

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXVI¹⁾

Pentacarbonyl[methyl(methylseleno)carben]-Komplexe von Chrom(0) und Wolfram(0) und Pentacarbonyl{trimethylphosphin[methyl(methylseleno)methylen]}wolfram

Ernst Otto Fischer*, Gerhard Kreis, Fritz Roland Kreißl,
Cornelius Gerhard Kreiter und Jörn Müller

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 30. Juli 1973

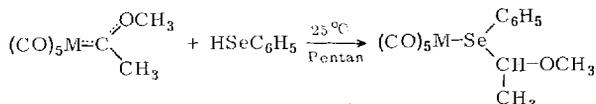
Pentacarbonyl(methylmethoxycarben)chrom(0) und -wolfram(0) reagieren mit reinem Methylselenol unter Abspaltung von Methanol zu Pentacarbonyl[methyl(methylseleno)carben]chrom(0) bzw. -wolfram(0). Letzteres setzt sich mit Trimethylphosphin bei tiefen Temperaturen zum entsprechenden Pentacarbonyl{trimethylphosphin[methyl(methylseleno)methylen]}wolfram um. Die Strukturen der thermolabilen Verbindungen wurden spektroskopisch gesichert.

Transition Metal Carbene Complexes, LXVI¹⁾

Pentacarbonyl[methyl(methylseleno)carbene] Complexes of Chromium(0) and Tungsten(0) and Pentacarbonyl{trimethylphosphine[methyl(methylseleno)methylene]}tungsten

Pentacarbonyl(methylmethoxycarbene)chromium(0) and -tungsten(0) react with pure methylselenol with cleavage of methanol to give pentacarbonyl[methyl(methylseleno)carbene]chromium(0) and -tungsten(0). The latter one yields the corresponding pentacarbonyl{trimethylphosphine[methyl(methylseleno)methylene]}tungsten with trimethylphosphine at low temperatures. The structures of the thermolabile compounds were ascertained by their spectra.

Mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen, sowie Thiolen reagieren Alkoxycarbenkomplexe unter Abspaltung von Methanol zu den entsprechenden Amino-²⁾ und Thiocarbenkomplexen^{2,3)}. Wir bemühten uns seither im Rahmen vergleichender Studien über den Einfluß des Heteroatoms auf die Bindungsverhältnisse auch um die Darstellung der zu den Alkoxy- und Thiocarbenkomplexen homologen Selenocarbenkomplexe. Frühere Umsetzungen von Pentacarbonyl(methylmethoxycarben)-Komplexen der Metalle der 6. Nebengruppe mit Selenophenol



M = Cr, Mo, W

¹⁾ LXV. Mitt.: E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfus und C. G. Kreiter, Chem. Ber. 106, 3893 (1973), vorstehend.

²⁾ U. Klabunde und E. O. Fischer, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7147 (1967).

³⁾ E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter und J. Müller, Chem. Ber. 105, 150 (1972).

hatten nicht zu diesem Komplextyp geführt. Im Gegensatz zum Verhalten des Thiophenols waren statt dessen in einer Additions-Umlagerungsreaktion Pentacarbonyl-selenoäther-Komplexe der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram erhalten worden⁴⁾.

Präparative Ergebnisse

Selenocarbenkomplexe ließen sich erstmals durch nucleophile Substitution der Methoxygruppe in Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-metall-Komplexen von Chrom und Wolfram durch die SeCH₃-Gruppe des Methylselenols erhalten. Wie die Thiolyse von Methoxycarbenkomplexen in Methylmercaptan gelang die Selenolyse



nur in hochgereinigtem, wasserfreiem Methylselenol⁵⁾. Zur völligen Trocknung desselben wurde zusätzlich Triselenoborsäure-trimethylester⁶⁾ eingesetzt. Er hydrolysiert mit Wasser augenblicklich zu Borsäure und Methylselenol. Da der Ester auch mit dem bei der Reaktion freiwerdenden Methanol unter Bildung von Borsäure-trimethylester und Methylselenol reagiert, setzten wir stets entsprechende Mengen der Reaktionsmischung zu. Eine wesentlich erhöhte Ausbeute erzielten wir schließlich bei Zugabe von Lithelen-Leybold-Hochvakuumfett, nachdem wir bei Berührung der Reaktionsmischung mit diesem Schliffett sofortige Reaktion beobachtet hatten.

