

bindungen **8** und **9** mit den Produkten der Reaktionen von Cu¹ und Ag¹ mit der Stammverbindung 2-Pyridinthiolat deutlich hervor. 2-Pyridinthiol bildet zwar mit Übergangsmetall-Kationen eine Vielfalt molekularer Komplexe^[14,15], doch entstehen mit Cu¹ und Ag¹ unter den Bedingungen der Synthese von **8** und **9** ausschließlich polymere Verbindungen. Die Isolierbarkeit der molekularen Cluster **8** und **9** ist daher auf die sterischen Auswirkungen des Me₃Si-Substituenten zurückzuführen.

Arbeitsvorschriften

6a: Eine Lösung von 2.2 g (20 mmol) 2-Pyridinthiol in 30 mL wasserfreiem THF wurde bei 0°C unter Argon langsam unter Rühren zu einer Lösung von LDA [aus 6.1 g (60 mmol) iPr₂NH und 25 mL einer 2.5 M nBuLi-Lösung (62 mmol)] in 100 mL THF gegeben. Diese Lösung wurde 2 h bei 0°C gerührt, mit 8.7 g (80 mmol) Me₃SiCl versetzt und weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 mL Wasser wurde im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde in 200 mL CH₂Cl₂ aufgenommen, die organische Phase zweimal mit 100 mL Wasser gewaschen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der gelbe Feststoff mit Hexan gewaschen und dann aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 2.0 g (55%); Fp = 194–195°C (nach Sublimation bei 110°C/0.5 Torr).

9: Zugabe einer Lösung von 0.170 g (1 mmol) AgNO₃ in 10 mL Acetonitril zu einer Lösung von 0.183 g (1 mmol) **6a** in 10 mL Acetonitril, gefolgt von 0.101 g (1 mmol) Triethylamin, führte sofort zu einem weißen Niederschlag. Nach 15 h Rühren wurde die Lösung eingeengt, ein weißer Feststoff blieb zurück. Dessen Lösung in 7 mL CH₂Cl₂ wurde zur Entfernung von Verunreinigungen filtriert und das Filtrat langsamt mit 7 mL Acetonitril verdünnt. Im Verlauf einiger Tage bildeten sich schwach gelbe Kristalle, die aus CH₂Cl₂/CH₃OH umkristallisiert wurden. Ausbeute 0.152 g (52%); Zers. > 200°C.

8: Mit [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ in CH₃OH wurden unter gleichen Bedingungen nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/CH₃OH (3:1 v/v) orange, quaderförmige Kristalle erhalten. Ausbeute 75%; Zers. > 190°C.

Eingegangen am 4. Mai 1988 [Z 2741]

- [1] a) I. G. Dance, *Polyhedron* 5 (1986) 1037; b) P. G. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 121.
- [2] E. Block, M. Aslam, *Tetrahedron* 44 (1988) 281, zit. Lit.
- [3] S. A. Koch, R. Fikar, M. Müller, T. O'Sullivan, *Inorg. Chem.* 24 (1984) 122.
- [4] B. K. Koo, E. Block, S. Liu, J. Zubietta, *Polyhedron* 7 (1988) 1397; E. Block, V. Eswarakrishnan, M. Gernon, G. Ofori-Okai, C. Saha, K. Tang, J. Zubietta, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; E. Block, M. Gernon, H. Kang, S. Liu, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1031.
- [5] K. Tang, M. Aslam, E. Block, T. Nicholson, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* 27 (1987) 1488.
- [6] **6a:** 55%; GC-MS: *m/z* 183 (*M*⁰, 14%), 168 (*M*⁰ – 15, 100%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.59 (d, 1 H, *J* = 7.2 Hz), 7.56 (d, 1 H, *J* = 6.4 Hz), 6.76 (t, 1 H, *J* ≈ 6.6 Hz), 0.42 (s, 9 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 181.00 (C), 144.55 (CH), 144.10 (C), 137.13 (CH), 113.57 (CH), –1.31 (CH₃); IR (KBr): ν = 2850 (br), 1600, 1570, 1320, 1240, 1140, 1040, 850, 750 cm⁻¹. – **6b:** 45%; Fp = 135–136°C (sublimiert bei 130°C/0.1 Torr); GC-MS: *m/z* 225 (*M*⁰, 3%), 196 (10%), 168 (33%), 140 (37%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.56–7.52 (m, 2 H), 6.74 (t, 1 H, *J* ≈ 6.6 Hz), 1.07–0.92 (m, 15 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 181.35 (C), 145.80 (CH), 141.71 (C), 137.01 (CH), 113.31 (CH), 7.54, 2.67; IR (KBr): ν = 2900 (br), 1610, 1570, 1300, 1150, 1010, 730 cm⁻¹. – **6c:** 36%; Fp = 161–162°C (sublimiert bei 150°C/0.1 Torr); GC-MS: *m/z* 245 (*M*⁰, 21%), 230 (70%), 196 (39%), 168 (*M*⁰ – 77, 100%), 167 (*M*⁰ – 78, 96%), 152 (39%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.61–7.58 (m, 2 H), 7.46 (1 H, dd, *J* ≈ 6.5, 2.1 Hz), 7.38–7.35 (m, 3 H), 7.32 (dd, 1 H, *J* = 7.6, 2.1 Hz), 6.61 (t, 1 H, *J* = 6.6 Hz), 0.74 (s, 6 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 181.09 (C), 146.00 (CH), 142.54 (C), 137.57 (C), 137.46 (CH), 134.42 (CH), 129.11 (CH), 127.84 (CH), 113.40 (CH), 2.79 (CH₃); IR (KBr): ν = 2850, 1605, 1580, 1430, 1305, 1150 cm⁻¹. – **7a:** 52%; Fp = 174–175°C (sublimiert bei 165°C/0.1 mm); GC-MS: *m/z* 339 (*M*⁰, 4%), 282 (100%), 224 (57%), 210 (21%), 73 (38%), 57 (42%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.4 (br. s, 1 H), 7.46 (d, 1 H, *J* = 6.8 Hz), 6.72 (d, 1 H, *J* = 6.8 Hz), 1.00 (s, 9 H), 0.95 (s, 9 H), 0.41 (s, 6 H), 0.33 (s, 6 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 184.58 (C), 152.52 (C), 143.94 (CH), 142.69 (C), 119.84 (CH), 27.90 (CH₃), 26.24 (CH₃), 18.32 (C), 16.87 (C), –3.80 (CH₃), –7.16 (CH₃); IR (KBr): ν = 2950, 1570, 1550, 1470, 1290 cm⁻¹. – **7b:** 37%; Fp = 193–194°C; CI-MS: *m/z* 587 (*M*⁰); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.4 (br. s, 1 H), 7.60–7.30 (m, 21 H), 6.85 (d, 1 H, *J* = 6.7 Hz), 1.33 (s, 9 H), 1.22 (s, 9 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 185.34 (C), 150.45 (C), 146.83 (CH), 141.33 (C), 136.17 (CH), 136.11 (CH), 134.96 (C), 130.81 (CH), 129.71 (C), 128.94 (CH), 128.70 (CH), 127.56 (CH), 121.25 (CH), 30.65 (CH₃), 28.34 (CH₃), 19.08 (C), 18.84 (C); IR (KBr): ν = 3325, 2950, 1540, 1430, 1295, 1160, 1140, 1110, 740, 700 cm⁻¹. – **7c:** 28%; Fp = 126–127°C (sublimiert bei 120°C/0.1 mm); GC-MS: *m/z* 297 (*M*⁰, 34%), 282 (*M*⁰ – 15, 100%), 252 (42%),

