

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 CO₂ aus Carbonylkomplexen mag eine Erklärung sein. Beispielsweise zersetzt sich **1** in Aceton unter CO (1 atm) innerhalb einiger Stunden unter Bildung von CO₂ 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. Uchtman, 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. Shriver, *Organometallics* 4 (1985) 158.
 [6] D. Drew, D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1579.
 [7] Korrekte Elementaranalyse; IR (Et₂O): $\tilde{\nu}$ = 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°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. Klempner, *Angew. Chem.* 90 (1978) 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 246.

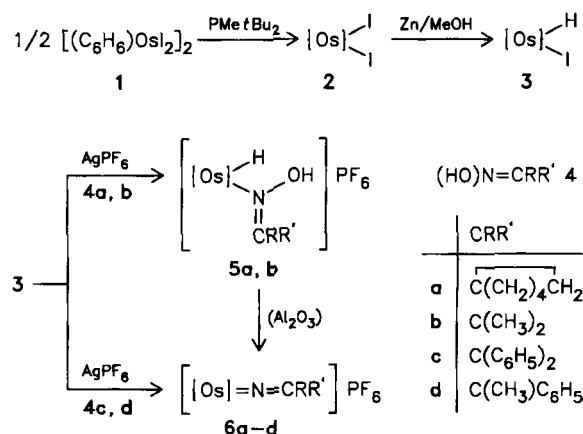
Ein neuer Weg zu Azaalkenyliden-Metallkomplexen**

Von Helmut Werner*, Wolfgang Knap und Michael Dziallas

Anders als über die in letzter Zeit verstärkt untersuchten Alkenyliden-Metallkomplexe $[L_nM=C=CRR']^{[1]}$ ist über die isoelektronischen Analoga $[L_nM=N=CRR']^{\oplus}$ mit Stickstoff statt Kohlenstoff in der α -Position des ungesättigten Liganden wenig bekannt. Als Bausteine für die Einheit $M=N=CRR'$ wurden bisher Ketimino-Derivate, z. B. $LiN=CRR'$ oder $Me_3SiN=CRR'$ ^[2,3], Alkylimido-Komplexe $[L_nM=NR]$ ($R = \text{Me, Et, Pr}$)^[4], 2-substituierte Azirine^[5] und Nitrile^[6,7] verwendet. Erker et al. haben kürz-

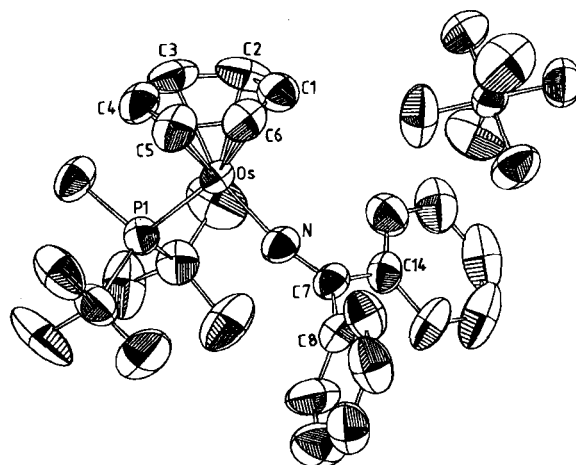
lich sehr elegant Zirconocen-Verbindungen des Typs $[(C_5H_5)_2Zr(N=CHR)Cl]$ durch Hydrozirconierung von RCN mit $[(C_5H_5)_2Zr(H)Cl]_x$ erhalten und für $R = \text{Ph}$ auch eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt^[6a].

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 $[(C_6H_6)OsI_2]$ **1** über **2** in sehr guter Ausbeute entsteht (Schema 1)^[8], reagiert zwar in Gegenwart von $AgPF_6$ mit Acetonitril oder Benzonitril zu den PF_6^- -Salzen der Kationen $[(C_6H_6)(PMeRbu_2)OsH(NCR)]^{\oplus}$, $R = \text{CH}_3, C_6H_5$, doch lagern sich diese nicht in $[(C_6H_6)(PMeRbu_2)Os(N=CHR)]^{\oplus}$ um. Besser geeignete Reaktionspartner als Nitrile sind die Oxime **4**, die mit **3** (und $AgPF_6$) 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°C die Zwischenstufen **5a** bzw. **5b** zu fassen und spektroskopisch zu charakterisieren^[9]. Bei der Chromatographie an Al_2O_3 entsteht unter Wasserabspaltung **6a** bzw. **6b**.



Schema 1. $[Os] = (C_6H_6)(PMeRbu_2)Os$.

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



rings an einer Koordinationsstelle) und entspricht in seinem Aufbau dem Alkenylidenrhodium-Komplex $[(C_5H_5)(P\text{r}_3\text{Rh})=C=CHPh]^{[11]}$. 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^[12]. Der Abstand N-C7 (127.0(9) pm) ist dem in anderen Azaalkenyliden-Komplexen sehr ähnlich^[2b, 3, 6a] und stimmt auch mit den N-C-Abständen in 2-Azaallenium-Ionen überein^[13].

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie sind in zweifacher Hinsicht bemerkenswert. 1) Mit der Synthese von **6a–d** ist es erstmals gelungen, einem bekannten Alkenyliden-Metallkomplex $[(C_6H_6)(P\text{r}_3Os)(C=CHPh)]^{[14]}$ bezüglich der Metallaheteroallen-Einheit $M=E=CRR'$ isoelektronische Azaalkenyliden-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^[2b]. 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°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 eingedunstet 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°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. Frömberg, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 96 (1984) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 68; b) W. Frömberg, 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 $[(C_6H_6)(P\text{r}_3Os)_2]$ und $[(C_6H_6)(P\text{r}_3Os)(H)I]$ 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: δ = 5.41 (s; C_6H_6), –10.30 (d, $J(PH)$ = 42.8 Hz; OsH); **5a**: 1H -NMR: δ = 5.99 (d, $J(PH)$ = 0.4 Hz; C_6H_6), 2.47 und 1.78 (jeweils m; $(CH_3)_3$), –11.36 (d, $J(PH)$ = 36.0 Hz; OsH), Signal von NOH in CH_2Cl_2 bei δ = 8.21 (br); **5b**: 1H -NMR: δ = 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 δ = 8.18 (br); **6a**: 1H -NMR: δ = 6.09 (s; C_6H_6), 3.13, 2.93 und 1.57 (jeweils m; $(CH_3)_3$); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: δ = 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; $(CH_3)_3$); **6b**: 1H -NMR: δ = 6.05 (s; C_6H_6), 2.67 (d, $J(PH)$ = 1.9 Hz; $(CH_3)_2$); **6c**: 1H -NMR: δ = 7.49 (m; $(C_6H_5)_2$), 6.30 (s; C_6H_6); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: δ = 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: δ = 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, $\beta=107.02(5)^\circ$, $V=3026.9 \times 10^6$ pm³; $\rho_{\text{ber}}=1.65$ g/cm³; $5 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ($MoK\alpha$, $\lambda=71.069$ pm, ω -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 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 5.92\sigma(F_0)$). 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.