Die Isolierung der Selenocarbenkomplexe erforderte beim Chromkomplex **3** mehrmalige Chromatographie bei -10°C , wobei wir schließlich wegen der geringfügig besseren Trennergebnisse zur Trockensäulenchromatographie übergingen. Eine quantitative Trennung konnte auch hierbei nicht erreicht werden, da im Mittelteil der Säule stets ein Gemisch von Oxy- und Selenocarbenkomplexen wanderte. Es wurde deshalb bis zum IR-spektroskopisch überprüften völligen Verschwinden des Oxycarbenkomplexes im Gemisch eluiert. Die geringen dann noch auf der Säule befindlichen Mengen des etwas langsamer wandernden Selenocarbenkomplexes wurden schließlich mit Methylenchlorid herausgelöst. Nach Entfernung des Lösungsmittels und vorsichtiger Sublimation des trockenen Rückstandes wurde der schwarzviolette Komplex **3** analysenrein erhalten. Beim ebenfalls schwarzvioletten Wolframkomplex **6** genügte bereits eine zweimalige Chromatographie auf einer langen Säule, um vollständige Abtrennung des Oxycarbenkomplexes zu erreichen. Auch hier erfolgte die Feinreinigung durch schonende Sublimation.

Eigenschaften

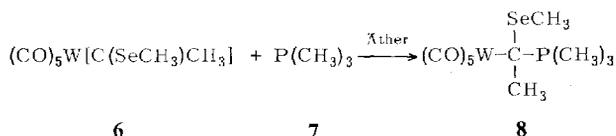
Beide diamagnetischen Selenocarbenkomplexe von Chrom(0) (**3**) und Wolfram(0) (**6**) sind licht-, luft- und temperaturempfindliche Verbindungen. Ihre schwarzvioletten Kristalle lösen sich in organischen Lösungsmitteln mit tieferer Farbe. Sowohl in Lösung als auch in Substanz sind sie nur gekühlt unter Stickstoff längere Zeit haltbar.

⁴⁾ E. O. Fischer und V. Kiener, *Angew. Chem.* **79**, 982 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 961 (1967).

⁵⁾ W. H. H. Günther, *J. Org. Chem.* **31**, 1202 (1966).

⁶⁾ Dissertation H.-D. Block, Univ. Würzburg 1968.

Aufgrund des später noch zu diskutierenden großen Elektronenmangels des Carbenkohlenstoffatoms in Pentacarbonyl[methyl(methylseleno)carben]wolfram(0) (**6**) reagiert dieses wie die homologen Alkoxy- und Thiocarbenkomplexe mit Trimethylphosphin zu einem Ylidkomplex. In Äther fällt bei tiefen Temperaturen unter Farbwechsel von Rot nach Gelb rasch ein gelber, diamagnetischer Feststoff aus. Dieser ist auf Grund seiner spektroskopischen und analytischen Daten als Pentacarbonyl{trimethylphosphin[methyl(methylseleno)methylen]}wolfram aufzufassen.



In Hexan, Toluol oder Äther ist **8** nur wenig, in Methylenchlorid oder Aceton hingegen gut löslich.

Spektroskopische Untersuchungen

a) IR-Spektren und Ionisationspotentiale

Für beide Selenocarbenkomplexe **3** und **6** finden sich im νCO -Lösungsspektrum in n-Hexan jeweils zwei νCO -Banden. Die Zuordnung der Schwingungen erfolgt unter Annahme einer lokalen C_{4v} -Symmetrie für den Pentacarbonylmetallrest. In Tab. 1 sind die IR-Absorptionen von **3** und **6** denen der entsprechenden Methoxy-, Methylthio- und Methylaminocarbenkomplexe von Chrom und Wolfram gegenübergestellt.