224 (27%), 196 (38%), 73 (26%), 59 (33%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.7 (br. s, 1 H), 7.44 (d, 1 H, *J* = 6.5 Hz), 6.75 (dd, 1 H, *J* = 6.5, 2.5 Hz), 1.00 (t, 9 H, *J* = 7.4 Hz), 0.86 (q, 6 H, *J* = 7.4 Hz), 0.40 (s, 9 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 183.98 (C), 152.40 (C), 144.10 (C), 142.35 (CH), 7.04 (CH₃), 2.32 (CH₂), –1.39 (CH₃); IR (KBr): ν = 3120, 3000, 2850, 2800, 1580, 1560, 1300, 1250, 1160, 875, 860, 740 cm⁻¹. – **8:** ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.63 (d, 1 H), 7.25 (d, 1 H), 6.47 (t, 1 H), 0.43 (s, 9 H). – **9:** ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.55 (d, 1 H), 7.20 (d, 1 H), 6.45 (t, 1 H), 0.46 (s, 9 H). Für alle neuen Verbindungen liegen zufriedenstellende Elementaranalysen vor.

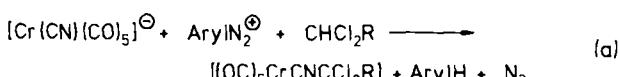
- [7] a) D. L. Comins, D. H. LaMunyon, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 773; b) A. Wright, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3222.
- [8] **8 · CH₂Cl₂:** monoklin, Raumgruppe *A2/m*, *a* = 10.968(2), *b* = 20.123(4), *c* = 16.779(3) Å, *β* = 96.45(1)^o, *V* = 3679.9(12) Å³, *Z* = 2, *ρ_{ter}* = 1.33 g cm⁻³; 1787 Reflexe mit *F₀* ≥ 6σ(*F₀*), *Mo_{Kα}*, λ = 0.71073 Å, *R* = 0.0530, *R_w* = 0.0583 für 192 Parameter. Die Atome Cu2 und Cu2a liegen mit ihren Liganden in der kristallographischen Spiegelebene; wegen der dazu senkrechten, zwischen den beiden Cu₂S₁-Ringen durchlaufenden *C₂*-Achse sind weitere Positionen symmetrieequivalent. – **9 · CH₂Cl₂:** isomorph mit **8**, Raumgruppe *C2/m*, *a* = 17.201(3), *b* = 20.611(3), *c* = 10.977(2) Å, *β* = 95.46(1)^o, *V* = 3873.8(13) Å³, *Z* = 2, *ρ_{ter}* = 1.49 g cm⁻³; 2260 Reflexe mit *F₀* ≥ 6σ(*F₀*), *Mo_{Kα}*, λ = 0.71073 Å, *R* = 0.0561, *R_w* = 0.0654 für 189 Parameter. – Das mitkristallisierende CH₂Cl₂-Molekül ist bei **8** und **9** fehlgeordnet bezüglich einer Spiegelebene. – Nicolet-R3m/V-Diffraktometer, 23°C, Graphitmonochromator, Nichtwasserstoffatome bei **8** und **9** anisotrop verfeinert.
- [9] P. M. Keehn in P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Vol. I, Academic Press, New York 1983, S. 69–239.
- [10] G. A. Bowmaker, L.-C. Tan, *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 1443.
- [11] I. G. Dance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 68.
- [12] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadon, I. G. Dance, *Polyhedron* 3 (1984) 535.
- [13] I. G. Dance, *Aust. J. Chem.* 31 (1978) 2195.
- [14] S. G. Rosenfield, H. P. Buends, L. Gilmini, D. W. Stephan, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2792.
- [15] A. J. Deeming, K. I. Hardcastle, M. N. Meah, P. A. Bates, H. M. Dawes, M. B. Hursthorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 227; A. J. Deeming, M. N. Meah, P. A. Bates, M. B. Hursthorne, *ibid.* 1988, 235, zit. Lit.

