

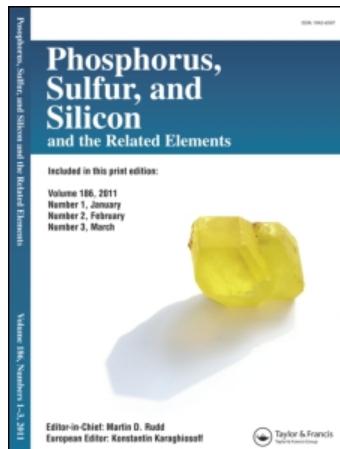
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

HETEROCYCLEN ALS LIGANDEN XXII. 2-CHALKOGENOIMIDAZOLINE ALS LIGANDEN IN PENTACARBONYLMETALL-KOMPLEXEN

Norbert Kuhn^a; Riad Fawzi^a; Thomas Kratz^a; Manfred Steimann^a; Gerald Henkel^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Tübingen, Deutschland ^b Fachbereich 6 (Chemie) der Universität-Gesamthochschule Duisburg, Duisburg, Deutschland

To cite this Article Kuhn, Norbert , Fawzi, Riad , Kratz, Thomas , Steimann, Manfred and Henkel, Gerald(1996) 'HETEROCYCLEN ALS LIGANDEN XXII. 2-CHALKOGENOIMIDAZOLINE ALS LIGANDEN IN PENTACARBONYLMETALL-KOMPLEXEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 108: 1, 107 – 119

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608029645

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608029645>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

HETEROCYCLEN ALS LIGANDEN XXII.† 2-CHALKOGENOIMIDAZOLINE ALS LIGANDEN IN PENTACARBONYLMETALL-KOMPLEXEN

NORBERT KUHN,‡ RIAD FAWZI, THOMAS KRATZ
und MANFRED STEIMANN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen, Deutschland*

und

GERALD HENKEL

*Fachbereich 6 (Chemie) der Universität-Gesamthochschule Duisburg
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg, Deutschland*

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

(Received July 27, 1995; in final form September 5, 1995)

The chalcogenoimidazoline complexes $\overline{\text{NR}}-\text{CMe}-\text{CMe}-\text{NR}-\overline{\text{C}}=\text{X}\cdot\text{M}(\text{CO})_5$ (VIII–XI; R = Me, iso-Pr; X = S, Se, Te; M = Cr, Mo, W) are obtained from the metal hexacarbonyls (M = Cr, Mo, W) and the chalcogenoimidazolines IV–VII. In these complexes the chalcogeno ligands exhibit strong donor properties according to the sequence Te > Se > S which is demonstrated by n. m. r. and i. r. data. The X-ray structures of $\overline{\text{N(iso-Pr)}}-\text{CMe}-\text{CMe}-\text{N(iso-Pr)}-\overline{\text{C}}=\text{X}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ (X = S; Se; VIIIa, IXa) are reported.

Key words: Imidazole; Group 6, carbonyl, metal complexes, crystal structure.

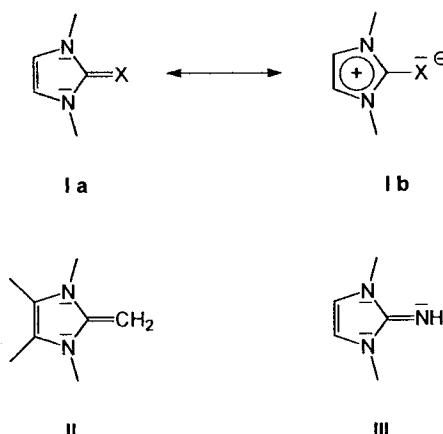
EINLEITUNG

Bedingt durch die ausgeprägte Tendenz des Imidazol-Rings zur Übernahme einer positiven Formalladung¹ weisen Imidazolin-Derivate des Typs I bipolare Eigenschaften auf. Dies führt zur Ausbildung bemerkenswert stabiler Komplexe von 1,3,4,5-Tetramethyl-2-methylenimidazolin II^{2–4} und 2-Imino-1,3-dimethylimidazolin III,⁵ hierin sind beide Liganden ausschließlich über den in 2-Stellung befindlichen Substituenten mit dem Komplexzentrum verbunden.

Imidazolin-2-thione (I, X = S) sind als cyclische Derivate des Thioharnstoffs seit langer Zeit fester Bestandteil komplexchemischer Arbeiten,⁶ haben in der metallorganischen Chemie jedoch bislang kaum Verwendung gefunden.⁷ Die kürzlich erfolgte Synthese auch der Selen^{8,9} bzw. Tellur¹⁰ enthaltenden Analogen legt eine vergleichende Betrachtung dieser Ligandsysteme nahe.

†Teil XXI: N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser und R. Boese, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

‡Correspondence to: Prof. Dr. N. Kuhn.

