

Ernst Otto Fischer, Fritz Roland Kreißl, Eberhard Winkler und
Cornelius Gerhard Kreiter

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XXXIX¹⁾

Vierfach koordinierte Carben-Komplexe von Nickel, Kobalt und Eisen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München
(Eingegangen am 21. September 1971)

Tetracarbonylnickel (1), Tricarbonylnitrosylkobalt (2) und Dicarbonyldinitrosyleisen (3) reagieren bei tiefen Temperaturen mit Lithiummethylamid (4), Lithiumdimethylamid (5), Lithiumdiäthylamid (6) und Phenyllithium (7) zu den entsprechenden (Lithiumcarbamoyl)- bzw. (Lithiumbenzoyl)-metallaten. Durch Äthylierung mit Triäthyloxoniumtetrafluoroborat (8) gelingt die Synthese einer Reihe vierfach koordinierter Carben-Komplexe (9–18). Die diamagnetischen, extrem thermolabilen Komplexe wurden durch ihre IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren identifiziert.

Transition Metal Carbene Complexes, XXXIX¹⁾

Tetracoordinated Carbene Complexes of Nickel, Cobalt and Iron

Tetracarbonylnickel (1), tricarbonyl(nitrosyl)cobalt (2), and dicarbonyl(dinitrosyl)iron (3) react at low temperatures with lithium methylamide (4), lithium dimethylamide (5), lithium diethylamide (6) and phenyllithium (7) to the corresponding (lithium carbamoyl)- or (lithium benzoyl)metallates. By ethylation with triethylxonium tetrafluoroborate (8) a group of tetracoordinated carbene complexes is synthesized (9–18). The complexes are diamagnetic and extremely thermolabile, they are identified by their i.r., ¹H n.m.r. and mass spectra.

Carben-Komplexe, in denen das Zentralatom von sechs Liganden umgeben ist, sind seit längerem als leicht zugängliche, stabile Verbindungen bekannt²⁾. Versuche zur Darstellung fünffach koordinierter, ungeladener, acyclischer Carben-Komplexe, z. B. ausgehend von Pentacarbonyleisen, zeigten, daß die bis dahin üblichen Synthesemethoden in diesem Falle untauglich waren³⁾. Erst durch Carben-Übertragungsreaktionen bzw. durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen und Ausschluß von Wasser konnten schließlich Tetracarbonyleisen-Carben-Komplexe gefaßt werden¹⁾. Als nächstes Ziel setzten wir uns daraufhin die Darstellung nur noch vierfach koordinierter, acyclischer, ungeladener Carben-Komplexe.

Als Modellverbindung wählten wir zunächst für diese Versuche das leicht zugängliche Tetracarbonylnickel (1)⁴⁾ und dehnten unsere Experimente dann auch auf die

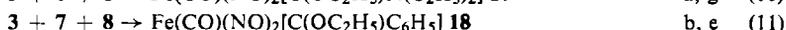
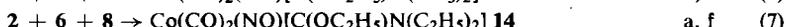
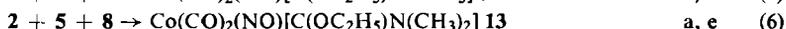
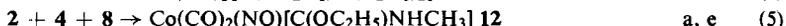
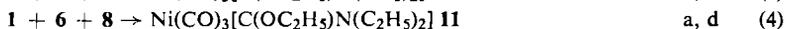
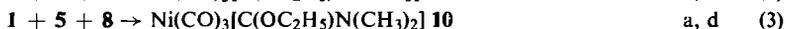
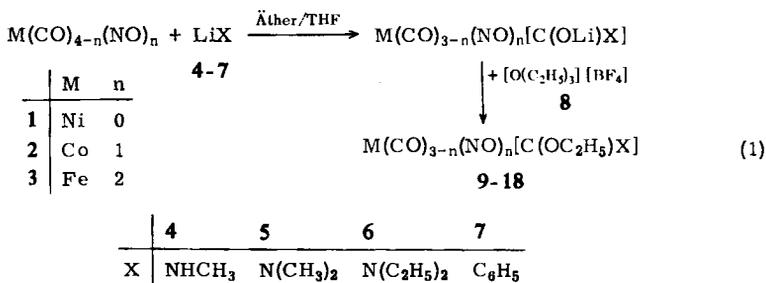
¹⁾ XXXVIII. Mitt.: E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, Chem. Ber. 105, 162 (1972).

²⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

³⁾ E. O. Fischer und V. Kiener, J. organomet. Chem. 23, 215 (1970).

⁴⁾ H. J. Kollmeier, Dissertation, Techn. Hochschule München 1970.

isoelektronischen Komplexe Tricarbonyl-nitrosyl-kobalt (2) und Dicarbonyl-dinitrosyl-eisen (3) aus. Als schon an anderen Beispielen erprobter Syntheseweg bot sich die Umsetzung von 1–3 mit äquimolaren Mengen Lithiummethylamid (4), Lithiumdimethylamid (5), Lithiumdiäthylamid (6) und schließlich auch Phenyllithium (7) an. Die in Äther-THF bei tiefen Temperaturen entstehenden (Lithiumcarbamoyl)- bzw. (Lithiumbenzoyl)-metallate können mit Triäthylxonium-tetrafluorborat (8) in Methylenchlorid zu den entsprechenden Carben-Komplexen alkyliert werden.



a = bei -30° ölig, b = bei -30° kristallin, d = gelb, e = orange, f = rot, g = rotbraun.

