

Preliminary communication

METALLAHETEROCUMULENE

III. UNGEWÖHNLICHE BILDUNG VON $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{N}(\text{CPh}_2)\text{N}=\text{C}=\text{Cr}(\text{CO})_5$ BEI DER REAKTION VON $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{N}(\text{CPh}_2)]^+ \text{AlBr}_4^-$ MIT TETRAHYDROFURAN

FRIEDRICH SEITZ und HELMUT FISCHER*

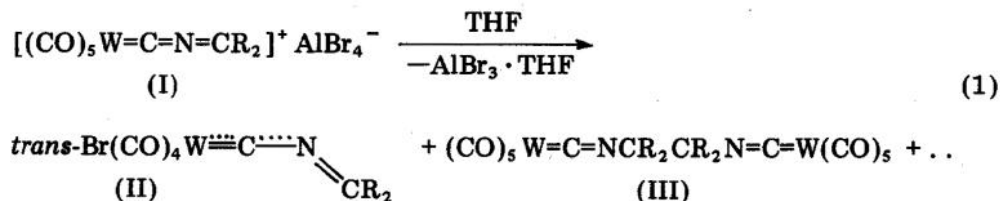
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
 Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (West-Germany)

(Eingegangen den 2. Mai 1985)

Summary

Pentacarbonyl(3,3-diphenyl-2-azaallenyldene)chromium tetrabromoaluminate, $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{N}(\text{CPh}_2)]^+ \text{AlBr}_4^-$, reacts with THF in dichloromethane to give the dinuclear bis(isonitrile) complex $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{N}]_2\text{CPh}_2$ which formally corresponds to the product of a reductive dimerization of two $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{N}(\text{CPh}_2)]^+$ moieties with concomitant elimination of one CPh_2 fragment.

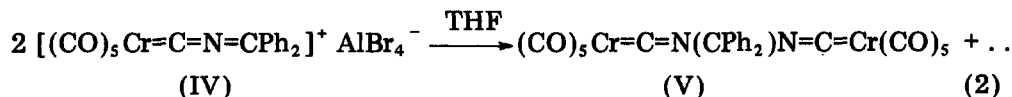
In den kationischen 2-Azaallenylden(pentacarbonyl)-Komplexen $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{N}(\text{CR}_2)]^+ \text{AlBr}_4^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{CR}_2 = \text{CPh}_2, \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}, \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}p)_2$) [2], die sich formal von Allenylden-Komplexen durch Austausch des zentralen C-Atoms durch N^+ ableiten, liegt ein nahezu lineares CNC-Fragment vor. Die Wolfram-Verbindungen (I) reagieren mit Br^- oder frisch destilliertem Tetrahydrofuran (THF) zu neutralen *trans*-Bromo(tetracarbonyl)(2-azaallyliden)wolfram-Komplexen, *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}[\text{CNCR}_2]$ (II) (Gl. 1). Ausserdem werden noch, abhängig von den Reaktionsbedingungen, unterschiedliche Mengen der zweikernigen Bis(isonitril)-Komplexe III als Produkte einer reduktiven Dimerisierung von I gebildet.



*II. Mitteilung siehe Ref. 1.

Das CNC-Fragment in II ist deutlich geknickt (C—N—C-Winkel in *trans*-Br(CO)₄W[CNCPh₂]: 135° C [1]), die C—N-Abstände im Vergleich zu denen in I sind stark verändert. Die Substitution der *trans*-CO-Gruppe in I führt somit zu einer drastischen Veränderung der sterischen und elektronischen Verhältnisse im CNCr₂-Liganden. Wir beobachteten nun bei den zu I analogen Chromverbindungen unter gleichen Bedingungen einen überraschenden, von Gl. 1 stark abweichenden Reaktionsverlauf.