Reaktionsweisen von Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom**

Von Gerhard Beck und Wolf P. Fehlhammer*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

In der radikalischen Alkylierung von Cyanokomplexen hatten wir unlängst einen Syntheseweg gefunden, auf dem α-Halogenalkylisocyanide in komplexstabilisierter Form überraschend einfach und gut zugänglich sind [Gl. (a), CHCl₂R als Solvens; R = H, Cl]^[1].

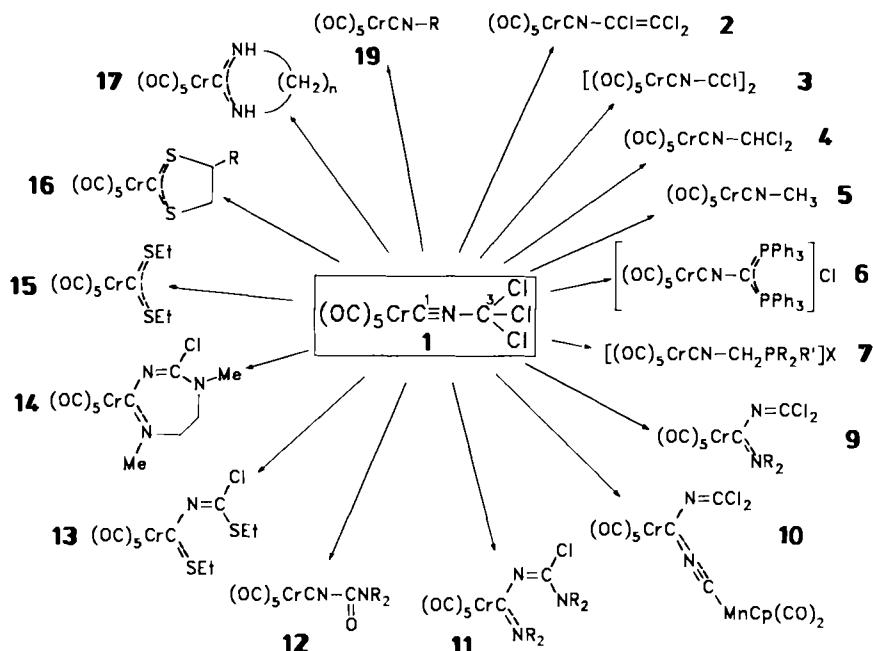


Überraschendes in Gestalt einer ungewöhnlichen Isocyanid-Reaktivität bei gleichzeitig hoher Beweglichkeit der α-Chloratome fördert auch die jetzt am Beispiel von Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom **1** (Schema 1) untersuchte Chemie komplexstabilisierter α-Halogenalkylisocyanide zutage. Zwar gelingt es in einigen Fällen, die Reaktion auf die Trichlormethylgruppe von **1** zu beschränken und so zu neuen funktionellen Isocyaniden zu kommen (vgl. Punkt 1), doch spielt sich das Gros der Reaktionen an beiden elektrophilen Zentren (C¹, C³) ab, d.h. der

[*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dr. G. Beck

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

[**] Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 16. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, A. Völkl, U. Plaia, G. Beck, *Chem. Ber.* 120 (1987) 2031.



Schema 1. Produkte und Reaktionsbedingungen: 2, 3: Zn–Hg. – 4, 5: vgl. Text. – 6: PPh_3 im Überschub, MeCN. – 7 ($\text{R}, \text{R}' = \text{Ph}, \text{Et}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6^-$): $\text{PR}_2\text{R}'$, MeCN, H_2O . – 9 ($\text{R} = \text{Et}, 2\text{R} = (\text{CH}_2)_4$, $(\text{CH}_2)_5$): HNR_2 . – 10: $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CN})(\text{Cp})(\text{CO})_2]$. – 11 ($2\text{R} = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5$): HNR_2 im Überschub. – 12 (R wie bei 9): 1. HNR_2 im Überschub, 2. Dioxan– H_2O . – 13, 15: HSeEt im Überschub, NEt_3 . – 14: $\text{MeHN}(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}$. – 16 ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$): $\text{HSCH}_2\text{CHRSH}$, NEt_3 . – 17 ($n = 2, 3$): $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ im Überschub. – 19 ($\text{R} = \text{z. B. Adamantyl, CH}_2\text{CH=CH}_2, \text{CH}(\text{Me})\text{Et, CH}_2\text{CH}_2\text{NCCr}(\text{CO})_3$): RNH_2 im Überschub.

Trichlormethylisocyanidligand reagiert wie ein verkapptes Azaalleniumyliden oder sogar wie ein Dichlorcarbenäquivalent und bereichert damit die Produktpalette um diverse Carben-, Heterocyclen- und Isocyanidkomplexe (Schema 1).