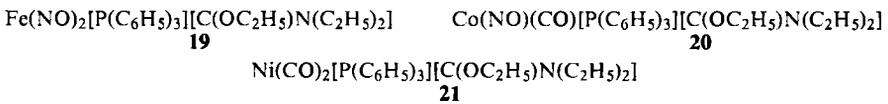
Während sich von 1, 2 und 3 die [Amino(äthoxy)carben]-Komplexe rein isolieren ließen, gelang die Darstellung des [Phenyl(äthoxy)-carben]-Komplexes nur mit 3 zufriedenstellend. Daß auch der entsprechende Carben-Komplex von 2 gebildet wird, konnte IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch wahrscheinlich gemacht werden. Sämtliche Komplexe 9–18 sind diamagnetisch und in n-Hexan, Benzol oder Äther sehr gut löslich. Besonders auffällig ist die extreme Thermolabilität der Verbindungen in Substanz, dagegen findet man eine etwas größere Stabilität in Lösung. Abhängig vom Zentralmetall nimmt die Stabilität in der Reihenfolge Ni < Co < Fe zu, am gleichen Zentralmetall findet man für die Carben-Liganden etwa folgende Abstufung:



Frühere Untersuchungen an Carben-Komplexen des Molybdäns hatten gezeigt^{2,5)}, daß durch die Einführung eines Triphenylphosphin-Liganden zusätzliche Stabilisierung erfolgt. Als wir dieses Konzept auf 1, 2 und 3 anwandten, stellten wir jedoch völlig überraschend einen gegenteiligen Effekt fest. So konnte zwar noch 19 durch das

⁵⁾ E. O. Fischer und R. Aumann, Chem. Ber. 102, 1495 (1969).

IR-, ¹H-NMR- und Massenspektrum sowie auch analytisch gesichert werden, die entsprechenden Kobalt- (20) und Nickel-Komplexe (21) ließen sich jedoch nur noch im IR-Spektrum nachweisen.



Bei der thermischen Zersetzung von 9–17 erhält man die Ausgangskomplexe 1–3 neben anderen nicht näher charakterisierten Produkten, bei 18 wird außer 3 zusätzlich α,α' -Diäthoxy-stilben (massenspektrometr. $m/e = 268$) isoliert.

IR-Spektren

Zur Erhellung der Bindungsverhältnisse der Carben-Komplexe 9–19 sind die intensiven Streckschwingungen der CO- und NO-Liganden von besonderer Bedeutung, da sie ein empfindliches Maß für die Elektronendichte am Zentralatom darstellen^{6–9}). Betrachtet man die verschiedenen Carben-Liganden in erster Näherung als rotations-symmetrisch, d.h. die Symmetrie des $\text{M}(\text{CO})_{3-n}(\text{NO})_n$ -Restes nicht beeinflussend, so gehören die Komplexe 9–18 zwei verschiedenen Punktgruppen an: 9–11 weisen C_{3v} -, 12–18 C_s -Symmetrie auf. Erwartungsgemäß beobachtet man (Tab. 1) für 9–11 jeweils eine intensive A_1 - und eine sehr starke E-Bande im νCO -Bereich. 12–14 weisen demgegenüber je zwei νCO -Banden (A' , A'') und eine νNO -Schwingung, 15–18 eine νCO -Bande und zwei νNO -Streckschwingungen (A' , A'') auf. Die Einführung der Carben-Liganden läßt sich in den IR-Spektren von 9–19 gegenüber den Ausgangsverbindungen 1–3 deutlich am Absinken der νCO - und νNO -Valenzschwingungen nach kleineren Wellenzahlen erkennen. In allen Komplexen ist eine stark zur Rückbindung befähigte CO-Gruppe durch einen Liganden ersetzt worden, der ein größeres σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis besitzt. Die Ladungsdichte am Metallatom wird dadurch erhöht und teilweise in unbesetzte antibindende π^* -Orbitale der miteinander konkurrierenden Liganden CO und NO abgeführt. Für das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis der verschiedenen Carben-Liganden läßt sich folgende Reihe anhand der IR-Daten aufstellen:



Sind zwei Liganden mit großem Donorvermögen an das Eisenatom gebunden, so resultiert eine sehr große Ladungsübertragung auf das Zentralatom und weiter auf die NO-Gruppen, wie man am wesentlich stärkeren Absinken der NO-Wellenzahlen bei 19 erkennt.

Eine näherungsweise Berechnung der CO- und NO-Kraftkonstanten wurde ebenfalls durchgeführt⁶), da sich diese Werte besser zum Vergleich der Ladungsdichten an den Metallatomen der Ausgangsverbindungen 1–3 und der Carben-Komplexe 9–19 eignen. Vereinfachend haben wir dabei angenommen, daß sich die CO- und NO-Streckschwingungen nicht gegenseitig beeinflussen.

⁶) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

⁷) M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France **27**, 1986 (1960).

⁸) W. D. Horrocks, jr. und R. C. Taylor, Inorg. Chem. **2**, 723 (1963).