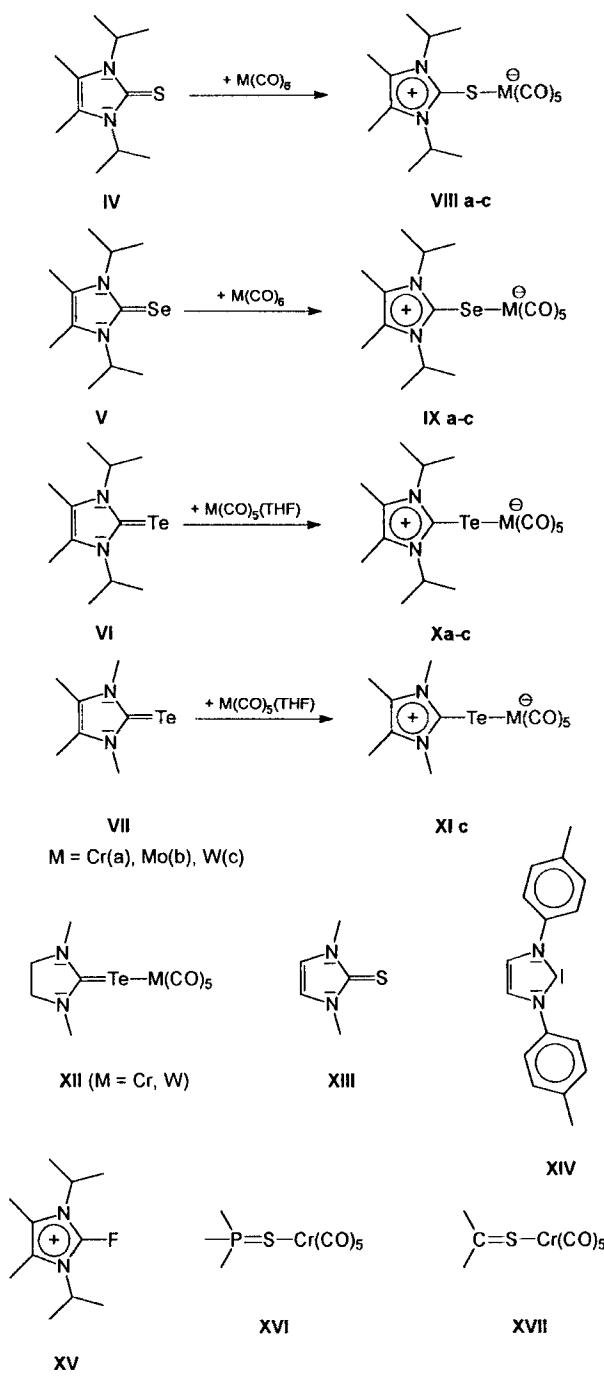


SCHEMA I

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN DER KOMPLEXE $M(CO)_5L$ ($M = Cr, Mo, W$; $L = 1,3$ -DIALKYL-2-CHALKOGENO-4,5-DIMETHYLMIDAZOLIN)

Die leicht zugänglichen und stabilen Pentacarbonylmetall-Komplexe der Gruppe 6-Elemente des Typs $M(CO)_5L$ bieten durch Anwendung der NMR- sowie der Schwingungsspektroskopie gute Voraussetzungen zur Interpretation der Eigenschaften des an das $M(CO)_5$ -Fragment gebundenen Liganden L .¹¹ Wir haben deshalb zur Beurteilung der Koordinations-eigenschaften von 2-Chalkogenoimidazolinen deren Pentacarbonylmetall-Komplexe untersucht.

Durch photochemische Umsetzung der Hexacarbonyle mit den 2-Chalkogenoimidazolinen **IV** und **V** werden die Pentacarbonylmetall-Komplexe **VIII** und **IX** erwartungsgemäß in guten Ausbeuten als kurzzeitig luftstabile gefärbte Feststoffe erhalten (Tabelle I); zur Synthese der Tellur-haltigen Komplexe **X** und **XI** empfiehlt sich die *in situ* durch Photolyse der Hexacarbonyle erfolgende Synthese und Umsetzung der THF-Komplexe (Tabelle I). In Lösung zersetzen sich die Komplexe der schwereren Chalkogene bei thermischer Belastung und unter dem Einfluß von Licht im Verlauf weniger Tage (**IX**) bzw. Stunden (**X, XI**). Als Zerfallsprodukte können neben dem freigesetzten Chalkogen und Gruppe 6-Metall auch die Hexacarbonyle sowie, in geringen Mengen, die Pentacarbonylmetall-Komplexe des entsprechenden Imidazol-2-ylidens¹² nachgewiesen werden. Dieser Prozeß wird auch bei längerem Luftkontakt der isolierten Komplexe beobachtet. Die spektroskopischen Daten der Komplexe **VIII–XI** sind in Tabelle II aufgeführt; diese enthält zum Vergleich auch die Verschiebungswerte der freien Liganden **IV–VII**. Wegen der hohen Labilität in Lösung konnte der Datensatz der Tellur-Verbindungen **Xa** und **Xb** nur unvollständig ermittelt werden. In Pentacarbonylmetall-Komplexen des Typs $M(CO)_5L$ der Gruppe 6-Metalle ($M = Cr, Mo, W$) liefert die chemische Verschiebung der CO-Liganden im ^{13}C -NMR-Spektrum einen guten Hinweis auf den Synergismus der Donor/Akzeptorfähigkeit des Liganden L ¹⁴; die insbesondere für den hierzu *trans*-ständigen Carbonylliganden gegenüber $M(CO)_5$ ausgeprägte Verschiebung der Signallage zu tiefem Feld bei steigendem Donorcharakter erlaubt die entsprechende Eingruppierung



SCHEMA II

TABELLE I
Darstellung und analytische Daten der Komplexe **VIII–XI**

| Verb. | Darstellung ^a (% Ausb.) | Farbe | Analyse Gef. (ber.) (%) | | |
|--------------|---------------------------------------|----------|-------------------------|------|-------|
| | | | C | H | N |
| VIIIa | A (47) | gelb | 47.29 | 4.57 | 6.80 |
| | | | (47.51) | 4.99 | 6.93) |
| VIIIb | A (64) | gelb | 42.71 | 4.45 | 6.19 |
| | | | (42.86) | 4.51 | 6.25) |
| VIIIc | A (87) | gelb | 35.79 | 3.59 | 5.11 |
| | | | (35.83) | 3.77 | 5.22) |
| IXa | A (66) | orange | 42.23 | 4.30 | 6.11 |
| | | | (42.58) | 4.48 | 6.21) |
| IXb | A (86) | grün | 38.49 | 3.95 | 5.50 |
| | | | (38.80) | 4.08 | 5.66) |
| IXc | A (85) | grün | 32.70 | 3.39 | 4.61 |
| | | | (32.95) | 3.46 | 4.80) |
| Xa | B (54) | gelbgrün | 38.09 | 3.87 | 5.55 |
| | | | 38.43 | 4.04 | 5.60) |
| Xb | B (52) | grün | 35.21 | 3.37 | 5.00 |
| | | | (35.33) | 3.71 | 5.15) |
| Xc | B (75) | grün | 30.09 | 3.07 | 4.14 |
| | | | (30.41) | 3.20 | 4.43) |
| XIc | B (50) | gelbgrün | 24.88 | 2.04 | 4.85 |
| | | | (25.03) | 2.11 | 4.87) |

