist für die vielfältigen, nur wenig produktspezifischen Reaktionsweisen von 1.



Eine völlig veränderte Situation ergibt sich, wenn wir zu komplexgebundenen  $\alpha$ -deprotonierten Isocyaniden (2) übergehen: jetzt ist die Isocyanogruppe nur noch positiver Pol eines 1,3-Dipols vom Typ Nitrilylid, der einen Metallkomplex-Substituenten trägt. Mit ihrer so festgelegten Polarität ähneln diese Metallo-Nitrilylide allerdings mehr organischen Nitrilimininen und Nitriloxiden, bei denen ebenfalls die LUMOs am divalenten Kohlenstoff zentriert sind. Entsprechend eindeutig ist auch das Reaktionsverhalten von Metallo-Nitrilyliden. Wie wir in früheren Arbeiten zeigten [6,7], ist es in erster Linie durch regiospezifisch und in hohen Ausbeuten verlaufende [3 + 2]-Cycloadditionen gekennzeichnet, die zu C-metallierten Fünfringheterozyklen führen.

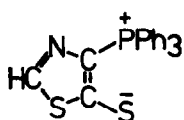
Hier berichten wir nun über 1,3-dipolare Cycloadditionen an ein spezielles Metallo-Nitrilylid (2,  $\text{R}^1 = \overset{+}{\text{PPh}}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ), dessen ylidischer Teil durch einen Triphenylphosphonio-Substituenten weiter stabilisiert ist [8]. Für die resultierenden Heterozyklen bedeutet seine Anwesenheit eine zusätzliche Funktionalisierung, die sie insbesondere Ylid-Reaktionen zugänglich macht [9]. Zu Vergleichszwecken wie auch um die Konsequenzen (und Vorteile) der Reaktivitätsumpolung des funktionellen Isocyanids durch das Metall deutlich zu machen, wurden dieselben Reaktionen auch mit dem "freien Liganden" (3) durchgeführt.



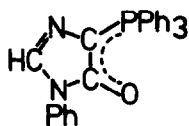
## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Metallfreie Heterozyklen

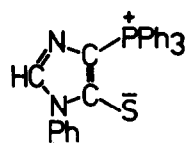
Das aus  $[\text{CNCH}_2\text{PPh}_3]\text{Cl}$  mit Natriumamid in Tetrahydrofuran freigesetzte Isocyanidylid 3 reagiert mit äquimolaren Mengen des jeweiligen Heteroallens –  $\text{CS}_2$ , Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat – zu tiefgefärbten Produktgemischen, aus denen lediglich die Heterozyklen 4–6 in z.T. sehr mässigen Ausbeuten rein isoliert werden konnten.



(4)

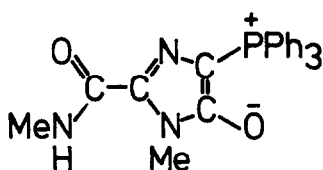


(5)

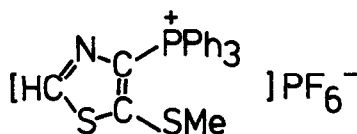


(6)

Bei der Reaktion mit Methylisocyanat liess sich kein entsprechendes Produkt fassen; stattdessen tritt hier eine stickstoffreichere Spezies auf, die nach dem Massenspektrum zwei Moleküle Heteroallen pro Ylid-Molekül enthält und vermutlich wie 7 zu formulieren ist. 1:2-Addukte dieser Art entstehen offensichtlich auch neben 5 und 6; hierfür sprechen Kristallfraktionen mit hohem N-Gehalt und IR-Absorptionen um 3400 ( $\nu(\text{NH})$ ) und 1690 (Amid-I-Bande)  $\text{cm}^{-1}$  sowie gut vergleichbare Befunde in der Literatur [2,5,10].



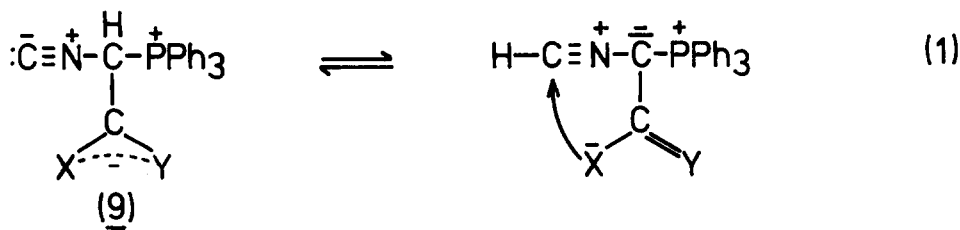
(7)



(8)

Die weitere Umsetzung von 4 mit Methyljodid (gefolgt von Ammoniumhexafluorophosphat) ergibt das Phosphonium-Salz 8. Auf prinzipiell gleiche Weise hatten Schöllkopf und Mitarb. bereits früher neutrale 5-Methylthio-thiazole hergestellt [11].

Ein plausibler Bildungsmechanismus für die Heterozyklen 4–6 beinhaltet im Kern einen Deprotonierungs-Protonierungs-Schritt (Gl.1), der das  $\alpha$ -CH-acide Primärprodukt 9 in eine Nitriliumspezies überführt, die zur Aufnahme des intramolekularen Nucleophils  $\text{X}^-$  (oder  $\text{Y}^-$ ) ungleich geeigneter erscheint, als die ursprüngliche Isocyanfunktion.



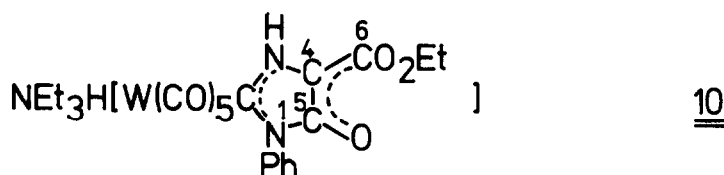
Interessanterweise unterliegt auch das zu 9 ( $\text{X} = \text{Y} = \text{S}$ ) isomere Nitril einem 1,3-H-shift, hier jedoch zur Dithiocarbonsäure  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CN})\text{CSSH}$  [12], deren Ligandeneigenschaften erst kürzlich untersucht wurden [13].

