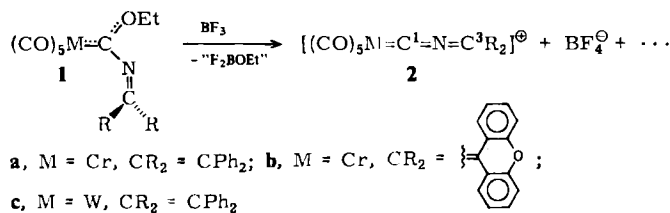


- [7] Gesamtausbeute für alle vier Verbindungen: quantitativ. Die Produktverteilung ist wechselnd (CO₂-Abspaltung!). - **5**: Farblose Kristalle, Fp = 118.5°C (Ether), IR: 3300–2500 (br.), 1740, 1650, 1603 cm⁻¹ (CO); ¹H-NMR: δ = 1.04 (s, 3 H, 7a-CH₃), 1.14 (s, 9 H, *t*Bu), 1.97 (s, 3 H, Acetat), 3.73 (dd, 1 H, J_{1,2} = 7.9, J_{1,3} = 9.2 Hz, C¹-H), 5.04 (ddd, 1 H, J_{3,2} = 10.0, J_{3,2'} = 4.2, J_{3,3a} = 9.6 Hz, C³-H), 2.37 (dd, 1 H, J_{3a,2} = 9.6, J_{3a,4} = 13.1 Hz, C^{3a}-H), 3.44 (d, 1 H, J_{3,3a} = 13.1 Hz, C⁴-H). - **6**: Farblose Kristalle, Fp = 104°C (Ether/Petrolether), IR: 3400–2500 (br.), 1730, 1700, 1640, 1595 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 0.98 (s, 3 H, 7a-CH₃), 1.17 (s, 9 H, *t*Bu), 1.94 (s, 3 H, Acetat), 2.85 (d, 1 H, J_{3a,3} = 6.8 Hz, C^{3a}-H), 3.66 (dd, 1 H, J_{1,2} = 6.7, J_{1,2'} = 6.7 Hz, C¹-H), 5.46 (m, 1 H, C³-H). - **7**: Farblose Kristalle, Fp = 94°C (Ether/Petrolether), IR: 1740, 1720 cm⁻¹ (CO); ¹H-NMR: δ = 1.03 (s, 3 H, 7a-CH₃), 1.14 (s, 9 H, *t*Bu), 1.9 (m, 1 H, C^{3a}-H), 2.02 (s, 3 H, Acetat), 3.66 (dd, 1 H, J_{1,2} = 7.8, J_{1,2'} = 9.2 Hz, C¹-H), 4.88 (ddd, 1 H, J_{3,2} = 9.8, J_{3,2'} = 4.3, J_{3,3a} = 9.2 Hz, C³-H). - **8**: Farblose Kristalle, Fp = 77°C (Ether/Petrolether), ¹H-NMR: δ = 1.14 (s, 3 H, 7a-CH₃), 1.16 (s, 9 H, *t*Bu), 1.94 (s, 3 H, Acetat), 2.3 (m, 1 H, C^{3a}-H), 3.81 (dd, 1 H, J_{1,2} = 6.2, J_{1,2'} = 5.4 Hz, C¹-H), 5.31 (ddd, 1 H, J_{3,2} = 6.1, J_{3,2'} = 3.4, J_{3,3a} = 5.7 Hz, C³-H).
- [8] Die Methylester von **5** und **6** lassen sich durch Veresterung mit Diazomethan herstellen: **5**-Me-Ester: Farblose Kristalle, Fp = 119–121°C (Petrolether), ¹H-NMR: δ = 1.05 (s, 3 H, 7a-CH₃), 1.14 (s, 9 H, *t*Bu), 1.98 (s, 3 H, Acetat), 3.7 (s, 3 H, OMe). - **6**-Me-Ester: Farbloses Öl, ¹H-NMR: δ = 0.97 (s, 3 H, 7a-CH₃), 1.16 (s, 9 H, *t*Bu), 1.91 (s, 3 H, Acetat), 3.74 (s, 3 H, OMe). Lage und Kopplungen der übrigen Protonen wie bei **5** und **6** [7].

Kationische 2-Azaallenylden-Komplexe, neuartige Verbindungen mit ungewöhnlichen photochemischen Eigenschaften**

Von Helmut Fischer*, Friedrich Seitz, Jürgen Riede und Jürgen Vogel

Komplexe, in denen das Ligand-Metall-Fragment Bestandteil eines cumulierten π-Elektronensystems ist, finden zunehmend Interesse^[1], da sich die Eigenschaften von Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungen durch Einbau in ein cumuliertes Mehrfachbindungssystem erheblich verändern. Dies zeigt ein Vergleich von Carben-^[2] mit Vinyliden- und Allenylden-Komplexen^[1]. Wir berichten hier über neuartige Komplexe, die sich formal von Allenylden-Komplexen durch Austausch des zentralen C-Atoms durch N⁺ ableiten.



