

Gehinderte Ligandenbewegungen in Übergangsmetallkomplexen, VIII¹⁾

Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen mit cyclischen Carbenliganden, II²⁾

Chrom-, Molybdän- und Wolframkomplexe mit 1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-yliden-Liganden

Cornelius G. Kreiter*, Karl Öfele und Gerhard W. Wieser

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 25. September 1975

Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)chrom(0) (1), -molybdän(0) (2) und -wolfram(0) (3) disproportionieren thermisch zu *cis*-Tetracarbonylbis(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)-chrom(0) (4), -molybdän(0) (5) und -wolfram(0) (6) und den entsprechenden Metallhexacarbonylen. 1 reagiert in Benzol mit $P(C_6H_5)_3$ bzw. $C_6H_{11}NC$ zu *cis*- $Cr(CO)_4(C_5H_8N_2)[P(C_6H_5)_3]$ (7) bzw. *cis*- $Cr(CO)_4(C_5H_8N_2)(CNC_6H_{11})$ (8). Die 1H -NMR-Spektren von 4–6 sind temperaturabhängig als Folge einer Hinderung der Rotation der cyclischen Carbenliganden um die Carbenkohlenstoff-Metall-Bindung. Die Hinderung ist auf sterische Wechselwirkungen zwischen den *N*-Methylgruppen der $C_5H_8N_2$ -Liganden und den dazu *cis*-ständigen Liganden zurückzuführen. Die Rotationsbarrieren liegen um 9 kcal/mol und sind vom Zentralmetall abhängig. In 7 und 8 konnte dagegen das Einfrieren der Carbenligandrotation NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Hindered Ligand Motions in Transition Metal Complexes, VIII¹⁾

Investigations in Transition Metal Complexes with Cyclic Carbene Ligands, II²⁾

Chromium, Molybdenum, and Tungsten Complexes with
1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-ylidene Ligands

Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-ylidene)chromium(0) (1), -molybdenum(0) (2), and -tungsten(0) (3) disproportionate thermally to yield *cis*-tetracarbonylbis(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-ylidene)chromium(0) (4), -molybdenum(0) (5) and -tungsten(0) (6) as well as the corresponding metal hexacarbonyls. 1 reacts in benzene with $P(C_6H_5)_3$ and $C_6H_{11}NC$ to give *cis*- $Cr(CO)_4(C_5H_8N_2)[P(C_6H_5)_3]$ (7) and *cis*- $Cr(CO)_4(C_5H_8N_2)(CNC_6H_{11})$ (8), respectively. The 1H n. m. r. spectra of 4–6 are temperature-dependent resulting from a hindrance of the rotations of the cyclic carbene ligands around the carbene carbon-metal bonds. The hindrance is due to steric interactions between the *N*-methyl groups of the $C_5H_8N_2$ -ligands and the *cis*-standing ligands. The rotational barriers are about 9 kcal/mol and depend on the central metal. In contrast to this it was impossible to prove by n. m. r. spectroscopy a freezing of the rotations of the carbene ligands in 7 and 8.

¹⁾ VII. Mitteil.: H. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter und H. Strack, J. Organomet. Chem. 102, 491 (1975).

²⁾ I. Mitteil.: K. Öfele und M. Herberhold, Z. Naturforsch., Teil B 28, 306 (1973).

In Carbenkomplexen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{X})\text{Y}]$ ($\text{X} = \text{OR}, \text{SR}, \text{NRR}'$; $\text{Y} = \text{R}, \text{NR}_2$; $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Alkyl}$) spannen der weitgehend sp^2 -hybridisierte Carbenkohlenstoff und die drei direkt daran gebundenen Atome eine Ebene auf, in welcher auch die direkt an die Heteroatome O, S, N gebundenen Atome liegen. Diese Ligandenebene steht, zumindest im festen Aggregatzustand, mit den vier *cis*-ständigen Carbonylliganden auf Lücke^{3, 4, 5)}. Der Grund hierfür dürfte in den sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Carben- und den benachbarten Carbonylliganden zu suchen sein, da die Natur der Carbenkohlenstoff-Metall-Bindung eine solche bevorzugte Anordnung nicht erwarten läßt. So tritt z. B. in Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0)⁶⁾ bis -80°C nur ein ^{13}C -NMR-Signal für die vier *cis*-ständigen Carbonylliganden auf⁷⁾, was den Schluß nahelegt, daß in diesem Fall der Carbenligand relativ leicht um seine Bindung zum Metall rotiert und die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Liganden nicht sehr ausgeprägt sind.