1. Reduktionen von 1 verlaufen relativ unspezifisch, jedoch unter Erhalt der Isocyanfunktion. Zink in aprotischem Medium führt zu einem Produktgemisch, aus dem unter anderem die Alkenylisocyanidkomplexe 2 und 3 isoliert wurden^[2,3]. Ähnliche CC-Verknüpfungsprodukte bilden sich auch bei der Umsetzung von 1 mit Eisencarbonyl. Hauptprodukt der Reaktion mit Cobaltcarbonyl ist dagegen der isocyanmethyliidinüberbrückte tetranucleare Cluster $[(\text{OC})_5\text{CrCN-C}(\text{Co}(\text{CO}))_3]$ („permetalliertes Methylisocyanid“)^[4]. In protischen Solventien steht der Austausch von Chlor gegen H im Vordergrund; mit PPh_3 in Ethanol lässt sich dieser Prozeß auf der Stufe des Dichlormethylisocyanids 4 anhalten, mit Zink in Eisessig erfolgt vollständige Reduktion zum Methylisocyanidkomplex 5.

Schon geringfügig veränderte Reaktionsbedingungen führen zu Organophosphorliganden (6, 7) mit interessantem Synthesepotential: 7, das auch auf anderem Weg erhältlich ist^[5], eröffnet beispielsweise einen bequemen Zugang zu Alkenylisocyaniden und diversen triphenylphosphoniumsubstituierten Fünfringheterocyclen^[5,6].

2. Im Unterschied zu Reduktionsmitteln oder metallorganischen Basen und Phosphanen (vgl. Punkt 1) greifen N- und S-Nucleophile am Isocyanatkohlenstoffatom an und bewirken zugleich den Austritt eines Chlorid-Ions aus der Trichlormethylgruppe. Beispiele für Produkte dieses Reaktionstyps, der am besten aus einer der beiden isomeren Formen 8 (Azaalleniumchlorid **a** oder Chlorcarben **b**)

des Trichlormethylisocyanid-Ausgangskomplexes 1 heraus verständlich wird, sind die Moleküle 9 und 10. Noch offenkundiger wird die Analogie zwischen 1 und Komplexen vom Allenyliden-Typ $[\text{L}_n\text{M}=\text{C}^1=\text{C}^2=\text{C}^3\text{R}'_2]$, wenn man sich die deckungsgleichen Präferenzen der jeweiligen elektrophilen Zentren C^1 (für O- und N-Nucleophile) und C^3 (für P-Nucleophile) vor Augen führt^[7].

Vom tief dunkelgrünen, aus 1 und $[\text{Mn}(\text{CN})(\text{Cp})(\text{CO})_2]$ ^o hergestellten Heterozweikernkomplex 10, der das erste Isocyancarben als Brückenliganden enthält, liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor (Abb. 1)^[8]. Sie dokumentiert die gleichzeitige Anwesenheit einer linearen und einer gewinkelten CNC-Einheit mit dem Carbenkohlenstoffatom als gemeinsamem Ursprung. Beide Formen werden gegen-

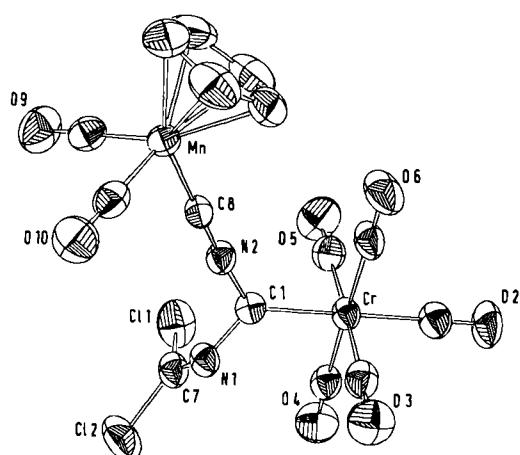
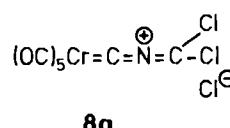


Abb. 1. Struktur von 10 im Kristall. Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.949(1)$, $b = 11.122(2)$, $c = 11.763(2)$ Å, $\alpha = 109.68(1)$, $\beta = 102.33(1)$, $\gamma = 110.22(1)$ °, $V = 959.6$ Å³, $Z = 2$, 3246 gemessene Reflexe, davon 2902 beobachtet ($> 2\sigma(I)$), 273 verfeinerte Parameter, $R = 0.031$, Restelektronendichte < 0.40 eÅ⁻³. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr-C1 2.012(4), C1-N1 1.397(3), N1-C7 1.232(4), C1-N2 1.332(4), N2-C8 1.196(4), Mn-C8 1.796(3), C1-N1-C7 127.9(3), C1-N2-C8 172.9(4) [8].



wärtig im Zusammenhang mit den Bindungsverhältnissen in 2-Azaalleniumverbindungen^[9] und iminosubstituierten Carbenkomplexen diskutiert^[10]. Interessanterweise trägt gerade die für ihre carbanionenstabilisierenden Eigenchaften bekannte Isocyanfunktion die Hauptlast der Carben(ium)-Stabilisierung in **10**, was entsprechende MO-theoretische Voraussagen^[11] bestätigt. Dagegen bleibt der Stabilisierungsbeitrag des Dichlorisocyanidsubstituenten trotz seiner für eine $n_{\pi}(N1)-p_{\pi}(C1)$ -Bindung idealen, fast senkrechten Orientierung zur Carbenebene – der N2-C1-N1-C7-Torsionswinkel beträgt 82.0° – gering.