⁹) D. W. McBride, S. L. Stafford und F. G. A. Stone, Inorg. Chem. **1**, 386 (1962).

Tab. 1. νCO - und νNO -Streichschwingungen von **9–19** und **1–3** in cm^{-1} , k_{CO} - und k_{NO} -Kraftkonstanten in $\text{mdyn/\text{Å}}$

	νCO		νNO		k_{CO}	k_{NO}
1	2042 vs				16.84	
9	2062 s	1984 vs			16.32	
10	2056 s	1976 vs			16.20	
11	2058 s	1976 vs			16.20	
2	2101 s	2032 vs	1805 vs		17.06	14.33
12	2038 s	1965 vs	1745 vs		16.18	13.39
13	2025 s	1963 vs	1742 vs		16.06	13.35
14	2025 s	1963 vs	1742 vs		16.06	13.35
3	2082 s	2024 vs	1810 vs	1765 vs	17.02	14.06
15	2006 vs		1751 vs	1715 vs	16.25	13.21
16	2002 vs		1752 vs	1711 vs	16.19	13.19
17	2002 vs		1752 vs	1710 vs	16.19	13.18
18	2022 vs		1768 vs	1727 vs	16.51	13.43
19			1702 s ^{a)}	1658 vs ^{a)}		12.42

a) Gemessen in Toluol, kompensiert.

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

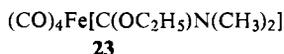
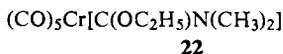
Bei der Diskussion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **9–18** werden Komplexe mit gleichen Carben-Liganden jeweils in einer Gruppe zusammengefaßt (Tab. 2).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **9–19** in Aceton- d_6 und Toluol- d_8 in τ -Werten (int. TMS), relat. Intensität in (), Multiplizitäten als hochgestellte Zahl vor dem τ -Wert (br = verbreitert, m = Multiplett)

		τOCH_3^-	$\tau\text{OCH}_2\text{CH}_3$	<i>cis</i> τNCH_3	<i>trans</i> τNCH_3			
10	a)	45.57 (2)	38.67 (3)	16.96 (3)	16.61 (3)			
	b)	45.73 (2)	38.87 (3)	17.51 (3)	17.04 (3)			
13	a)	45.70 (2)	38.63 (3)	16.85 (3)	16.79 (3)			
	b)	45.91 (2)	38.92 (3)	17.58 (3)	17.35 (3)			
16	a)	45.69 (2)	38.61 (3)	16.80 (3)	16.69 (3)			
	b)	45.94 (2)	38.98 (3)	17.64 (3)	17.32 (3)			
				<i>cis</i> τNCH_3^-	<i>trans</i> τNCH_3^-	<i>cis/trans</i> $\tau\text{NCH}_2\text{CH}_3$		$\tau\text{C}_6\text{H}_5$
11	b)	45.86 (2)	39.02 (3)	47.11 (2)	46.62 (2)	39.25 (3)	39.16 (3)	
	a)	45.93 (2)	38.63 (3)	46.45 (2)	46.42 (2)	38.83 (3)	38.79 (3)	
14	b)	46.19 (2)	39.02 (3)	47.05 (2)	46.93 (2)	39.20 (3)	39.13 (3)	
	a)	45.75 (2)	38.61 (3)	46.39 (2)	46.39 (2)	38.82 (3)	38.77 (3)	
17	b)	45.93 (2)	38.91 (3)	46.90 (2)	46.73 (2)	39.15 (3)	39.03 (3)	
	a)	46.13 (2)	38.90 (3)	46.83 (2)	46.54 (2)	38.96 (3)	38.90 (3)	m 2.23 (15)
18	a)	45.11 (2)	38.28 (3)					m 2.43 (5)
				τNH	<i>trans</i> τNCH_3			
9	a)	45.53 (2)	38.63 (3)	br 3.95 (1)	27.15 (3)			
	b)	45.90 (2)	39.08 (3)	br 3.92 (1)	28.06 (3)			
12	b)	45.88 (2)	38.97 (3)	br 4.10 (1)	27.89 (3)			
15	b)	46.03 (2)	39.04 (3)	br 3.95 (1)	27.95 (3)			

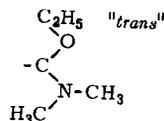
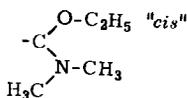
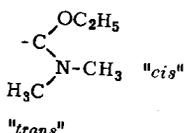
a) Aceton- d_6 .b) Toluol- d_8 .

Die [Dimethylamino(äthoxy)carben]-Komplexe **10**, **13**, **16** zeigen sehr ähnliche Spektren. Man beobachtet $^1\text{H-NMR}$ -Signale entsprechend einer *O*-Äthylgruppe, also ein Quartett und ein Triplett mit den relativen Intensitäten 2 : 3. Ferner treten zwei gleichintensive (3 : 3) *N*-Methylsignale auf (Tab. 2). Aufgrund der Spektren können die Bindungsverhältnisse der Carben-Liganden sehr ähnlich denen in [Dimethylamino(äthoxy)carben]-pentacarbonyl-chrom (**22**)^{10,11} bzw. -tetracarbonyl-eisen (**23**)¹ angenommen werden.