Eine merkliche sterische Hinderung sollte dagegen zu erwarten sein, wenn sperrigere Carbenliganden als das Methoxyphenylcarben koordinativ gebunden sind. Die sterischen Ligand-Ligand-Wechselwirkungen sollten ferner durch benachbarte Liganden mit größerer Raumbeanspruchung als CO weiter erhöht werden.

Besonders sperrige Liganden sind cyclische Carbene wie z. B. 1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-yliden, deren Pentacarbonylchrom(0)- und Tetracarbonyl-eisen(0)-Komplexe durch Thermolyse der entsprechenden Azolium-carbonylmetallate leicht zugänglich sind⁸⁻¹⁰⁾. Die Synthese einer Metallverbindung mit zwei derartigen Liganden in *cis*-Stellung – *cis*-Tetracarbonylbis(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)chrom(0) – gelang mit sehr geringer Ausbeute erstmals durch photoinduzierte Disproportionierung von Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)chrom(0) (**1**)¹¹⁾. Wir fanden, daß sich solche, für das Studium sterischer Ligand-Ligand-Wechselwirkungen besonders geeignete, *cis*-Dicarbenkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs einfacher und mit besseren Ausbeuten durch Erhitzen der Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)-Komplexe auf $100-150^\circ\text{C}$ oder durch Umsetzung mit Basen wie Tricyclohexylphosphin oder Pyridin darstellen lassen.

Die thermische Disproportionierung (Gl. 1) läuft bei **2** am raschesten ab, während für die Darstellung von **4** die Reaktion von **1** mit Tricyclohexylphosphin vorteilhafter ist.

Die *cis*-Dicarbenkomplexe **5** und **6** sind ebenso wie **4**¹¹⁾ thermisch ungewöhnlich stabil. Sie schmelzen unzersetzt bei 235 bzw. 262°C und beginnen sich erst ab etwa 250 bzw. 270°C merklich zu zersetzen.

³⁾ C. G. Kreiter und E. O. Fischer, Pure Appl. Chem., Special Supplement, Selected lectures from various symposia within the XXIIIrd IUPAC Congress, Boston, Mass., USA, 25 – 30th July 1971, Vol. VI, S. 151.

⁴⁾ F. A. Cotton und C. M. Lukehart, Progr. Inorg. Chem. **16**, 487 (1972).

⁵⁾ D. J. Cardin, B. Çetinkaya und M. F. Lappert, Chem. Rev. **72**, 545 (1972).

⁶⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

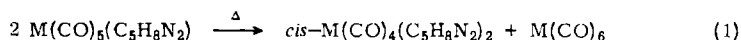
⁷⁾ C. G. Kreiter, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁸⁾ K. Öfele, J. Organomet. Chem. **12**, P 42 (1968).

⁹⁾ K. Öfele und C. G. Kreiter, in Vorbereitung.

¹⁰⁾ K. Öfele und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **105**, 529 (1972).

¹¹⁾ K. Öfele und M. Herberhold, Angew. Chem. **82**, 775 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 739 (1970).



1: M = Cr

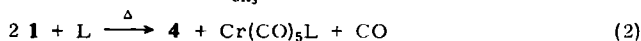
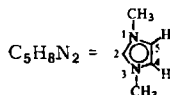
4: M = Cr

2: M = Mo

5: M = Mo

3: M = W

6: M = W

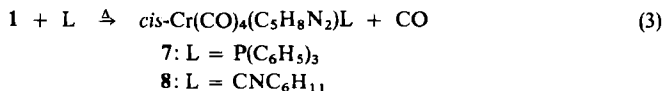
L = P(c-C₆H₁₁)₃, PyTab. 1. CO-Streckschwingungen von 4–8 in cm⁻¹

<i>cis</i> -Cr(CO) ₄ (C ₅ H ₈ N ₂) ₂ (4)	1980 m, 1866 sh, 1850 s, 1832 sh ^{a)}
<i>cis</i> -Mo(CO) ₄ (C ₅ H ₈ N ₂) ₂ (5)	1984 m, 1869 m, 1852 s, 1834 m ^{a)}
<i>cis</i> -W(CO) ₄ (C ₅ H ₈ N ₂) ₂ (6)	1989 m, 1870 m, 1849 s, 1837 sh ^{a)}
<i>cis</i> -Cr(CO) ₄ (C ₅ H ₈ N ₂)[P(C ₆ H ₅) ₃] (7)	1996 m, 1895 m, 1871 s, 1863 sh ^{b)}
<i>cis</i> -Cr(CO) ₄ (C ₅ H ₈ N ₂)(CNC ₆ H ₁₁) (8)	1995 m, 1899 sh, 1884 s, 1870 sh ^{b)}

^{a)} In Benzol.^{b)} In Schwefelkohlenstoff.