3. Bei Verwendung von Amin oder Thiol im Überschuß kommt es zum Einbau eines zweiten Moleküls Nucleophil in den Azomethinteil des polyfunktionellen Liganden. Auf diese Weise resultieren die Komplexe **11**, **13** und **14**, jedoch können unter hydrolytischen Bedingungen auch Carbamoylisocyanidkomplexe **12** entstehen. Nach Röntgenstrukturuntersuchungen (Abb. 2)^[8] ist der siebengliedrige Ring in **14** längs C7-C9 gefaltet, eine Konformation, wie man sie auch bei metallfreien Triazepan-Derivaten antrifft^[12]. Anders als bei **10** sind hier die wiederum sehr verschiedenen $C_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Abstände wohl auf die erzwungene coplanare Anordnung der N2-C1-N1-C7-Einheit im Ring zurückzuführen, die eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares an N1 mit dem $C_{\text{Carben}}\text{-p}_z$ -Orbital ausschließt.

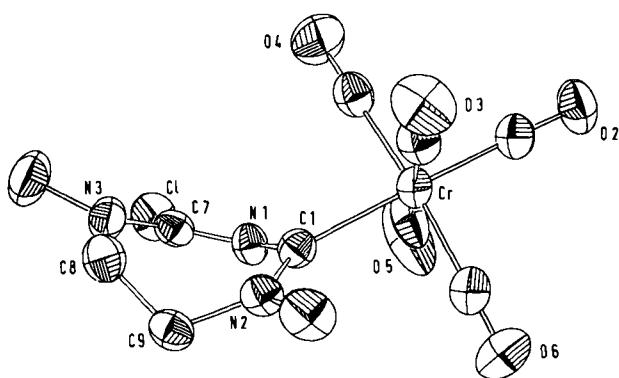
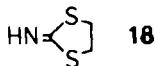


Abb. 2. Struktur von **14** im Kristall. Gelbe Rhomben aus Chloroform (-25°C), Kristallabmessungen: $0.35 \times 0.20 \times 0.30 \text{ mm}^3$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.079(4)$, $b = 9.845(5)$, $c = 10.495(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 92.32(3)$, $\beta = 110.21(3)$, $\gamma = 105.24(4)^\circ$, $V = 749.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, 2839 gemessene Reflexe, davon 2429 beobachtet ($J > 2\sigma(J)$), 230 verfeinerte Parameter, $R = 0.032$, Restelektronendichte $< 0.39 \text{ e\AA}^{-3}$, H-Positionen isotrop verfeinert. Ausgewählte Bindungs-längen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cr-C1 2.114(3), C1-N1 1.389(3), C1-N2 1.329(4), N1-C7 1.275(3), N2-C9 1.467(4); Cr-C1-N1 113.1(2), Cr-C1-N2 131.0(1).

4. Mit EtSH/NEt₃, Dithiolen oder primären Diaminen wird das komplexgebundene Trichlormethylisocyanid noch weiter abgebaut: In den Molekülen **15–17** bleibt schließlich nur das Isocyanidkohlenstoffatom übrig, d.h. CNCl₃, reagiert wie Dichlorcarben, das selbst nicht als Pentacarbonylchromkomplex zur Verfügung steht. Bei der Umsetzung zum Dithiocarbenkomplex **16** wurde als zweites Produkt 1,3-Dithiolanimin **18** isoliert und damit zu-



mindest in diesem Fall Aufschluß über das „Schicksal“ der Abgangsgruppe „NC₃“ erhalten. Insgesamt kristallisiert sich so folgende, zwischen den elektrophilen Zentren C¹ und C³ alternierende Reaktionssequenz heraus:

- „Carbenaddition“ durch das Nucleophil NuH und HCl-Eliminierung
- Cl/Nu-Substitution(en) an der Dichlormethylengruppe
- neuerliche nucleophile Addition an C¹ und Eliminierung eines Kohlensäurederivats HN=C(Nu)₂

Dabei können jedoch, wie bei der Synthese von **10**, auch Redoxschritte vor- oder zwischengeschaltet sein.

5. Auch primären Aminen gegenüber erweist sich **1** als Dichlorcarbenkomplex-Äquivalent und bildet spontan und in hohen Ausbeuten vielfältige Isocyanidkomplexe **19** einschließlich solcher mit sterisch anspruchsvollen, funktionellen, chiralen oder zweiwertigen Isocyanidliganden (siehe Legende zu Schema 1). Über ähnliche Umwandlungen von nichtfunktionellen Isocyaniden ineinander, die dann allerdings eines Hilfsstoffes (COCl₂) bedürfen, haben wir schon früher berichtet^[13]. Bemerkenswert ist, daß es sich bei diesen Isocyanidsynthesen am Komplex ([L_nMC≡N–R]→[L_nMC≡N–R']) keineswegs um Substitutionen am Isocyanstickstoffatom handelt; vielmehr wird die CN-Dreifachbindung sukzessive gelöst und zum neu eintretenden Aminostickstoffatom hin wieder aufgebaut.

Arbeitsvorschriften

7 (R = R' = Ph): Zu einer kräftig gerührten Lösung von 1.00 g (2.97 mmol) **1** in einer Mischung aus 40 mL Diethylether und 15 mL Acetonitril werden 0.07 mL Wasser und anschließend 2.40 g (9.16 mmol) Triphenylphosphan gegeben. Innerhalb weniger min beginnen sich aus der nunmehr gelbroten Reaktionslösung kleine hellgelbe Kristalle abzuscheiden, die nach 1–2 h abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether: 710 mg (45%) **7** (Zers. bei 170°C).