Bereits zwischen –100 und –60°C reagieren die Pentacarbonyl[diorganomethylenamino(ethoxy)carben]-Komplexe **1a–1c**^[3,4] in Dichlormethan/Pentan mit BF₃ unter Abspaltung der Ethoxygruppe^[5] zu diamagnetischen, tiefblauen Kationen **2a–2c**, die sich als BF₄[–]-Salze [(**2a–2c**)(BF₄)] isolieren lassen; diese sind in Pentan nicht, in CH₂Cl₂ jedoch gut löslich. Die Kationen **2a–2c** zeigen im IR-Spektrum^[6] zusätzlich zu den drei für Pentacarbonylmetallfragmente im ν(CO)-Bereich zu erwartenden Banden

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Fischer, Dr. F. Seitz, J. Riede
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Dr. J. Vogel
Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Metallaheterocumulene, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

noch jeweils eine Absorption (zwischen 1880 und 1926 cm⁻¹), die der antisymmetrischen Streckschwingung des 2-Azaallenyldenliganden zugeordnet werden kann. Das ¹³C-NMR-Spektrum^[6] von **2a** enthält für das metallständige C-Atom ein Signal bei δ = 200.4 und für das andere Cumulen-C-Atom eines bei δ = 166.5. Diese Werte sind vergleichbar mit denen der entsprechenden Signale im Allenylden-Komplex **3** [δ(C¹) = 226.6, δ(C³) = 155.6, [D₈]Tetrahydrofuran (THF)]^[7] und im Isocyanid-Komplex **4** [δ(C¹) = 200.0, [D₈]THF]^[8]. Im Gegensatz dazu erscheint das Signal des Carbinkohlenstoffatoms des kationischen Komplexes [(CO)₅Cr=C–NPh₂][SbCl₆] bei δ = 273.7^[9]. Die Variation des Zentralmetalls (**2a** → **2c**) bewirkt eine diamagnetische Verschiebung des Signals des metallständigen C-Atoms (**2c**: δ(C¹) = 182.3), die Resonanz des endständigen Cumulen-C-Atoms bleibt praktisch unverändert (δ(C³) = 166.1).

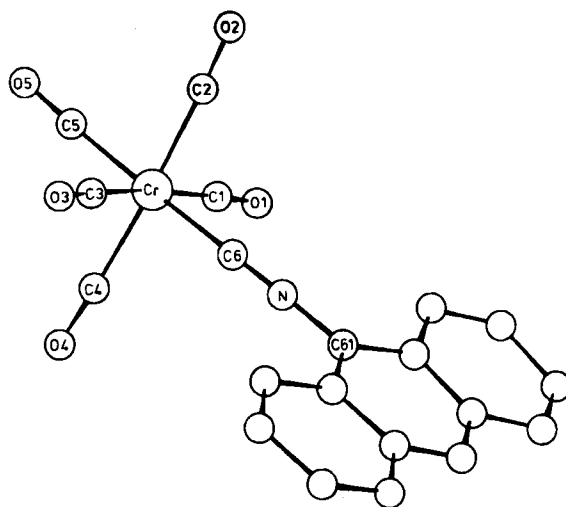
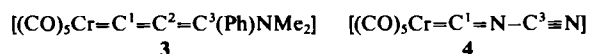
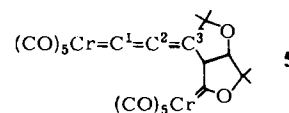


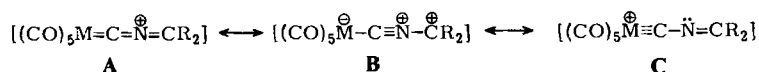
Abb. 1. Struktur des Kations **2b** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: Cr-C6 189.9(6), C6-N 118.2(8), N-C61 134.5(8), Cr-CO(*cis*) 191.2 (Mittel), Cr-CO(*trans*) 191.8(7); Cr-C6-N 179.0(6), C6-N-C61 170.9(6).

