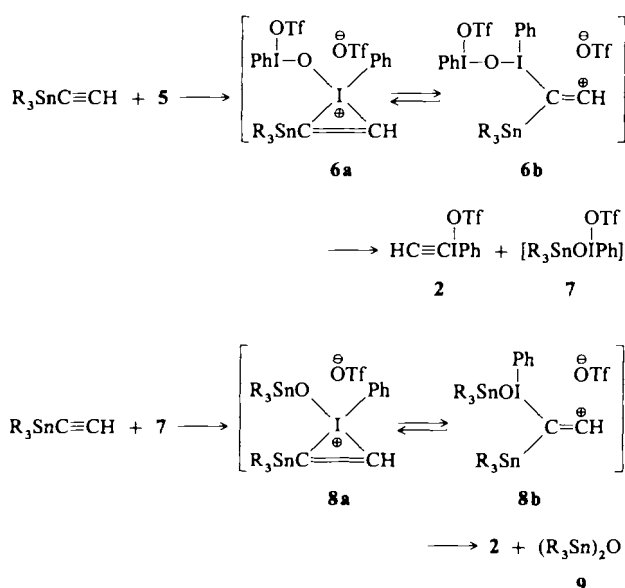


berechneten Wert von 1.99 Å stark abweichen, sowie die drei nahezu gleich langen S···O-Bindungen (1.424(23) Å), die den stark ionischen Charakter von **2** unterstreichen. Interessant ist auch die mit 1.145(6) Å ungewöhnlich kurze C≡C-Bindung. Aus 350 Acetylenen, deren Struktur bisher bestimmt wurde<sup>[17]</sup>, ergibt sich eine durchschnittliche C≡C-Bindungslänge von 1.181–1.183 Å<sup>[18]</sup>, und nur einige wenige C≡C-Bindungen sind kürzer als 1.167 Å<sup>[17]</sup>. Die Strukturmerkmale von **2** zeigen ansonsten gute Übereinstimmung mit den strukturellen Eigenschaften anderer dreifach koordinierter Iodverbindungen<sup>[2, 19]</sup> wie PhICl<sub>2</sub> und PhI(OAc)<sub>2</sub>.

Der Bindungsmechanismus von **2** verdient besondere Aufmerksamkeit. Im allgemeinen werden Alkynyliodonium-Salze **1**<sup>[2, 9–11]</sup> durch elektrophile Addition einer Iodonium-Verbindung an ein Alkin synthetisiert, wobei sich zunächst ein Vinyl-Kation bildet<sup>[20]</sup>. Das hohe Energieniveau<sup>[20]</sup> des unsubstituierten Vinyl-Kations erklärt die geringe Reaktivität von unsubstituiertem Acetylen und damit auch die Tatsache, daß **2** bisher nicht dargestellt werden konnte. Es ist wohl bekannt<sup>[21, 22]</sup>, daß durch Si-Substitution α-Kationen destabilisiert und β-Kationen (Me<sub>3</sub>SiC–C<sup>+</sup>) stabilisiert werden. Wir fanden, daß aber selbst mit Me<sub>3</sub>SiC≡CH **2** nicht zu erhalten ist. Lambert et al.<sup>[23]</sup> berichteten kürzlich, daß ein Stannylrest in β-Position ein Kation 10<sup>20</sup>–10<sup>35</sup>mal besser stabilisiert als ein Silylrest. In der Tat gelang durch die Umsetzung von nBu<sub>3</sub>SnC≡CH mit dem stark ionischen (und damit auch stark elektrophilen) Zefirov-Reagens **5** die Synthese von **2**.

Die elektrophile Addition von **5** an nBu<sub>3</sub>SnC≡CH führt zum β-Zinn-stabilisierten Vinylkation-Ionenpaar **6**, das unter Abspaltung der Iodonium-Verbindung **7** zu **2** reagiert. **7** addiert sich dann an ein weiteres Molekül des Edukts unter Bildung des β-Zinn-stabilisierten Vinylkation-Ionenpaares **8**, das gleichfalls zu **2** und zum Stannylether **9** zerfällt. Dieser Mechanismus (Schema 2) ist in guter Übereinstimmung mit



Schema 2. R = nBu.

der Stöchiometrie der Reaktion, erklärt die Bildung von **9** und macht plausibel, warum allein das Stannylacetylen zum unsubstituierten Ethynyliodonium-Salz **2** reagiert. Die Ionen **6a** und **6b** benötigen den stark stabilisierenden Effekt des β-Stannylrests, um überhaupt entstehen zu können.