Die *cis*-Konfiguration der neuen Dicarbenkomplexe 5 und 6 geht aus ihren jeweils vier CO-Streckschwingungen, entsprechend der lokalen Symmetrie C_{2v}, hervor (Tab. 1). Das Dipolmoment von 4 mit 10.45 ± 0.1 D (in Benzol) entspricht ferner der Vektorsumme zweier einen Winkel von 90° einschließender Einzeldipole des Monocarbenkomplexes; z. B. weist 2 ein Dipolmoment von 7.34 ± 0.1 D (in Benzol) auf. Für 5 wurde zusätzlich die *cis*-Konfiguration durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen¹²⁾. *cis*-Tetracarbonyldicarben-Komplexe wurden inzwischen durch Umsetzung von Hexacarbonylchrom(0) mit elektronenreichen Olefinen¹³⁾ oder durch Addition von Lithium-dimethylphosphid an Hexacarbonylchrom(0) oder -wolfram(0) und nachfolgender Äthylierung erhalten¹⁴⁾.

Weniger basische Phosphine wie Triphenylphosphin, aber auch Cyclohexylisonitril reagieren mit 1 nicht entsprechend Gl. (2), sondern unter Substitution eines *cis*-ständigen CO-Liganden:



Bei der Reaktion mit Cyclohexylisonitril entsteht neben 8 auch der disubstituierte Carbenkomplex *fac*-Cr(CO)₃(C₅H₈N₂)(CNC₆H₁₁)₂. Im Gegensatz zur Reaktion tert. Phosphine mit Pentacarbonyl(alkoxyalkylcarben)chrom(0) oder -wolfram(0)¹⁵⁾ bilden sich bei der Umsetzung (3) nur die *cis*-konfigurierten Komplexe.

¹²⁾ G. Huttner, unveröffentlichte Ergebnisse.¹³⁾ B. Çetinkaya, P. Dixneuf und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 206; D. J. Cardin, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, M. F. Lappert, E. W. Randall und E. Rosenberg, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1982.¹⁴⁾ E. O. Fischer, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. W. Meineke, Chem. Ber. **105**, 2558 (1972).¹⁵⁾ E. O. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. **107**, 657 (1974).

Die Komplexe 4–8 wurden über einen weiten Temperaturbereich ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Im folgenden werden ihre ^1H -NMR-Daten und die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 4 und 5 diskutiert.

NMR-Spektren

4³⁾, 5 und 6 zeigen bei etwa -40°C nur je zwei Singulettis um $\delta = 7.2$ und 3.6 ppm mit den relativen Intensitäten 1 : 3, die den Ring- und den *N*-Methylprotonen entsprechen (Tab. 2). Beim weiteren Abkühlen der Lösungen verbreitert sich das *N*-Methylsignal sehr stark und spaltet schließlich in zwei gleichintensive, etwa 1 ppm auseinander liegende Singulettis auf. Gleiches wird auch am Ringprotonensignal bei etwas tieferer Temperatur registriert, die Aufspaltung ist mit ca. 0.2 ppm deutlich kleiner. Da die Tieftemperatur-Grenzspektren von 4–6 erst bei verhältnismäßig niederen Temperaturen erhalten werden, tritt hier bereits eine viskositätsbedingte Signalverbreiterung auf, so daß eine zu erwartende Spin-Spin-Aufspaltung der Ringprotonensignale nicht beobachtet werden kann. Im Falle von 5 läßt sich eine Kopplung $^3J_{\text{HH}} \leq 1.5$ Hz aus den Halbwertsbreiten der Signale bei -112°C abschätzen.

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten von 4–8. Chemische Verschiebungen in ppm rel. TMS, T Meßtemperatur, T_K Koaleszenztemperatur der *N*-Methylsignale, $\Delta G_{T_K}^\ddagger$ freie Aktivierungsenthalpie der Carbenligandrotation (± 0.2 kcal/mol)

	$\delta\text{H}_{4,5}$	δNCH_3	δH_L	T ($^\circ\text{C}$)	T_K ($^\circ\text{C}$)	$\Delta G_{T_K}^\ddagger$ (kcal/mol)	
<i>cis</i> -Cr(CO) ₄ (C ₅ H ₈ N ₂) ₂ (4)	7.27 7.56 7.33	3.58 4.11 3.03		–38 –88	–68	9.6	a, c)
<i>cis</i> -Mo(CO) ₄ (C ₅ H ₈ N ₂) ₂ (5)	7.01 7.29 7.14	3.57 3.97 3.04		–30 –112	–95	8.5	b, d)
<i>cis</i> -W(CO) ₄ (C ₅ H ₈ N ₂) ₂ (6)	7.10 7.33 7.17	3.55 3.98 3.03		–30 –117	–77	9.2	a, d)
<i>cis</i> -Cr(CO) ₄ (C ₅ H ₈ N ₂)[P(C ₆ H ₅) ₃] (7)	7.13	3.72	7.52	30			b, c)
<i>cis</i> -Cr(CO) ₄ (C ₅ H ₈ N ₂)(CNC ₆ H ₁₁) (8)	7.06	3.91	1.62	–59			b, d)

a) Messung bei 90 MHz.

b) Messung bei 60 MHz.

c) In [D₆]Aceton.

d) In [D₆]Dimethyläther.