Die Charakterisierung der Heterozyklen 4–6 erfolgte elementaranalytisch sowie mit Hilfe der üblichen spektroskopischen Methoden, die Strukturzuordnung

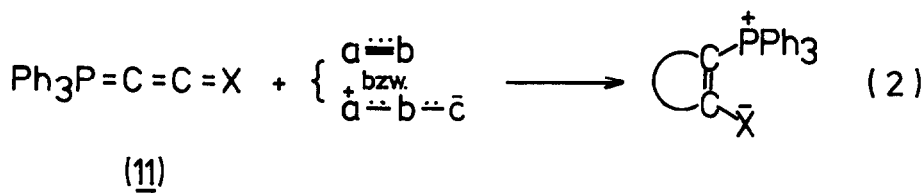
hauptsächlich über  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzdaten (Exp. Teil). Danach handelt es sich um einheitliche, d.h. isomerenfreie Produkte der "richtigen" Regiochemie, wie sie aufgrund des durch die Ylidfunktion in **3** festgelegten nucleophilen Zentrums zu erwarten waren. Freilich ist nicht auszuschliessen, dass sich das andere Regioisomer im Reaktionsrückstand befindet [14].

Auch die Frage der Seitenselektivität bzw. -isomeren, die sich bei den unsymmetrischen Heteroallen Isocyanat und Isothiocyanat [5] stellt, lässt sich  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch klären. Hier sind es vor allem die Signale der C(2)-Ringatome, die bei Imidazolen gegenüber Thiazolen und Oxazolen um charakteristische Beträge hochfeldverschoben erscheinen [15–17], ein Effekt, der bei den entsprechenden Carbenkomplexen in noch stärkerem Masse zutage tritt (Sektion 2).

Die vergleichsweise hohe Frequenz der CO-Valenzschwingung in **5** spricht für eine nicht unerhebliche Beteiligung einer *exo*-Ylid/Oxo-Form am Gesamtbindungszustand des Moleküls, während die schwefelhaltigen Heterozyklen eher in der Betain-Grenzform vorliegen dürften; für diese Auffassung lassen sich einerseits auch entsprechende strukturelle Befunde an **10** (C(5)–O 1.256(9), C(4)–C(6) 1.406(10) Å) [18], andererseits die im Vergleich zu **5** auffallend starke Entschirmung der ylidischen C-Atome (C(4)) von **4** und **6** ins Feld führen.



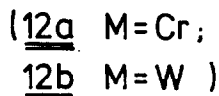
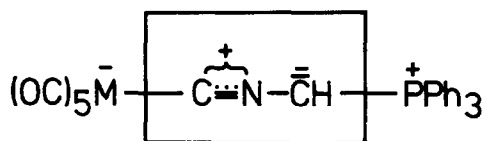
Vier- und fünfgliedrige Heterozyklen mit dem Strukturelement eines vinylogenen Phosphanoxids bzw. -sulfids stellten Bestmann und Mitarb. durch [2 + 2]- und [2 + 3]-Cycloaddition von Vinylidenphosphoranen **11** mit Mehrfachbindungssystemen und 1,3-Dipolen her (Gl. 2), wobei letztere bislang nur in Form ihrer stabilen



Vertreter (Azid, Diazoalkan, Nitriloxid) getestet wurden [19]. Für die Heterozyklen **4–6** (und andere mehr, einschliesslich ihrer 2-Metalloderivate (vgl. 2.)) besteht somit zumindest theoretisch eine weitere interessante Synthesemöglichkeit in der Umsetzung von "in situ" erzeugten nicht-oktettstabilisierten 1,3-Dipolen vom Typ Iminoazen (Thioketoazen) mit **11**.

## 2. Carbenkomplexe

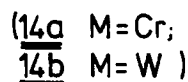
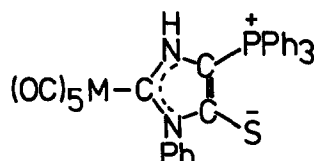
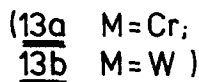
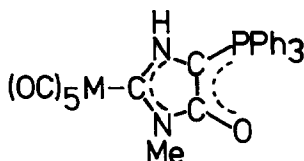
[3 + 2]-Cycloadditionen von Mehrfachbindungssystemen an **12** verlaufen wesentlich produktspezifischer als an das unkoordinierte "α-metallierte" Isocyanid **3** (vgl. 1.) und zudem streng regiospezifisch [8,20]. Wir erklären ersteres mit der



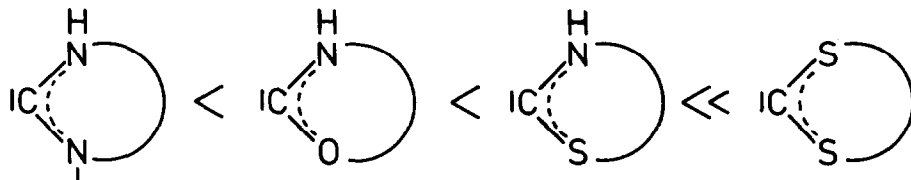
ausgeprägten 1,3-Dipol-Natur des komplexgebundenen Isocyanmethylenphosphorans [21], letzteres mit der hohen elektronischen Asymmetrie, die der CNC-Basis von den Substituenten in 1- und 3-Position, dem kationen-stabilisierenden Metallkomplexfragment und der anionen-stabilisierenden Phosphonium-Funktion aufgezungen wird.

Als Ausgangsmaterialien für **12** dienen die kationischen Komplexe  $[M(CO)_5CNCH_2PPh_3]^+[M(Cl)(CO)_5]^-$  und  $[M(CO)_5CNCH_2PPh_3]^+PF_6^-$ , die durch Umsetzung der THF-Derivate der Hexacarbonyl  $M(CO)_5THF$  ( $M = Cr, W$ ) mit  $[CNCH_2PPh_3]Cl$  bzw.  $[CNCH_2PPh_3]PF_6$  problemlos zugänglich sind. Ebenso unproblematisch gestaltet sich ihre Deprotonierung zu **12**, das i.a. nicht isoliert, sondern gleich weiter umgesetzt wird (Exp. Teil).