9 (2 R = (CH₂)₄): 800 mg (2.39 mmol) **1** werden in 30 mL Diethylether gelöst und mit 339 mg (4.76 mmol) Pyrrolidin versetzt, worauf sich augenblicklich ein weißer Niederschlag bildet. Nach 24 h trennt man den Niederschlag ab, wäscht mit wenig Diethylether nach und entfernt die flüchtigen Komponenten im Vakuum. Der Rückstand wird in Petrolether aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt ($l = 20 \text{ cm}$; $d = 2 \text{ cm}$; Kieselgel, Fa. Merck, 0.063–0.200 mm). Mit Petrolether/Diethylether (40:1 Volumenteile) eluiert man **9** als breite blaßgelbe Zone; das Eluat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeeget. Bei -25°C bilden sich 647 mg (73%) hellgelbe Nadeln ($F_p = 77\text{--}78^\circ\text{C}$).

10: Die Lösung von 760 mg (2.26 mmol) **1** in einer Mischung aus 20 mL Dichlormethan und 10 mL Acetonitril wird mit 500 mg (2.22 mmol) Na[Mn(CN)(Cp)(CO)]₂ versetzt, worauf die Farbe von gelb nach rotviolettt umschlägt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit wenig Diethylether extrahiert und die Etherphase an Kieselgel chromatographiert ($15 \times 2\text{cm}$ -Säule). Die dabei erhaltenen blauen Fraktionen wird sodann noch einer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel/Petrolether) unterworfen und so von geringen Beimengungen an [(OC)₅CrCN]₂CCl₂ und **3** befreit. Durch Einengen und Abkühlen der Petroletherlösung auf -78°C erhält man **10** in Form grüner Blättchen und schwarzer Nadeln ($F_p = 98\text{--}100^\circ\text{C}$).

19: In einem typischen Experiment werden 650 mg (1.93 mmol) **1** in 20 mL Diethylether gelöst, mit einem primären Amin im Überschuß versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand dreimal mit je 20 mL Petrolether extrahiert und die eingeengte Petroletherphase an Kieselgel chromatographiert ($15 \times 2\text{cm}$ -Säule, Petrolether). Die farblose Produktfraktion wird IR-spektroskopisch detektiert und das Produkt (nach Entfernung des Eluens) abschließend sublimativ (Kühlfinger: -5°C) oder durch Umkristallisation aus Petrolether gereinigt. Ausbeute 50–90%.

Eingegangen am 23. Februar 1988 [Z 2631]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] W. P. Fehlhammer, F. Degel, G. Beck, *Chem. Ber.* **120** (1987) 461.
- [2] Der Komplex **2** entsteht vermutlich aus dem primären CC-Verknüpfungsprodukt [(OC)₅CrCNCHCl—CCl₂NCCr(CO)₅] durch Eliminierung von [Cr(CO)₅CN].
- [3] Alle neuen Verbindungen sind durch Spektren (¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, IR, MS) und Elementaranalysen charakterisiert. Beispielsweise: **3**: hellgelbe Blättchen (12%), $F_p = 174^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2119$, 2059, 1999, 1953 (CN, CO), 837 cm^{-1} (CCl); Raman (fest): $\tilde{\nu} = 1592 \text{ cm}^{-1}$ (C=C); MS (80 eV): m/z 530 (M^+ , 54%), 474 ($(M^+ - 2\text{CO})$, 3) und sämtliche CO-ärmeren Fragmente bis 250 ($(\text{Cr}_2\text{C}_4\text{N}_2\text{Cl}_2)^+$, 50). – **6**: farblose Kristalle (50%), $F_p = 195^\circ\text{C}$; ¹³C/¹H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 216.7$ (*trans*-CO), 213.8 (*cis*-CO), 162.7 (CN), 134.4 (s; Phenyl-C4), 133.3, 129.8, 120.4 (jeweils AXX', $J(\text{CP} + \text{CP}) = 11$, 13 und 93 Hz; Phenyl-C₂, -C₃, -C₁), 31.6 (t,

- $J(\text{CP}) = 130$ Hz; CP_2 ; $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (CD_2Cl_2 , 85proz. H_3PO_4 ext.); $\delta = 24.8$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2112$, 2047, 1939 cm^{-1} (CN, CO). – **11** ($2R = (\text{CH}_2)_4$: farblose Nadeln (71%), $F_p = 95^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.98$, 3.49 (2m, 2H und 6H; NCH_2), 1.97 (m, 8H; $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 240.4$ (C(Carben)), 223.0 (*trans*-CO), 218.0 (*cis*-CO), 126.1 (N=C(Cl)), 55.0, 50.6, 49.3 (NCH_2), 25.2, 24.6, 23.2 ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2053$, 1956, 1916, 1889 (CO), 1678 cm^{-1} (C=N); MS (80 eV): m/z 405 (M^+ , 9%), 265 ($[M^+ - 5\text{CO}]$, 100). – **16** ($R = \text{H}$): rote Blättchen (50%), $F_p = 100^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.66$ (s; CH_2); $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 315.5$ (C(Carben), 224.8 (*trans*-CO), 215.5 (*cis*-CO), 46.4 (CH_2); IR (*n*-Hexan): $\tilde{\nu} = 2062$, 1990, 1957 cm^{-1} (CO); MS (80 eV): m/z 296 (M^+ , 30%), 156 ($[M^+ - 5\text{CO}]$, 100).
- [4] W. P. Fehlhammer, F. Degel, H. Stolzenberg, *Angew. Chem.* 93 (1981) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 214.
- [5] G. Zinner, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 979.
- [6] a) G. Zinner, *Dissertation*, Freie Universität Berlin 1988; b) W. P. Fehlhammer, G. Zinner, M. Bakola-Christianopoulou, *J. Organomet. Chem.* 331 (1987) 193.
- [7] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59.
- [8] STOE-Vierkreis-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; ω -Scan; Strukturlösungen mit direkten Methoden. Verwendete Programme: X-Ray, Multan-77, ORTEP. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53291, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] a) M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3365; b) R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel, R. Allmann, *ibid.* 118 (1985) 643.
- [10] H. Fischer, F. Seitz, J. Riede, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2080.
- [11] J. B. Moffat, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1001; *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3949; *Int. J. Quantum Chem.* 19 (1981) 771.
- [12] M. Dobler, W. Retter, *Cryst. Struct. Commun.* 7 (1978) 321.
- [13] W. P. Fehlhammer, A. Mayr, G. Christian, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 57.