Die Aufspaltung und die Koaleszenztemperaturen der *N*-Methylsignale wurden zur Berechnung der Freien Aktivierungsenthalpien der in 4–6 zur Signalausmittlung führenden Ligandbewegung benutzt¹⁶⁾. Die Koaleszenztemperaturen können mit einem Fehler von $\pm 3^\circ\text{C}$ behaftet sein, da die Eichung mit der Methanolkapillaren¹⁷⁾ sowohl aufgrund der Signallage von Methanol und 4–8 als auch wegen der unterhalb -60°C liegenden Temperaturen nicht direkt durchgeführt werden kann. Die Enthalpiewerte können daher um 0.2 kcal/mol nach oben oder unten schwanken.

¹⁶⁾ H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 219 (1970).

¹⁷⁾ A. L. Van Geet, Anal. Chem. 40, 2227 (1968).

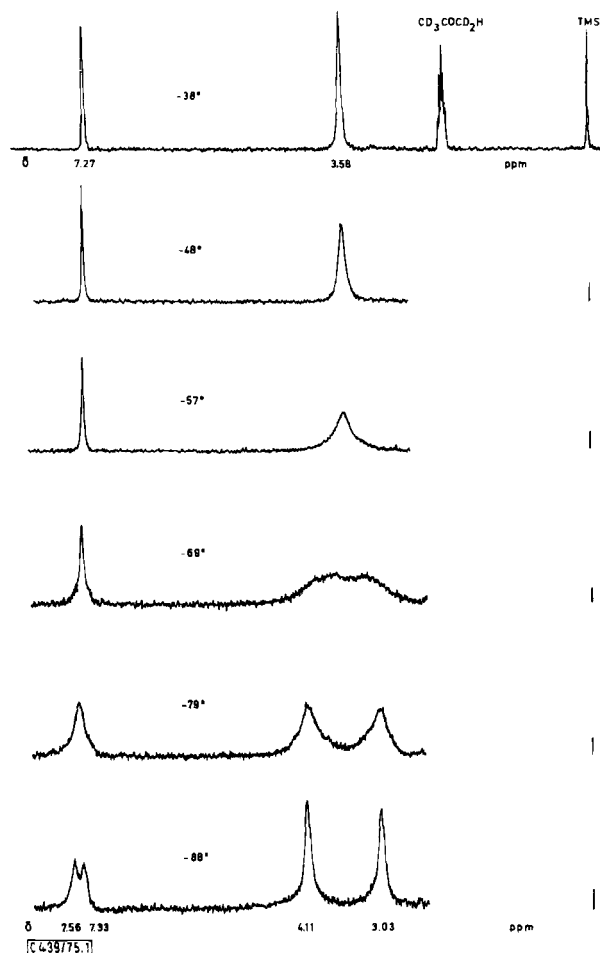


Abb. 1. ^1H -FT-NMR-Spektrum von $\text{cis-Cr(CO)}_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2$ (4) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei verschiedenen Temperaturen. Meßfrequenz 90 MHz

7 und 8 zeigen neben den beiden Singulett des 1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-yliden-Liganden Multipletts für die Phenyl- bzw. Cyclohexylprotonen. An beiden Komplexen konnten bisher nur viskositätsbedingte Signalverbreiterungen beobachtet werden.

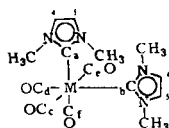
Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 4 wurde sowohl für den Hoch- als auch für den Tieftemperaturbereich aufgenommen, das von 5 nur für den Hochtemperaturbereich (Tab. 3). Die Zuordnung der wenigen Signale wird anhand ihrer chemischen Verschiebungen durchgeführt. Die Differenzierung der beiden Carbonylsignale basiert auf der Beobachtung, daß Carbonyl-Kohlenstoffatome in *trans*-Stellung zu Liganden mit hohem Donor-Akzeptor-Verhältnis schwächer abgeschirmt sind als solche in *cis*-Stellung^{18,19}. Wir ordnen daher die Carbonylsignale bei tiefstem Feld $\text{CO}_{\text{d,f}}$ zu. Beim Abkühlen verändert

¹⁸) P. S. Braterman und D. W. Milne, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1027.