Aus der Reaktion von **12** mit Methylisocyanat und Phenylisothiocyanat resultieren die Komplexe **13** und **14**. (Ein entsprechendes Produkt mit Cyclohexylisocyanat wurde lediglich massenspektroskopisch identifiziert). Wie  $^{31}P$ -NMR-Kontrollspektren der Reaktionslösungen zeigen, entsteht jeweils praktisch nur ein



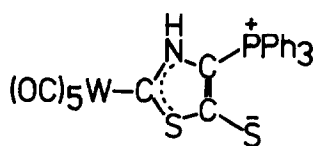
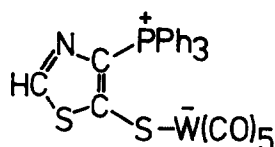
Produkt. Seine Struktur lässt sich im Prinzip schon aus der  $^{13}C$ -chemischen Verschiebung des metallgebundenen Ringkohlenstoffatoms folgern.  $^{13}C$ -NMR-Messungen an einer grösseren Zahl carbenartig an Pentacarbonylchrom oder -wolfram gebundener  $6\pi$ -Fünfringheterozyklen verschiedener Provenienz haben nämlich ergeben, dass  $\delta(C(\text{Carben}))$  bei Variation der Heteroatome charakteristisch verschiedene, in der Reihe



stark ansteigenden Werte annimmt [18,22,23]. Damit kann beispielsweise die Frage,

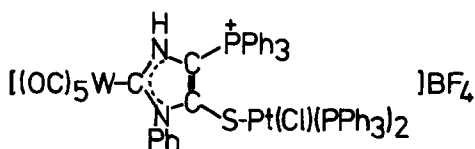
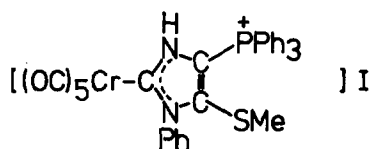
ob **14** eine Imidazolinyliiden- oder eine Thiazolinyliiden-Struktur besitzt, umschwer zugunsten ersterer entschieden werden. Als weitere Kriterien für Strukturzuweisungen bieten sich IR-Daten wie die  $\nu(\text{C}=\text{O})$  in **13** und besonders die antisymmetrische "Carben"-Schwingung  $\nu_{as}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$  an, die deutlich längerwellig absorbiert als  $\nu_{as}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$ .

Überraschend entstehen bei der Umsetzung von **12** mit Schwefelkohlenstoff zwei Produkte im Verhältnis ungefähr 2/1, die sich als die isomeren Komplexe **15** und **16** entpuppten. Metal-C- zu Metall-S-Umlagerungsprozesse im Verlauf von Reaktionen an koordinierten Liganden, die S-Funktionen enthalten, haben in der

**(15)****(16)**

Literatur aber durchaus Parallelen [24,25]. Eine Umwandlung der Komplexe **15** und **16** ineinander, etwa durch längeres Erwärmen in Lösung, war nicht zu erreichen.

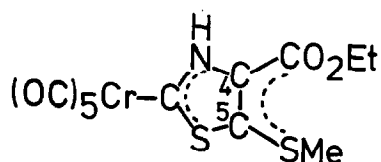
Natürlich hat auch die *exo*-Thiolat-Funktion in **14** Ligandenqualitäten, wenngleich hier bei der Komplexsynthese keine S-Isomeren auftraten. Mit 1/2 Formeleinheit der dikationischen Diplatin-Verbindung  $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2(\text{BF}_4)_2$  entsteht quantitativ der (an Platin *cis*-konfigurierte) Zweikernkomplex **17**. Bemerkenswert ist die starke Verschiebung (+3.0 ppm), die das Signal des ringständigen Phosphoratoms im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durch die Koordination des *exo*-Schwefelatoms an Platin erfährt; sie entspricht im übrigen genau dem Unterschied (3.1 ppm) zwischen den Signallagen von **14a** und **18**, seinem Methylderivat. Demgegenüber verändern die Ylid-P-Signale der freien Heterozyklen **4** und **6**

**(17)****(18)**

bei Beanspruchung der exocyclischen Thiolat-Funktion (**8**, **16**) ihre Lage kaum ( $\approx 1$  ppm), ein Effekt, der sich ähnlich in den  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten der Ylid-Kohlenstoffatome wiederholt.

Eine mögliche Erklärung hierfür (die jedoch noch weiterer Überprüfung bedarf) sehen wir in der elektronischen Struktur carbenoid gebundener Heterozyklen, die sich von der rein organischen nicht unwesentlich unterscheidet. Insbesondere erscheint die Carbengruppierung MCXY (X, Y = Heteroatome) vom Rest des Moleküls so weitgehend abgekoppelt, dass Konjugationseffekte auf die jeweilige Seite beschränkt bleiben. Für diese Auffassung sprechen unsere Röntgenstruktur-

gebnisse an **10** und **19**, nach denen die beiden  $\pi$ -Elektronensysteme durch unerwartet lange N(1)–C(5)- und N(3)–C(4)- bzw. S–C(5)- und N–C(4)-Bindungen



**(19)**

voneinander separiert sind [18,22].

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon und in getrockneten, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen  $[\text{CNCH}_2\text{PPh}_3]\text{Cl}$  (Fp.  $157^\circ\text{C}$ , Zers.) Analyse: Gef.: C, 64.50; H, 4.74; N, 3.84.  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ClNP}$  +  $1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (380.26) ber.: C, 64.75; H, 4.77; N, 3.68% [8],  $[\text{CNCH}_2\text{PPh}_3]\text{PF}_6$  farblos, kristallin (Fp.  $153^\circ\text{C}$ , Zers.) Analyse: Gef.: C, 53.62; H, 3.76; N, 3.29.  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NP}_2$  (447.299) ber.: C, 53.70; H, 3.83; N, 3.13%. IR (KBr): 2988m, 2945m ( $\nu(\text{CH}_2)$ ); 2149st ( $\nu(\text{CN})$ ); 847sst ( $\nu(\text{PF}_6)$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.80 (m, 15H, Ph); 5.32 (d, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J(\text{PH})$  9 Hz).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta$  20.5 (s,  $\text{PPh}_3$ );  $-144.4$  (sept,  $\text{PF}_6$ ,  $J(\text{PF})$  713 Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  179.2 (s, CN); 137–117 (Ph); 37.5 (d,  $\text{CH}_2$ ,  $J(\text{PC})$  59 Hz) [8] und  $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2(\text{BF}_4)_2$  [26] wurden nach bereits publizierten Vorschriften hergestellt. Als Bestrahlungsquelle für photochemische Reaktionen diente ein Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150 Hanau.

