

Die Seltenheit von Oxo-Clustern mit Metallatomen in niedrigen Oxidationsstufen scheint überraschend, wenn man die reichhaltige Chemie entsprechender Nitrido- und Carbido-Cluster bedenkt. Der leichte Verlust eines Oxo-Liganden als  $\text{CO}_2$  aus Carbonylkomplexen mag eine Erklärung sein. Beispielsweise zersetzt sich 1 in Aceton unter  $\text{CO}$  (1 atm) innerhalb einiger Stunden unter Bildung von  $\text{CO}_2$  und Fe-Verbindungen geringerer Nuclearität; ein analoger Zerfallsweg steht für Nitrido- und Carbido-Cluster nicht zur Verfügung. Wenn man diesen Zerfallsweg auch bei Oxo-Clustern blockiert, sollten solche höherer Nuclearität mit Metallatomen in niedrigen Oxidationsstufen aus entsprechenden Vorläufern zugänglich sein.

Eingegangen am 18. November 1986 [Z 1988]

- [1] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56, zit. Lit.
- [2] a) E. L. Muetterties, M. Tachikawa, *Prog. Inorg. Chem.* 28 (1981) 203; b) J. S. Bradley, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 1; c) W. L. Gladfelter, *ibid.* 24 (1985) 41.
- [3] a) A. Colombie, J.-J. Bonnet, P. Fompeyrine, G. Lavigne, S. Sunshine, *Organometallics* 5 (1986) 1154; b) C. P. Gibson, J.-S. Huang, L. F. Dahl, *ibid.* 5 (1986) 1676; c) A. Bertolucci, M. Freni, P. Romiti, G. Ciani, A. Sironi, V. G. Albano, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) C61; d) R. J. Goudsmit, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 246; e) V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3763; f) A. Ceriotti, L. Resconi, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) C35.
- [4] G. A. Somorjai: *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1981, Kap. 5.
- [5] Siehe z. B. a) M. L. Blohm, D. E. Fjare, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2301; b) J. A. Hriljac, P. N. Swepston, D. F. Shriner, *Organometallics* 4 (1985) 158.
- [6] D. Drew, D. J. Daresbourg, M. Y. Daresbourg, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1579.
- [7] Korrekte Elementaranalyse; IR ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\tilde{\nu}=2057$  (vw), 2007 (s), 1988 (vs), 1963 (m), 1942 (ms), 1917 (w).
- [8] 2:  $a=17.100(2)$ ,  $b=15.890(1)$ ,  $c=17.417(2)$  Å,  $\beta=94.90(1)^\circ$  bei  $-120^\circ\text{C}$ . Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $Z=4$ ). Volle-Matrix-Verfeinerung von 613 Parametern mit 5607 Reflexen bis  $R=0.037$ ,  $R_w=0.044$ , GOF=1.77. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52248, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] a) S. Harris, J. S. Bradley, *Organometallics* 3 (1984) 1086; b) S. D. Wijeyesekera, R. Hoffmann, C. N. Wilker, *ibid.* 3 (1984) 962.
- [10] R. F. Boehme, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. B* 37 (1981) 1914.
- [11] D. E. Fjare, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3533.
- [12] W. G. Klemperer, *Angew. Chem.* 90 (1978) 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 246.

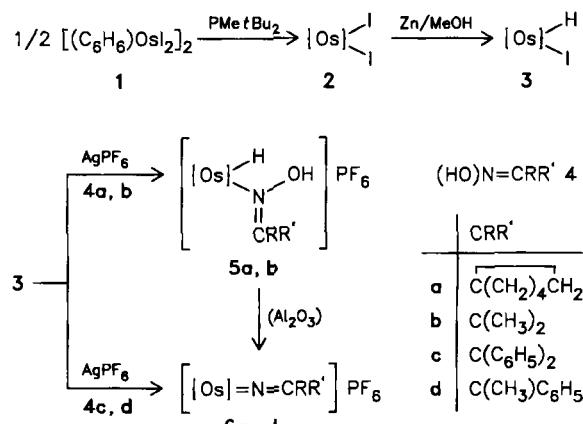
## Ein neuer Weg zu Azaalkenyliden-Metallkomplexen\*\*