^aVgl. Exp. Teil

der 2-Chalkogenoimidazoline als starke Donorliganden etwa entsprechend den Koordinationseigenschaften der tertiären Phosphane¹⁵ und Imidazol-2-ylidene.^{12,16} Deutlich sichtbar für alle betrachteten Metallzentren ist die Zunahme des Donorcharakters der Imidazolin-Liganden in der Abfolge **VI**, **VII** > **V** > **IV** (entspr. Te > Se > S), wie dies bereits für die Liganden Me_2X ,¹⁷ $\text{R}_3\text{P}=\text{X}$ ¹⁸ und $\text{R}_2\text{C}=\text{X}$ ¹⁹ beobachtet und auf Grund neuerer theoretischer Arbeiten²⁰ gefordert wurde.

Erwartungsgemäß finden sich in den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **VIII–XI** (Tabelle II) bei den chemischen Verschiebungen bezüglich der Liganden **IV–VII** nur

TABELLE II
Spektroskopische Daten der Verbindungen IV–XI

| Verb. | NMR (δ [ppm]) ^a | | | IR (ν CO [cm^{-1}]) ^c | |
|------------------------|---|--|---|--|-----|
| | ^1H | ^{13}C | $^{77}\text{Se}/^{125}\text{Te}$ ^b | | |
| IV^d | 5.87 (sept, 2H; 1,3- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.67 (s, (C4,5), 49.02 (1,3- 6H; C4,5-CH ₃), 1.17 (d, 12H; 1,3- ((1,3-CH(CH ₃) ₂), CH(CH ₃) ₂ , $^3J = 7.0$ 9.99 (C4,5-CH ₃) Hz) | 163.04 (C2), 120.65 | --- | --- | --- |
| V^e | 6.22 (sept, 2H; 1,3- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.60 (s, (C4,5), 51.70 (1,3- 6H; C4,5-CH ₃), 1.11 (d, 12H; 1,3- ((1,3-CH(CH ₃) ₂), CH(CH ₃) ₂ , $^3J = 9.3$ 10.11 (C4,5-CH ₃) Hz) | 157.60 (C2), 123.03 | 18.83 | --- | --- |
| VI^f | 6.11 (sept, 2H; 1,3- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.61 (s, (C4,5), 56.44 (1,3- 6H; C4,5-CH ₃), 1.07 (d, 12H; 1,3- ((1,3-CH(CH ₃) ₂), CH(CH ₃) ₂ , $^3J = 7.3$ 9.94 (C4,5-CH ₃) Hz) | 132.07 (C2), 125.27 | -167.82 | --- | --- |
| VII^f | 3.25 (s, 6H; C4,5- CH_3), 1.24 (s, 6H; (C4,5), 37.38 ((1,3- 1,3-CH ₃) CH_3), 9.23 (C4,5- CH ₃) | 130.98 (C2), 124.34 | -168.13 | --- | --- |
| VIIIa | 5.58 (sept, 2H; 1,3- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.49 (s, 6H; C4,5-CH ₃), 1.11 (d, 12H; 1,3- CH(CH ₃) ₂ , $^3J = 6.8$ 9.60 (C4,5-CH ₃) Hz) ((1,3-CH(CH ₃) ₂), 9.60 (C4,5-CH ₃) | 224.02 (CO _{tr}), 217.74 (CO _{cis}) | --- | 2054, 1967, 1944, 1924, 1873 | --- |
| VIIIb | 5.59 (sept, 2H; 1,3- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.49 (s, 6H; C4,5-CH ₃), 1.12 (d, 12H; 1,3- CH(CH ₃) ₂ , $^3J = 7.1$ 20.72 | 213.81 (CO _{tr}), 206.53 (CO _{cis}), 157.83 (C2), 123.81 | --- | 2063, 1978, 1939, 1913, 1873 | --- |

TABELLE II (Fortsetzung)

| Verb. | NMR (δ [ppm]) ^a | | | IR (ν CO[cm ⁻¹]) ^c |
|--------------|---|---|--|--|
| | ¹ H | ¹³ C | ⁷⁷ Se/ ¹²⁵ Te ^b | |
| | Hz) | ((1,3-CH(CH ₃) ₂), 9.63 (C4,5-CH ₃) | | |
| VIIIc | 5.55 (sept, 2H; 1,3- CH(CH ₃) ₂), 1.48 (s, 6H; C4,5-CH ₃), 1.11 (d, 12H; 1,3- CH(CH ₃) ₂ , ³ J = 7.1 Hz) | 201.55 (CO _{tr}), 199.70 (CO _{cis}), 156.66 (C2), 124.11 (C4,5), 51.07 (1,3- CH(CH ₃) ₂), 20.68 | --- | 2061, 1968, 1928, 1898, 1867 |
| IXa | 5.65 (sept, 2H; 1,3- CH(CH ₃) ₂), 1.41 (s, 6H; C4,5-CH ₃), 1.09 (d, 12H; 1,3- CH(CH ₃) ₂ , ³ J = 7.1 Hz) | 225.35 (CO _{tr}), 218.56 (CO _{cis}), 147.13 (C2), 125.89 (C4,5), 53.32 (1,3- CH(CH ₃) ₂), 20.80 | -265.5 | 2049, 1969, 1923, 1907, 1873 |
| IXb | 5.68 (sept, 2H; 1,3- CH(CH ₃) ₂), 1.43 (s, 6H; C4,5-CH ₃), 1.09 (d, 12H; 1,3- CH(CH ₃) ₂ , ³ J = 7.2 Hz) | 214.39 (CO _{tr}), 206.99 (CO _{cis}), 148.20 (C2), 125.41 (C4,5), 53.27 (1,3- CH(CH ₃) ₂), 20.70 | -253.5 | 2060, 1975, 1933, 1910, 1873 |
| IXc | 5.63 (sept, 2H; 1,3- CH(CH ₃) ₂), 1.44 (s, 6H; C4,5-CH ₃), 1.10 (d, 12H; 1,3- CH(CH ₃) ₂ , ³ J = 7.2 Hz) | 202.29 (CO _{tr}), 199.75 (CO _{cis}), 146.84 (C2), 125.65 (C4,5), 53.40 (1,3- CH(CH ₃) ₂), 20.69 | -282.1 | 2059, 1968, 1926, 1899, 1867 |
| Xa | 5.55 (sept, 2H; 1,3- CH(CH ₃) ₂), 1.40 (s, 6H; C4,5-CH ₃), 1.06 (d, 12H; 1,3- | 227.06 (CO _{tr}), 220.12 (CO _{cis}), 128.96 (C4,5), 57.57 (1,3-CH(CH ₃) ₂), | -370.5 | 2043, 1963, 1919, 1903, 1879 |