Tentakel-Sandwichkomplexe des Eisens**

Von Françoise Moulines* und Didier Astruc*

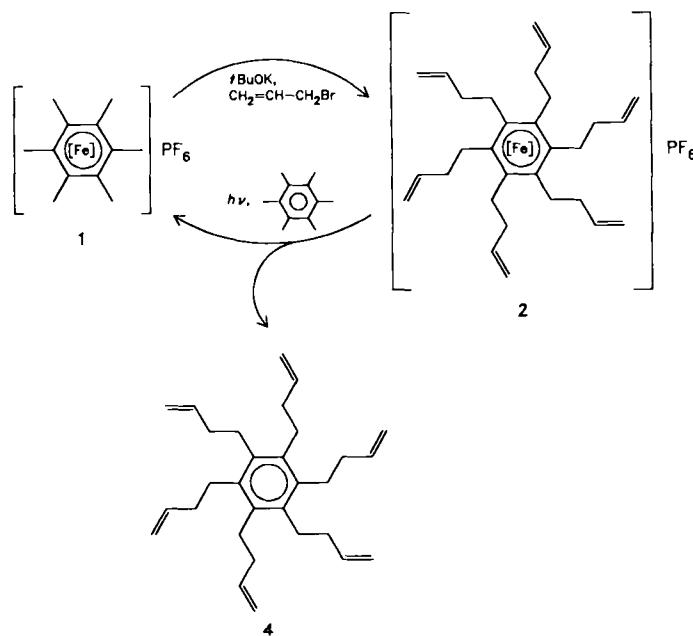
Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit über 50 Jahren beschäftigt man sich mit der Synthese von hexaalkylsubstituierten Benzolen^[1-4a]. Hierzu setzte man zunächst die Friedel-Crafts-Reaktion, später Reagentien wie Hexakis(brommethyl)benzol oder Hexakis(thiomethyl)benzol^[1b] ein oder wählte den Weg über die übergangsmetallkatalysierte Trimerisierung von Alkinen^[2]. Wir berichten hier über die erste einstufige Hexafunktionalisierung eines Arenübergangsmetallkomplexes und veranschaulichen die Möglichkeiten eines gezielten Kettenaufbaus anhand einer Reihe von Tentakel-Sandwichmolekülen mit einem reversibel reduzierbaren Metallzentrum.

Die Hexaalkylierung von $[\text{Fe}^{II}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$ **1** zu $[\text{Fe}^{II}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Et}_6)]\text{PF}_6$ gelingt mit $t\text{BuOK}$ und CH_3I ^[4a,b]; bei Alkylhalogeniden mit β -H-Atomen jedoch ist die Dehydrohalogenierung schneller^[4c]. Setzt man dagegen den leicht zugänglichen Komplex **1** in THF mit $t\text{BuOK}$ und Allylbromid um, so erhält man quantitativ den Hexabutenylbenzolkomplex **2** (Schema 1, 4mmol-Maßstab)^[5], der nach Chromatographie an SiO_2 mit CH_2Cl_2 und Umkristallisieren aus Aceton/Pentan (1/3) in Form gelber Kristalle anfällt (75%). In Tabelle 1 sind die wesentlichen spektroskopischen und elektrochemischen Daten der neuen Verbindungen zusammengefaßt.

[*] Ing. F. Moulines, Prof. Dr. D. Astruc
Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique
Université de Bordeaux I
351 Cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS gefördert. Wir danken M. Petraud und B. Barbe (CESAMO) für ihre Hilfe bei den NMR-Untersuchungen sowie M.-H. Desbois für hilfreiche Experimente.



Schema 1. $[\text{Fe}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^{\oplus}$.

Tabelle 1. Spektroskopische und elektrochemische Daten [a] der neuen Verbindungen, von denen für **2-7** korrekte Elementaranalysen vorliegen.