Tab. 1. IR-Lösungsspektren der Methoxy-, Methylthio-, Methylseleno- und Methylaminocarbenkomplexe von Chrom(0) und Wolfram(0) im νCO -Bereich (cm^{-1}) in n-Hexan

		A_1	B_1	A_1	E
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$	(1)	2064 m	--	1961 s	1946 vs
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{SCH}_3)\text{CH}_3]$	(9)	2060 m	--	1957 sh	1952 vs
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{SeCH}_3)\text{CH}_3]$	(3)	2059 m	—	1960 vs	1960 vs
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3]$	(10)	2058 m	1970 w, sh	1938 vs	1938 vs
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$	(5)	2072 m	—	1957 s	1942 vs
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{SCH}_3)\text{CH}_3]$	(11)	2068 m	—	1953 sh	1946 vs
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{SeCH}_3)\text{CH}_3]$	(6)	2069 m	—	1956 vs	1956 vs
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3]$	(12)	2064 m	1968 w	1934 sh	1927 vs

Aus den νCO -Frequenzen, speziell der längerwelligen A_1 -Bande, die der Valenzschwingung der *trans*-ständigen CO-Gruppe entspricht, läßt sich eine Abnahme des σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnisses von Amino- über Thio- und Seleno- zum Oxy-carbenliganden erkennen.

Die Interpretation der massenspektroskopisch nach der Elektronenstoßmethode ermittelten Ionisierungsenergien der Komplexe (Tab. 2) bereitet Schwierigkeiten, solange die Natur der energetisch höchsten, besetzten Molekülorbitale der Verbindungen, aus denen heraus die Ionisierung erfolgt, nicht geklärt ist. Die verein-

fachende Annahme, daß diese Orbitale energetisch weitgehend den Charakter von Metall-d-Bahnfunktionen aufweisen, würde zu dem Schluß führen, daß der Selenocarbenligand innerhalb der aufgeführten Reihe die stärkste Ladungsübertragung auf den $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest verursacht, was im Widerspruch zu den gemessenen νCO -Frequenzen, Dipolmomenten und NMR-Daten stünde. Es ist jedoch auch denkbar, daß im Falle von **3** das primär abgespaltene Elektron einem π -Orbital der $\text{Cr} \cdots \text{C} \cdots \text{Se}$ -Gruppierung oder einem nichtbindenden Elektronenpaar am Se-Atom entstammt (letzteres besitzt unter den in Tab. 2 aufgeführten Heteroatomen bzw. Gruppen X das niedrigste Ionisierungspotential); dann wäre keine direkte Korrelation zwischen Ionisierungsenergie des Komplexes und Donor/Akzeptor-Verhältnis des Carbenliganden zu erwarten.

Tab. 2. Ionisierungspotentiale der Komplexe $(\text{CO})_5\text{CrC} \begin{matrix} \diagup \text{XCH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$ (in eV)

X	I. P.	Standard
O	7.46 ⁷⁾	Xenon
S	7.30 ³⁾	$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$
Se	7.14	$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$
NH	7.30 ⁷⁾	Xenon

Für den Ylidkomplex **8** erhält man im νCO -Bereich in Methylenechlorid (komp.) vier Absorptionen: A_2^1 2055 w, B_1 1960 w (br), E 1903 vs und A_1^1 1878 s (sh) cm^{-1} . Im Vergleich zu dem Carbenliganden in **6** überträgt hier der Ylidligand mit seinem deutlich höheren Donor/Akzeptor-Verhältnis verstärkt negative Ladung auf das Zentralmetall.

¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren

Im ¹H-NMR-Spektrum von **3** und **6** in Toluol-D₈ beobachtet man jeweils zwei Singulets, die den C-Methyl- und den Se-Methylprotonen zuzuordnen sind (vgl. hierzu Tab. 3). Die Singulets beider Protonensignale werden von Satelliten in Form von Dubletts geringer Intensität begleitet, welche auf der Spin-Spin-Kopplung zwischen den Protonen und dem Selenisotop ⁷⁷Se beruhen.

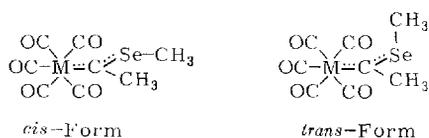
Eine Abkühlung der Lösungen von **3** bzw. **6** führt zu einer reversiblen Verbreiterung des C-CH₃- und des Se-CH₃-Signals. Als Ursache hierfür kommt sowohl eine gehin-derte Rotation um die Carbenkohlenstoff-Selen-Bindung, als auch eine Inversion am Se-Atom selbst in Frage. Bei Alkoxy- und Aminocarbenkomplexen wurde früher bereits eine Rotation um die C_{Carben}-O- bzw. C_{Carben}-N-Bindung beobachtet⁸⁾, bei Thiocarbenkomplexen eine solche postuliert³⁾. Unserer Auffassung nach sollte es sich auch beim Selen um eine gegenseitige Umwandlung der Isomeren durch einen Rotationsmechanismus handeln.