Eine Röntgenstrukturanalyse von **22** hat gezeigt¹¹, was bereits aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu entnehmen war¹², daß der [Dimethylamino(äthoxy)carben]-Ligand eben gebaut ist. Außer dem Carben-Kohlenstoff, den beiden Heteroatomen und dem Zentralatom liegen auch noch die direkt an das Heteroatom gebundenen Atome in der Carben-Ligand-Ebene.

Der hohe π -Bindungsanteil der C—N-Bindung fixiert die beiden *N*-Methylgruppen in verschiedene chemische Umgebungen, wodurch eine Differenzierung ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Signale bewirkt wird. Die Stellung der *N*-Methylgruppen soll willkürlich auf die *O*-Äthylgruppe bezogen sein:



Im Vergleich zur C—N-Bindung ist der π -Bindungsanteil der C—O-Bindung weniger deutlich ausgeprägt. Daher kann ein Übergang der beiden Isomeren, die sich durch die Stellung der *O*-Äthylgruppe unterscheiden, durch eine Rotation um die C—O-Bindung recht leicht thermisch angeregt werden. Mithin sind auch lediglich die ausgemittelten Signale der *O*-Äthylgruppen der beiden Isomeren im Spektrum sichtbar. Tieftemperaturmessungen an anderen [Dimethylamino(äthoxy)carben]-Komplexen¹² haben ergeben, daß die Energiebarriere für den Übergang der *O*-Äthylgruppe von einer Position in die andere mit 5--7 kcal/Mol abgeschätzt werden kann. Die Orientierung der *O*-Äthylgruppe wird analog der der *N*-Methylgruppen auf den Dimethylamino-Rest bezogen. Im allgemeinen findet man, daß die *trans*-Position gegenüber der *cis*-Position deutlich bevorzugt ist. Auch im Kristall von **22** ist, wie erst kürzlich gezeigt werden konnte, die *O*-Äthylgruppe *trans*-orientiert¹¹.

Die Zuordnung der *N*-Methylsignale kann wie im Falle von [Methyl(dimethylamino)carben]-pentacarbonyl-chrom¹³ oder **22** und **23**¹² mit Hilfe der solvensinduzierten Signalverschiebungen getroffen werden. Geht man stufenweise von

10) E. O. Fischer und H. J. Kollmeier, Angew. Chem. **82**, 325 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 309 (1970).

11) E. O. Fischer, E. Winkler, C. G. Kreiter, G. Huttner und B. Krieg, Angew. Chem., im Druck.

12) C. G. Kreiter und E. O. Fischer, XXIII. IUPAC-Kongreß, Boston USA, Juli 1971.

13) E. Moser und E. O. Fischer, J. organomet. Chem. **13**, 381 (1968).

Aceton-d₆ als Solvens über Aceton-d₆-Toluol-d₈-Gemische zu Toluol-d₈ über, so stellt man allgemein eine kräftige Verschiebung sämtlicher Signale nach höheren Feldern fest. Im Carben-Komplex-Toluol-d₈-Kollisionskomplex ist mit großer Wahrscheinlichkeit der Toluolring im zeitlichen Mittel bevorzugt an das positive Ende des Solvatdipols aufgelagert¹⁴⁾. Der zusätzliche Abschirmeffekt des aromatischen Ringstroms sollte daher am stärksten auf die *cis-N*-Methylprotonen einwirken, da die positive Partialladung am Carben-Ligand lokalisiert ist. Vergleicht man also die relativen solvens-induzierten Verschiebungen der beiden *N*-Methylsignale der Komplexe **10**, **13**, **16**, so ist das stärker nach höheren Feldstärken verschobene Signal mit großer Sicherheit der *cis-N*-Methylgruppe zuzuordnen. In allen drei Komplexen wie auch bei **22** und **23** findet man, daß die *cis-N*-Methylgruppe stärker abgeschirmt ist als die *trans-N*-Methylgruppe.

Die solvens-induzierten Signalverschiebungen in **10**, **13**, **16** weisen eine deutliche Abhängigkeit von den Zentralmetallen sowie von der Natur der übrigen Liganden auf (Tab. 3).

Tab. 3. Chemische Verschiebungen der NCH₃-Signale von **10**, **13**, **16** sowie **22**, **23** in a) Aceton-d₆ und b) Toluol-d₈ (i. TMS)

		<i>trans</i>	<i>cis</i>
10	a) Aceton-d ₆	6.61	6.96
	b) Toluol-d ₈	7.04 (0.43) ^{a)}	7.51 (0.55) ^{a)}
13	a)	6.79	6.85
	b)	7.35 (0.56) ^{a)}	7.58 (0.73) ^{a)}
16	a)	6.69	6.80
	b)	7.32 (0.63) ^{a)}	7.64 (0.84) ^{a)}
23	a)	6.39	6.77
	b)	6.92 (0.53) ^{a)}	7.53 (0.76) ^{a)}
22	a)	6.38	6.86
	b)	6.99 (0.61) ^{a)}	7.70 (0.84) ^{a)}

^{a)} Solvens-induzierte Verschiebungen in ppm.