Verwendete Messgeräte: IR: Beckman Spectrophotometer IR 4240 und Perkin-Elmer Spectrophotometer IR 983, NMR: JEOL FX 90Q, MS: Varian MAT 711 (Anregungsenergie 80 eV), Elementaranalysen (C, H, N): Heraeus, CHN-Rapid; (Cl): Heraeus Mikro K (nach Schöniger). Wolfram- und Phosphoranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor Pascher, Bonn, durchgeführt. In die Analysen einberechnete Lösungsmittelgehalte ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) sind  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Schmelzpunkte (Gallenkamp Melting Point Apparatus) sind unkorrigiert.

#### 1. Herstellung einer Isocyanmethylen triphenylphosphoran-Lösung (3)

Eine Suspension von 2.0 g (5.9 mmol)  $[\text{CNCH}_2\text{PPh}_3]\text{Cl}$  [8] und ca. 2.3 g (59 mmol) Natriumamid (mit 50% Toluol, Fa. Merck) in 150 ml Tetrahydrofuran wird 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  kräftig gerührt. Danach filtriert man NaCl und überschüssiges  $\text{NaNH}_2$  ab und engt das gelbe Filtrat bei  $20$ – $25^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum auf ca.  $2/3$  des ursprünglichen Volumens ein. Diese Lösung wird für nachstehende Umsetzungen verwendet.

### 2. Isocyanmethylen-triphenylphosphoran (3)

Die nach 1. hergestellte Lösung wird weiter eingengt (ca. 30 ml), mit 15 ml n-Hexan überschichtet und auf  $-15^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es resultieren 1.65 g (93%) gelbe Kristalle (Fp.  $140^{\circ}\text{C}$ , Zers.). Analyse: Gef.: C, 78.12; H, 5.22; N, 4.18.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NP}$  (301.33) ber.: C, 79.72; H, 5.35; N, 4.65%. Spektroskopische Daten, siehe [8].

### 3. 4,5-Dihydro-4-(triphenylphosphoranyliden)-5-thiazolthion (4)

Man versetzt die nach 1. hergestellte Lösung von 3 bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0.45 g (6.0 mmol)  $\text{CS}_2$ , worauf sie sich sofort hellbraun färbt. Nach 1 h entfernt man das Lösungsmittel, rührt den braunen Rückstand kurz in Ether und kristallisiert dann aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether ( $40-60^{\circ}\text{C}$ ) um: 1.41 g (63%) gelber Feststoff (Fp.  $242^{\circ}\text{C}$ , Zers.). Analyse: Gef.: C, 66.16; H, 4.35; N, 3.97.  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NPS}_2$  (377.46) ber.: C, 66.82; H, 4.27; N, 3.71%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.13 (d, 1H, CH,  $^4J(\text{PH})$  2 Hz); 7.6 (m, 15H, Ph).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta$  12.0.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  180.5 (d, SCS,  $^2J(\text{PC})$  30 Hz); 147.7 (d, CH,  $^3J(\text{PC})$  29 Hz); 134–119 (Ph); 121.3 (d,  $\text{CPh}_3$ ,  $J(\text{PC})$  139 Hz). MS (Einlasstemp.  $100^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  377 ( $M^+$ , 26%); 183 [ $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2^+$ , 100%].

### 4. 4,5-Dihydro-1-phenyl-4-(triphenylphosphoranyliden)-5-imidazolone (5)

Die Umsetzung von 3 mit Phenylisocyanat (0.71 g, 6.0 mmol) erfolgt analog 3. Nach Abzug des Solvens wird an Florisil/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  chromatographiert ( $20 \times 2.5\text{-cm}$ -Säule). 5 wird mit Aceton eluiert und danach aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /n-Hexan umkristallisiert. Hellgelber, kristalliner Feststoff (Fp.  $186-188^{\circ}\text{C}$ ). Ausbeute: 0.71 g (28%). Analyse: Gef.: C, 65.99; H, 4.67; N, 5.55.  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OP}$  +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (505.39) ber.: C, 66.54; H, 4.59; N, 5.54%. IR(KBr): 1618st, 1591m ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.7 (m, Ph).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta$  11.0.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  165.4 (d, CO,  $^2J(\text{PC})$  32 Hz); 136–121 (Ph); 131.8 (d, CH,  $^3J(\text{PC})$  20 Hz); 81.0 (d,  $\text{CPh}_3$ ,  $J(\text{PC})$  155 Hz). MS (Einlasstemp.  $40^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  420 ( $M^+$ , 30%); 262 ( $\text{PPh}_3^+$ , 100%).

### 5. 4,5-Dihydro-1-phenyl-4-(triphenylphosphoranyliden)-5-imidazolthion (6)

Man lässt "in situ" hergestelltes 3 (vgl.1.) mit einer äquimolaren Menge Phenylisothiocyanat (0.81 g, 6.0 mmol) ca. 1 h reagieren. Dann zieht man zur Trockene ab, rührt den rotbraunen klebrigen Rückstand in Petrolether und kristallisiert mehrmals aus Ether um. Roter Feststoff (Fp.  $193-196^{\circ}\text{C}$ ). Ausbeute: 0.29 g (12%). Analyse: Gef.: C, 69.30; H, 5.01; N, 6.43.  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{PS}$  (436.51) ber.: C, 74.29; H, 4.85; N, 6.42%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.6 (m, Ph).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta$  12.8.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  164.5 (d, CS,  $^2J(\text{PC})$  33 Hz); 139.1 (d, CH,  $^3J(\text{PC})$  21 Hz); 137–120 (Ph); 108.9 (d,  $\text{CPh}_3$ ,  $J(\text{PC})$  155 Hz). MS (Einlasstemp.  $100^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  436 ( $M^+$ , 100%).