¹⁹) L. J. Todd und J. R. Wilkinson, J. Organomet. Chem. 77, 1 (1974).

nur das *N*-Methyl-Kohlenstoffsignal seine Form und spaltet schließlich bei -75°C in zwei gleichintensive Signale auf.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten von 4, 5. Chemische Verschiebungen in ppm rel. TMS, *T* Meßtemperatur



	$\delta\text{CO}_{d,f}$	$\delta\text{CO}_{c,e}$	$\delta\text{C}_{a,b}$	$\delta\text{C}_{4,5}$	δNCH_3	<i>T</i> ($^{\circ}\text{C}$)	
<i>cis</i> -Cr(CO) ₄ (C ₅ H ₈ N ₂) ₂ (4)	229.5	223.6	198.9	123.5	38.4	-30	a)
	229.4	223.4	198.9	123.5	39.3	-90	
					37.5		
<i>cis</i> -Mo(CO) ₄ (C ₅ H ₈ N ₂) ₂ (5)	220.6	213.1	196.0	123.1	39.2	25	b)

a) In [D₆]Aceton/THF (1 : 1).

b) In [D₆]Aceton.

Die am Metall koordinierten Ringkohlenstoffatome sind nicht so extrem entschirmt wie das Carbenkohlenstoffatom in Pentacarbonyl(aminocarben)chrom(0)-Komplexen^{20–22)}, die Signale liegen im gleichen Bereich wie die anderer cyclischer Carbenliganden⁹⁾. Auffällig ist die geringe Signalverschiebung des Carbenkohlenstoffs beim Übergang vom Chrom zum Molybdän als Zentralmetall; dagegen sind die Carbonylsignale wie erwartet um etwa 10 ppm nach höheren Feldstärken verschoben.

Diskussion

Die NMR-Tiefemperaturgrenzspektren der *cis*-Dicarbenkomplexe 4–6 spiegeln deren Geometrie wider. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 4 (Tab. 3) liefert den Beweis, daß beide cyclischen Carbenliganden chemisch äquivalent sind, da nur ein Signal für die Carbenkohlenstoffatome auftritt. Aus der Aufspaltung der *N*-Methylsignale folgt eine durch Nachbargruppen bedingte Erniedrigung der C_{2v} -Symmetrie der 1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-yliden-Liganden nach C_s . Dies ist mit einer Struktur vereinbar, in welcher die Ringebenen beider Carbenliganden propellerartig „auf Lücke“ zu den jeweils *cis*-ständigen Liganden angeordnet sind. Ähnliche propellerartige Anordnungen aromatischer Ringe wurden an Triarylcarbenium-Ionen^{23–25)} und an Triarylmethanen^{26, 27)} NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

²⁰⁾ J. A. Connor, E. M. Jones, E. W. Randall und E. Rosenberg, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2419.

²¹⁾ E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfus und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **106**, 3893 (1973).

²²⁾ G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wüller und L. J. Todd, Inorg. Chem. **12**, 1071 (1973).

²³⁾ A. K. Colter, I. I. Schuster und R. J. Kurland, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2278 (1965).

²⁴⁾ R. J. Kurland, I. I. Schuster und A. K. Colter, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2279 (1965).

²⁵⁾ J. W. Rakshys jr., S. V. McKinley und H. H. Freedman, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6522 (1971).

²⁶⁾ A. Rieker und H. Kessler, Tetrahedron Lett. **1969**, 1227.

²⁷⁾ H. Kessler, A. Moosmayer und A. Rieker, Tetrahedron **25**, 287 (1969).

Da die Ringebene jedes Carbenliganden sowohl um $\approx 45^\circ$ als auch um $\approx 135^\circ$ relativ zur Carbenkohlenstoff-Metall-Bindung des anderen Carbenliganden geneigt sein kann, sind von 4 zwei Konformationen möglich, die sich durch ihre Helizität unterscheiden. Eine Konformation, in der ein Carbenligand um $\approx 45^\circ$, der andere aber um $\approx 135^\circ$ verdreht ist, ist räumlich nicht möglich. Als Folge der propellerartigen Ligandenanordnung stehen zwei *N*-Methylgruppen über den Fünfringebenen, die beiden anderen weisen in Lücken zwischen zwei Carbonylliganden. Die großen chemischen Verschiebungen der *N*-Methylgruppen (Tab. 2, 3) dürften in erster Linie auf Ringstromeffekte²⁸⁾ zurückzuführen sein. Dieser offenkundige Nachweis eines Ringstromes in den heterocyclischen Carbenliganden der Komplexe 4–6 läßt auf eine Beibehaltung des aromatischen Charakters des 1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-yliden-Systems auch im komplexgebundenen Zustand schließen. Aufschlußreich ist der Vergleich von 4–6 mit 7 und 8; hier erscheinen die *N*-Methylsignale bei $\delta = 3.72$ und 3.91 ppm, entsprechen also den schwächer abgeschirmten *N*-Methylprotonen in 4–6, welche nicht durch Ringstromeffekte beeinflußt sind. Die geringe Differenzierung der Ringprotonen und die identischen ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome $\text{C}_{4,5}$ unterstreichen diese Deutung zusätzlich.