⁷⁾ J. Müller und J. A. Connor, Chem. Ber. **102**, 1148 (1969).

⁸⁾ C. G. Kreiter, Habilitationsschrift, Techn. Univ. München 1971, und die dort angegebene Literatur.

Für **3** und **6** beobachtet man lediglich eine reversible Signalverbreiterung, aber keine Signalaufspaltung. Der Grund hierfür liegt in der jeweils sehr hohen Konzentration des einen Isomeren im Vergleich zum anderen. Das Auftreten eines zweiten Isomeren im Spektrum wurde nicht beobachtet. Die maximale Verbreiterung des Se-Methyl-Signals entspricht dem Koaleszenzpunkt, welcher bei **3** in CDCl_3 bei $-1 \pm 2^\circ\text{C}$ liegt, während sich für **6** in Toluol- D_8 für ihn ein Wert von $+17 \pm 2^\circ\text{C}$ findet. Die Isomerisierungsbarriere der Carbenkohlenstoff-Heteroatom-Bindung ist bei den Selenocarbenkomplexen **3** und **6** vergleichbar mit der in Pentacarbonyl[methylmethoxycarben]chrom(0) mit $T_c = +2^\circ\text{C}$ in Aceton- D_6 ,⁸⁾ jedoch kleiner als in Pentacarbonyl[methyl(methylthio)carben]chrom(0) mit $T_c = +68 \pm 2^\circ\text{C}$ ³⁾.

Welche Isomere bei den Selenocarbenkomplexen von Chrom und Wolfram vorliegen, ist ^1H -NMR-spektroskopisch nicht zu klären. Aus sterischen Gründen dürfte es sich jedoch wie bei den Thiocarbenkomplexen wohl jeweils um das *cis*-Isomere handeln.



Die ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen der Selenocarbenkomplexe **3** und **6** sind in der Tab. 3 zusammen mit den Werten der entsprechenden Methylamino-, Methoxy- und Methylthiocarbenkomplexe aufgeführt.

Die unterschiedlichen Elektronegativitäten der Heteroatome in den in der Tab. 3 angeführten Carbenkomplexen spiegeln sich auch in der chemischen Verschiebung der Heteroatommethyl-Signale wider.

So liegen die ^1H -NMR-Signale der SeCH_3 - bzw. der SCH_3 - und der C-CH_3 -Gruppen bei Selen und Schwefel nahezu im gleichen Bereich, sind jedoch im Vergleich zu den Methoxy- und Aminocarbenkomplexen wesentlich stärker abgeschirmt. Wie bei den Thiocarbenkomplexen deutet die chemische Verschiebung der Protonen der *C*-Methylgruppen bei **3** und **6** auf eine starke Polarisierung der C-H -Bindung in der *C*-Methylgruppe hin. So lassen sich auch hier die *C*-Methylprotonen bei $40\text{--}80^\circ\text{C}$ unkatalysiert durch Aceton- D_6 deuterieren, während dies bei Alkoxy-carbenkomplexen nur noch mit einer OCH_3^- -Katalyse gelingt, bei Aminocarbenkomplexen hingegen praktisch überhaupt nicht mehr eintritt.

Der acide Charakter der *C*-Methylprotonen beim Selenocarbenkomplex **6** zeigt sich auch in der ^{13}C -chemischen Verschiebung der C-CH_3 -Gruppe. Diese weist unter den in der Tab. 4 angegebenen Carbenkomplexen von Wolfram die größte magnetische Entschirmung auf.

Die Signale der CO-Liganden erscheinen beim Komplex **6** mit 205.00 bzw. 197.86 ppm in dem auch bei den anderen Komplexen **11**, **5**, **12** üblichen Bereich. Infolge des hohen Donor/Akzeptor-Verhältnisses des Selenocarbenliganden wird die *trans*-ständige CO-Gruppe stärker entschirmt. Die sehr starke chemische Verschiebung von 355.50 ppm nach niederen Feldern deutet auf einen hohen Elektronenmangel am Carbenkohlenstoffatom beim Selenocarbenkomplex **6** hin. Dieses Carben-C-Atom

sollte unter den oben angegebenen daher die größte Lewis-Acidität besitzen. In die gleiche Richtung weisen auch die Verschiebungen der *Se*-Methyl- und der *C*-Methylgruppe.

