

wird von der gelben Lösung abgetrennt und aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ umkristallisiert: 410 mg (1a), Ausbeute 64 %.

Zur Lösung von 1.261 g (1 mmol) (1a) in möglichst wenig Aceton gibt man unter Röhren $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$, bis kein $\text{NH}_4[\text{BPh}_4]$ mehr ausfällt. Nach Filtration, weiterer Zugabe von $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$ sowie abermaliger Filtration dampft man zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand mit CH_2Cl_2 . Bei Einengen des Extraks und Methanolzusatz scheidet sich kristallines (1b) ab; 750 mg (70 %).

Ein eingegangen am 30. Juni 1978 [Z 42]

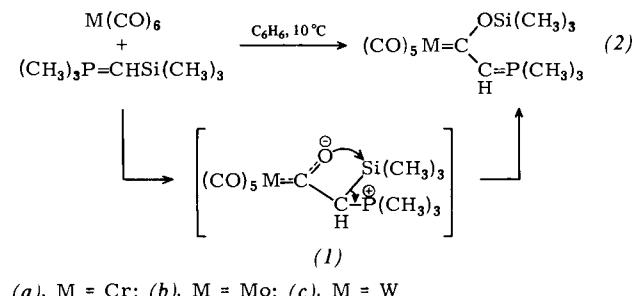
- [1] G. Minghetti, G. Banditelli, A. L. Bandini, J. Organomet. Chem. 139, C80 (1977).
- [2] M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, K. R. Seddon, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 516.
- [3] M. Green, J. A. K. Howard, J. Proud, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, C. A. Tsipis, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 671.
- [4] A. J. Deeming, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1848.
- [5] Monokliner Einkristall, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 1429.7(5)$, $b = 1307.8(3)$, $c = 3030.1(6)$ pm, $\beta = 92.80(2)^\circ$; $Z = 4$. 8787 Reflexe (Syntex P2₁, CuK α). Strukturbestimmung mit konventionellen Patterson- und Fourier-Methoden unter Verwendung von 5924 Strukturfaktoren [$I > 3\sigma(I)$], $R = 0.073$.
- [6] R. Bau, R. G. Teller, T. F. Koetzle, Acc. Chem. Res., im Druck. Wir danken Prof. Bau für eine Manuskriptkopie.

Trimethylphosphorandiyl- und -arsorandiylmethyl(trimethylsiloxy)carben-Komplexe durch 1,3-Silylverschiebung^{**}

Von Wolfgang Malisch, Herbert Blau und Siegfried Voran^[*]

An Übergangsmetall gebundene CO-Liganden werden von carbanionischen Nucleophilen in der Regel am Kohlenstoffatom angegriffen^[1]. Im Falle von Phosphor-Yliden gibt es für einen solchen Angriff nur indirekte Hinweise, da das primäre Metallcarbonyl-Ylid-Addukt sofort von weiterem Ylid zum Acylmetallat deprotoniert wird^[2].

Wir haben nun gefunden, daß die Reaktion mit dem silylsubstituierten Ylid $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ einen deutlich davon abweichenden Verlauf nimmt: Ausgehend von Hexacarbonylverbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs entstehen direkt und quantitativ neutrale Carben-pentacarbonylmetallkomplexe vom Typ (2), deren Carbenkohlenstoffatom als Substituenten eine Trimethylphosphorandiylmethyl- und eine Trimethylsiloxygruppe aufweist.



Entsprechend dieser Produktbildung – formal als Addition der Ylidfragmente $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}$ und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ an einen CO-Liganden aufzufassen – stabilisiert sich das durch den einleitenden Carbanion-Angriff erzeugte zwitterionische Addukt (1) nicht wie in anderen Fällen beobachtet unter Umylidierung,

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Malisch, Dipl.-Chem. H. Blau, S. Voran

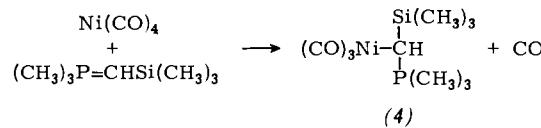
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

sondern unter Übertragung der Silylgruppe auf den negativ geladenen Acylsauerstoff. Die zur Rückbildung der Ylidfunktion führende 1,3-Silylverschiebung läuft allerdings so rasch ab, daß (1) weder unter den Reaktionsbedingungen (10°C) faßbar noch bei tiefer Temperatur (-30°C) NMR-spektroskopisch nachweisbar ist^[3]. Der C-gebundenen Silylgruppe in (1) kommt also eine außerordentliche Mobilität zu, die durch die Möglichkeit zur Knüpfung der stabilen Si—O-Bindung induziert wird^[4].