Mit Zunahme der Zahl der NO-Liganden nehmen sowohl die absoluten induzierten Verschiebungen als auch der Unterschied zwischen der Verschiebung der *trans*- und *cis-N*-Methylsignale zu. Zieht man zusätzlich noch **22** und **23** als Vergleichsmaterial heran, so ergibt sich, daß nahezu gleiche Effekte durch einen zusätzlichen CO-Liganden wie durch den Ersatz eines CO-Liganden durch einen NO-Liganden bewirkt werden: **10**–**13**–**16** und **10**–**23**–**22**.

Charakteristisch für die [Dimethylamino(äthoxy)carben]-Komplexe ist ferner die starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen der *N*-Methylsignale von der Meßtemperatur in Toluol-d₈. Das *trans-N*-Methylsignal erfährt eine kleinere, lineare Verschiebung nach höheren Feldstärken mit sinkenden Temperaturen. Dagegen wird das *cis-N*-Methylsignal deutlich stärker im gleichen Sinne verschoben, wodurch letztlich die beiden Signale immer mehr auseinanderrücken. Dieser Effekt kann mit der größeren Lebensdauer des Solvat-Solvens-Kollisionskomplexes bei tiefen Temperaturen erklärt werden.

¹⁴⁾ T. Ledaal, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1683.

Die Energiebarriere für die Rotation um die C—N-Bindung kann für **10**, **13**, **16** wegen der Thermolabilität der Komplexe nicht gemessen werden. Größenordnungsmäßig sollte sie jedoch mit der von **22** und **23** (ca. 20 kcal/Mol) übereinstimmen¹²⁾.

Die [Diäthylamino(äthoxy)carben]-Komplexe **11**, **14** und **17** zeigen analog zu den [Dimethylamino(äthoxy)carben]-Komplexen ein ¹H-NMR-Spektrum bestehend aus den Signalen einer *O*-Äthylgruppe und zweier *N*-Äthylgruppen; d. h. insgesamt drei Quartetts und drei Triplets, die jedoch teilweise übereinanderliegen. Außer an den chemischen Verschiebungen sind die *N*-Methylensignale auch an ihren geringfügig verbreiterten Linien, verursacht durch die Quadrupolwechselwirkung mit dem Stickstoffatom, zu erkennen. Die Bindungsverhältnisse der Carben-Liganden in **11**, **14**, **17** sollten in erster Näherung denen in **10**, **13**, **16** entsprechen. Als Zuordnungskriterium der beiden *N*-Methylensignale kann daher die geringere Abschirmung der *trans*-ständigen Gruppe gegenüber der *cis*-ständigen Gruppe gewählt werden. Durch Vergleich mit den Spektren von **10**, **13**, **16** können auch die *O*-Äthylsignale eindeutig zugeordnet werden. Für die Zuordnung der beiden *N*-Äthyltriplets fehlen bisher Vergleichskriterien.

Die [Methylamino(äthoxy)carben]-Komplexe **9**, **12**, **15** zeigen nur ¹H-NMR-Signale entsprechend einer *N*-Methylgruppe (Dublett) und einer *O*-Äthylgruppe (Quartett, Triplett) sowie ein stark verbreitertes N—H-Signal. Da in diesen Komplexen der π -Anteil der C—N-Bindung etwa gleich groß wie in **10**, **13**, **16** bzw. **11**, **14**, **17** sein sollte, könnte der [Methylamino(äthoxy)carben]-Ligand bei den Meßtemperaturen theoretisch in zwei verschiedenen Isomeren vorliegen, die aber doppelt soviel Signale zeigen sollten, wie tatsächlich beobachtet werden. Aus sterischen Gründen wird also



offenbar nur eine der beiden Formen verwirklicht. Vergleiche der chemischen Verschiebungen, der solvens-induzierten Signalverschiebungen und der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der *N*-Methyldubletts in Toluol-d₆ machen es wahrscheinlich, daß **9**, **12**, **15** in der *trans*-Form vorliegen.

Bei allen bisher besprochenen Komplexen muß man sich aber stets vor Augen halten, daß nur ausgemittelte Spektren beobachtet werden, da die Rotation um die C—O-Bindung nicht eingefroren werden kann. Daher dürfen Schlüsse aus den chemischen Verschiebungen nur mit einer gewissen Vorsicht gezogen werden. Es ist nämlich durchaus denkbar, daß in den Komplexen die *cis-trans*-Isomeren (bedingt durch die beiden möglichen Orientierungen der *O*-Äthylgruppen) in verschiedenen Konzentrationen vorliegen.

Das ¹H-NMR-Spektrum des bisher einzigen vierfach koordinierten [Phenyl(äthoxy)carben]-Komplexes **18** ist völlig analog den Spektren anderer [Phenyl(alkoxy)carben]-Komplexe¹⁵⁾. Man beobachtet ein Multiplett bei τ 2.43, ein Quartett

¹⁵⁾ E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller und R. D. Fischer, J. organomet. Chem. **28**, 237 (1971).

bei τ 5.11 und schließlich ein Triplett bei τ 8.28 mit den erwarteten Intensitäten. Im Gegensatz zu dem entsprechenden Chrompentacarbonyl-Komplex bleiben die *O*-Äthylsignale auch bei den tiefsten von uns noch apparativ erreichbaren Temperaturen unverändert. Daraus kann man auf einen nur kleinen C—O- π -Bindungsanteil schließen, da keine sterischen Gründe für die alleinige Bevorzugung eines der beiden Isomeren sprechen.