Aufgrund der stark elektronenziehenden Iodonium-Gruppe sollte das Acetylen-Derivat **2** zu den stärksten CH-

Säuren zählen. Kresge et al.<sup>[24]</sup> haben kürzlich den pK<sub>a</sub>-Wert von HC≡CCN zu 8 bestimmt. In Kenntnis dieses Wertes sollte man für **2** einen pK<sub>a</sub>-Wert zwischen 2 und 5 erwarten, der dem der Carbonsäuren ähnelt und in derselben Größenordnung wie der von HF<sup>[25]</sup> (3.2) liegt.

Eingegangen am 22. August 1989 [Z 3516]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Übersichtsartikel: a) R. M. Moriarty, O. Prakash, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 244; b) A. Vargolis, *Synthesis* 1984, 709; c) G. F. Koser in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, Wiley, New York 1983, Kapitel 25, S. 1265–1351; d) G. A. Olah: *Halonium Ions*, Wiley, New York 1975; e) D. F. Banks, *Chem. Rev.* 66 (1966) 243.
- [2] P. J. Stang, B. W. Surber, Z. C. Chen, K. A. Roberts, A. G. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 228.
- [3] P. J. Stang, M. Boehshar, H. Wingert, T. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3272.
- [4] P. J. Stang, T. Kitamura, M. Boehshar, H. Wingert, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2225.
- [5] A. J. Margida, G. F. Koser, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4703; C. S. Carman, G. F. Koser, *ibid.* 48 (1983) 2534.
- [6] P. J. Stang, T. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7561.
- [7] M. Ochiai, M. Kunishima, Y. Nagao, K. Fuji, M. Shiro, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8281.
- [8] P. J. Stang, H. Wingert, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7235.
- [9] L. Rebrovic, G. F. Koser, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4700; G. F. Koser, L. Rebrovic, R. H. Wettach, *ibid.* 46 (1981) 4324.
- [10] T. Kitamura, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4105.
- [11] M. Ochiai, M. Kunishima, K. Sumi, Y. Nagao, E. Fujita, M. Arimoto, H. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4501.
- [12] N. S. Zefirov, V. V. Zhdankin, Y. V. Dan'kov, A. S. Koz'min, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 20 (1984) 401; *Zh. Org. Khim.* 20 (1984) 446; J. Gallos, A. Vargolis, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1985, 757.
- [13] T. R. Hembre, C. P. Scott, J. R. Norton, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 3650.
- [14] G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* 86 (1986) 17.
- [15] G. C. Levy, R. L. Lichter, G. L. Nelson: *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1980.
- [16] H. J. Bestmann, L. Kisielowski, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1320.
- [17] J. C. Martin, *Science (Washington, DC)* 221 (1983) 509.
- [18] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Open, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1987, S1–S19.
- [19] N. W. Alcock, R. M. Countryman, S. Esperas, J. F. Sawyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 854; C. K. Lee, T. C. W. Mak, W. K. Li, J. F. Kirner, *Acta Crystallogr.* 39 (1974) 2812; E. M. Archer, T. G. D. Van Schalkwyk, *ibid.* 6 (1953) 88; D. G. Naai, J. Z. Gougoutas, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2129; E. Shafter, W. Wolf, *Nature (London)* 203 (1964) 512.
- [20] P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian: *Vinyl Cations*, Academic Press, New York 1979.
- [21] M. D. Schiavelli, D. M. Jung, A. K. Vaden, P. J. Stang, T. E. Fisk, D. S. Morrison, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 92, zit. Lit.
- [22] J. B. Lambert, G. T. Wang, R. B. Finzel, D. H. Teramura, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7838, zit. Lit.
- [23] J. B. Lambert, G. T. Wang, D. H. Teramura, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 5422; J. B. Lambert, G. T. Wang, *Tetrahedron Lett.* 21 (1988) 2551.
- [24] T. Aroella, C. H. Arrowsmith, M. Hojatti, A. J. Kresge, M. F. Powell, Y. S. Tang, C. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7198.
- [25] D. D. Perrin: *Ionization Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1982.