TABELLE II (Fortsetzung)

| Verb. | NMR (δ [ppm]) ^a | | | IR (ν CO [cm^{-1}]) ^c | |
|------------|---|--|--|--|------------------------------|
| | ^1H | ^{13}C | | $^{77}\text{Se}/^{125}\text{Te}$ ^b | |
| | CH(CH ₃) ₂ , $^3J = 7.1$ Hz) | 20.82 | ((1,3- | | |
| | | CH(CH ₃) ₂), 9.86 | (C4,5-CH ₃), <u>C2</u> wird | | |
| | | | nicht beobachtet | | |
| Xb | 5.60 (sept, 2H; 1,3-CH(CH ₃) ₂), 1.43 (s, 6H, C4,5-CH ₃), 1.07 (d, 12H; CH(CH ₃) ₂ , $^3J = 7.1$ Hz) | 214.81 207.89 127.35 (C4,5), 56.49 20.76 | (CO _{tr}), (CO _{cis}), (1,3-CH(CH ₃) ₂), CH(CH ₃) ₂), 9.94 | --- | 2055, 1970, 1923, 1911, 1876 |
| Xc | 5.57 (sept, 2H; 1,3-CH(CH ₃) ₂), 1.40 (s, 6H; C4,5-CH ₃), 1.06 (d, 12H; CH(CH ₃) ₂ , $^3J = 7.1$ Hz) | 202.93 199.55 129.00 (C4,5), 57.60 20.54 | (CO _{tr}), (CO _{cis}), (1,3-CH(CH ₃) ₂), CH(CH ₃) ₂), 9.84 | --- | 2053, 1963, 1917, 1901, 1870 |
| Xlc | 3.15 (s, 6H; N1,3-CH ₃), 1.24 (s, 6H; C4,5-CH ₃) | 202.94 199.11 126.34 115.81 (C2), 36.89 ((1,3-CH ₃), 8.53 (C4,5-CH ₃)) | (CO _{tr}), (CO _{cis}), (C4,5), (C2), 36.89 ((1,3-CH ₃), 8.53 (C4,5-CH ₃)) | -478.0 | 2055, 1973, 1940, 1914, 1858 |

^aC₆D₆; ^bbez. auf SeMe₂ bzw TeMe₂; ^cKBr; ^dLit. 13; ^eLit. 8; ^fLit. 10.

geringe steigende Koordinationsverschiebungen zu hohem Feld, die für die Schwefel- und Selen-haltigen Verbindungen von der Natur des Metallzentrums nur wenig beeinflusst werden (bei den Tellur-haltigen Komplexen liegen nur für **Xlc** entsprechende Daten vor). Die deutliche Koordinationsverschiebung zu hohem Feld in den ⁷⁷Se- bzw. ¹²⁵Te-NMR-Spektren ($\Delta\delta$ ca. 300 ppm) steht in überraschendem Gegensatz zum Befund der entsprechenden Phosphantellurid-Komplexe, für die eine Koordinations-schirmung ähnlicher Größe beobachtet wird.²¹ Da die Verschiebungen beider Komplextypen ähnlich sind, vermuten wir als Ursache einen auf die Verschie-

bung wirksamen Unterschied in der Bindungssituation der nicht-koordinierten Liganden;²² der durch die Koordination aufgehoben wird. Eine Überprüfung der Verschiebungen anhand der bekannten linearen Beziehung struktur analoger Selen- und Tellurverbindungen²³ ergibt für die Komplexe eine brauchbare Übereinstimmung, während bei den 2-Chalkogenoimidazolinen der Verschiebungswert der Tellurverbindung **VI**, gemessen an der Selenverbindung **V**, um ca 180 ppm zu hohem Feld erscheint. Auch dies deutet auf eine Sonderstellung der Imidazolin-Derivate bezüglich ihrer chemischen Verschiebung im ⁷⁷Se- bzw. ¹²⁵Te-NMR-Spektrum hin.

Der spektroskopische Vergleich der Titelverbindungen (**VIIIa**, **IXa**, **Xa**; Tabelle II) mit anderen Pentacarbonylmetall-Komplexen erbringt für die S-Donorliganden enthaltenden Chromkomplexe die Eingruppierung von **VIIIa** (**IV**·Cr(CO)₅) in das zwischen dem vergleichsweise schwachen Donor SMe₂²⁴ und dem starken Donor 'BuS⁻²⁵ liegende Intervall. Der Vergleich der Liganden RS⁻ und **IV** fällt bezüglich der Donorstärke deutlich zugunsten des Thiolat-Ions aus. Durch den Einbezug von Pentacarbonylwolfram-Komplexen lässt sich die Reihe der betrachteten Liganden ausweiten. Ein Vergleich der Tellur-haltigen Liganden ergibt hier bezüglich der Donorstärke die Abfolge **VI** \cong Ph₂C=C(NEt₂)—C(NEt₂)=Te > 'Bu₃P=Te > Ph₂C=Te > (Me₃Ge)₂Te.^{19,21,26} Die Donorstärke des Telluroimidazolidin-Liganden in **XII**²⁷ kann auf Grund fehlender spektroskopischer Angaben nicht bewertet werden. Das den 2-Chalkogenoimidazolinen strukturell verwandte 1,3,4,5-Tetramethyl-2-methylenimidazolin bildet gleichfalls einen Pentacarbonylwolfram-Komplex,³ in dem der Ligand über das exozyklische Kohlenstoff-Atom der Doppelbindung mit dem Metallzentrum verbunden ist. Hierbei fungiert das Olefin als starker Donorligand und übertrifft nach Aussage des Schwingungsspektrums selbst seine Tellur-haltigen Verwandten **VI** und **VII**.