Wir danken Herrn Doz. Dr. J. Müller für Aufnahme der Massenspektren, den Herren M. Barth und G. Jakob für die Durchführung der schwierigen Analysen sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

1) Spektroskopische Messungen

IR-Spektren: Die Aufnahmen im ν CO- und ν NO-Bereich wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, durchgeführt, LiF-Optik.

1 H-NMR-Spektren: Es wurden 10 bis 15proz. Lösungen mit einem Varian-A-60-Modell, ausgerüstet mit dem Zusatz V-6040, bei verschiedenen Temperaturen vermessen.

Massenspektren: Atlas-CH 4-Massenspektrometer, Ionenquelle: TO 4 Ofen.

2) *Darstellung der Verbindungen*: Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium, Calciumhydrid, Phosphorpentoxid) und N_2 -gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt) wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. vom Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

a) $Fe(CO)_2(NO)_2^{16}$, $Fe(CO)(NO)_2P(C_6H_5)_3^9$, $Co(CO)_3NO^{17}$, $LiN(C_2H_5)_2^{18}$, $LiC_6H_5^{19}$ und $[(C_2H_5)_3O][BF_4]^{20}$ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

b) Für $K[Co(CO)_4]$ wurde das in der Literatur angegebene Verfahren²¹⁾ modifiziert: In einem 1-l-Autoklaven werden unter Argon als Schutzgas nacheinander 42 g (0.15 Mol) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ in 100 ccm Wasser, 66 g *KOH* in 60 ccm Wasser und 9 g *KCN* in 20 ccm Wasser eingefüllt. Man preßt 10 at *CO* auf und schüttelt bei Raumtemp. In Intervallen von 1 Stde. wird der *CO*-Druck jeweils wieder auf 10 at erhöht, bis er konstant bleibt. Nach dem Entspannen des Autoklaven erfolgt die Weiterverarbeitung nach *Seel*¹⁷⁾. Die Umsetzung zu $K[Co(CO)_4]$ ist nahezu quantitativ.

c) [*Methylamino(äthoxy)carben*]-tricarbonylnickel (9): In einem 250-ccm-Rundkolben mit seitlichem Stickstoffansatz und Rührer wird bei -78° langsam eine Lösung von 1.28 g (20 mMol) *Butyllithium* in 7.8 ccm n-Hexan zu 20 ccm *Methylamin* in 40 ccm Äther getropft. Ohne Kühlung wird die Lösung dann bei Raumtemp. 30 Min. gerührt, anschließend der Äther und das Hexan i. Vak. abgezogen.

¹⁶⁾ R. B. King, *Organometal. Syntheses*, Vol. 1, S. 167, Academic Press, New York-London 1965.

¹⁷⁾ F. Seel, *Z. anorg. allg. Chem.* **269**, 41 (1952).

¹⁸⁾ G. D. Schmid, Dissertation, Univ. München 1963.

¹⁹⁾ G. Wittig, *Angew. Chem.* **53**, 243 (1940).

²⁰⁾ H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, *J. prakt. Chem.* **147**, 257 (1937).

²¹⁾ H. Brunner, H.-D. Schindler, E. Schmidt und M. Vogel, *J. organomet. Chem.* **24**, 515 (1970).

Das zurückbleibende *Lithiummethylamid* wird in 40 ccm THF gelöst. Nach Kühlung mit fl. N_2 werden hierzu i. Vak. 3.41 g (20 mMol) $Ni(CO)_4$ einkondensiert. Man läßt die Temp. dann langsam auf -30° ansteigen, wobei sich die Reaktionslösung gelb färbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -30° i. Hochvak. wird das zurückbleibende (*Lithiumcarbamoyl*)-*tricarboxyl-niccolat* bei gleicher Temp. in 30 ccm Methylenchlorid aufgenommen. Hierzu tropft man langsam eine Lösung von 3.8 g (20 mMol) *Triäthylxonium-tetrafluoroborat* in 20 ccm CH_2Cl_2 und rührt anschließend noch 20 Min. Das Lösungsmittel wird bei -30° i. Hochvak. abgezogen, der ölige Rückstand mit n-Hexan/Toluol (1 : 1) aufgenommen und auf einer mit Kieselgel gefüllten, kühlbaren Säule ($l = 40$ cm, $\varnothing = 1.8$ cm) mit n-Pentan/Toluol (5 : 1) bei -30° chromatographiert. Die erste Zone enthält das eingesetzte Metallcarbonyl, während sich in der zweiten gelben Zone der Carben-Komplex befindet. Das Eluat wird auf 5 cm eingengt und erneut chromatographiert. Als Laufmittel verwendet man nun n-Pentan, um das Toluol zu entfernen. Der *Carben-Komplex* selbst wird anschließend mit Äther eluiert, der Äther i. Hochvak. entfernt. Der Komplex ist ein gelbes Öl und zersetzt sich oberhalb -40° . Wegen der Thermolabilität von **9** kann keine genaue Ausbeutebestimmung erfolgen. Die angegebene Ausbeute ist daher geschätzt (ca. 15%, bez. auf $Ni(CO)_4$).