### 6. Zur Reaktion von 3 mit Methylisocyanat

Eine nach 1. hergestellte Lösung von 3 wird mit 0.34 g (6.0 mmol) Methylisocyanat versetzt und 1 h gerührt. Nach Abzug des Lösungsmittels wird der Rückstand an Florisil/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $20 \times 2.5\text{-cm}$ -Säule) chromatographiert. In der mit Dichlormethan eluierten hellbraunen Substanz lässt sich massenspektroskopisch neben Triphenylphosphanoxid ein Bisaddukt ( $3 + 2 \text{ MeNCO}$ ) nachweisen. MS (Einlasstemp.  $170^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  415 [ $M^+$  (1:2-Addukt), 22%]; 358 [ $(M - \text{CH}_3\text{NCO})^+$ , 9%];



278 ( $\text{OPPh}_3^+$ , 42%); 277 [ $(\text{OPPh}_3 - \text{H})^+$ , 100%]; 262 ( $\text{PPh}_3^+$ , 36%); 183 [ $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2^+$ , 36%].

7. [5-(Methylthio)-4-thiazolyl]-triphenylphosphonium-hexafluorophosphat (8)

Zu einer Lösung von 0.5 g (1.3 mmol) **4** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 0.08 ml (1.3 mmol) Methyljodid gegeben. Man lässt 24 h rühren, engt dann zur Trockene ein und wäscht den Rückstand kurz mit Ether. Nun wird in Wasser aufgenommen, filtriert und mit einer wässrigen Lösung von ca. 0.25 g Ammoniumhexafluorophosphat versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Farbloser Feststoff (Fp.  $206^\circ\text{C}$ ). Ausbeute: 0.39 g (56%). Analyse: Gef.: C, 49.53; H, 3.85; N, 2.67.  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{NP}_2\text{S}_2$  (537.46) ber.: C, 49.17; H, 3.56; N, 2.61%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.05 (s, 1H, CH); 7.76 (m, 15H, Ph); 2.58 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta$  12.9 (s,  $\text{PPh}_3$ );  $-144.3$  (sept,  $\text{PF}_6$ ,  $J(\text{PF})$  713 Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  156.7 (d, SCS,  $^2J(\text{PC})$  24 Hz); 154.6 (d, CH,  $^3J(\text{PC})$  24 Hz); 136–115 (Ph +  $\text{CPh}_3$ ); 21.1 (s,  $\text{CH}_3$ ).

8. Pentacarbonyl[(isocyanmethyl)triphenylphosphonium]chrom(1 + )-pentacarbonyl-(chloro)chromat(1 – ),  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{PPh}_3][\text{Cr}(\text{Cl})(\text{CO})_5]$  und Pentacarbonyl[(isocyanmethyl)triphenylphosphonium]wolfram(1 + )-pentacarbonyl(chloro)wolfram(1 – ),  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{PPh}_3][\text{W}(\text{Cl})(\text{CO})_5]$

6.0 mmol der wie üblich durch Photolysereaktion zugänglichen Komplexe  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$  und  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}]$  werden jeweils mit 1.0 g (3.0 mmol) Isocyanmethyltriphenylphosphonium-chlorid [8] umgesetzt. Nach 2 h wird das Lösungsmittel abkondensiert, und unumgesetztes Hexacarbonyl im Hochvakuum absublimiert. Der Rückstand wird nun in ca. 80 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether (1/1.5) aufgenommen, über Filterzellulose filtriert und schliesslich bis zur ersten Trübung mit n-Hexan versetzt. Bei  $-15^\circ\text{C}$  kristallisiert der Chrom- bzw. Wolfram-Komplex in Form von gelben Nadeln.

**Chrom-Komplex:** (Fp.  $138-140^\circ\text{C}$ ) Ausbeute: 1.59 g (73%). Analyse: Gef.: C, 49.81; H, 2.35; N, 1.97.  $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{ClCr}_2\text{NO}_{10}\text{P}$  (721.89) ber.: C, 49.91; H, 2.37; N, 1.94%. IR (KBr): 2859m, 2785m ( $\nu(\text{CH}_2)$ ); 2148st ( $\nu(\text{CN})$ ); 2057st, 1955sst, 1912sst, 1860sst ( $\nu(\text{CO})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Wolfram-Komplex:** (Fp.  $137^\circ\text{C}$ , Zers.) Ausbeute: 1.78 g (60%). Analyse: Gef.: C, 36.90; H, 1.89; N, 1.36; Cl, 3.85; P, 2.97 (AAS); W, 37.40 (AAS).  $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{ClNO}_{10}\text{PW}_2$  (985.59) ber.: C, 36.56; H, 1.74; N, 1.42; Cl, 3.60; P, 3.14; W, 37.31%. IR (KBr): 2871m, 2797m ( $\nu(\text{CH}_2)$ ); 2151st ( $\nu(\text{CN})$ ); 2061st, 1940sst, 1902sst, 1855sst ( $\nu(\text{CO})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  7.82 (m, 15H, Ph); 6.55 (d, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J(\text{PH})$  9 Hz).

9. Pentacarbonyl[(isocyanmethyl)triphenylphosphonium]chrom(1 + )- und -wolfram-(1 + )-hexafluorophosphat,  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{PPh}_3]\text{PF}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ )

Ca. 5 mmol  $[\text{CNCH}_2\text{PPh}_3]\text{PF}_6$  [8] werden bei Raumtemperatur mit photochemisch aktiviertem Hexacarbonylchrom bzw. -wolfram umgesetzt (vgl. 8.). Das Metallcarbonyl muss dabei in geringem Überschuss vorliegen, da sich verbleibendes Isocyanid nur schwer vom Reaktionsprodukt abtrennen lässt. Nach 2 h wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert.