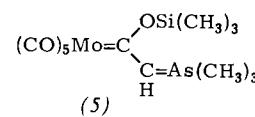
Die schwach gelben, gut kristallisierenden Carbenkomplexe (2) sind unter N_2 beständig, zersetzen sich aber in Lösung leicht u. a. zu $\text{M}(\text{CO})_6$ und Hexamethyldisiloxan. Zusammensetzung und Struktur werden durch die analytischen und spektroskopischen Befunde bestätigt. Im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal des Ylidprotons bzw. des Carbenkohlenstoffs als Dublett mit charakteristischer Aufspaltung ($^2J_{\text{HP}} = 40$ Hz; $^2J_{\text{CCP}} = 10$ Hz) bei niedrigster Feldstärke ($\delta \text{H} = 4.7$; $\delta \text{C} = 250$). Die Bindungen C—O, P=C und Si—O geben sich durch die Valenzschwingungsabsorptionen bei 1062 (vs), 968 (s) und 752 (m) cm^{-1} zu erkennen. Die Pentacarbonylstruktur wird durch die νCO -Banden nachgewiesen, die für den Ylidcarbenliganden großen Raumbedarf sowie hohes σ -Donor/ π -Acceptorverhältnis anzeigen (5 IR-aktive νCO , niedrige Lage).

Während aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und dem Silylylid analog zur $\text{M}(\text{CO})_6$ -Reaktion der Komplex $(\text{CO})_4\text{FeC}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]\text{CH}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (3) erhalten wird, der trigonal-bipyramidal konfiguriert ist und den Carbenliganden in axialer Position trägt [lokale C_{3v} -Symmetrie; νCO : 2020 (s) $\text{A}_{1g}^{(2)}$, 1939 (s) $\text{A}_{1g}^{(1)}$, 1908 (vs) $\text{E}^{[5]}$], bildet sich mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ der Ylidkomplex (4).



Diese unterschiedliche Reaktionsweise erklärt sich aus der bekannt hohen Austauschaktivität von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ^[6] und der geringen Elektrophilie seiner CO-Liganden^[7].

Die direkte Umwandlung von komplexgebundenem Kohlenmonoxid in einen Ylidcarbenliganden nach dem hier vorgestellten einfachen Prinzip Silylylidaddition/1,3-Silylverschiebung gelingt auch mit $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$. Aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ erhielten wir in Benzol bei 25°C als ersten Arsen-Ylidcarbenmetallkomplex (5), $\text{Fp} = 71-73^\circ\text{C}$, der die gleichen spektroskopischen Charakteristika wie (2b) aufweist. Darüber hinaus zeigt sein ^1H -NMR-Spektrum (in Benzol) bei Raumtemperatur die Existenz zweier Isomere an, die auf gehinderte Rotation um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{C}_{\text{Ylid}}$ -Bindung zurückgeführt werden kann.



Arbeitsvorschrift

Alle Operationen werden unter N_2 -Schutz mit sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Zur Suspension von 1.15 g (5.2 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 20 ml Benzol werden bei 10°C 0.85 g (5.2 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ ^[8] in 10 ml Benzol getropft. Man röhrt 30 min, engt die klare, gelbe Lösung auf 10 ml ein und fällt (2a) durch Zugabe von 20 ml Pentan; Umkristallisation aus Benzol/Pentan (1:2) liefert bei -15°C blaßgelbe Kristalle, $\text{Fp} = 91-93^\circ\text{C}$, Ausbeute 1.71 g (86 %). – Analog (2b): $\text{Fp} = 112-114^\circ\text{C}$ (88 %); (2c): $\text{Fp} = 118-120^\circ\text{C}$ (84 %).

In analoger Weise erhält man aus 0.39 g (2.0 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 0.32 g (2.0 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ 0.65 g schwach rosa Kristalle von (3), $\text{Fp}=42\text{--}44^\circ\text{C}$, Ausbeute 0.65 g (91 %).