### **trans-1,2-Difluor-1,2-bis((tetracarbonyl)cobaltio)-ethen, ein Difluorethin-Komplex mit μ<sup>2</sup>-η<sup>1</sup>-η<sup>1</sup>-Koordination\*\***

Von Dieter Lentz\* und Dagmar Preugschat

Bisher sind nur wenige Komplexe mit Dihalogeneethin-Liganden bekannt<sup>[1, 2]</sup>. Kürzlich berichteten wir

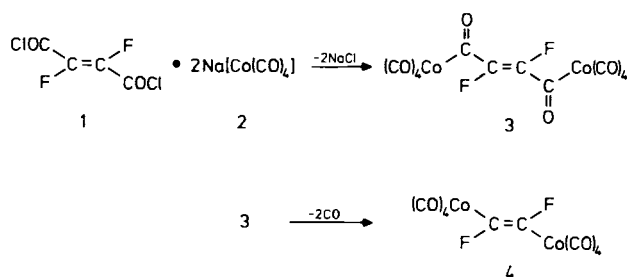
[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, D. Preugschat  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Fuchs für seine Hilfe bei der Kristallstrukturuntersuchung.

über die Synthese des ersten Difluorethin-Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{CoFe}_3(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-FC}\equiv\text{CF})]^{[12]}$  durch C-C-Bindungsknüpfung zweier Fluormethylidin-Liganden. Da freies Difluorethin extrem instabil<sup>[3]</sup> und somit direkten Umsetzungen nicht zugänglich ist, suchten wir nach weiteren Möglichkeiten, Difluorethin-Komplexe auf indirektem Weg zu synthetisieren.

Erfolgversprechend erschien hierfür die Umsetzung von Difluorfumarsäuredichlorid **1** oder Difluormaleinsäuredichlorid mit dem Tetracarbonylcobaltat **2**, da zum einen Reaktionen von Difluormalonsäuredichlorid mit  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$  und  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\ominus$  eine systematische Synthese von Difluormethylen überbrückten Metall-Komplexen ermöglichte<sup>[4]</sup> und zum anderen die Alkincobalt-Komplexe  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})]$  sehr stabil sind<sup>[5]</sup>.

Uns ist es nun gelungen, durch Reaktion von **2** mit Difluorfumarsäuredichlorid **1** den Difluorethin-Komplex **4** zu synthetisieren<sup>[6]</sup>, in dem der Difluorethin-Ligand in der sehr



ungewöhnlichen  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Koordination zwei Tetracarbonylcobalt-Fragmente verbrückt. Die Bildung von **4** verläuft vermutlich über den Bis(acyl)-Komplex **3**.

Die Struktur von **4** ist durch ihre spektroskopischen Daten<sup>[6]</sup> und eine Kristallstrukturanalyse (Abb. 1)<sup>[7]</sup> gesichert.

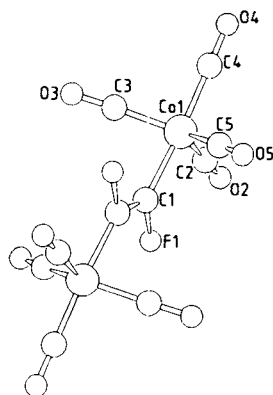


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: Co1-C1 197.3(3), C1-F1 138.3(3), Co1-C2 181.8(3), Co1-C3 179.1(3), Co1-C4 181.4(3), Co1-C5 180.6(3), C1-C1 132.3(5), C-O 112.4(4)–113.2(4); C1-Co1-C2 91.3(1), C3-Co1-C5 125.9(2), C1-Co1-C3 82.6(1), C4-Co1-C5 93.7(1), C1-Co1-C4 173.5(1), C1-Co1-C5 83.7(1), C2-Co1-C3 116.3(2), C2-Co1-C4 95.2(1), C2-Co1-C5 116.1(1), C3-Co1-C4 94.3(1), Co1-C1-F1 115.5(2).