**Chrom-Komplex:** Farblos, kristallin (Fp. 179 °C, Zers.). Ausbeute (bezogen auf  $[\text{CNCH}_2\text{PPh}_3]\text{PF}_6$ ): 90%. Gef.: C, 45.31; H, 2.70; N, 2.13.  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{CrF}_6\text{NO}_5\text{P}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (724.28) ber.: C, 44.92; H, 2.66; N, 2.05%. IR (KBr): 2967m, 2927m ( $\nu(\text{CH}_2)$ ); 2157st ( $\nu(\text{CN})$ ); 2064st, 1950sst ( $\nu(\text{CO})$ ); 840sst ( $\nu(\text{PF}_6)$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.83 (m, 15H, Ph); 5.55 (d, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J(\text{PH})$  8 Hz).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta$  21.1 (s,  $\text{PPh}_3$ ); -144.3 (sept,  $\text{PF}_6$ ,  $J(\text{PF})$  710 Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  215.2 (s,  $\text{CO}(\text{trans})$ ); 213.7 (s,  $\text{CO}(\text{cis})$ ); 176.5 (s, CN); 137–112 (Ph); 40.2 (d,  $\text{CPh}_3$ ,  $J(\text{PC})$  59 Hz).

**Wolfram-Komplex:** Farblos, kristallin (Fp. 187 °C, Zers.). Ausbeute (bezogen auf  $[\text{CNCH}_2\text{PPh}_3]\text{PF}_6$ ): 85%. Gef.: C, 37.33; H, 2.28; N, 1.79.  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NO}_5\text{P}_2\text{W} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (856.13) ber.: C, 37.64; H, 2.23; N, 1.72%. IR (KBr): 2965m, 2925m ( $\nu(\text{CH}_2)$ ); 2161st ( $\nu(\text{CN})$ ); 2064st, 1940sst ( $\nu(\text{CO})$ ); 840sst ( $\nu(\text{PF}_6)$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.77 (m, 15H, Ph); 5.58 (d, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J(\text{PH})$  8 Hz).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta$  21.1 (s,  $\text{PPh}_3$ ); -144.5 (sept,  $\text{PF}_6$ ,  $J(\text{PF})$  710 Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  194.2 (s,  $\text{CO}(\text{trans})$ ); 192.8 (s,  $\text{CO}(\text{cis})$ ); 155.5 (s, CN); 137–112 (Ph); 39.5 (d,  $\text{CPh}_3$ ,  $J(\text{PC})$  59 Hz).

**10. Pentacarbonyl(isocyanmethylen triphenylphosphoran)-chrom und -wolfram,  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{-CNCHPPh}_3]$  (**12a**,  $\text{M} = \text{Cr}$ , **12b**,  $\text{M} = \text{W}$ )**

Suspensionen von 2.5 mmol des jeweiligen Komplexes  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{PPh}_3]\text{PF}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) und ca. 3 g (75 mmol) Natriumamid in 150 ml Toluol werden 2 h bei 0 °C kräftig gerührt. Danach wird filtriert und die Lösung auf 2/3 ihres Volumens eingengt. Die Umsetzungen 11.–15. werden direkt mit diesen Lösungen durchgeführt. Zur Reinisolierung der festen Komplexverbindungen wird die Lösung bei 20–25 °C auf ca. 30 ml eingengt, wenn nötig filtriert, mit ca. 90 ml Petrolether versetzt und auf -78 °C gekühlt.

**12a:** Gelber Feststoff (Fp. 95 °C, Zers.). Ausbeute: 0.68 g (55%). Analyse: Gef.: C, 60.39; H, 3.36; N, 2.88.  $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{CrNO}_5\text{P}$  (493.38) ber.: C, 60.86; H, 3.27; N, 2.84%. IR (KBr): 2107ss ( $\nu(\text{CN})$ ); 2057st, 1984st, 1930sst ( $\nu(\text{CO})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta$  18.6.

**12b:** Gelber Feststoff (Fp. 108 °C, Zers.). Ausbeute: 0.95 g (61%). Analyse: Gef.: C, 47.68; H, 2.98; N, 2.11.  $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{NO}_5\text{PW}$  (625.23) ber.: C, 48.03; H, 2.58; N, 2.24%. IR (KBr): 2099ss ( $\nu(\text{CN})$ ); 2054st, 1920sst ( $\nu(\text{CO})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta$  18.7.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 0 °C):  $\delta$  199.3 (s,  $\text{CO}(\text{trans})$ ); 195.4 (s,  $\text{CO}(\text{cis})$ ); 133–124 (Ph); 27.3 (d,  $\text{CPh}_3$ ,  $J(\text{PC})$  133 Hz).

**11. Pentacarbonyl[1-methyl-3H-4-(triphenylphosphoranylidene)-5-imidazolidinon-2-yliden]-chrom (**13a**) und -wolfram (**13b**)**

Man versetzt die nach 10. hergestellten gelben Lösungen von **12a,b** bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0.14 g (2.5 mmol) Methylisocyanat, worauf sie sofort einen rotbraunen Farbton annehmen. Nach 1 h kondensiert man das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand (Florisil/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 × 2.5-cm-Säule). Die Carbenkomplexe werden mit Aceton eluiert und anschliessend aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether umkristallisiert.

**13a:** Blassgelb, kristallin (Fp. 153 °C, Zers.). Ausbeute: 0.98 g (71%). Analyse: Gef.: C, 55.53; H, 3.62; N, 4.34.  $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{CrN}_2\text{O}_6\text{P} + 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (592.90) ber.: C, 55.71; H, 3.40; N, 4.72%. IR (KBr): 3459s ( $\nu(\text{NH})$ ); 2051st, 1964st, 1908sst ( $\nu(\text{CO})$ ); 1638m, 1595st ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ); 1427st ( $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{N})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$

11.18 (1H, NH); 7.5 (m, 15H, Ph); 3.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ 4.8. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ 222.6 (s, CO(*trans*)); 218.2 (s, CO(*cis*)); 187.0 (s, C(Carben)); 164.5 (d, NCO, <sup>2</sup>J(PC) 22 Hz); 134–120 (Ph); 66.7 (d, CPh<sub>3</sub>, J(PC) 146 Hz); 30.4 (s, CH<sub>3</sub>). MS (Einlasstemp. 130 °C): *m/z* 550 (*M*<sup>+</sup>, 10%); 262 (PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100%).

