

Angriff eines lithiierten Aminofluorsilans auf die C-O-Bindung des Cr(CO)₆; Bildung von Isonitrilkomplexen

Attack by a Lithiated Aminofluorosilane on the C-O Bond of Cr(CO)₆; Formation of Isonitrile Complexes

William Clegg*, Uwe Klingebiel* und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **38b**, 260-261 (1983); eingegangen am 6. Oktober 1982

Lithium-aminofluorosilane, Chromium Carbonyl, Photochemical Reaction, Crystal Structure, Isonitrile Complex

The photochemical reaction of a lithiated aminofluorosilane with Cr(CO)₆ leads to substitution of one or two carbonyl oxygen atoms and formation of isonitrile complexes. The crystal structure of the disubstituted product, *cis*-di(*tert*-butylisonitrile)tetracarbonylchromium, has been determined.

In der Umsetzung von Cr(CO)₆ mit Aminoimino-phosphanen gelang vor kurzem die Substitution einer Carbonylgruppe durch einen Iminophosphan-substituenten [1, 2]. Auch die P=O-Doppelbindung wurde durch Komplexbildung stabilisiert [2]. Ziel der hier berichteten Arbeit war, eine Si=N-Doppelbindung auf diese Weise stabil zu halten.

Dazu haben wir eine Photoreaktion von lithiiertem *tert*-Butyl(fluorodiisopropylsilyl)amin mit Cr(CO)₆ in hochsiedendem Petrolether durchgeführt. In dieser Reaktion wurde jedoch kein Komplex eines intermediären Silicenum-Ylids gebildet, sondern ein Isonitrilpentacarbonylchrom- (Gl. 1) sowie ein Di(isonitril)tetracarbonylchrom-Komplex.

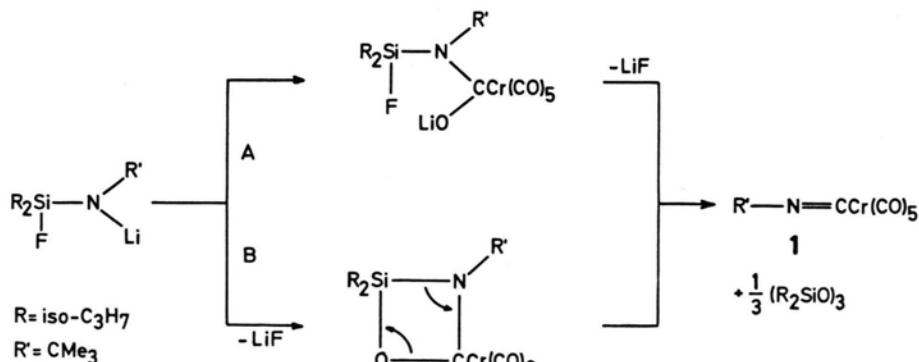
Neben dem Reaktionsweg A über Umlithiierung mit nachfolgender Komplex- und Siloxanbildung ist, da außer dem cyclischen Siloxan ein Cyclo-disilazan [3] als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden konnte, der Additionsprozeß B zu diskutieren. Das dadurch evtl. entstandene Silimin wird jedoch nicht als Komplex stabilisiert, sondern greift eine Carbonylgruppe des Cr(CO)₆ an. Solche Sauerstoffsubstitutionen bei Metallocarbonylkomplexen wurden schon in Reaktionen von anderen Alkylsilylaminen beobachtet [4-7].

Gebildetes **1** reagiert nach gleichem Schema mit noch nicht umgesetztem Lithiumsalz zur zweifach-substituierten Verbindung *cis*-(Me₃CNC)₂Cr(CO)₄ (**2**), dessen Kristallstruktur röntgenographisch ermittelt wurde.

Atomkoordinaten sind in Tab. I, Bindungslängen sowie -winkel in Tab. II angegeben. Das Molekül (Abb.) besitzt eine kristallographisch zweizählige Rotationsachse. Die zwei Isonitrilgruppen liegen in *cis*-Stellung zueinander. Die Geometrie ist mit der anderer Chrom-carbonyl-isonitril-Komplexe gut vergleichbar [8-10].

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$).

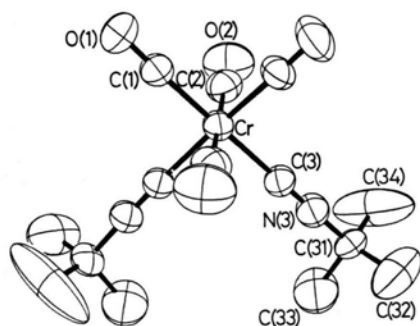
Atom	x	y	z
Cr	2500	2500	4422(1)
C(1)	881(15)	3014(5)	3665(5)
O(1)	— 97(15)	3305(4)	3191(4)
C(2)	434(17)	1646(6)	4389(5)
O(2)	— 769(17)	1138(5)	4338(5)
C(3)	4041(15)	1894(5)	5257(5)
N(3)	4839(14)	1529(4)	5737(4)
C(31)	5712(15)	1042(5)	6352(4)
C(32)	8157(25)	1108(11)	6365(8)
C(33)	4848(30)	1420(10)	7100(6)
C(34)	5028(52)	207(7)	6213(11)



* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Clegg oder Prof. Dr. U. Klingebiel.

