

3: B = OCH<sub>3</sub>; 4: B = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Ber für die PCH<sub>3</sub>-Protonen – jeweils den doppelten Satz von Signalen aufweisen. In den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren treten jeweils zwei Dubletts für die P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe auf.

Die diamagnetischen Komplexe **2a–4** werden als orangefarbene, in Dichlormethan, Ether und Pentan lösliche Feststoffe isoliert, deren Zusammensetzung und Struktur durch Elementaranalyse, IR- sowie <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren gesichert ist. Charakteristisch für **2a** und **2b** sind im IR-Spektrum eine sehr scharfe, intensive Absorption bei 2100 cm<sup>-1</sup> sowie im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum die Signale im typischen Verschiebungsbereich für Keten-C-Atome [CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -20 °C; **2a**: δ = 184.8 (*J*(<sup>31</sup>P–<sup>13</sup>C) = 21.5 Hz), 39.2 (39.6); **2b**: δ = 185.0 (20.4)]. In den Massenspektren (EI, 70 eV) von **2**, **3** bzw. **4** findet sich neben dem Molekülion jeweils ein Fragmention bei *m/z* 388, welches auf die Abspaltung des intakten Keten-, Ester- bzw. Amidliganden schließen lässt. Dies deutet die Möglichkeit einer präparativen Gewinnung freier Phosphanyl- und Arsanylketene an.

Eingegangen am 27. September,  
in veränderter Fassung am 10. Dezember 1982 [Z 157]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1983*, 148–155

- [1] 11. Mitteilung der Reihe „Übergangsmetallketenverbindungen“. – 10. Mitteilung: F. R. Kreißl, W. Sieber, M. Wolfgruber, *Z. Naturforsch., B* 37 (1982) 1485.
- [2] S. Patai: *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, Part 1 and 2*. Wiley, Chichester 1980.
- [9] S. Winter, H. Pracejus, *Chem. Ber.* 99 (1966) 151.
- [11] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 349.
- [14] W. Uedelhoven, K. Eberl, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3376.
- [16] M. Wolfgruber, F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.

## Erweiterung dreigliedriger Heterocyclen zu fünfgliedrigen cyclischen Carbenen – neue Reaktionen von Aziridin, Oxiran und Thiiran mit den CO- und CS-Liganden in Eisen-, Ruthenium- und Mangankomplexen\*\*

Von Mono M. Singh und Robert J. Angelici\*

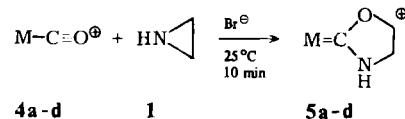
Aziridin **1**, Oxiran **2** und Thiiran **3** reagieren mit Carbonylmetallkomplexen unter Ringöffnung; die Umsetzung beginnt an den Metallzentren<sup>[3,4b]</sup>. Über die direkte Reaktion von CO- oder CS-Liganden mit **1**, **2** oder **3** ist dagegen nichts bekannt. Wir beschreiben nun einige neue Reaktionen von **1**, **2** und **3** mit diesen Liganden zu cyclischen, metallgebundenen Carbenen. So bildet **1** die cyclischen Amino(oxy)carbene **5a–d**, wenn man es mit den Metallverbindungen **4a–d** und dem Ammoniumbromid

[\*] Prof. Dr. R. J. Angelici, Dr. M. M. Singh

Department of Chemistry und Ames Laboratory U.S., DOE  
Iowa State University, Ames, IA 50011 (USA)

[\*\*] Das Ames Laboratory wird von der Iowa State University für das U. S. Department of Energy betrieben (Kontrakt Nr. W-7405-Eng-82). Diese Arbeit wurde vom Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division, unterstützt.

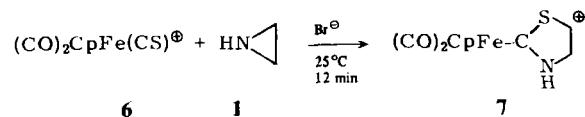
Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup> im Molverhältnis 1:1:1 in CH<sub>3</sub>CN umsetzt.



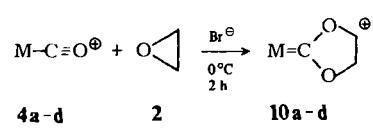
**a**, M = CpFe(CO)<sub>2</sub>; **b**, M = CpMn(CO)(NO);  
**c**, M = CpRu(CO)<sub>2</sub>; **d**, M = CpFe(CO)(PPh<sub>3</sub>); Anionen: PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

**5a–d** werden als kristalline Hexafluorophosphate in 98%<sup>[7]</sup>, 87%<sup>[7]</sup>, 87% bzw. 70% Ausbeute durch Extraktion des vakuumgetrockneten Rückstandes mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Fällen mit Ether bei -20 °C erhalten. Auch andere Halogenide wie Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup>, NaBr, (nBu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>, Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> und (nBu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>I<sup>-</sup> katalysieren die Reaktion von **1** mit **4a**. Bei Verringerung der Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup>-Konzentration auf ein Zehntel wird **5a** noch in 80% Ausbeute erhalten.

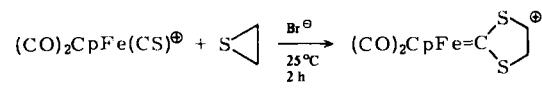
Bei der Umsetzung von **1** mit dem Carbonyl(thiocarbonyl)-Komplex **6** entsteht in Gegenwart von Br<sup>-</sup> das cyclische Amino(oxy)carben **7** in 83% Ausbeute.



6                    1                    7



6                    2                    10a-d



6                    3                    13

Mit **2** im Überschuss bilden **4a–d** in Gegenwart von Br<sup>-</sup> in Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH als Solvens die cyclischen Dioxy carbene **10a–d** in 81%<sup>[7]</sup>, 80%, 73% bzw. 81% Ausbeute. Über 70% an **10a**, **10b** und **10d** entstehen auch in Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH.

Anders als **1** und **2** reagiert **3** nicht mit **4a–d** zum cyclischen Oxy(thio)carben. Wir erhielten jedoch mit **6** in Gegenwart von NaBr das Dithiocarben **13**<sup>[10]</sup>.

Alle Komplexe der cyclischen Carbene wurden als PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salze durch Elementaranalyse, IR- und <sup>1</sup>H- sowie <sup>13</sup>C-NMR-Daten charakterisiert. Die Bildung von Carbenliganden geht schlüssig aus den <sup>13</sup>C-NMR-Signalen des Carbenkohlenstoffatoms hervor [(CD<sub>3</sub>CN), **5a–d**: δ = 220.24, 228.56, 206.28, 234.20; **10a–d**: δ = 242.51, 253.43, 227.08, 254.00; **7**: δ = 234.36; **13**: δ = 295.40].

Eingegangen am 4. Oktober,  
in veränderter Fassung am 19. November 1982 [Z 166]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1983*, 184–192

[3] W. P. Giering, M. Rosenblum, J. Tancrede, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7170.

[4] b) W. Danzer, W. P. Fehlhammer, A. T. Liu, G. Thiel, W. Beck, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1682, zit. Lit.

[7] H. Motschi, R. J. Angelici, *Organometallics* 1 (1982) 343.

[10] F. B. McCormick, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1111.