Die beiden Cobalt-Atome sind jeweils trigonal-bipyramidal von vier Carbonyl-Liganden und dem  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Difluorethin-Liganden umgeben, der die axiale Position einnimmt. Der Abstand des Cobalt-Atoms zum Kohlenstoff-Atom C1 des Difluorethin-Liganden entspricht einer Cobalt-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung. Der Bindungswinkel (F-C1-Co) am Kohlenstoff-Atom beträgt  $115.5(2)^\circ$ , so daß das Kohlenstoff-

Atom weitgehend  $\text{sp}^2$ -hybridisiert ist. Die Atome des Difluorethin-Liganden und die beiden Cobalt-Atome liegen in einer Ebene (max. Abweichung 0.3 pm) und der C-C-Abstand entspricht mit 132.3(5) pm dem einer C=C-Doppelbindung. Hieraus ergibt sich, daß **4** am besten als 1,2-Difluor-1,2-dicobaltoethen zu beschreiben ist. Für eine derartige  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Koordination eines Ethins an Übergangsmetalle gibt es nur wenige Beispiele. So erhielten Wilkinson et al. eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{K}_6[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}\text{C}_2\text{H}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , für die sie anhand IR-spektroskopischer Daten eine *trans*-Dimetallioethen-Struktur formulierten<sup>[8]</sup>. Von dem Derivat  $\text{K}_6[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}(\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  liegt eine Kristallstrukturanalyse vor<sup>[9]</sup>, die die  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -*trans*-Anordnung bestätigt.  $[(\text{CH}_3)_3\text{PAu}(\text{CF}_3)\text{C}\equiv\text{C}(\text{CF}_3)\text{Au}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]^{[10]}$  ist ebenfalls *trans*-konfiguriert. In weiteren strukturell gesicherten Beispielen wie

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}(\text{F}_3\text{C})\text{C}\equiv\text{C}(\text{CF}_3)\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^{[11]}$ ,  
 $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2(\text{NO})_2\text{Ir}_2(\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3)_2\}^{[12]}$ ,  
 $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3)]^{[13]}$ ,  
 $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})(\text{C}_9\text{H}_9\text{N})(\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3)]^{[14]}$   
 und  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-C}_4\text{O}_2)]^{[15]}$   
 liegt hingegen *cis*-Konfiguration vor.

Die Synthese über Difluormaleinsäuredichlorid scheiterte bisher schon beim Versuch der Darstellung von Difluormaleinsäuredichlorid, bei der nur Difluormaleinsäureanhydrid erhalten wurde. Dies ist in Anbetracht der äußerst fragwürdigen Existenz von Maleinsäuredichlorid nicht weiter verwunderlich<sup>[16]</sup>. Eine mehrfach als Dichlormaleinsäuredichlorid beschriebene Substanz hat sich als  $\gamma$ -Lacton der Tetrachlor-4-hydroxy-but-2-ensäure<sup>[17]</sup> erwiesen.

Eingegangen am 27. Oktober 1989 [Z 3614]