DIE KRISTALLSTRUKTUREN VON PENTACARBONYL(1,3-DIISOPROPYL-4,5-DIMETHYLMIDAZOLIN-2-THON)CHROM(0) (**VIIIa**) UND VON PENTACARBONYL(1,3-DIISOPROPYL-4,5-DIMETHYLMIDAZOLIN-2-SELENON)CHROM(0) (**IXa**)

Die Auswertung des spektroskopischen Befundes der Komplexe **VIII–XI** weist den Chalkogenoimidazolin-Liganden gute Donoreigenschaften zu. Zur weiteren Charakterisierung der Bindungsverhältnisse erschien die Auswertung von Strukturdaten hilfreich. Bedingt durch die Labilität der Tellur-haltigen Komplexe in Lösung war die Gewinnung zur Vermessung geeigneter Einkristalle hier nicht möglich. Wir haben deshalb vom Thionkomplex **VIIIa** und seinem Selenanalogen **IXa** Kristallstrukturanalysen durchgeführt (Abbildung 1 und 2).

Im Kristall liegt **VIIIa** erwartungsgemäß als monomeres Molekül vor. Ein Vergleich mit der Geometrie des 1,3-Dimethylimidolinthions (**XIII**)²⁸ zeigt für den heterocyclischen Ring, abgesehen von einer geringfügigen Aufweitung der ringstabilen C—C-Bindung (**VIIIa**: 1.350(6); **XIII**: 1.31 Å), keinen nennenswerten Koordinationseffekt. Beachtung verdient insbesondere die Konstanz des Ringinnenswinkels N—C—N' (**VIIIa**: 107.3(5); **XIII**: 107.4°) im Hinblick auf die im Sinne des VSEPR-Konzepts²⁹ zu interpretierende Varianz dieses Winkels in Imidazolium-Derivaten; hier wird ein Intervall von ca. 12° mit 101.2(1)° (**XIV**³⁰) und 113.4° (**XV**³¹)

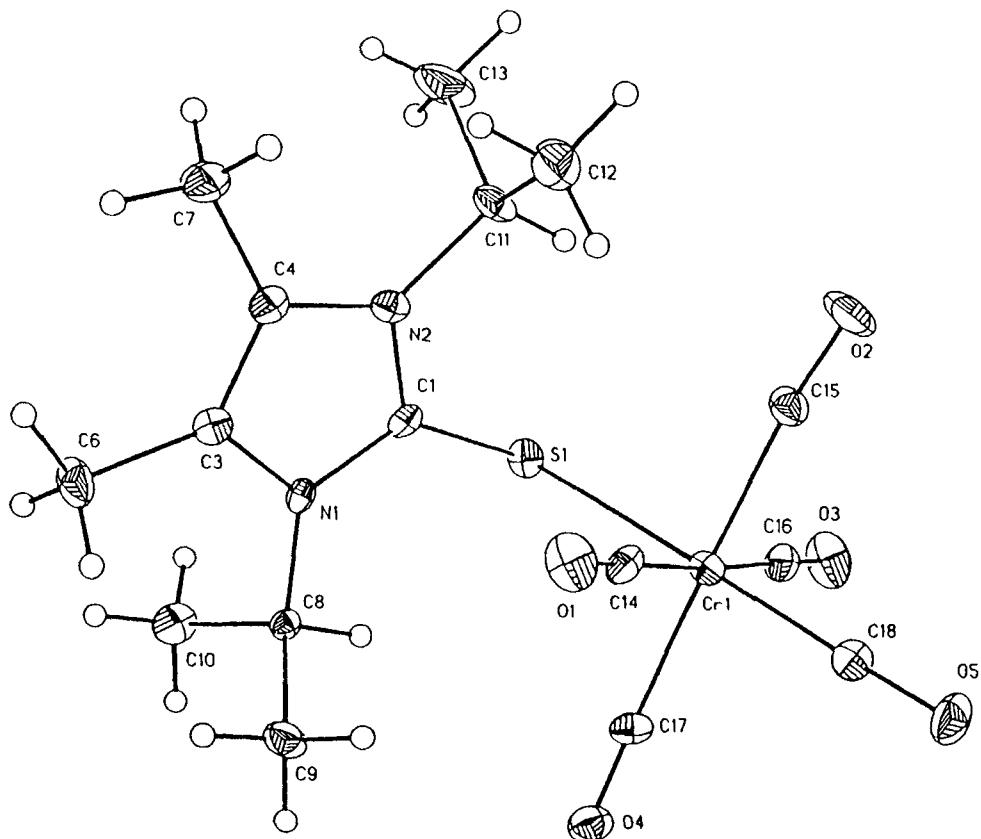


ABBILDUNG 1 Ansicht des Moleküls von $C_{16}H_{20}CrN_2O_5S$ (VIIIa) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$].