Von Helmut Werner\*, Wolfgang Knaup und Michael Dziallas

Anders als über die in letzter Zeit verstärkt untersuchten Alkenyliden-Metallkomplexe  $[\text{L}_n\text{M}=\text{C}=\text{CRR}']^{[1]}$  ist über die isoelektronischen Analoga  $[\text{L}_n\text{M}=\text{N}=\text{CRR}']^{\oplus}$  mit Stickstoff statt Kohlenstoff in der  $\alpha$ -Position des ungesättigten Liganden wenig bekannt. Als Bausteine für die Einheit  $\text{M}=\text{N}=\text{CRR}'$  wurden bisher Ketimino-Derivate, z. B.  $\text{LiN}=\text{CRR}'$  oder  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CRR}'^{[2,3]}$ , Alkylimido-Komplexe  $[\text{L}_n\text{M}=\text{NR}]$  ( $\text{R}=\text{Me}$ , Et, Pr)<sup>[4]</sup>, 2-substituierte Aziridine<sup>[5]</sup> und Nitrile<sup>[6,7]</sup> verwendet. Erker et al. haben kürz-

lich sehr elegant Zirconocen-Verbindungen des Typs  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{N}=\text{CHR})\text{Cl}]$  durch Hydrozirconierung von  $\text{RCN}$  mit  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]_x$  erhalten und für  $\text{R}=\text{Ph}$  auch eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt<sup>[6a]</sup>.

Eine direkte Übertragung der Erker-Methode auf ein d-Elektronen-reiches Übergangsmetall wie Osmium gelang uns nicht. Der Komplex 3, der aus dem schon länger bekannten  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{OsI}_2]_2$  1 über 2 in sehr guter Ausbeute entsteht (Schema 1)<sup>[8]</sup>, reagiert zwar in Gegenwart von  $\text{AgPF}_6$  mit Acetonitril oder Benzonitril zu den  $\text{PF}_6^-$ -Salzen der Kationen  $[(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PMcBu}_2)\text{OsH}(\text{NCR})]^{\oplus}$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , doch lagern sich diese nicht in  $[(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PMcBu}_2)\text{Os}(\text{N}=\text{CHR})]^{\oplus}$  um. Besser geeignete Reaktionspartner als Nitrile sind die Oxime 4, die mit 3 (und  $\text{AgPF}_6$ ) in guten Ausbeuten die entsprechenden Azaalkenyliden-Komplexe 6 liefern (Schema 1). Im Fall von Cyclohexanon- 4a und Acetonoxim 4b gelingt es, durch Aufarbeitung bei Temperaturen unter  $-20^\circ\text{C}$  die Zwischenstufen 5a bzw. 5b zu fassen und spektroskopisch zu charakterisieren<sup>[9]</sup>. Bei der Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entsteht unter Wasserabspaltung 6a bzw. 6b.



Schema 1.  $\{\text{Os}\}=(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PMcBu}_2)\text{Os}$ .

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von 6c<sup>[10]</sup>. Das Kation enthält ein trigonal-planar koordiniertes Metallatom (mit dem Mittelpunkt des Benzol-

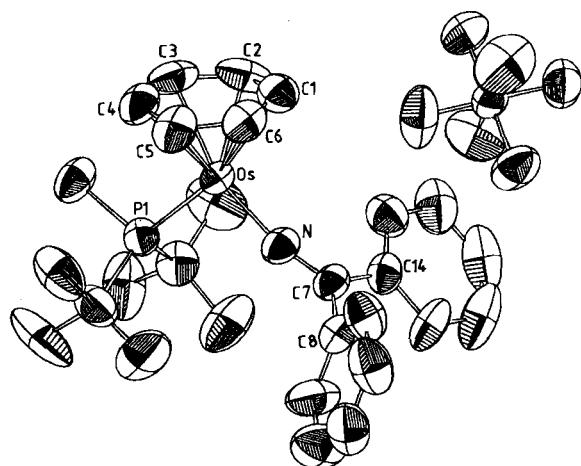


Abb. 1. Struktur von 6c im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: Os-P1 239.2(2), Os-N 188.2(6), Os-C1 222.5(8), Os-C2 215.9(7), Os-C3 221.9(9), Os-C4 223.9(9), Os-C5 219.0(7), Os-C6 222.7(8), N-C7 127.0(9), C7-C8 150(1), C7-C14 147(1); P1-Os-N 92.9(2), Os-N-C7 168.8(5), N-C7-C8 118.5(6), N-C7-C14 121.0(6), C8-C7-C14 120.4(6).