- [1] G. Varadi, G. Palay, *Inorg. Chim. Acta* 20 (1976) L 33; K. Stahl, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 527 (1985) 7; K. Stahl, A. El-Kholi, U. Müller, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* 316 (1986) 95; A. El-Kholi, K. Stahl, U. Müller, K. Dehnicke, *ibid.* 317 (1986) C 9; K. Stahl, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 533 (1986) 73.
- [2] D. Lentz, H. Michael, *Angew. Chem.* 100 (1988) 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 845.
- [3] W. J. Middleton, US-Pat. 2831835 (1958); *Chem. Abstr.* 52 (1958) 14658 f; J. Hecklen, V. Knight, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 2484; L. Kevan van, P. Hamlet, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 2255; G. Bieri, J.-P. Stadelmann, F. Thommen, J. Vogt, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 357; G. Bieri, A. Schmelzer, L. Åsbrink, M. Jonsson, *Chem. Phys.* 49 (1980) 213.
- [4] W. Schulze, H. Hartl, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 185.
- [5] R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon, Oxford 1982, S. 192 ff. zit. Lit.
- [6] **Arbeitsvorschriften:** Difluorfumarsäuredichlorid **1**: 8.8 g (57 mmol) Difluorfumarsäure [18] werden in 50 mL Dichlormethan suspendiert. 28.5 g (136 mmol) Phosphorpentachlorid werden portionsweise bei Raumtemperatur zugegeben. Danach wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Destillation über eine Drehbandkolonne ergibt 5.3 g (49%) **1** als farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 53^\circ\text{C}$ . MS (80 eV):  $m/z$  188 ( $M^+$ ), 153 ( $M^+-\text{Cl}$ ), 125 ( $M^+-\text{COCl}$ ), 90 ( $\text{C}_2\text{F}_2\text{O}^+$ ), 62 ( $\text{C}_2\text{F}_2^+$ ), 43 ( $\text{C}_2\text{F}^+$ ); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1764(\text{s})$ ,  $1245(\text{s})$ ,  $1228(\text{m})$ ,  $1077(\text{s})$ ,  $633(\text{m})\text{ cm}^{-1}$ ;  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$  als ext. Standard):  $\delta = -131.4$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{CDCl}_3) = 77.1$  als Standard):  $\delta = 142.75$  (CF, das Spektrum läßt sich unter Einbeziehung des  $^{13}\text{C}$ -Satelliten-Spektrums des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums als ABX-System simulieren [19], wobei die unterschiedlichen, durch den  $^{13}\text{C}$ -Kern induzierten chemischen Verschiebungen der Fluoratome berücksichtigt werden müssen.  $J_{\text{AX}} = {}^1J_{\text{CF}} = -287.4$ ,  $J_{\text{BX}} = {}^2J_{\text{CF}} = 34.4$ ,  $J_{\text{AB}} = {}^3J_{\text{FF}} = -134.7\text{ Hz}$ ,  $\Delta\delta_{\text{FA}} = -0.097$ ,  $\Delta\delta_{\text{FB}} = -0.045$ ,  $158.5$  (COCl,  $J_{\text{AX}} = {}^2J_{\text{CF}} = 41.1$ ,  $J_{\text{BX}} = {}^3J_{\text{CF}} = -8.8$ ,  $J_{\text{AB}} = {}^3J_{\text{FF}} = -134.7\text{ Hz}$ ,  $\Delta\delta_{\text{FA}} = -0.013$ ,  $\Delta\delta_{\text{FB}} = -0.0$ ). *trans*-1,2-Difluor-1,2-bis((tetracarbonyl)cobalto)ethen **4**: 500 mg (2.7 mmol) **1** werden unter Argon in 50 mL Diethylether gelöst. Bei  $-78^\circ\text{C}$  tropft man eine Lösung von 5.3 mmol  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  **2** in 50 mL Diethylether zu. Die Reaktionslösung wird 3 d bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und danach innerhalb von 12 h auf  $10^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach Zugabe von 30 mL

Wasser wird die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingengt. Sublimation im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) an einen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlten Finger ergibt 30 mg (2.8%) **4** in Form gelber Kristalle,  $F_p = 86-87^{\circ}\text{C}$ . MS (80 eV):  $m/z$  404 ( $M^+$ ), 376 ( $[M-\text{CO}]^+$ ), 348 ( $[M-2\text{CO}]^+$ ), 320 ( $[M-3\text{CO}]^+$ ), 292 ( $[M-4\text{CO}]^+$ ), 264 ( $[M-5\text{CO}]^+$ ), 236 ( $[M-6\text{CO}]^+$ ), 208 ( $[M-7\text{CO}]^+$ ), 180 ( $[M-8\text{CO}]^+$ ); IR ( $n$ -Pentan):  $\bar{\nu} = 2109(\text{s})$ , 2053(vs), 2045(vs), 2013(w)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -87.3$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 142.55$  (Simulation als ABX-System ergibt:  $J_{AX} = {}^1J_{CF} = 324.4$ ,  $J_{AX} = {}^2J_{CF} = 70.4$ ,  $J_{AB} = {}^3J_{FF} = -125.2$  Hz,  $\Delta\delta_{FA} = -0.097$ ,  $\Delta\delta_{FB} = -0.045$ ).