Cr(1)-C(14) 1.897(6) Cr(1)-C(15) 1.893(6) Cr(1)-C(16) 1.898(5)

Cr(1)-C(17) 1.902(6) Cr(1)-C(18) 1.832(6) Cr(1)-S(1) 2.496(2)

S(1)-C(1) 1.737(5) N(1)-C(1) 1.352(6) N(1)-C(3) 1.400(6)

N(2)-C(4) 1.360(5) N(2)-C(4) 1.384(6) C(3)-C(4) 1.350(6)

C(18)-Cr(1)-S(1) 176.4(2) C(1)-S(1)-Cr(1) 108.2(2) C(1)-N(1)-C(3) 108.5(4)

C(1)-N(2)-C(4) 109.3(5) N(1)-C(1)-N(2) 107.3(5) C(3)-C(4)-N(2) 107.3(5)

C(4)-C(3)-N(1) 107.6(5)

als Eckwerte beobachtet. Trotz der erkennbaren Aufweitung der C—S-Bindung durch Koordination (VIIIa: 1.737(5); XIII: 1.695 \AA) spricht dieser Befund für eine nur geringfügige Änderung der Elektronendichte an C2 infolge der Koordination.

Die Bindungslänge S—Cr liegt mit 2.496(2) \AA am oberen Ende des Erwartungsbereichs der Einfachbindung; die gegenüber der Mehrfachbindung³² signifikante Aufweitung bestätigt das Fehlen von Rückbindungsanteilen. Hierfür spricht auch der Vergleich mit den Strukturdaten des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragments in $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ ³³ und $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{SPh})\text{Me}]$ ³⁴ (VIIIa: Cr(1)—C(14) 1.897(6), Cr(1)—C(15) 1.893(6),

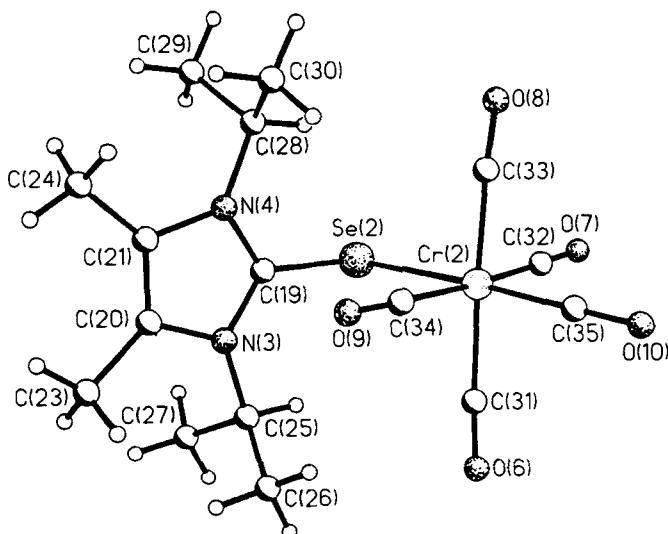


ABBILDUNG 2 Ansicht des Moleküls von $C_{16}H_{20}CrN_2O_5Se$ (**IXa**, Molekül B) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$].

| | | |
|--|-----------------------|-----------------------|
| Cr(2)-C(31) 1.931(18) | Cr(2)-C(32) 1.898(19) | Cr(2)-C(33) 1.895(17) |
| Cr(2)-C(34) 1.902(18) | Cr(2)-C(35) 1.854(22) | Cr(2)-Se(2) 2.619(4) |
| Se(2)-C(19) 1.892(17) | N(3)-C(19) 1.329(21) | N(3)-C(20) 1.429(22) |
| N(4)-C(19) 1.336(19) | N(4)-C(21) 1.508(23) | C(20)-C(21) 1.337(23) |
| C(35)-Cr(2)-Se(2) 176.6(6) C(19)-Se(2)-Cr(2) 102.0(5) C(19)-N(3)-C(20) 108.0(1.2) | | |
| C(19)-N(4)-C(21) 108.9(1.3) N(3)-C(19)-N(4) 109.6(1.4) C(20)-C(21)-N(4) 102.5(1.3) | | |
| C(21)-C(20)-N(3) 110.9(1.5) | | |

Cr(1)—C(16) 1.898(5), Cr(1)—C(17) 1.902(6), Cr(1)—C(18) 1.832(6) \AA). Der Bindungswinkel am zentralen Schwefelatom (C(1)—S(1)—Cr(1) 108.2(2) $^\circ$) entspricht einer koordinativen S—Cr—Bindung unter Verwendung eines sp^3 -Hybridorbitals. Insgesamt ergibt die Struktur von **VIIIa** eine Parallele zum Phosphansulfid-Komplex **XVI** (S—Cr 2.510(2) \AA , P—S—Cr 112.5(1) $^\circ$),³⁵ während in **XVII** das Schwefelatom des Thioaceton-Liganden unter Verwendung eines sp^2 -Hybridorbitals mit dem Metallzentrum verbunden ist (S—Cr 2.377(4) \AA , C—S—Cr 120.8 $^\circ$).³⁶

Die Strukturdaten des Selen-haltigen Komplexes **IXa** müssen unter dem Vorgehalt geringer Genauigkeit betrachtet werden, da die Strukturverfeinerung in Folge nicht befriedigender Kristallqualität den zur umfassenden Diskussion erforderlichen Standard nicht erreicht (vgl. Exp. Teil). Die Elementarzelle enthält 2 kristallographisch unabhängige Moleküle gleicher Zusammensetzung, von denen zur Diskussion Molekül B verwendet wurde.

Ein Vergleich mit der Struktur von **VIIIa** zeigt die erwartete Verkleinerung des Winkels am Chalkogen-Atom (C(19)—Se(2)—Cr(2) 102.0(5) $^\circ$); der zuvor aus spektroskopischen Daten gefolgte Anstieg der Donoreigenschaften in der Folge Se > S kann somit sowohl mit der verminderten Elektronegativität des Donoratoms wie auch

mit dem verminderen s-Charakter der Bindung im Falle des Selen-Liganden begründet werden. Die Geometrie des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragments zeigt gegenüber **VIIIa** keine nennenswerten Abweichungen. Der Abstand $\text{Cr}(2)-\text{Se}(2)$ ist mit $2.619(4)$ Å gegenüber Chrom-Komplexen mit dreifach koordinierten Selen-Atomen³⁷ markant größer.