$NiC_7H_9NO_4$ (229.9) Ber. C 36.58 N 6.09

Gef. C 36.32 N 5.75 Mol.-Gew. 229 (massenspektrometr.)

d) [*Dimethylamino(äthoxy)carben*]-*tricarboxyl-nickel* (**10**): Entsprechend c) werden 1.28 g (20 mMol) *Butyllithium* in 7.8 ccm n-Hexan zu 20 ccm *Dimethylamin* getropft. Es werden 3.41 g (20 mMol) $Ni(CO)_4$ zugesetzt, die Alkylierung erfolgt mit 3.8 g (20 mMol) $[(C_2H_5)_3O][BF_4]$. Reinigung wie bei c). Gelbes Öl. Zersetzung oberhalb -25° . Geschätzte Ausb. 15% (bez. auf $Ni(CO)_4$).

$NiC_8H_{11}NO_4$ (244.0) Ber. Ni 24.07 C 39.40 H 4.56 N 5.74

Gef. Ni 24.21 C 39.60 H 4.64 N 5.20

Mol.-Gew. 243 (massenspektrometr.)

e) [*Diäthylamino(äthoxy)carben*]-*tricarboxyl-nickel* (**11**): In einem 500-ccm-Rundkolben mit Stickstoffansatz und Magnetrührer wird eine Lösung von 5.14 g (30 mMol) $Ni(CO)_4$ in 60 ccm THF auf -78° abgekühlt. Unter Rühren gibt man innerhalb von 15 Min. 2.36 g (30 mMol) *Lithiumdiäthylamid* in 200 ccm Diäthyläther aus einem Kühltropfrichter (-40°) zu.

Man läßt die Temp. der Reaktionslösung auf -30° ansteigen, wobei sich die Lösung rot färbt, zieht dann das Lösungsmittel bei dieser Temp. i. Hochvak. ab, löst das erhaltene (*Lithiumcarbamoyl*)-*tricarboxyl-niccolat* bei -30° in 30 ccm CH_2Cl_2 und tropft unter Rühren langsam 5.67 g (30 mMol) *Triäthylxonium-tetrafluoroborat* in 15 ccm CH_2Cl_2 zu. Unter Rotbraunfärbung fällt ein Niederschlag ($LiBF_4$) aus. Nach 20 Min. wird das Lösungsmittel bei -30° i. Hochvak. abgezogen, der Rückstand mit n-Hexan extrahiert, die Lösung über eine Kühlfritte (-30°) filtriert und das Hexan bei dieser Temp. i. Hochvak. entfernt. Die Reinigung des erhaltenen dunkelbraunen Öls erfolgt durch zweimalige Destillation i. Hochvak. bei Raumtemp., Kühler und Vorlage werden dabei mit Trockeneis gekühlt. Man erhält ein bei -80° stabiles, schwach gelbrotes Öl, das sich ab -60° langsam unter Braunfärbung zu zersetzen beginnt. Ausb. 4.5 g (55%, bez. auf $Ni(CO)_4$).

$NiC_{10}H_{15}NO_4$ (271.9) Ber. Ni 21.58 C 44.17 H 5.56 N 5.15

Gef. Ni 20.92 C 44.60 H 5.76 N 4.96

f) [*Methylamino(äthoxy)carben*]-*dicarbonyl-nitrosyl-kobalt* (**12**): Entsprechend c) werden 1.28 g (20 mMol) *Butyllithium* in 7.8 ccm n-Hexan zu 20 ccm *Methylamin* gegeben. Nun werden 3.46 g (20 mMol) $Co(CO)_3NO$ einkondensiert. Man alkyliert mit 3.8 g (20 mMol)

Triäthylxonium-tetrafluoroborat und reinigt wie bei c). Orangefarbenes Öl, Zersetzung oberhalb -30° . Geschätzte Ausb. 15% (bez. auf $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$).

$\text{CoC}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4$ (232.1) Ber. Co 25.39 C 31.05 H 3.91 N 12.07
Gef. Co 25.25 C 32.24 H 4.10 N 11.79
Mol.-Gew. 232 (massenspektrometr.)

g) [*Dimethylamino(äthoxy)carben*]-dicarbonyl-nitrosyl-kobalt (13): Wie bei f) werden 1.28 g (20 mMol) *Butyllithium* in 7.8 ccm n-Hexan zu 20 ccm *Dimethylamin* gegeben. Dann kondensiert man 3.46 g (20 mMol) $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ ein. Alkyliert wird mit 3.8 g (20 mMol) *Triäthylxonium-tetrafluoroborat* und gereinigt wie bei c). Orangefarbenes Öl, Zersetzung oberhalb -20° . Geschätzte Ausb. 20% (bez. auf $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$).

$\text{CoC}_7\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4$ (246.1) Ber. Co 23.95 C 34.16 H 4.51 N 11.38
Gef. Co 23.69 C 34.52 H 4.73 N 11.50
Mol.-Gew. 246 (massenspektrometr.)

h) [*Diäthylamino(äthoxy)carben*]-dicarbonyl-nitrosyl-kobalt (14): In einem 250-ccm-Rundkolben mit Stickstoffansatz und Magnetrührer werden bei -78° zu einer Lösung von 3.46 g (20 mMol) $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ in 50 ccm THF unter Rühren langsam 1.58 g (20 mMol) *Lithium-diäthylamid* in 30 ccm Äther getropft. Weitere Vorschrift wie bei c). Alkylierung mit 3.8 g (20 mMol) *Triäthylxonium-tetrafluoroborat*, Reinigung wie bei c). Rotes Öl, Zersetzung oberhalb -15° . Geschätzte Ausb. 30% (bez. auf $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$).