Tab. II. Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad).

Cr-C(1)	186(1)	Cr-C(2)	190(1)
Cr-C(3)	201(1)	C(1)-O(1)	113(1)
C(2)-O(2)	112(1)	C(3)-N(3)	115(1)
N(3)-C(31)	145(1)	C(31)-C(32)	150(2)
C(31)-C(33)	154(2)	C(31)-C(34)	147(2)
C(1)-Cr-C(2)	88(1)	C(1)-Cr-C(3)	176(1)
C(2)-Cr-C(3)	88(1)	C(1)-Cr-C(1a)	89(1)
C(1)-Cr-C(2a)	89(1)	C(2)-Cr-C(2a)	177(1)
C(1)-Cr-C(3a)	92(1)	C(2)-Cr-C(3a)	95(1)
C(3)-Cr-C(3a)	87(1)	Cr-C(1)-O(1)	178(1)
Cr-C(2)-O(2)	177(1)	Cr-C(3)-N(3)	177(1)
C(3)-N(3)-C(31)	176(1)	N(3)-C(31)-C(32)	110(1)
N(3)-C(31)-C(33)	106(1)	C(32)-C(31)-C(33)	107(1)
N(3)-C(31)-C(34)	107(1)	C(32)-C(31)-C(34)	111(2)
C(33)-C(31)-C(34)	115(1)		

Abb. Molekülstruktur von **2** mit thermischen Ellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und Atomnumerierung.

Experimenteller Teil

Die Umsetzung wurde unter N_2 in wasserfreiem Petrolether durchgeführt. – Massenspektren: CH₅ Varian MAT; ¹H-NMR-Spektren: Bruker 60 E.

0,1 mol frisch lithiiertes (C₃H₇)₂SiFNHCrMe₃ in 100 ml Lösungsmittel (90–100 °C) wird mit 0,1 mol

Cr(CO)₆ in einem Photoreaktor in der Siedehitze 4 h bestrahlt, bis etwa 3/4 der berechneten CO-Menge entstanden ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Abtrennen des LiF wird das Rohprodukt durch fraktionierte Sublimation von nicht umgesetzten Cr(CO)₆ sowie gebildetem Cyclo-disilazan- und -siloxan befreit. **1** und **2** werden dann durch Sublimation und nachfolgender Umkristallisation aus Petrolether aufgetrennt.

tert-Butylisocyanidpentacarbonylchrom (**1**): Ausbeute 45%; Schmp. 98 °C; MS (FI-Messung) 275 M⁺. ¹H-NMR (30-proz. in CH₂Cl₂, TMS int.): δ = 1,42 ppm.

C₁₀H₉NO₅Cr (275,2)

Ber. C 43,65 H 3,30,

Gef. C 43,93 H 3,51.

Di(*tert*-butylisocyanid)tetracarbonylchrom (**2**): Ausbeute 15%; Schmp. 122 °C, MS (FI-Messung) 330 M⁺; ¹H-NMR (30% in CH₂Cl₂, TMS int.): δ = 1,58 ppm.

C₁₄H₁₈N₂O₄Cr (330,1)

Ber. C 50,91 H 5,49,

Gef. C 51,57 H 5,61.

2 kristallisiert orthorhombisch (Raumgruppe Pccn) aus *n*-Heptan; Zellparameter sind: *a* = 611,7(2), *b* = 1661,5(5), *c* = 1748,0(5) pm, *V* = 1,777 nm³, *Z* = 4, *D*_{ber} = 1,235 Mg m⁻³. 883 unabhängige Intensitätsdaten mit 2θ < 50° und *I* > 3σ(*I*) wurden mit einem Stoe-Siemens AED-Diffraktometer gesammelt [11]. Die Struktur wurde anhand der Pattersonfunktion gelöst und auf *R* = 0,097 (*R*_w = 0,103) verfeinert. Diese hohen *R*-Werte sind wahrscheinlich auf die große Thermalbewegung der Atome, besonders der *tert*-Butylgruppen, zurückzuführen; Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert.

Alle Rechnerprogramme wurden von W. C. und G. M. S. geschrieben. Diese Arbeit wurde mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen und durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[1] E. Fluck, Topics in Phosphorus Chemistry **10**, 193 (1980).

[2] E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs und G. Henkel, Angew. Chem. **92**, 738 (1980).

[3] W. Clegg, M. Haase, U. Klingebiel und G. M. Sheldrick, in Vorbereitung.

[4] M. Murray, G. Schirawski und U. Wannagat, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1972**, 911.

[5] A. Blaschette, G. Schirawski und U. Wannagat, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **5**, 707 (1969).

[6] H. Seyfert und U. Wannagat, Angew. Chem. **77**, 457 (1965).

[7] R. B. King, Inorg. Chem. **6**, 25 (1967).

[8] A. Frank, U. Schubert und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 3020 (1977).

[9] G. J. Kruger, J. Coetzer, H.-G. Raubenheimer und S. Lotz, J. Organomet. Chem. **142**, 249 (1977).

[10] W. P. Fehlhammer, F. Degel und H. Stolzenberg, Angew. Chem. **93**, 184 (1981).

[11] W. Clegg, Acta Crystallogr. **A 37**, 22 (1981).