Ein Vergleich der Struktur von **IXa** mit der des nicht koordinierten Liganden **V**⁸ zeigt auch hier eine deutliche Aufweitung des Kohlenstoff-Chalkogen-Abstandes infolge der Koordination (**V**: $1.853(4)$, **IXa**: $1.892(17)$ Å), wodurch der Wert der formalen Einfachbindung erreicht wird. Der Bindungswinkel $\text{N}(3)-\text{C}(19)-\text{N}(4)$ ist mit $109.6(1.4)^\circ$ gegenüber **V** erkennbar aufgeweitet.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Auswertung spektroskopischer und strukturanalytischer Daten weist den 2-Chalkogenoimidazolinen **IV–VII** in den Pentacarbonylmetall-Komplexen **VIII–XI** starke Donoreigenschaften in der Abfolge $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ zu. Beim Vergleich mit anderen Chalkogen-haltigen Liganden ergibt die Anwendung verschiedener instrumentell-analytischer Methoden kein vollständig einheitliches Bild. Jedoch zeigt die Gegenüberstellung mit anderen ylidartigen Liganden wie Phosphan-Chalkogeniden, Chalkogenoketonen und Derivaten der Chalkogenocarbonsäuren für die Titelliganden auch hier eine bezüglich der Donorstärke herausgehobene Stellung, als deren Ursache wir die ausgeprägte Delokalisierung der positiven Formalladung entsprechend **Ib** sehen.

Die in der Reihe $\text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ fallende Stabilität der Komplexe **VIII–XI** wird auch für die Liganden **IV–VII** beobachtet. Die Zersetzung erfolgt offensichtlich bevorzugt durch Spaltung der Kohlenstoff-Chalkogen-Bindung, die durch die Koordination geschwächt wird. Über Versuche zur gezielten Abspaltung des Imidazol-2-ylidens aus den Komplexen und den nachfolgenden Aufbau von Chalkogen-verbrückten Mehrkernkomplexen wollen wir an anderer Stelle berichten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. Zur Bestrahlung wurde eine Hg-Hochdruckdampflampe des Typs Hanau-Heraeus 36 E 80 verwendet. Die 2-Chalkogenoimidazoline **IV**,¹³ **V**,⁸ **VI**¹⁰ und **VII**¹⁰ wurden nach Literaturangaben erhalten. Angaben zur Synthese der Komplexe **VIII–XI** sowie der elementaranalytischen Charakterisierung sind in Tabelle I enthalten.

Röntgenstrukturanalyse von **VIIIa**³⁸: Siemens P4-Röntgenvierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, Kristalldimensionen (mm) $0.10 \cdot 0.10 \cdot 0.40$, Meßtemperatur 173 K, Zelldimensionen $a = 6.688(1)$, $b = 16.684(3)$, $c = 18.002(4)$ Å, $V = 2010.9(6)$ Å 3 , $Z = 4$, $D_{\text{ber.}} = 1.336$ g · cm $^{-3}$, $\mu = 0.700$ mm $^{-1}$, orthorhombisch, Raumgruppe $P\ 2_1,2,2_1$ (Nr. 19), ω -Scan-Datensammlung von 3550 unabhängigen Intensitäten ($2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$), davon 1429 [$I \geq 2\sigma(I)$] beobachtet. Strukturlösung mit Patterson Methoden, min./max. Transmission 0.465/0.562, R_{meng} nach der Korrektur 0.1531, Strukturverfeinerung nach dem kleinste Quadrate-Verfahren in der vollen Matrix nach F^2 mit SHELXL93, es wurden 227 Parameter bei der Verwendung anisotroper Versetzungsfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff verfeinert, die Wasserstoff-Atome sind als "reitende" Gruppen in berechneten Atompositionen mit gruppenweise gleichen isotropen Versetzungsfaktoren in die Verfeinerung einbezogen worden. $R = 0.0386$, $wR2 = 0.0526$, $w = [(0 + \exp((\sin\theta/\lambda)^2)]/[\sigma^2(F_0^2) + 0.0084 \cdot (\max(0.3333 F_0^2, 0) + 0.6667 F_0^2)^2]$.

Röntgenstrukturanalyse von **IXa**³⁸: Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer mit LT2-Tieftemperaturanlage,

MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, ω -Scan, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung: **IXa**: monoklin, Raumgruppe P2₁/n, $a = 23.968(18)$ Å, $b = 7.066(4)$ Å, $c = 24.096(18)$ Å, $\beta = 105.83(6)$ °, $V = 3926.49$ Å³, $Z = 8$, $T = 150$ K, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2.46$ mm⁻¹, $D_x = 1.527$ g · cm⁻³, Kristalldimensionen ca. $0.51 \cdot 0.21 \cdot 0.18$ mm, $2\theta_{\max} = 54^\circ$ (+h, +k, $\pm l$), Drehanodengenerator (variable Meßgeschwindigkeit 6 bis $29^\circ \cdot \text{min}^{-1}$), 8473 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 4221 mit $I \geq 3\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan, Transmissionsbereich 0.628–0.623), direkte Methoden, 454 Parameter, die Wasserstoff-Atome sind als "reitende" Gruppen in berechneten Atompositionen mit gruppenweise gleichen isotropen Versetzungs faktoren in die Verfeinerung einbezogen worden, Nicht-H-Atome anisotrop, ein isotroper Extinktionsparameter, ein Skalierungsfaktor, R (R_w) = 0.1146(0.1113).

Methode A

Jeweils 3 mmol 2-Chalkogenoimidazolin (**IV** bzw. **V**) und 3 mmol Metallhexacarbonyl werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemp. über einen Zeitraum von 15 h mit einer Hg-Hochdruckdampflampe bestrahlt. Die filtrierte Lösung wird auf ein Drittel ihres Volumens eingeengt und mit 30 ml *n*-Pentan versetzt. Der nach 30 min. resultierende Niederschlag wird abfiltriert und aus Diethylether/*n*-Pentan bei -78°C umkristallisiert.