**13b**: Hellgelb, kristallin (Fp. 175 °C, Zers.). Ausbeute: 1.30 g (76%). Analyse: Gef.: C, 45.60; H, 2.79; N, 4.05. C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>PW + 1/2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (724.75) ber.: C, 45.57; H, 2.78; N, 3.87%. IR(KBr): 3457s (ν(NH)); 2057st, 1960st, 1902sst (ν(CO)); 1635m, 1592st (ν(C=O)); 1426st (ν(N=C=N)) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ 11.32 (1H, NH); 7.7 (m, 15H, Ph); 3.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ 5.1. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO): δ 201.3 (s, CO(*trans*)); 197.4 (s, CO(*cis*)); 173.8 [s, C(Carben)]; 162.7 (d, NCO, <sup>2</sup>J(PC) 20 Hz); 133–119 (Ph); 65.0 (d, CPh<sub>3</sub>, J(PC) 149 Hz); 30.4 (s, CH<sub>3</sub>).

**12. Pentacarbonyl[1-phenyl-3H-4-(triphenylphosphoranylidene)-5-imidazolidinthion-2-yliden]chrom (14a) und -wolfram (14b)**

Die Umsetzungen von **12a,b** mit Phenylisothiocyanat (0.34 g, 2.5 mmol) erfolgen analog 11. Nach 1 h sammelt man die aus der Reaktionslösung ausgefallenen hellbraunen Festsubstanzen auf einer Fritte und kristallisiert aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether um.

**14a**: Hellgelb, kristallin (Fp. 202 °C, Zers.). Ausbeute: 0.91 g (58%). Analyse: Gef.: C, 60.81; H, 3.49; N, 4.36. C<sub>32</sub>H<sub>21</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>PS (628.56) ber.: C, 61.15; H, 3.37; N, 4.46%. IR (KBr): 3435m (ν(NH)); 2053st, 1962st, 1909sst (ν(CO)); 1422st (ν(N=C=S)) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR- ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ 9.31 (1H, NH); 7.8 (m, 20H, Ph). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ 6.7. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 221.5 (s, CO(*trans*)); 216.9 (s, CO(*cis*)); 197.6 (s, C(Carben)); 169.3 (d, NCS, <sup>2</sup>J(PC) 20 Hz); 140–117 (Ph); 95.7 (d, CPh<sub>3</sub>, J(PC) 146 Hz).

**14b**: Gelb, kristallin (Fp. 223 °C, Zers.). Ausbeute: 1.18 g (62%). Analyse: Gef.: C, 49.96; H, 2.82; N, 3.78. C<sub>32</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>PSW (760.41) ber.: C, 50.55; H, 2.78; N, 3.68%. IR (KBr): 3430 m (ν(NH)); 2059st, 1962st, 1903sst (ν(CO)); 1421st (ν(N=C=S)) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ 9.84 (1H, NH); 7.7 (m, 20H, Ph). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ 7.0. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 202.0 (s, CO(*trans*)); 197.9 (s, CO(*cis*)); 184.4 (s, C(Carben)); 168.6 (d, NCS, <sup>2</sup>J(PC) 20 Hz); 141–117 (Ph); 95.9 (d, CPh<sub>3</sub>, J(PC) 146 Hz).

**13. Pentacarbonyl[3H-4-(triphenylphosphoranylidene)-5-thiazolidinthion-2-yliden]-wolfram (15) und Pentacarbonyl[4-(triphenylphosphonio)-5-thiazolthiolato]wolfram (16)**

Die Umsetzung erfolgt analog Vorschrift 11. Ansatz: 2.5 mmol **12b** in 150 ml Toluol, 0.2 g (2.5 mmol) CS<sub>2</sub>. Der nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird an Florisil/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert (20 × 2.5-cm-Säule), wobei **16** bereits mit Dichlormethan und **15** anschliessend mit Aceton eluiert wird. Zur weiteren Reinigung wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether **15** bzw. Ether/Petrolether **16** umkristallisiert.

**15**: Gelb (Fp. 112 °C, Zers.). Ausbeute: 1.05 g (60%). Analyse: Gef.: C, 43.78; H, 2.53; N, 1.87. C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>5</sub>PSW + 1/4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (722.59) ber.: C, 43.63; H, 2.30; N, 1.94%. IR (KBr): 3361m (ν(NH)); 2061st, 1967st, 1904sst (ν(CO)); 1451m (ν(C=N)) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8.59 (1H, NH); 7.8 (m, 15H, Ph). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ 6.2. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 210.2 (s, C(Carben));

202.0 (s, CO(*trans*)); 197.2 (s, CO(*cis*)); 184.3 (d, SCS,  $^2J(\text{PC})$  17 Hz); 135–116 (Ph); 108.9 (d, CPh<sub>3</sub>,  $J(\text{PC})$  127 Hz).

**16:** Gelb (Fp. 157 °C, Zers.). Ausbeute: 0.46 g (26%). Analyse: Gef.: C, 44.71; H, 2.50; N, 2.13. C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>5</sub>PS<sub>2</sub>W (701.36) ber.: C, 44.53; H, 2.30; N, 2.00%. IR (KBr): 2059st, 1965st, 1914sst, 1861sst ( $\nu(\text{CO})$ ) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.49 (d, 1H, CH,  $^4J(\text{PH})$  2 Hz); 7.7 (m, 15H, Ph). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta$  13.2. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  202.3 (s, CO(*trans*)); 198.7 (s, CO(*cis*)); 177.9 (d, SCS,  $^2J(\text{PC})$  27 Hz); 150.1 (d, CH,  $^3J(\text{PC})$  27 Hz); 134–117 (Ph); 124.4 (d, CPh<sub>3</sub>,  $J(\text{PC})$  135 Hz).