Das Zusammenfallen der *N*-Methyl- bzw. der Ringprotonensignale von 4–6 mit steigenden Temperaturen läßt sich mit einer rascher werdenden Rotation der $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$ -Liganden um die Carbenkohlenstoff-Metall-Bindung erklären. Die große Raumbeanspruchung der beiden Carbenliganden legt die Vermutung nahe, daß ihre Bewegungen nicht unabhängig voneinander ablaufen können. Beim Übergang der Konformation

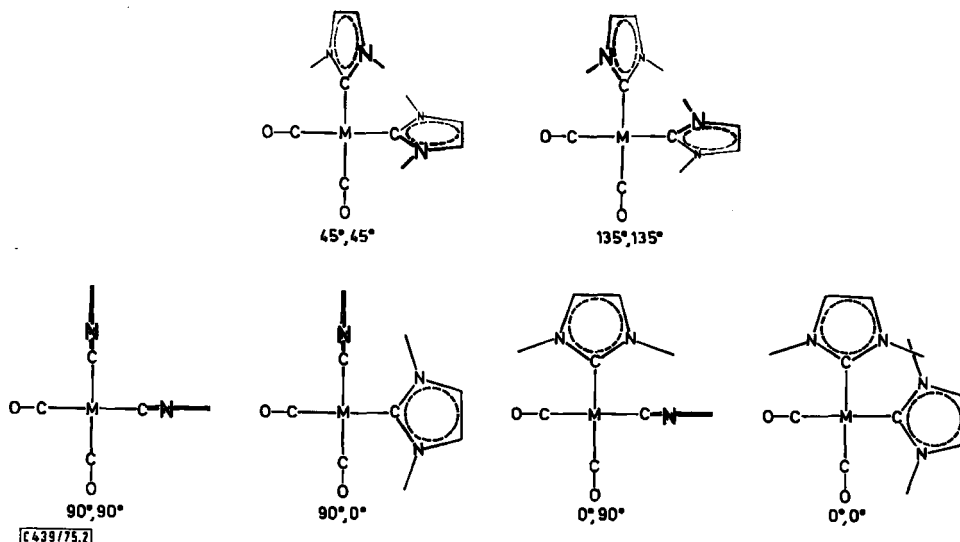


Abb. 2. Schematische Darstellung der $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), helicale Konformationen und denkbare Übergangszustände zwischen diesen. Zwei Hauptachsen des Koordinationsoktaeders liegen in der Projektionsebene, die dritte steht senkrecht darauf und ist wie auch die CO-Liganden in *c*- und *e*-Stellung aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

²⁸⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 141 u. f., Pergamon Press, Oxford 1965.

$45^\circ, 45^\circ$ in $135^\circ, 135^\circ$ (Abb. 2) sind nur die Übergänge $90^\circ, 90^\circ$, $0^\circ, 90^\circ$ und $90^\circ, 0^\circ$ möglich, $0^\circ, 0^\circ$ sollte sterisch unmöglich sein.

Im Übergangszustand $90^\circ, 90^\circ$ ist mit einer sterischen Wechselwirkung zwischen den vier *N*-Methylgruppen und den *c*- und *e*-ständigen Carbonylliganden (Kohlenstoff-Bezeichnung siehe Tab. 3) zu rechnen, bei $0^\circ, 90^\circ$ ($90^\circ, 0^\circ$) mit einer Hinderung zwischen den *N*-Methylgruppen des *a*-(*b*-) mit dem *b*-(*a*-)Carbenliganden und der *d*-(*f*-)Carbonylgruppe sowie mit einer Wechselwirkung zwischen den *N*-Methylgruppen des *b*-(*a*-)Carbenliganden und den *c*- und *e*-Carbonylgruppen. Die drei möglichen Übergangszustände sind ahelical. $90^\circ, 90^\circ$ sollte sich energetisch von $0^\circ, 90^\circ$ ($90^\circ, 0^\circ$) unterscheiden.