[\*] Prof. Dr. H. Werner, W. Knaup, Dipl.-Chem. M. Dziallas  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Degussa gefördert.  
Prof. Dr. G. Erker sei für wertvolle Hinweise gedankt.

rings an einer Koordinationsstelle) und entspricht in seinem Aufbau dem Alkenylidenrhodium-Komplex  $[(C_5H_5)(PiPr_3)Rh=C=CHPh]^{[11]}$ . Die Atome Os, N und C7 sind nahezu linear angeordnet und bilden mit C8 und C14 eine Ebene, die senkrecht (Winkel 89.9°) zur besten Ebene aus P1, Os und dem Mittelpunkt des Benzolrings ist. Diese Orthogonalität ist mit der Annahme einer  $d_{\pi}p_{\pi}$ -Bindung zwischen Os und N in Einklang, die auch den kurzen Os-N-Abstand von 188.2(6) pm erklären würde. Für eine OsN-Einfachbindung wie in  $[Os(NCMe)(PPh_3)_2Br_3]$  wird ein Wert von 202.4(10) pm gefunden<sup>[12]</sup>. Der Abstand N-C7 (127.0(9) pm) ist dem in anderen Azaalkenyliden-Komplexen sehr ähnlich<sup>[2b, 3, 6a]</sup> und stimmt auch mit den N-C-Abständen in 2-Azaallenium-Ionen überein<sup>[13]</sup>.

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie sind in zweifacher Hinsicht bemerkenswert. 1) Mit der Synthese von **6a-d** ist es erstmals gelungen, einem bekannten *Alkenyliiden*-Metallkomplex ( $[(C_6H_6)(PiPr_3)Os(C=CHPh)]^{[14]}$ ) bezüglich der Metalla-heteroallen-Einheit M=E=CRR' iso-elektronische *Azaalkenyliiden*-Metallverbindungen an die Seite zu stellen. 2) Die Komplexe **6a-d** konnten sehr einfach mit Hilfe von Oximen (HO)N=CRR' hergestellt werden, die unseres Wissens bisher noch nicht als Synthesebausteine für Organometallkomplexe verwendet wurden<sup>[2b]</sup>. Da nicht nur eine Vielzahl von Oximen, sondern auch von Halogeno(hydrido)metall-Verbindungen  $[L_nM(H)X]$  verfügbar ist, wäre es denkbar, daß die hier beschriebene Methode einen allgemeinen Zugang zu Komplexen mit der Baueinheit M=N=CRR' eröffnet.

### Arbeitsvorschrift

Ein Gemisch von 0.085 g (0.15 mmol) **3** und 0.038 g (0.15 mmol)  $AgPF_6$  wird bei  $-78^{\circ}C$  mit einer Lösung von 0.15 mmol **4** in 5 mL  $CH_2Cl_2$  versetzt und einige min gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird filtriert, das Filtrat eingeengt und an  $Al_2O_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe III) mit  $CH_2Cl_2$  chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens, Waschen des Rückstands mit Pentan und Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Pentan entstehen orangefarbene bis rote Kristalle. Ausbeute 60–70%, korrekte Elementaranalysen; Äquivalentleitfähigkeit (in  $CH_3NO_2$ ): **6a** 69.9, **6b** 69.8, **6c** 73.9, **6d** 71.5  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . Aufarbeitung des aus **3**,  $AgPF_6$  und **4a** bzw. **4b** erhaltenen Reaktionsgemisches unterhalb ca.  $-20^{\circ}C$  liefert nach Abtrennung von  $AgI$  einen gelben Feststoff der Zusammensetzung **5a** bzw. **5b**.

Eingegangen am 20. Oktober 1986 [Z 1959]

[1] a) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59; b) neuere Arbeiten: F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* 97 (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24

(1985) 406; K. R. Birdwhistell, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4474; D. P. Pourreau, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Organometallics* 5 (1986) 1337; A. van Asselt, J. Burger, V. C. Gibson, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5347.