**14. Pentacarbonyl[2,3-dihydro-1-phenyl-3H-4-(triphenylphosphonio)-5-[(*cis*-chlorobis(triphenylphosphan)platin]thio]-imidazol-2-yliden]wolfram-tetrafluoroborat (17)**

Dichlormethan-Lösungen von **14b** (0.44 g, 0.58 mmol) und [Pt(Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0.49 g, 0.29 mmol) werden zusammengegeben und nach 24 h durch eine mit Filterzellulose beschickte Fritte filtriert. Dann engt man stark ein und versetzt bis zur ersten Trübung mit Ether. Im Kühlschrank kristallisiert gelbes **17** (Fp. 210 °C, Zers.) aus. Ausbeute: 0.60 g (65%). Analyse: Gef.: C, 50.31; H, 3.60; N, 1.82. C<sub>68</sub>H<sub>51</sub>BClF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P<sub>3</sub>PtSW + 1/2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1644.81) ber.: C, 50.02; H, 3.19; N, 1.70%. IR (KBr): 3399m ( $\nu(\text{NH})$ ); 2063st, 1971st, 1903sst ( $\nu(\text{CO})$ ); 1420m ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$ ); 1056sst ( $\nu(\text{BF}_4)$ ) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  9.39 (NH); 7.6 (m, Ph). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta$  16.6 (m, PPt + <sup>195</sup>Pt-Satelliten bei  $\delta$  68.9, 58.4, -25.6, -35.2); 10.7 (m, CPh<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  201.4 (s, CO(*trans*)); 197.1 (s, CO(*cis*)); 186.7 (s, C(Carben)); 149.5 (d, NCS,  $^2J(\text{PC})$  21 Hz); 139–107 (Pt(PPh<sub>3</sub>) + CPh<sub>3</sub>).

**15. Pentacarbonyl[2,3-dihydro-1-phenyl-3H-4-(triphenylphosphonio)-5-methylthio-imidazol-2-yliden]chrom(1 + )-iodid (18)**

Ansatz: 0.25 g (0.4 mmol) **14a** in 10 ml Dichlormethan und 0.025 ml (0.4 mmol) Iodmethan. Nach 24 h Aufarbeitung analog Vorschrift 14. 0.20 g (65%) ockergelbe Kristalle (Fp. 115 °C, Zers.). Analyse: Gef.: C, 47.36; H, 3.29; N, 3.49. C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>CrIN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>PS + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (855.43) ber.: C, 47.74; H, 3.06; N, 3.27%. IR (KBr): 3393st ( $\nu(\text{NH})$ ); 2058st, 1981st, 1897sst ( $\nu(\text{CO})$ ); 1426st ( $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{S})$ ) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  9.44 (1H, NH); 7.7 (m, 20H, Ph); 1.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta$  9.8. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  220.7 (s, CO(*trans*)); 215.7 (s, CO(*cis*)); 207.5 (s, C(Carben)); 141.9 (d, NCS,  $^2J(\text{PC})$  18 Hz); 137–111 (Ph + CPh<sub>3</sub>); 17.8 (s, CH<sub>3</sub>).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 U. Schöllkopf, Angew. Chem., 89 (1977) 351; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 339.
- 2 D. Hoppe, Angew. Chem., 86 (1974) 878; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 13 (1974) 789.
- 3 U. Schöllkopf H.-H. Lau, K.-H. Scheunemann, E. Blume und K. Madawinata, Liebigs Ann. Chem., (1980) 600.

- 4 A.M. van Leusen, *Lect. Heterocycl. Chem.*, 5 (1980) S111.
- 5 S.P.J.M. van Nispen, J.H. Bregman, D.G. van Engen, A.M. van Leusen, H. Saikachi, T. Kitagawa und H. Sasaki, *Recl.: J. R. Neth. Chem. Soc.*, 101 (1982) 28.
- 6 W.P. Fehlhammer, K. Bartel und W. Petri, *J. Organomet. Chem.*, 87 (1975) C34.
- 7 W.P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl und D. Achatz, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1044.
- 8 W.P. Fehlhammer und G. Zinner, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 979.
- 9 H.J. Bestmann, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 349.
- 10 U. Schöllkopf, *Pure Appl. Chem.*, 51 (1979) 1347.
- 11 U. Schöllkopf, P.-H. Porsch und E. Blume, *Liebigs Ann. Chem.*, (1976) 2122.
- 12 J.J. Pappas und E. Gancher, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 3877.
- 13 U. Kunze, R. Merkel und M. Moll, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) 205.
- 14 Allerdings wurde bisher nur ein Fall einer nicht-regiospezifischen Reaktion eines  $\alpha$ -metallierten Isocyanids (CNCHSO<sub>2</sub>-*p*-Tol) mit einem Dipolarophil (PhN<sub>2</sub><sup>+</sup>) bekannt: [4].
- 15 J.M. Liesch, D.S. Millington, R.C. Pandey und K.L. Rinehart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8237.
- 16 A. Hardt und W. Bremser, BASF Ludwigshafen unpublished (1979).
- 17 J. Elguero, C. Marzin und J.D. Roberts, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 357.
- 18 W.P. Fehlhammer, A. Völkl, U. Plaia und G. Beck, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 19 H.J. Bestmann und G. Schmid, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 1679.
- 20 G. Zinner und W.P. Fehlhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 21 Die Komplexe **12** sind die ersten stabilen 1,3-Dipole vom Typ Metallo-Nitrilylid; über ein erstes isolierbares organisches Nitrilylid berichteten kürzlich E.P. Janulis, Jr., S.R. Wilson und A.J. Arduengo, III, *Tetrahedron Lett.*, (1984) 405.
- 22 W.P. Fehlhammer, D. Achatz, A. Völkl und U. Plaia, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 23 Diese Reihenfolge gilt gleichermaßen für partiell gesättigte heterozyklische Carbenliganden: M.M. Singh und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2691.
- 24 E.O. Fischer und G. Kreis, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2310.
- 25 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2403; R.A. Pickering, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 817.
- 26 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorg. Chemie*, Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981.