- [7] Ein für die Kristallstruktur von **4** geeigneter Kristall wurde durch Sublimation im Vakuum erhalten. Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 654.6(5)$ ,  $b = 963.1(6)$ ,  $c = 1171.1(5)$  pm,  $\beta = 103.52(5)^{\circ}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.88$  g  $\text{cm}^{-3}$ .  $R = 0.029$ ,  $R_w = 0.029$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 71.069$  pm), 1256 kristallografisch unabhängige Reflexe, davon 1142 mit  $F_o > 3\sigma(F_o)$ , anisotrope Temperaturfaktoren, Startkoordinaten mit Patterson-Methoden (SHELXS-86) [20], full-matrix-least-square-Verfeinerung (SHELX-76) [21], 100 verfeinerte Parameter, max. shift/error 0.002, Restelektroendichte 0.29 e  $\text{\AA}^{-3}$ , empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS von D. Stuart und N. Walker [22]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54273, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] W. P. Griffith, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1959, 1629.
- [9] K. D. Grande, A. J. Kunin, L. S. Stahl, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1791.
- [10] J. A. J. Jarvis, A. Johnson, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1973, 373.
- [11] C. J. Gilmore, P. Woodward, *J. Chem. Soc. (D)* 1971 1233; C. Mitchel, F. G. A. Stone, *Chem. Commun.* 1970, 1263.
- [12] J. Cleemens, M. Green, M.-C. Kuo, C. J. Fritchie, Jun., J. T. Mague, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 53.
- [13] R. S. Dickson, S. H. Johnson, H. P. Kirsch, D. J. Lloyd, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 2057.
- [14] J. W. Bixler, A. M. Bond, R. S. Dickson, G. D. Fallon, R. S. Nesbit, H. Pateras, *Organometallics* 6 (1987) 2508.
- [15] W. Beck, M. Schweiger, G. Müller, *Chem. Ber.* 120 (1987) 889.
- [16] R. Anschütz, Q. Wirtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 18 (1885) 1947; W. H. Perkin, *ibid.* 14 (1881) 2540.
- [17] H.-D. Scharf, H.-J. Knops, H.-G. Fitzky, *Chem. Ber.* 109 (1976) 1163, zit. Lit.
- [18] M. S. Rasch, R. E. Miegel, J. E. Castle, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 2678.
- [19] A. A. Bothner-By, S. M. Castellano (*LAOCN3, A Program for Computer Simulation of Complex NMR Spectra*) in D. F. de Tar (Hrsg.): *Computer Programs for Chemistry, Vol. 1*, New York 1968; MS-DOS Version für IBM Personal Computer: M. Clark, J. S. Thrasher, The University of Alabama, Tuscaloosa, USA.
- [20] G. M. Sheldrick: *SHELXS-86, A Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1986.
- [21] G. M. Sheldrick: *SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- [22] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.

## Keteniminkomplexe aus Metallsocyaniden und Diazoalkanen\*\*

Von Beate Strecker und Helmut Werner\*

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

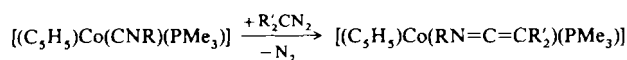
Durch Addition von Isocyaniden an Carbenkomplexe lassen sich unter sehr schonenden Bedingungen Keteniminkomplexe herstellen, die bei der Synthese vier-, fünf- und sechsgliedriger Carbo- und N-Heterocyclen Verwendung finden<sup>[1]</sup>. Umgekehrt, durch Addition eines freien Carbens an ein Metallsocyanid, wurde bisher lediglich einmal eine Nickelverbindung synthetisiert<sup>[2]</sup>.

\* Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. B. Strecker  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

\*\* Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Professor P. L. Pauson, University of Strathclyde, Glasgow, danken wir für wertvolle Diskussionen, Herrn P. Schwab für experimentelle Mitarbeit und Herrn Dr. I. R. Dunkin für einige wertvolle Chemikalien.