Spektroskopische Daten von (2a): $^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6 , TMS int.): $\delta\text{CH}_3\text{P}=0.6$ (d, 9 H), $^2J_{\text{HCP}}=13.4$ Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Si}=0.44$ (s, 9 H); $\delta\text{CH}=\text{P}=4.78$ (d, 1 H), $^2J_{\text{HCP}}=34.2$ Hz. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (in C_6D_6 , TMS int.): $\delta\text{CH}_3\text{P}=11.3$, $J_{\text{CP}}=57.3$ Hz; $\delta\text{CH}_3\text{Si}=2.1$; $\delta\text{C}_{\text{Ylid}}=94.7$, $J_{\text{CP}}=67.6$ Hz; $\delta\text{CO}_{\text{cis}}=211.6$; $\delta\text{CO}_{\text{trans}}=222.0$; $\delta\text{C}_{\text{Carben}}=250.9$, $^2J_{\text{CCP}}=10$ Hz. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (in C_6D_6 , H_3PO_4 ext.): $\delta=-11.8$. – IR (ν_{CO} in C_6H_6): 2035 (w) $\text{A}_1^{(2)}$, 1951 (vw) B_1 , 1915 (s) E, 1902 (s) E, 1897 (m) $\text{A}_1^{(1)}$ cm^{-1} .

Eingegangen am 18. Mai,
ergänzt am 28. Juni 1978 [Z 65]

- [1] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 86, 651 (1974).
- [2] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2847 (1974); L. Knoll, *Chem. Ber.* 111, 814 (1978).
- [3] Addukte dieses Typs sind bei der Umsetzung von Yliden mit nicht wanderungsfähigen Carbanionsubstituenten, z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$, isolierbar: W. Malisch, H. Blau, unveröffentlicht.
- [4] H. Schmidbaur, H. Stähler, *Angew. Chem.* 85, 345 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 321 (1973).
- [5] E. O. Fischer, H. J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller, E. Winkler, *Chem. Ber.* 105, 162 (1972).
- [6] F. Basolo, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 520 (1961).
- [7] D. F. Keely, R. E. Johnson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 11, 33 (1959).
- [8] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 100, 1032 (1967).

Dichlorcarbenkomplexe von Eisen(II)-porphyrinen – Kristall- und Molekülstruktur von $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)(\text{H}_2\text{O})$

Von Daniel Mansuy, Marc Lange, J. C. Chottard, J. F. Bartoli, Bernard Chevrier und Raymond Weiss^[*]

Wir haben kürzlich aus *meso*-Tetraphenylporphyrinatoeisen(II)(TPP)) und Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart überschüssiger Reduktionsmittel einen Komplex erhalten, für den wir aufgrund elementaranalytischer und spektraler Daten die Struktur eines Dichlorcarbenkomplexes $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$ vorschlugen^[1].

Wir führten jetzt eine Röntgen-Strukturanalyse durch, die trotz der geringen Genauigkeit (Fehlordnung im Kristall) diesen Vorschlag bestätigt. $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$ ist der erste Dihalogen-carbenkomplex eines Übergangsmetalls und der erste Carbenkomplex eines Metalloporphyrins, der isoliert werden konnte. Dieser Befund stützt die Vorstellung, daß sich in der Leber beim Abbau von CCl_4 Komplexe aus Cytochrom P 450 und CCl_2 bilden^[2].

Einkristalle für die Röntgen-Strukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung von $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$ ^[1] in Chloroform/Dimethylformamid/Wasser unter Argon erhalten. Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Wasser, das die Koordination des Eisens vervollständigt, und mit zwei Molekülen Solvat-Dimethylformamid.

In $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{DMF}$ (Abb. 1) ist der Porphyrinkern nahezu planar (Abweichungen ± 0.03 Å). Die Ebenen der Phenylgruppen sind um $10\text{--}20^\circ$ aus der senkrechten Anordnung zur mittleren Ebene des Porphyrinkerns gedreht; das

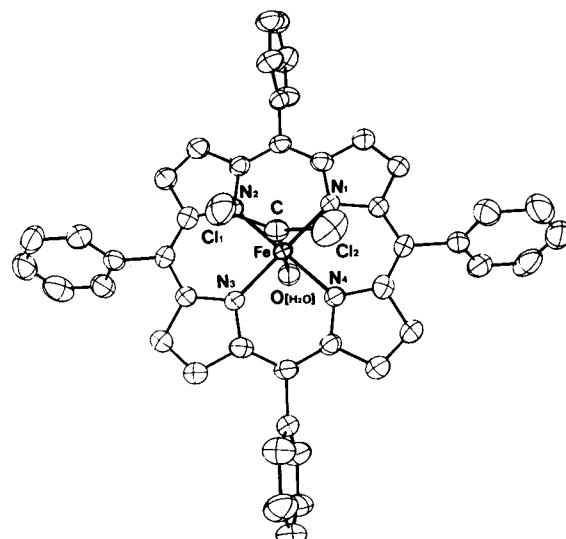
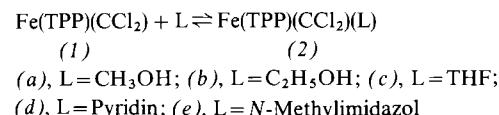