- [2] a) M. Kilner, C. Midcalf, *J. Chem. Soc. A* 1971, 292; b) M. Kilner, *Adv. Organomet. Chem.* 10 (1972) 115.
- [3] I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 377.
- [4] J. Chatt, R. J. Dosser, F. King, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2435.
- [5] M. Green, R. J. Mercer, C. E. Morton, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 422.
- [6] a) G. Erker, W. Frömlberg, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 96 (1984) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 68; b) W. Frömlberg, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) 343.
- [7] J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* 5 (1986) 443.
- [8] Die Verbindungen **2** und **3** wurden analog zu  $[(C_6H_6)(PiPr_3)OsI_2]$  und  $[(C_6H_6)(PiPr_3)Os(H)I]$  hergestellt [siehe H. Werner, K. Roder, *J. Organomet. Chem.* 281 (1985) C38]; Ausbeute für **2** (aus **1**) 60%, für **3** (aus **2**) 62%.
- [9] Ausgewählte NMR-Daten (ohne Angabe der Signale des Phosphan-Liganden, **3** in  $CDCl_3$ , sonst in  $CD_3NO_2$ ): **3**:  $^1H$ -NMR:  $\delta = 5.41$  (s;  $C_6H_6$ ),  $-10.30$  (d,  $J(PH)=42.8$  Hz; OsH); **5a**:  $^1H$ -NMR:  $\delta = 5.99$  (d,  $J(PH)=0.4$  Hz;  $C_6H_6$ ), 2.47 und 1.78 (jeweils m;  $(CH_2)_2$ ),  $-11.36$  (d,  $J(PH)=36.0$  Hz; OsH), Signal von NOH in  $CH_2Cl_2$  bei  $\delta = 8.21$  (br); **5b**:  $^1H$ -NMR:  $\delta = 5.88$  (d,  $J(PH)=0.5$  Hz;  $C_6H_6$ ), 2.03 (d,  $J(PH)=3.2$  Hz;  $(CH_3)_2$ ),  $-11.27$  (d,  $J(PH)=36.4$  Hz; OsH), Signal von NOH in  $CH_2Cl_2$  bei  $\delta = 8.18$  (br); **6a**:  $^1H$ -NMR:  $\delta = 6.09$  (s;  $C_6H_6$ ), 3.13, 2.93 und 1.57 (jeweils m;  $(CH_2)_2$ );  $^{13}C(^1H)$ -NMR:  $\delta = 161.78$  (d,  $J(PC)=4.6$  Hz; N=C), 80.36 (d,  $J(PC)=2.6$  Hz;  $C_6H_6$ ), 28.41, 27.00, 26.93 und 26.09 (jeweils s;  $(CH_2)_2$ ); **6b**:  $^1H$ -NMR:  $\delta = 6.05$  (s;  $C_6H_6$ ), 2.67 (d,  $J(PH)=1.9$  Hz;  $(CH_3)_2$ ); **6c**:  $^1H$ -NMR:  $\delta = 7.49$  (m;  $(C_6H_5)_2$ ), 6.30 (s;  $C_6H_6$ );  $^{13}C(^1H)$ -NMR:  $\delta = 159.89$  (d,  $J(PC)=3.1$  Hz; N=C), 132.35, 131.05, 130.25 und 129.41 (jeweils s;  $(C_6H_5)_2$ ), 81.35 (d,  $J(PC)=2.2$  Hz;  $C_6H_6$ ); **6d**:  $^1H$ -NMR:  $\delta = 7.42$  (m;  $C_6H_5$ ), 6.20 (s;  $C_6H_6$ ), 2.58 (d,  $J(PH)=1.6$  Hz;  $CH_3$ ).
- [10] Kristalle aus  $CH_2Cl_2$ /Pentan; vermessener Kristall  $0.2 \times 0.3 \times 0.2$  mm; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ ;  $a = 1089.8(6)$ ,  $b = 1596(1)$ ,  $c = 1819(1)$  pm,  $\beta = 107.02(5)$ °,  $V = 3026.9 \times 10^6$  pm $^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.65$  g/cm $^3$ ;  $5 \leq 2\theta \leq 50$ ° ( $Mo_K\alpha$ ,  $\lambda = 71.069$  pm,  $\omega$ -Scan); 5308 unabhängige Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Patterson-Methode (Syntex-XTL), Lage der Wasserstoffatome zum Teil aus Differenz-Fourier-Synthesen, zum Teil berechnet;  $R_1 = 0.032$ ,  $R_2 = 0.036$  für 4216 Struktur faktoren ( $F_0 \geq 5.92 \sigma(F_0)$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52217, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 414.
- [12] F. A. Cotton, S. A. Duraj, C. C. Hinckley, M. Matusz, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3080.
- [13] M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3365.
- [14] R. Weinand, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1145.