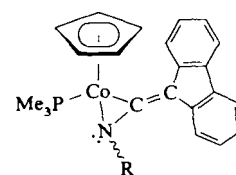
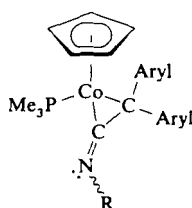
Wir haben jetzt in Fortführung unserer Arbeiten über [2+2]- und [2+3]-Cycloadditionen von Cobaltisocyanidkomplexen  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CNR})(\text{PMe}_3)]$ <sup>[3]</sup> gefunden, daß deren Umsetzung mit Carbenquellen wie Diaryldiazomethanen einen einfachen Weg zu Keteniminkomplexen eröffnet. Diese formale [2+1]-Cycloaddition eines Carbens an eine  $\text{M}=\text{C}=\text{NR}$ -Einheit ergänzt die von uns kürzlich entwickelte Methode der Addition eines Nitrrens an eine  $\text{M}=\text{C}=\text{CHR}$ -Gruppierung, die zu einem  $\text{N},\text{C}$ -gebundenen Keteniminliganden führt<sup>[4]</sup>.

Die Cobaltverbindungen **1** und **2** reagieren mit  $\text{Ph}_2\text{CN}_2$ ,  $(p\text{-Tol})_2\text{CN}_2$  und 9-Diazo fluoren in Aceton bei  $-78$  bis  $+20^{\circ}\text{C}$  zu den tieffarbigem, nur wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Keteniminkomplexen **3–6**<sup>[5]</sup>. Die für elektronenreiche Metallkomplexfragmente erwartete  $\pi$ -Bindung („side-on-Koordination“) der Ketenimine<sup>[1]</sup> wird durch die IR- und NMR-spektroskopischen Daten belegt<sup>[6]</sup>. Diese bestätigen darüber hinaus, daß in **3** und **4** eine Koordination des Ketenimins über die  $\text{C}=\text{C}$ -, in **5** und **6** dagegen über die  $\text{N}=\text{C}$ -Bindung vorliegt. Als Beweis hierfür gilt 1) der Unterschied in der (NCC)-Valenzschwingung (ca.  $1695\text{ cm}^{-1}$  für **3**, **4** und ca.  $1625\text{ cm}^{-1}$  für **5**, **6**) in den IR-, 2) die unterschiedliche Lage und Aufspaltung des Signals der  $\text{NCH}_3$ -Protonen in den  $^1\text{H}$ -NMR- und 3) die ganz erhebliche Differenz der chemischen Verschiebung der Signale der  $\text{C}_\alpha$ - und  $\text{C}_\beta$ -Kohlenstoffatome in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **3**, **4** und **5**, **6**<sup>[6]</sup>.



- 1, R = Me  
2, R = (S)-CHMePh

3–6



- 3, R = Me,  $\text{CR}'_2 = \text{CPh}_2$   
4, R = Me,  $\text{CR}'_2 = \text{C}(p\text{-Tol})_2$   
5, R = Me,  $\text{CR}'_2 = \text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)$   
6, R = CHMePh,  $\text{CR}'_2 = \text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)$

Der Strukturvorschlag für **3** und **4** wird weiterhin durch den Vergleich ihrer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten mit denen der Rhodiumkomplexe  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\eta^2\text{-C},\text{C-RN}=\text{C}=\text{CHPh})-(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  ( $\text{R} = p\text{-SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ )<sup>[4b]</sup> und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  ( $\text{R} = \text{H}$ , Me, Ph)<sup>[7]</sup> gestützt, in denen der Heteroallen- bzw. Allenligand ebenfalls über eine  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung koordiniert ist. Bei der Umsetzung von **2** mit 9-Diazo fluoren entstehen erwartungsgemäß zwei Diastereomere, was am doppelten Signalsatz in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **6** gut zu erkennen ist<sup>[6]</sup>.

Durch Einwirkung einer äquimolaren Menge Iod auf die Komplexe **3–6** lassen sich die Ketenimine **7–10** freisetzen; außerdem entsteht  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{PMe}_3)_2\text{I}_2]$ <sup>[8]</sup>. Bei **7–10** handelt es sich um gelbe, teilweise ölige Verbindungen, die sich in den meisten organischen Solventien sehr gut lösen. **7** war bekannt und wurde durch Spektrenvergleich identifiziert<sup>[9]</sup>; **8–10** sind neu. Typisch an den spektroskopischen Daten der Ketenimine<sup>[10]</sup> ist vor allem die intensive IR-Bande bei ca.  $2020$  bis  $2030\text{ cm}^{-1}$ , die in dem für Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen charakteristischen Absorptionsbereich liegt<sup>[11]</sup>.