Da die Ligandrotation in 4–6 vordergründig nur durch sterische Effekte gehindert wird, ist der Schluß zulässig, daß die Energiebarriere ein Maß für die Länge der Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung darstellt, die ihrerseits von den kovalenten Bindungsradien des Metalls und des Carbenkohlenstoffs sowie dem Ausmaß der Rückbindung abhängt. Die freien Aktivierungsenthalpien der Carbenligandrotation zeigen, daß im Chromkomplex 4 der kleinste, im Molybdänkomplex 5 der größte Bindungsabstand vorliegt, die Wolfram-Carbenkohlenstoff-Bindungslänge sollte dazwischen liegen. Zu ähnlichen Schlüssen haben bereits früher die *E-Z*-Isomerenverhältnisse und Isomerisierungsbarrieren der Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs³⁾ geführt. Hier ergab sich ferner, daß Molybdän die schwächste Rückbindung zum Carbenkohlenstoff ausbildet. Die Meßergebnisse an 7 und 8 lassen zwei Deutungen zu. Im Gegensatz zu 4–6 könnte die chemische Verschiebung zwischen den *N*-Methylgruppen in 7 und 8 wegen des Fehlens von Ringstromeffekten zu klein sein, um beobachtet zu werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß die Rotationsbarriere des Carbenliganden in 7 und 8 kleiner als 8 kcal/mol ist. Da der Triphenylphosphin- bzw. der Cyclohexylisonitril-Ligand sterisch weniger anspruchsvoll als der 1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-yliden-Rest ist, geben wir der zweiten Deutung den Vorzug.

Offenbar bedarf es sehr sperriger Liganden in *cis*-Stellung zu einem 1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-yliden-Liganden, um dessen Rotation um die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung in oktaedrischen Komplexen merklich zu behindern. Um so überraschender sind die recht hohen Rotationsbarrieren von 1,3-Diäthylimidazolidin-2-yliden-Liganden in quadratisch planaren Rhodiumkomplexen²⁹⁾. Der Grund dafür ist wohl in der nur schwachen sterischen Wechselwirkung zwischen Carbenligand und Nachbarliganden bei senkrechter Anordnung von Carben- und Koordinationsebene zu suchen, wodurch eine sehr geringe Energie resultiert. In oktaedrischen Komplexen sollte auch in der energetisch günstigsten Konformation noch eine deutliche sterische Wechselwirkung zwischen einem sperrigen Carbenliganden und den vier *cis*-ständigen Liganden vorhanden sein, wodurch der absolute Wert der Aktivierungsbarriere verkleinert wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, die diese Arbeit ermöglichten, sind wir für ihre Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

²⁹⁾ M. J. Doyle und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 679.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Messungen: Spektrometer Varian A 60, Jeol C 60HL und Bruker HFX-90. — ¹³C-FT-NMR-Messungen: 22.63 MHz, Bruker HFX-90. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 21 mit LiF- bzw. NaCl-Prismen.

Alle Versuche müssen unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden, die verwendeten Lösungsmittel sollen sauerstoff- und wasserfrei sein.

a) *cis-Tetracarbonylbis(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)chrom(0)* (**4**): 4.00 g (13.9 mmol) Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)chrom(0) (**1**) und 1.96 g (7.0 mmol) Tricyclohexylphosphin werden in einem 100-ml-Schlenkrohr mit Quecksilber-Überdruckventil unter Rühren 8 h auf 105 °C erhitzt. Die Schmelze wird mit fortschreitender Reaktion durch auskristallisierendes **4** immer zähflüssiger. Nach dem Abkühlen wird der erstarrte Schmelzkuchen mit 20 ml Äther digeriert und der schwerlösliche Dicarbenkomplex abgesaugt. Nach Waschen mit 5 mal 10 ml Äther und Trocknen i. Vak. löst man das Rohprodukt mit 50 ml THF von der Fritte. Das gelbe Filtrat wird i. Vak. auf ca. 5 ml eingengt. Durch Zusatz von 25 ml Äther bei 0 °C wird reines **4** ausgefällt. Die gelben Kristalle werden 2 mal mit je 10 ml Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.98 g (80 %, bezogen auf **1**), Schmp. 230 °C.