$\text{CoC}_9\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4$ (274.0) Ber. Co 21.50 C 39.43 H 5.52 N 10.22
Gef. Co 21.24 C 40.11 H 5.53 N 10.24
Mol.-Gew. 274 (massenspektrometr.)

i) [*Methylamino(äthoxy)carben*]-carbonyl-dinitrosyl-eisen (15): Wie bei c) werden 1.28 g (20 mMol) *Butyllithium* in 7.8 ccm n-Hexan zu 20 ccm *Methylamin* gegeben. Man kondensiert anschließend 3.44 g (20 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ ein. Alkylierung mit 3.8 g (20 mMol) *Triäthylxonium-tetrafluoroborat*; Reinigung wie bei c). Rotbraunes Öl, Zersetzung oberhalb -30° . Geschätzte Ausb. 20% (bez. auf $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$).

$\text{FeC}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ (231.0) Ber. Fe 24.18 C 26.00 H 3.93 N 18.19
Gef. Fe 24.22 C 26.69 H 4.00 N 17.73
Mol.-Gew. 231 (massenspektrometr.)

k) [*Dimethylamino(äthoxy)carben*]-carbonyl-dinitrosyl-eisen (16): 1.28 g (20 mMol) *Butyllithium* in 7.8 ccm n-Hexan werden wie bei c) zu 20 ccm *Dimethylamin* gegeben. Anschließend kondensiert man 3.44 g (20 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ ein. Die Alkylierung erfolgt mit 3.8 g (20 mMol) *Triäthylxonium-tetrafluoroborat*, die Reinigung wie unter c). Rotes Öl, Zersetzung erfolgt oberhalb -20° . Geschätzte Ausb. 30% (bez. auf $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$).

$\text{FeC}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ (245.0) Ber. Fe 22.79 C 29.41 H 4.53 N 17.15
Gef. Fe 22.99 C 29.02 H 4.32 N 16.87
Mol.-Gew. 245 (massenspektrometr.)

l) [*Diäthylamino(äthoxy)carben*]-carbonyl-dinitrosyl-eisen (17): Wie bei h) werden zu einer Lösung von 3.44 g (20 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ in 50 ccm THF 1.58 g (20 mMol) *Lithium-diäthylamid* gegeben. Alkyliert wird mit 3.8 g (20 mMol) *Triäthylxonium-tetrafluoroborat*; Reinigung wie bei c). Zersetzung oberhalb -20° . Rotbraunes Öl. Geschätzte Ausb. 20% (bez. auf $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$).

$\text{FeC}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ (273.1) Ber. Fe 20.45 C 35.19 H 5.54 N 15.34
Gef. Fe 20.05 C 34.80 H 5.56 N 15.12
Mol.-Gew. 273 (massenspektrometr.)

m) [*Phenyl(äthoxy)carben*]-carbonyl-dinitrosyl-eisen (**18**): In einem 250-ccm-Rundkolben wird wie bei h) zu 3.44 g (20 mMol) $Fe(CO)_2(NO)_2$ in 50 ccm Äther eine Lösung von 20 mMol *Phenyllithium* in 50 ccm Äther getropft. Weitere Verarbeitung wie bei c). Die Alkylierung erfolgt mit 3.8 g (20 mMol) *Triäthyloxonium-tetrafluoroborat*, die Reinigung wie bei c). Orangefarbene Kristalle. Zersetzung oberhalb -30° . Geschätzte Ausb. 20% (bez. auf $Fe(CO)_2(NO)_2$).

$FeC_{10}H_{10}N_2O_4$ (278.1) Ber. C : H = 11.9 : 1

Gef. C : H = 11.4 : 1 Mol.-Gew. 278 (massenspektrometr.)

n) [*Diäthylamino(äthoxy)carben*]-dinitrosyl-triphenylphosphin-eisen (**19**): Zu 4.0 g (10 mMol) $Fe(CO)(NO)_2P(C_6H_5)_3$, gelöst in 50 ccm THF, werden wie bei h) 0.79 g (10 mMol) *Lithiumdiäthylamid* gegeben. Man alkyliert wie unter c) mit 1.9 g (10 mMol) *Triäthyloxonium-tetrafluoroborat*. Die Chromatographie erfolgt wie bei c), nur verwendet man als Laufmittel Pentan/Toluol (2 : 1). Rotbraunes amorphes Pulver. Zersetzung oberhalb -35° . Geschätzte Ausb. 24% (bez. auf $Fe(CO)(NO)_2P(C_6H_5)_3$).

$FeC_{25}H_{30}N_3O_3P$ (507.4) Ber. Fe 11.00 C 59.18 H 5.96 N 8.28

Gef. Fe 10.60 C 60.15 H 5.86 N 7.54

Mol.-Gew. 507 (massenspektrometr.)

[361/71]