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{DMF}$ (Solvatmoleküle nicht eingezeichnet). Kristalldaten: triklin, Raumgruppe $\text{P}1$ oder $\bar{\text{P}}1$, $a=11.969(8)$, $b=10.521(7)$, $c=10.163(7)$ Å, $\alpha=101.48(8)$, $\beta=106.20(8)$, $\gamma=107.52(8)^\circ$; $U=1114.6$ Å 3 ; $Z=1$; $\rho_{\text{ber}}=1.364$, $\rho_{\text{get}}=1.36$ g cm $^{-3}$ (Flotation in wässriger ZnCl_2 -Lösung). $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 3105 unabhängige Reflexe mit $1>3\sigma(\text{l})$, anisotrope Verfeinerung bis $R=0.085$. – Die Struktur wurde zunächst auf der Basis der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{P}1$ gelöst. Die zunehmende Verfeinerung führte uns jedoch zur Annahme, daß $\bar{\text{P}}1$ (zentrosymmetrisch) die korrekte Raumgruppe ist. Dann hat das Molekül im Kristall $\bar{\text{I}}$ -Symmetrie, und somit sind die Gruppen CCl_2 , O (aus H_2O) und die beiden Solvatmoleküle fehlgeordnet. In erster Näherung wurden die fehlgeordneten Gruppen mit Besetzungs faktoren von 0.5 berücksichtigt.

Eisenatom ist nicht signifikant aus dieser Ebene verschoben. Die durchschnittlichen Längen der äquivalenten Fe–N-Bindungen (1.984(4) Å) und die Bindungslängen innerhalb des Porphyrinkerns stimmen mit den Werten für andere „low spin“-Eisenporphyrine überein^[3]. Die Fe–C- (1.83(3) Å) und Fe–O(H_2O)-Bindungen (2.13(3) Å) sind nahezu colinear ($\angle \text{C}-\text{Fe}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})=177.1(1.5)^\circ$ ^[4]). Die Summe der Winkel am koordinierten Kohlenstoffatom beträgt 359.2(1.0)° (sp 2 -Typ). Die C–Cl-Abstände betragen 1.76(3) Å, und die durch Fe, C, Cl₁ und Cl₂ definierte Ebene ist praktisch senkrecht zur mittleren Ebene des Porphyrinkerns angeordnet (87.6°). Das koordinierte Wassermolekül bildet Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen der beiden Solvatmoleküle (O ca. 2.7–2.8 Å).

Die Kristallisation von $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$ ^[1] in wasserfreien, nicht koordinierenden Lösungsmitteln (Chloroform oder Benzol und Hexan) führt zum pentakoordinierten Komplex $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)$ (1), während sich die hexakoordinierten Komplexe $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CCl}_2)(\text{L})$ (2) in Anwesenheit eines Liganden L bilden, z. B. bei der Kristallisation aus Chloroform in Gegenwart von Methanol, Ethanol oder Tetrahydrofuran. In Lösung stehen (1) und (2) im Gleichgewicht:



(1) weist im IR-Spektrum (KBr oder Nujol) eine Bande bei 872 cm $^{-1}$ auf. Diese Bande, die in den Spektren von $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{py})_2$ und $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{CO})(\text{py})$ fehlt und im Spektrum des (1) entsprechenden $^{13}\text{CCl}_2$ -Komplexes nach 841 cm $^{-1}$ verschoben ist (Synthese mit 95 % angereichertem $^{13}\text{CCl}_4$), wird einer C–Cl-Streckschwingung zugeordnet. In den Spektren der kristallinen Komplexe (2a), (2b) und (2c) ist die $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ -Bande nach 863 cm $^{-1}$ verschoben. Beim Erhitzen auf 100 °C/10 $^{-2}$

[*] Dr. D. Mansuy [†], Dr. M. Lange, Prof. Dr. J. C. Chottard, Dr. J. F. Bartoli Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, Associé au CNRS 24 rue Lhomond, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)

Dr. B. Chevrier, Prof. Dr. R. Weiss [†] Laboratoire de Cristallochimie associé au CNRS Université Louis Pasteur, BP 296/R8, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[†] Korrespondenzautor.