Methode B

Eine Suspension von 2.5 mmol Metallhexacarbonyl in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemp. über einen Zeitraum von 8 h mit einer Hg-Hochdruckdampflampe bestrahlt. Die resultierende Lösung wird unter Lichtausschluß bei 0°C mit 1.7 mmol des 2-Telluroimidazolins (**VI** bzw. **VII**) versetzt und bei dieser Temperatur 45 min. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der verbliebene Rückstand in 20 ml Diethylether aufgenommen und über einen Zeitraum von 2 h auf -78°C gekühlt. Die filtrierte Lösung wird auf ein Drittel ihres Volumens eingeengt und mit 30 ml *n*-Pentan versetzt. Der nach 30 min. resultierende Rückstand wird abfiltriert und aus Diethylether/*n*-Pentan bei -78°C umkristallisiert.

DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dipl.-Ing. W. Riemer, K. Schucht, J. Bitter (Mülheim a. d. Ruhr) und Dipl.-Ing. H. Bandmann (Universität-Gesamthochschule Essen) für die hilfreiche Durchführung von NMR-Messungen.

LITERATUR

1. "Comprehensive Heterocyclic Chemistry," Eds.: A. R. Katritzky und C. W. Rees, Vol. 5, Pergamon, Oxford, 1984.
2. N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser und R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1136 (1993).
3. N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser und R. Boese, *Chem. Ber.*, **127**, 1405 (1994).
4. H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser und R. Boese, *J. Organomet. Chem.*, **493**, C14 (1995).
5. N. Kuhn und J. Wiethoff, unveröffentlichte Ergebnisse; J. Wiethoff, Diplomarbeit Universität Duisburg, 1995.
6. Vgl. z. B. G. Valle, A. S. Gonzales, U. Vettori und R. Ettore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 927 (1989); E. S. Raper und W. Clegg, *Inorg. Chim. Acta*, **180**, 239 (1991); D. J. Williams, D. VanDerveer, L. A. Lipscomb und R. L. Jones, *ibid.*, **192**, 51 (1992) und dort zitierte Literatur.
7. J. Barker und E. S. Raper, *Inorg. Chim. Acta*, **53**, L177 (1981).
8. N. Kuhn, G. Henkel und T. Kratz, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 973 (1993).
9. D. J. Williams, M. R. Fawcett-Brown, R. R. Raye, D. VanDerveer, Y. T. Pang und R. L. Jones, *Heteroatom Chem.*, **4**, 409 (1993).
10. N. Kuhn, G. Henkel und T. Kratz, *Chem. Ber.*, **126**, 2047 (1993).
11. "Comprehensive Organometallic Chemistry," Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel, Vol. 3, Pergamon, Oxford, 1982.
12. N. Kuhn, T. Kratz, R. Boese und D. Bläser, *J. Organomet. Chem.*, **470**, C8 (1994); *ibid.*, **479**, C32 (1994).
13. N. Kuhn und T. Kratz, *Synthesis*, 561 (1993).

14. Vgl. hierzu B. E. Mann und B. F. Taylor, “ ^{13}C NMR Data for Organometallic Compounds,” Academic Press, London, 1981.
15. S. W. Kirtley, “Comprehensive Organometallic Chemistry,” Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel, Vol. 3, Pergamon, Oxford, 1982, S. 783–952.
16. K. Ofele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweg, W. Scherer und J. Mink, *J. Organomet. Chem.*, **459**, 177 (1993).
17. N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **276**, 55 (1984).
18. N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **304**, 181 (1986); N. Kuhn und H. Schumann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 541 (1987).
19. R. G. W. Gingerich und R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, **132**, 377 (1977); H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch.*, **38b**, 1365 (1983); H. Fischer und S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.*, **252**, C63 (1983).
20. Vgl. hierzu H.-B. Kraatz, H. Jacobsen, T. Ziegler und P. M. Boorman, *Organometallics*, **12**, 76 (1993).
21. N. Kuhn, H. Schumann und G. Wolmershäuser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1595 (1985).
22. Zur Diskussion der NMR-Spektren von Phosphantelluriden vgl. N. Kuhn, G. Henkel, H. Schumann und R. Fröhlich, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 1010 (1990).
23. H. C. E. McFarlane und W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2416 (1973).
24. M. Herberhold und G. Süss, *J. Chem. Res. (M)*, 2720 (1977); B. Alcaide, L. Casarrubios, G. Dominguez und M. A. Sierra, *J. Org. Chem.*, **58**, 3886 (1993).
25. M. Y. Dahrengsborg, E. M. Longridge, V. Paine, J. Reibenspies, C. G. Riordan, J. J. Springs und J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, **29**, 2721 (1990).
26. H. Fischer und I. Pashalidis, *J. Organomet. Chem.*, **348**, C1 (1988); H. Schumann, R. Mohtachemi, H.-J. Kroth und U. Frank, *Chem. Ber.*, **106**, 2049 (1973).
27. M. F. Lappert, T. R. Martin und G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635 (1980).
28. G. B. Ansell, D. M. Forkey und D. W. Moore, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 56 (1970).
29. Vgl. hierzu R. J. Gillespie und I. Hargittai, “The VSEPR Model of Molecular Geometry,” Allyn and Bacon, Boston, 1991.
30. A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow und M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5530 (1992).
31. R. Boese, persönliche Mitteilung.
32. Vgl. z. B. T. J. Greenhough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, *Inorg. Chem.*, **18**, 3543 (1979).
33. U. Schubert, P. Friedrich und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, **144**, 175 (1978).
34. R. J. Hoare und O. S. Mills, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 653 (1972).
35. E. N. Baker und B. R. Reay, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2205 (1973).
36. B. A. Karcher und R. A. Jacobson, *J. Organomet. Chem.*, **132**, 387 (1977).
37. Vgl. hierzu J. Rott, E. Guggolz, A. Rettenmeier und M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 13 (1982); D. Neugebauer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, **256**, 43 (1983).
38. Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404238 (**VIIIa**) und CSD-59148 (**IXa**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.