Tab. 3. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen der Selenocarbenkomplexe **3** und **6** und von homologen Carbenkomplexen, jeweils in der *cis*-Form. Chemische Verschiebungen relat. i. TMS

Verbindung	Solvens*)	τ_{XCH_3} **)	τ_{CH_3}	τ_{NH}	Meßtemp.
(CO) ₅ Cr[C(SeCH ₃)CH ₃] (3)	a	8.94 (s, 3)	7.10 (s, 3)		+20°C
(CO) ₅ Cr[C(SeCH ₃)CH ₃] (3)	b	7.37 (s, 3)	6.37 (s, 3)		+20°C
(CO) ₅ Cr[C(SCH ₃)CH ₃] (9)	b	7.35 (s, 3)	6.50 (s, 3)		+20°C ³⁾
(CO) ₅ Cr[C(OCH ₃)CH ₃] (1)	b	5.69 (s, 3)	6.99 (s, 3)		-40°C ⁹⁾
(CO) ₅ Cr[C(NHCH ₃)CH ₃] (10)	b	6.79 (d, 3)	7.30 (s, 3)	1.65 (br, 1)	+20°C ¹⁰⁾
(CO) ₅ W[C(SeCH ₃)CH ₃] (6)	a	8.34 (s, 3)	7.20 (s, 3)		+20°C
(CO) ₅ W[C(SeCH ₃)CH ₃] (6)	b	7.47 (s, 3)	6.63 (s, 3)		+20°C
(CO) ₅ W[C(SCH ₃)CH ₃] (11)	b	7.06 (s, 3)	6.40 (s, 3)		+20°C ³⁾
(CO) ₅ W[C(OCH ₃)CH ₃] (5)	b	5.53 (s, 3)	6.90 (s, 3)		+20°C ¹¹⁾
(CO) ₅ W[C(NHCH ₃)CH ₃] (12)	b	6.90 (d, 3)	7.33 (s, 3)	1.37 (br, 1)	+20°C ¹⁰⁾

*) a Toluol-D₈.

b CDCl₃.

**) X: Se, S, O, NH.

Tab. 4. ¹³C-Chemische Verschiebungen von **6**, **11**, **5** und **12** relativ zu internem TMS nach tieferen Feldstärken (ppm)

	δC_{Carben}	δCO_{trans}	δCO_{cis}	δC_{X-CH_3}	δC_{C-CH_3}	Solvens
(CO) ₅ W[C(SeCH ₃)CH ₃] (6)	355.50	205.00	197.86	21.79	54.27	Aceton-D ₆
(CO) ₅ W[C(SCH ₃)CH ₃] (11)	332.54	207.40	198.05	26.43	47.11	Benzol-D ₆ ¹²⁾
(CO) ₅ W[C(OCH ₃)CH ₃] (5)	332.90	203.62	197.60	69.67	51.51	Benzol-D ₆ ¹²⁾
(CO) ₅ W[C(NHCH ₃)CH ₃] ^{*)} (12)	255.67	203.44	198.86	33.71	46.39	Benzol-D ₆ ¹²⁾

*) *cis*-Isomeres.

9) C. G. Kreiter und E. O. Fischer, Angew. Chem. **81**, 780 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 761 (1969).

10) E. Moser und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **16**, 275 (1969).

11) R. Aumann, Dissertation, Techn. Hochschule München 1967.

12) C. G. Kreiter und V. Formáček, Angew. Chem. **84**, 155 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 142 (1972).

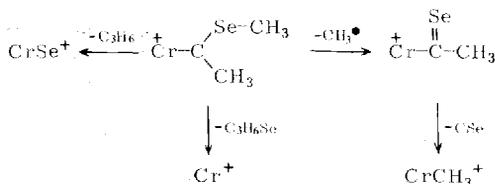
Unsere Arbeiten zur Darstellung von Ylidkomplexen aus Carbonylcarbenkomplexen mit tertiären Alkylphosphinen¹³⁾ haben in letzter Zeit gezeigt, daß die Stabilität der sich bildenden Ylidkomplexe mit zunehmender Entschirmung des Carbenkohlenstoffatoms größer wird.