C₁₄H₁₆CrN₄O₄ (356.3) Ber. C 47.19 H 4.52 Cr 14.59 N 15.72

Gef. C 46.88 H 4.64 Cr 14.74 N 15.55

b) *cis-Tetracarbonylbis(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)molybdän(0)* (**5**): 2.80 g (10.4 mmol) Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)molybdän(0) (**2**) werden in einem Schlenkrohr solange i. Vak. auf 80–85 °C erhitzt, bis kein Hexacarbonylmolybdän(0) mehr absublimiert (ca. 4 h). Die Masse soll dabei nicht zum Schmelzen kommen. Den braunen Sublimationsrückstand löst man in 50 ml THF, filtriert über eine G4-Fritte und engt das bräunliche Filtrat auf etwa 5 ml ein. Durch Zusatz von 25 ml Äther bei 0 °C wird der Dicarbenkomplex ausgefällt. Er wird mit je 2 mal 10 ml Methanol/Wasser (1:1) und Äther gewaschen und getrocknet. Erneutes Lösen in THF, Filtrieren und Ausfällen mit Äther wie oben liefert reines **5**. Ausb. 1.03 g (62 %, bezogen auf **2**), gelbe Kristalle, Schmp. 235 °C.

C₁₄H₁₆MoN₄O₄ (400.2) Ber. C 42.01 H 4.03 Mo 23.97 N 13.99

Gef. C 41.79 H 4.05 Mo 23.02 N 13.82

c) *cis-Tetracarbonylbis(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)wolfram(0)* (**6**): 6.65 g (16.0 mmol) Pentacarbonyl(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)wolfram(0) (**3**) werden in einem Schlenkrohr unter Rühren 10 h i. Vak. auf 135 °C erhitzt. Es entsteht eine schwarzbraune zähe Schmelze, aus der Hexacarbonylwolfram(0) absublimiert. Nach dem Abkühlen wird die erstarrte Schmelze mit 20 ml Äther digeriert. Nach Absaugen und Waschen mit 2 mal 10 ml Äther wird das Rohprodukt auf der Fritte in 100 ml THF gelöst. Das Filtrat wird i. Vak. zur Trockene gebracht, der Rückstand 2 mal mit je 10 ml Methanol und Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.45 g (63 %, bezogen auf **3**), gelbe Kristalle, Schmp. 262 °C.

C₁₄H₁₆N₄O₄W (488.2) Ber. C 34.45 H 3.30 N 11.48 Gef. C 34.38 H 3.45 N 11.20

d) *cis-Tetracarbonyl(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)(triphenylphosphin)chrom(0)* (**7**): Die Lösung von 0.60 g (2.1 mmol) **1** und 0.68 g (3.1 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml Benzol wird in einem 30-ml-Kölbchen mit aufgesetztem Liebigkühler und Quecksilber-Überdruckventil 7.5 h unter Rückfluß erhitzt. Etwa 60 ml CO werden freigesetzt. Die erkaltete gelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert, das Filtrat i. Vak. eingengt, der sirupöse Rückstand durch Verreiben mit 5 ml Hexan zur Kristallisation gebracht, auf eine G4-Fritte geschlämmt und 5 mal mit je 5 ml Hexan sowie 3 mal mit 5 ml Äther gewaschen. Man löst das Rohprodukt mit 10 ml THF von der Fritte, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab, wäscht die verbleibenden gelben Kristalle 2 mal mit je

5 ml Hexan und trocknet i. Hochvak. Ausb. 0.415 g (38 %, bezogen auf 1), Schmp. 206–210°C (Zers.).

$C_{27}H_{23}CrN_2O_4P$ (522.6) Ber. C 62.07 H 4.44 Cr 9.95 N 5.36

Gef. C 62.22 H 4.53 Cr 9.86 N 5.19

e) *cis*-Tetracarbonyl(cyclohexylisonitril)(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)chrom(0) (8): Die Lösung von 0.60 g (2.1 mmol) 1 und 0.26 g (2.5 mmol) Cyclohexylisonitril in 20 ml Benzol wird wie vorstehend unter Rückfluß erhitzt und über eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. bis zur sirupartigen Konsistenz eingeeengt. Durch Verreiben mit 3 ml Hexan wird die Kristallisation eingeleitet. Die Suspension wird filtriert. Die auf der Fritte verbleibenden Kristalle werden mit 3 ml Äther/Hexan (2:1) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.10 g (10.6 %, bezogen auf 1) *fac*-Tricarbonylbis(cyclohexylisonitril)(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)chrom(0).

Das Filtrat wird wieder eingeeengt und der ölige Rückstand mit 2 ml Hexan bei –20°C zum Auskristallisieren gebracht. Nach Auflösen in Äther, Filtrieren, Einengen, Versetzen mit 2 ml Hexan und Waschen mit wenig Hexan werden die gelblichen Kristalle von 8 i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.35 g (46 %, bezogen auf 1), Schmp. 86–89°C.

$C_{16}H_{19}CrN_3O_4$ (369.3) Ber. C 52.03 H 5.19 Cr 14.08 N 11.38

Gef. C 53.03 H 5.42 Cr 14.19 N 11.42

[439/75]