Setzt man Pentacarbonyl(3,3-diphenyl-2-azaallenyliden)chromtetrabromoaluminat (IV) bei -20°C in Dichlormethan mit frisch destilliertem Tetrahydrofuran um, so lässt sich der zweikernige Bis(isonitril)-Komplex V in ca. 60% Ausbeute aus der Reaktionslösung isolieren (Gl. 2). Im Vergleich zu den Wolframverbindungen III besitzt V eine zentrale CR₂-Einheit weniger.



Der Komplex V ist jedoch nicht das Primärprodukt der Reaktion von IV mit THF. Zunächst entsteht vielmehr ein Isonitril-Komplex A mit einem von V deutlich abweichenden IR-Spektrum (A: $\nu(\text{CO})$ 2048m, 1958vs cm⁻¹; $\nu(\text{CN})$ 2140 cm⁻¹; in Hexan). Da A beim Umkristallisieren oder Chromatographieren zu V weiterreagiert konnte es bisher noch nicht in reiner Form isoliert werden. Möglicherweise handelt es sich bei A um durch Addition von Br⁻ an IV gebildetes (CO)₅Cr=C=NCPH₂Br.

Auch bei der Reaktion von Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-aza-3,3-diphenylallenyl)chrom, (CO)₅Cr[C(OEt)=N=CPh₂] [3], mit BBr₃ und THF wird der Komplex V gebildet. Bei dieser Umsetzung wird IV als Zwischenstufe durchlaufen.

Der Komplex V wurde elementaranalytisch, IR- ($\nu(\text{CO})$ 2053m, 1972vs, 1964sh cm⁻¹; $\nu(\text{CN})$ 2122 cm⁻¹; in Hexan), ¹H-NMR- (Aceton-d₆, Raumtemperatur: δ 7.7 (m)) und massenspektroskopisch (m/e 602 (M^+) und Peaks für [(CO)_nCr₂(CN)₂CPh₂]⁺, $n = 0-6$, und [(CO)_nCrCNCPh₂]⁺, $n = 0-5$) gesichert.

Unklar ist im Augenblick noch, über welchen Mechanismus V entsteht. Die ungewöhnliche Bildung eines im Vergleich zu III um eine zentrale CR₂-Einheit ärmeren Bis(isonitril)-Komplexes beim Wechsel des Zentralatoms in den kationischen 2-Azaallenyliden-Komplexen von Wolfram zu Chrom (I→IV) zeigt jedoch, dass diese Komplexe in ihrer Reaktivität bereits auf geringe Veränderungen sehr empfindlich reagieren.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N₂-gesättigt.

Bis(pentacarbonyl)chrom-μ-diisocyanodiphenylmethan (V). Zu 3.8 g (7.1 mmol) Al₂Br₆ in 30 ml CH₂Cl₂ gibt man bei -10°C 1.3 g (3.0 mmol) Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-aza-3,3-diphenylallenyl)chrom [3] in 20 ml CH₂Cl₂. Nach 90 min kühlt man auf -20°C ab und fügt 10 ml THF zu. Nach Filtrieren der Lösung über Kieselgel wird das Solvens im Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Pentan/Diethylether (1/1) umkristallisiert und einen Tag bei 0°C im Hochvakuum getrocknet. Farblose Kristalle. Ausb.: 520 mg

(58% bez. auf $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OEt})\text{NCPH}_2]$). Zers. ab 95°C . Analyse: Gef.: C, 49.65; H, 1.17; Cr, 17.35; N, 4.76; O, 26.58; Mol.-Gew. 602 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{52}Cr). $\text{C}_{25}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_{10}$ ber.: C, 49.85; H, 1.67; Cr, 17.26; N, 4.65; O, 26.56%; Mol.-Gew. 602.4.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchung sowie Frl. U. Graf und Herrn M. Barth für die Elementaranalyse.

Literatur

- 1 H. Fischer, F. Seitz und J. Riede, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 537.
- 2 H. Fischer, F. Seitz, J. Riede und J. Vogel, Angew. Chem., 97 (1985) 131; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 121.
- 3 H. Fischer und F. Seitz, J. Organomet. Chem., im Druck.