Hiermit stehen auch die präparativen Ergebnisse bei der Umsetzung von **6** mit **7** im Einklang. Für den dabei entstehenden Ylidkomplex **8** erhält man im ¹H-NMR-Spektrum in Aceton-D₆ insgesamt drei Signale, ein Dublett bei τ 7.63 mit der relat. Intensität 3, ein Singulett bei τ 8.13 der relat. Intensität 3 und ein weiteres Dublett bei τ 8.18 mit der relat. Intensität 9. Diese Signale sind eindeutig einer C-CH₃-, einer Se-CH₃-Gruppe und drei identischen P-Methylgruppen zuzuordnen. Die chemische Verschiebung und die Aufspaltung des PCH₃-Signals ($^2J_{P-H} = 11.2$ Hz) sprechen für ein vierbindiges P-Atom mit positiver Aufladung¹⁴⁾. Die C-CH₃-Gruppe wird durch Kopplung zwischen dem P-Atom über das koordinierte Methylenkohlenstoffatom hinweg mit 22.5 Hz ebenfalls aufgespalten.

Allgemein sind die chemischen Verschiebungen und Aufspaltungen bei **8** mit denen von Pentacarbonyl{trimethylphosphin[methyl(methylthio)methylen]}wolfram gut vergleichbar. Der Austausch von Schwefel gegen Selen im Ylidkomplex wirkt sich nur wenig aus.

Massenspektren

In den Massenspektren der Komplexe **3**, **6** und **8** treten neben den Molekül-Ionen (CO)₅ML⁺ (L = Carben- bzw. Ylid-Ligand) erwartungsgemäß auch die durch sukzessive CO-Abspaltung erzeugten Fragmente (CO)_{5-x}ML⁺ mit x = 1–5 auf. Eine genaue Analyse des sich anschließenden Abbaus der Bruchstück-Ionen ML⁺ scheitert bei **6** und **8** sowohl an der Komplexität des Zerfalls als auch am Isotopenreichtum der Elementkombination WSe. Dagegen läßt sich im Falle der Verbindung **3** das nachfolgende Fragmentierungsschema angeben, das weitgehend dem des Schwefelanalogen **9** entspricht.



Dipolmomente

Wegen der großen Thermolabilität von **3** konnte dessen Dipolmoment nicht bestimmt werden. Lediglich der Wert von **6** ließ sich ermitteln. Er ist in der Tab. 5 den Dipolmomenten der entsprechenden Amino-, Oxy- und Thiocarbenkomplexe **12**, **5** und **11** zum Vergleich gegenübergestellt.

¹³⁾ F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber. **106**, 1262 (1973).

¹⁴⁾ H. Dreeskamp, M. Elser und C. Schumann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 751 (1966).

Tab. 5. Dipolmomente von **5**, **6**, **11** und **12**, gemessen in Cyclohexan, 20°C¹⁵⁾

Verbindung		μ (Debye)
(CO) ₅ W[C(OCH ₃)CH ₃]	(5)	3.75
(CO) ₅ W[C(SeCH ₃)CH ₃]	(6)	4.82
(CO) ₅ W[C(SCH ₃)CH ₃]	(11)	4.95
(CO) ₅ W[C(NHCH ₃)CH ₃]	(12)	6.34

In der Reihenfolge O < Se \approx S < NH nehmen die Dipolmomente zu, das Donor/Akzeptor-Verhältnis wird größer. Eine steigende Ladungsübertragung zum W(CO)₅-Rest hin führt zu einer zunehmenden Polarisierung zwischen dem Carbenliganden und der W(CO)₅-Gruppe; sie erklärt die höheren Dipolmomente.

Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der beiden Selenocarbenkomplexe **3** und **6** zeigen in n-Hexan im sichtbaren Bereich eine scharfe und intensive Bande bei 21 300 cm⁻¹ (**3**) bzw. 21 550 cm⁻¹ (**6**). Daneben findet man eine weitere Bande bei 29 000 cm⁻¹ (**3**) bzw. 28 000 cm⁻¹ (**6**). Im ultravioletten Bereich tritt eine sehr breite und intensive Bande bei ca. 40 500 cm⁻¹ (**3**) bzw. 40 650 cm⁻¹ (**6**) auf. Betrachtet man die Elektronenspektren der analogen Oxy-, Thio- und Aminocarbenkomplexe^{16,3)}, so stellt man fest, daß die der Bande der Selenocarbenkomplexe **3** und **6** im sichtbaren Bereich bei ca. 21 000 cm⁻¹ entsprechende Absorption auch bei den Thiocarbenkomplexen (**9**, **11**) bei ca. 21 000 cm⁻¹ zu finden ist³⁾, während die entsprechende Bande bei Oxycarbenkomplexen bei ca. 26 650 cm⁻¹ (**1**)¹⁶⁾ bzw. 28 300 cm⁻¹ (**5**)¹⁷⁾ auftritt. Eine ähnliche Verschiebung dieser Bande bei Seleno- und Thiocarbenkomplexen tritt auch bei den Aminocarbenkomplexen ein. Dort findet man sie bei 27 700 cm⁻¹ (**10**)¹⁶⁾ bzw. 27 500 cm⁻¹ (**12**)¹⁷⁾. Wir schreiben diese Banden einem erlaubten Übergang von charge transfer-Charakter zu. Intensität und Lage des Absorptionsmaximums bei allen Klassen von Carbenkomplexen lassen auf eine π - π^* -Elektronenüberführung vom Zentralatom auf den Carbenliganden schließen. Eine eindeutige Erklärung für die Absorption im UV-Bereich bei 40 000 cm⁻¹ kann bislang nicht gegeben werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

¹⁵⁾ E. O. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **30**, 353 (1972).

¹⁶⁾ E. O. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **24**, 407 (1970).

¹⁷⁾ M. Leupold, Dissertation, Techn. Univ. München 1971.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Die Aufnahmen im ν CO-Bereich wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, durchgeführt, LiF-Optik.

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

13 C-NMR-Spektren: Aufnahmen an einem Bruker HX 90 bei 22,63 MHz.

Massenspektren: Atlas CH4-Gerät, Ionenquellen TO 4 und AN 4. — Ionisierungspotentiale nach dem Extrapolationsverfahren von Warren¹⁸⁾.

Elektronenspektren: Zeiss-Spektralphotometer PMQ II, n-Hexan-Lösungen.

Darstellung der Verbindungen

Alle Arbeiten wurden unter Luft-, Licht- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium, Tetraphosphordekaoxid) und N_2 -gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. vom Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Das Trockensäulenkieselgel¹⁹⁾ wurde bei 120°C i. Hochvak. getrocknet und anschließend durch Zusatz von 15 Gew.-% Wasser etwas deaktiviert.

a) *Pentacarbonyl[methyl(methylseleno)carben]chrom(0)* (3): In einem Schlenk-Rohr wird eine Mischung aus 1,25 g (5 mmol) $(CO)_5Cr[C(OCH_3)CH_3]$ (1)²⁰⁾, 0,6 g (1,65 mmol) $B(SeCH_3)_3$ ⁶⁾ und etwas Lithelen-H.V.-Schliffett²¹⁾ bereitet. Man kühlt auf $-78^\circ C$ und kondensiert unter leichtem Vakuum ca. 10 ml Methylselenol⁵⁾ ein. Anschließend beläßt man die Mischung unter gelegentlichem Schütteln bei ca. $-10^\circ C$; eine langsam zunehmende Rotfärbung zeigt den Reaktionsfortschritt an. Nach ca. 12–24 h wird das Methylselenol durch Umkondensation i. Hochvak. zurückgewonnen. Das zurückbleibende Carbenkomplexgemisch wird mit ≈ 5 ml Hexan aufgenommen und bei $-10^\circ C$ mit Hexan einer Trockensäulen-Kieselgelchromatographie²²⁾ (Säule: $l = 90$ cm, $\varnothing = 2,5$ cm) unterworfen. Hierbei läßt sich ein Teil des Ausgangscarbenkomplexes abtrennen, eine vollständige Trennung scheidet jedoch an den nur wenig verschiedenen Laufgeschwindigkeiten beider Komplexe. Man eluiert deshalb mit Methylenchlorid, zieht i. Hochvak. das Lösungsmittel bis zur Trockene ab und chromatographiert erneut unter den Bedingungen der ersten Chromatographie. Da sich keine quantitative Trennung einstellt, wird solange eluiert, bis das ν CO-Spektrum des Eluats nur noch die Banden des Selenocarbenkomplexes zeigt. Hierbei mußte verständlicherweise der größte Teil des Selenocarbenkomplexes verworfen werden. Der jetzt noch auf der Säule verbliebene Rest von reinem Selenocarbenkomplex wird mit Methylenchlorid bei $-15^\circ C$ eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. bleibt eine dünne Schicht schwarzbrauner Kristalle zurück. Diese lassen sich bei ca. $0^\circ C$ i. Hochvak. an den mit Trockeneis partiell gekühlten oberen Teil des Schlenk-Rohrs sublimieren. Schwarzviolette Kristalle. Bei raschem Erwärmen Schmp. $22^\circ C$; zersetzlich bei Raumtemp., Ausb. ca. 90 mg (5,8%, bez. auf 1).