2:	^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 5.8$ -6.1 (6H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.1-5.28 (12H; $\text{CH}=\text{CH}_2$) [b], 4.65 (5H; C_5H_5), 2.9-3 (12H; ArylCH_2), 2.35-2.45 (12H; $\text{ArylCH}_2-\text{CH}_2-$) [c]. – ^{13}C -NMR (22.63 MHz, CD_3COCD_3): $\delta = 137.7$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 116.03 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 103.9 (C_6R_6), 79.2 (C_5H_5), 35.7, 30.5 ($\text{ArylCH}_2-\text{CH}_2$). – $E^0 = -1.42$ V [d]
3 (als Stereoisomerengemisch):	^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 4.88$, 4.87, 4.85, 4.80 (5H; C_5H_5), 4.54 (6H; CHBr), 4.05, 3.9 (br., 12H; CH_2Br), 3.15, 2.94 (br., 12H; ArylCH_2), 2.44, 2.25 (br., 12H; $\text{ArylCH}_2-\text{CH}_2$). – ^{13}C -NMR (22.63 MHz, CDCl_3): $\delta = 103.1$ -103.6 (C_6R_6), 79.74, 79.58 (C_5H_5), 62.34, 52.72 (CHBr), 38.75, 37.94 ($\text{ArylCH}_2-\text{CH}_2$), 29.80 (CH_2Br)
4:	^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.89$ -5.98 (6H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.01-5.17 (12H; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.63-2.71 (12H; ArylCH_2), 2.24-2.29 (12H; $\text{ArylCH}_2-\text{CH}_2$) [c]. – ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3) [e]: $\delta = 138.4$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 136.8 (C_6R_6), 114.78 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 35.9 ($\text{ArylCH}_2-\text{CH}_2$), 29.7 (ArylCH ₂)
5:	^1H -NMR (CDCl_3), Signale durch Vergleich mit dem Spektrum von $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]$ zugeordnet: $\delta = 4.55$ (s, 5H; C_5H_5), 2.75 (br., 12H; ArylCH_2), 1.58 (br., 24H; $\text{ArylCH}_2-(\text{CH}_2)_2$), 1.27 (br., 72H; $-(\text{CH}_2)_6$), 0.88 (t, 18H; CH_2-CH_3), 0.56 (br., 24H; $\text{CH}_2-\text{SiCH}_3$), 0.01 (36H; $\text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3$). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.85$. – ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3) [e]: $\delta = 103.45$ (C_6R_6), 77.9 (C_5H_5), 33.99, 32.33, 29.66, 29.59, 29.14, 22.95 ($(\text{CH}_2)_6$), 36.02, 25.22 ($\text{ArylCH}_2-(\text{CH}_2)_2$), 30.75 (ArylCH_2), 15.56, 15.50 ($\text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_2$), 14.37 (CH_2-CH_3), 3.11 ($\text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3$). – $E^0 = -1.34$ V [d]
6:	^1H -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 4.85$ (5H; C_5H_5), 3.9 (br., 6H; OH), 3.63 (br., 12H; CH_2OH), 2.97 (br., 12H; ArylCH_2), 1.76 (br., 24H; $\text{ArylCH}_2-(\text{CH}_2)_2$) [c]. – ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3COCD_3) [e]: $\delta = 104.43$ (C_6R_6), 78.53 (C_5H_5), 61.49 (CH_2-OH), 30.94 (ArylCH ₂), 33.77 ($\text{ArylCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 28.84 ($\text{ArylCH}_2-\text{CH}_2$). – $E^0 = -1.475$ V [d], –1.72 V [f]
7:	^{13}C -NMR (22.63 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.8$ ($\text{O}-\text{CO}$), 133.5 ($p\text{-C}$ von $\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$), 133.2 ($i\text{-C}$), 129.8 ($m\text{-C}$), 128.8 ($o\text{-C}$), 102.75-103.75 (C_6R_6), 78.5 (C_5H_5), 64.4 (CH_2-O), 30.9, 29.7, 28.6 ($\text{Aryl}(\text{CH}_2)_3$). – $E^0 = -1.45$ V [d]
8:	^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3) [e]: $\delta = 173.8$ ($\text{O}-\text{CO}$), 103.5 (C_6R_6), 81.5 (C_5H_5), 64.1 (CH_2-O), 36.6 ($\text{CO}-\text{CH}_2$), 33.2, 29.7, 28.13 ($\text{Aryl}(\text{CH}_2)_3$), 18.7 ($\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 14.0 (CH_3). – [g]
9:	^1H -NMR (CD_3COCD_3): $\delta = 3.4$ -3.7 (br., 18H; CH_2-OH), 2.5-2.8 (br., 12H; ArylCH_2), 1.1-1.9 (br., 24H; $\text{ArylCH}_2-(\text{CH}_2)_2$). – ^{13}C -NMR (22.63 MHz, CD_3OD): $\delta = 137.7$ (C_6R_6), 62.7 (CH_2OH), 34.24, 30.47, 29.63 ($\text{Aryl}(\text{CH}_2)_3$)

[a] 200MHz- ^1H -, $^{13}\text{C}[\text{H}]$ - und 39.73MHz- $^{29}\text{Si}[\text{H}]$ -NMR-Spektren, δ relativ zu Me_3Si als Standard, von **2**, **3** und **9** wurden zusätzlich Off-Resonance- ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen; Cyclovoltammetrie vs. SCE, reversibel.

[b] Nach Spinentkopplung für die Protonen der β -ständigen CH_2 -Gruppe wird das ABX-Muster der Protonen der endständigen Doppelbindung sichtbar. [c] Spinentkopplung. [d] Hg- oder Pt-Kathode, Dimethylformamid, 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$. [e] INEPT und selektive Spinentkopplung. [f] Hg-Kathode, H_2O , 1 M LiOH. [g] Das ^{13}C -NMR-Spektrum und die Elementaranalyse deuten auf eine geringfügige Dekomplexierung hin.