Von **2b** wurde eine Röntgen-Strukturanalyse angefertigt (Abb. 1)^[10]. Der Cr-C⁶-Abstand (189.9(6) pm) stimmt mit dem entsprechenden Abstand im Allenylden-Komplex **5** (191.3(7) pm)^[11] nahezu überein und unterscheidet sich nur wenig von dem im Isocyanid-Komplex **4** (Cr-C¹ 188.3(3) pm)^[8]. In [(CO)₅Cr=C–NEt₂][BF₄] ist die Cr-C(Carbin)-Bindung hingegen wesentlich kürzer (179.7(9) pm)^[12]. Die beiden NC-Abstände in **2b** (C6-N 118.2(8) und N-C61



134.5(8) pm) weichen stark voneinander ab (C¹-N in **4**: 116.7(5) pm). Unterschiedliche Bindungslängen im Cumulenliganden sind jedoch auch ein typisches Strukturmerkmal von Allenylden-Komplexen (z. B. in **5**: C¹-C² 126(1), C²-C³ 135.9(9) pm). Das gleiche gilt für die geringe, aber signifikante Abweichung des Cumulensystems von einer linearen Anordnung (**2a**: C6-N-C61 170.9(6); **5**: C¹-C²-C³ 174.3(7)°). Die Bildung zweier orthogonaler π-Systeme wird dadurch nur wenig beeinträchtigt. **2a–2c** werden deshalb am besten durch Grenzstruktur A mit einer Beteili-

gung von **B** (Isocyanid-Komplex mit einem Carbeniumzentrum in α -Stellung zur Isocyanidgruppe) beschrieben. Grenzstruktur **C** ließe eine entgegengesetzte Abfolge der C-N-Abstände erwarten.



Im UV/VIS-Spektrum weisen **2a**–**2c** vier Absorptionsbanden auf, von denen jeweils zwei stark überlappen. Die beiden niederenergetischen Banden ($S_1 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$) lassen sich nach einer für **2b** durchgeführten HMO-Berechnung Charge-Transfer(CT)-Übergängen aus Metall-d-Orbitalen in das hauptsächlich am Liganden lokalisierte LUMO der Komplexe zuordnen. Für die höherenergetischen Übergänge ($S_3 \leftarrow S_0$, ...) sind mehrere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen ($M \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -, Intraligand-, d-d-Übergänge).

Ungewöhnlich ist das photochemische Verhalten von **2a** und **2b**. Bei Einstrahlung in die langwellige Bandengruppe^[13] fragmentieren die Liganden unter Abspaltung von CR_2 ; das Dimer $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ kann in ca. 30% Ausbeute isoliert werden. Das Restmolekül $[(\text{CO})_5\text{M}-\text{CN}]^+$ ist unter den Reaktionsbedingungen instabil und reagiert zu Verbindungen weiter, die keine Absorptionen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich mehr enthalten. Für einen Bruch der M-C¹-Bindung gibt es keine Hinweise. Bestrahlt man hingegen nur mit Licht der Wellenlänge $300 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$ (Bereich der beiden kurzwelligen Absorptionen), so läßt sich unter sonst gleichen Bedingungen auch bei wesentlich längerer Bestrahlungsdauer keine Photoreaktion beobachten. Überraschenderweise findet also keine Relaxation aus den höher angeregten Zuständen in den ersten angeregten Zustand statt. Bei Einstrahlung in die kurzwellige Bandengruppe tritt jedoch Fluoreszenz auf (Emissionsmaximum: **2a**: $\lambda = 480 \text{ nm}$, **2b**: 425 nm , **2c**: 460 nm). Der Singulettcharakter der angeregten Zustände folgt aus den hohen Extinktionskoeffizienten im Absorptionsspektrum, die beim Wechsel vom Wolfram- zum Chromkomplex (**2c** \rightarrow **2a**: Abnahme der Spin-Bahn-Kopplung) nicht kleiner werden, und aus der geringen Fluoreszenzlebensdauer von **2b** (11 ns). Wegen der geringen Fluoreszenzquantenausbeute ($< 10^{-3}$) ist jedoch damit zu rechnen, daß Triplett-Zustände an der Relaxation der höher angeregten Zustände beteiligt sind. Die Komplexe **2a**–**2c** gehören somit zu den wenigen Verbindungen, bei denen Fluoreszenz aus höher angeregten Zuständen beobachtet wird^[14].

Eingegangen am 26. September,
ergänzt am 30. November 1984 [Z 101 I]