$CrC_8H_6O_5Se$ (313.1) Ber. C 30.69 H 1.93 Cr 16.61

Gef. C 30.81 H 2.00 Cr 16.77

Mol.-Masse 314 (massenspektrometr., bez. auf ^{80}Se)

¹⁸⁾ J. W. Warren, Nature (London) **165**, 810 (1950).

¹⁹⁾ Fa. Woelm, Eschwege.

²⁰⁾ R. Aumann und E. O. Fischer, Chem. Ber. **101**, 954 (1968).

²¹⁾ Fa. Leybold-Heraeus GmbH und Co. KG., Köln.

²²⁾ B. Loev und M. M. Goodman, Chem. Ind. (London) **1967**, 2026.

b) *Pentacarbonyl[methyl(methylseleno)carben]wolfram(0)* (**6**): 1.9 g (5 mmol) $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ (**5**)¹¹ werden mit Methylselenol wie bei a) umgesetzt. Wegen der geringeren Temperaturempfindlichkeit ist die Reaktionsmischung nach Beendigung der Umsetzung fast schwarzrot gefärbt. Im Gegensatz zum Chromkomplex **3** trennt sich das nach Umkondensation des Methylselenols erhaltene Carbenkomplexgemisch bereits nach zweimaliger Chromatographie mit Kieselgel in Hexan bei -10°C (Säule: $l = 40$ cm, $\varnothing = 2.5$ cm) vollständig auf. Die nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen i. Hochvak. erhaltenen schwarzvioletten Kristalle werden wie bei a), jedoch bei $+10^\circ\text{C}$ Badtemp. schonend sublimiert. Schmp. 35°C ; Ausb. 860 mg (39%, bez. auf **5**).

$\text{WC}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{Se}$ (444.9) Ber. W 41.32 C 21.60 H 1.36 O 17.98 Se 17.75

Gef. W 41.10 C 21.72 H 1.36 O 18.30 Se 17.20

Mol.-Masse 446 (massenspektrometr., bez. auf ^{184}W und ^{80}Se)

c) *Pentacarbonyl{trimethylphosphin[methyl(methylseleno)methylen]}wolfram* (**8**): Es werden 0.60 g (1.3 mmol) **6** in 20 ml Äther bei -50°C mit 1 g (13.1 mmol) Trimethylphosphin umgesetzt. Es scheidet sich rasch ein gelber Niederschlag aus. Anschließend rührt man noch 3 h bei -35°C und dekantiert ab. Der Komplex wird mit möglichst wenig CH_2Cl_2 bei -35°C aufgenommen, die Lösung dann über eine D3-Kühlfritte bei dieser Temp. filtriert. Beim Übersichten der Lösung mit 40 ml Pentan bei -78°C scheidet sich der Ylidkomplex langsam aus. Das Lösungsmittel wird dekantiert und die hellgelbe Verbindung 10 h bei -35°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. ~ 0.64 g (95%, bez. auf **6**).

$\text{WC}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{PSe}$ (521.0) Ber. C 25.36 H 2.90 P 5.94

Gef. C 25.88 H 3.05 P 5.93

Mol.-Masse 523 (massenspektrometr., bez. auf ^{184}W und ^{80}Se)

[295/73]