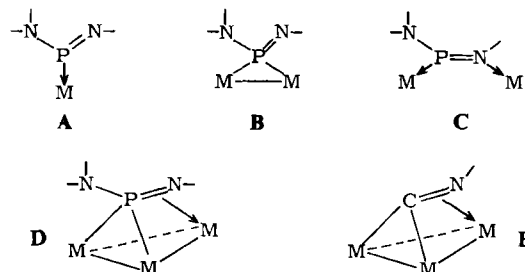
- [1] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59.
- [2] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [3] M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1494.
- [4] H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) 201.
- [5] Arbeitsvorschrift: In eine Lösung von 3 mmol **1a**–**1c** in 25 mL Pentan/ CH_2Cl_2 (1:4) leitet man bei -100°C 15 min BF_3 ein und rührt dann 2 h bei -60°C . Nach Entfernen des Solvens bei -30°C wäscht man den Rückstand mehrmals mit Pentan und kristallisiert schließlich aus CH_2Cl_2 um. Ausbeute an **[2a–2c]BF₄**: ca. 75%.
- [6] IR (CH_2Cl_2 , -10°C , $[\text{cm}^{-1}]$): **2a**: $\nu(\text{CO}) = 2103$ (s), 2031 (s), 2008 (s), $\nu(\text{C}=\text{N}=\text{C}) = 1888$ (m); **2b**: $\nu(\text{CO}) = 2107$ (m), 2005 (sh), 1994 (s), $\nu(\text{C}=\text{N}=\text{C}) = 1926$ (vs); **2c**: $\nu(\text{CO}) = 2117$ (s), 2024 (s), 1999 (s), $\nu(\text{C}=\text{N}=\text{C}) = 1880$ (m). – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 (Solvens und Standard), -30°C): **2a**: $\delta = 211.8$ (trans-CO), 209.5 (cis-CO), 200.4 (C^1), 166.5 (C^2); **2c**: $\delta = 191.7$ (trans-CO), 189.1 (cis-CO), 182.3 (C^1), 166.1 (C^2). – UV/VIS (CH_2Cl_2 , -30°C , [nm], lg ϵ jeweils ca. 3.9): **2a**: $\lambda = 695, 630, 418, 395$; **2b**: $\lambda = 676, 605, 377, 355$; **2c**: $\lambda = 625, 580, 418, 395$.

- [7] E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler, G. Huttner, *Angew. Chem.* 88 (1976) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 623.
- [8] G. Christian, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 184.
- [9] R. Märkl, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 267 (1984) 277.
- [10] **[2b]BF₄**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 15.811(4)$, $b = 12.657(4)$, $c = 12.966(3)$ Å, $\beta = 111.98(2)^\circ$, $V = 2406$ Å³, $\rho_c = 1.57 \text{ g cm}^{-3}$, 2364 Reflexe, $R_w = 0.048$ (Messung bei -50°C , Syntex P2₁, MoK α). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51135, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] H. Berke, P. Härter, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) 317.
- [12] U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B. E. R. Schilling, H. Fischer, A. Motsch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3349.
- [13] Fallfilmbestrahlungsapparatur (nach Prof. Dr. de Meijere) der Fa. Normag; Hg-Hochdrucklampe TQ 718 (Fa. Heraeus, Hanau); Komplexkonzentration: $2.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ in CH_2Cl_2 bei -20°C ; Bestrahlungsdauer: 1 h (**2a**), 5 h (**2b**); Duranglasfilter bei Bestrahlung mit $\lambda > 300 \text{ nm}$, Duranglas und ammoniakalische CuSO_4 -Lösung bei Bestrahlung im Bereich $300 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$.
- [14] N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin Cummings Publishing Co., Menlo Park, CA, USA 1978, S. 148.

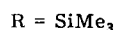
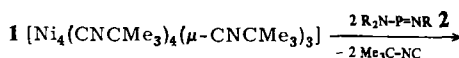
Amino(imino)phosphane als flächenüberbrückende Komplexliganden

Von Otto J. Scherer*, Richard Walter und William S. Sheldrick

Amino(imino)phosphane $>\text{N}=\text{P}=\text{N}-$ sind vielseitige Komplexliganden^[1]. Neben der bevorzugten terminalen P-Koordination (**A**)^[1] kennt man Beispiele mit μ -P- (**B**)^[2a] sowie N,P-Koordination (**C**)^[2b].



Aus dem Isocyanid-Cluster $[\text{Ni}_4(\text{CNCMe}_3)_7]$ **1**^[3a] und $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}$ **2**, $\text{R} = \text{SiMe}_3$, erhielten wir nun den Ni_4 -Cluster **3**, bei dem drei Dreiecksflächen durch zwei $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}-$ und einen $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{N}-\text{CMe}_3$ -Liganden wie in **D** bzw. **E** überbrückt sind (Abb. 1).



3 bildet dunkelrote Kristalle^[4], die in Benzol, Toluol, Pentan, Dichlormethan und Diethylether leicht, in Acetonitril aber schwer löslich sind. Im ^1H -NMR-Spektrum^[5] des chiralen Ni_4 -Clusters **3** beobachtet man fünf Me_3C -sowie vier Me_3Si -Signale. Temperaturabhängige Messungen (-60 bis $+60^\circ\text{C}$) ergeben nur unterhalb von 0°C eine

* Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. R. Walter, Prof. Dr. W. S. Sheldrick
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern