

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XL¹⁾**trans-Halogeno-tetracarbonyl-dialkylaminocarbin-Komplexe des Chroms und Wolframs**

Ernst Otto Fischer*, Willi Kleine, Gerhard Kreis und Fritz Roland Kreißl

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 6. Februar 1978

Pentacarbonyl-alkoxy(dialkylamino)carben-Komplexe des Wolframs (**1a**, **b**) und Chroms (**1c**) reagieren mit den Bortrihalogeniden BCl_3 , BBr_3 und BI_3 unter Abspaltung der Alkoxygruppe zu den *trans*-Halogeno-tetracarbonyl-dialkylaminocarbin-Komplexen **2–9**. Die Umsetzung von **1c** mit Bortrifluorid ergibt den kationischen Carbinkomplex **10**. Die Strukturen der neuen Komplexe **2–10** werden aus spektroskopischen Untersuchungen abgeleitet. Der Aufbau von **8** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Transition Metal Carbyne Complexes, XL¹⁾**trans-Halogeno-tetracarbonyl-dialkylaminocarbyne Complexes of Chromium and Tungsten**

Pentacarbonyl-alkoxy(dialkylamino)carbene complexes of tungsten (**1a**, **b**) and chromium (**1c**) react with the boron trihalides BCl_3 , BBr_3 , and BI_3 by cleavage of the alkoxy group to yield the *trans*-halogeno-tetracarbonyl-dialkylaminocarbyne complexes **2–9**. From the reaction of **1c** with boron trifluoride the cationic carbyne complex **10** is obtained. The structures of the new complexes are derived from spectroscopic investigations. The structure of **8** is ensured by *X*-ray analysis.

Einleitung

Nach der erstmaligen Synthese von Carbinkomplexen durch Umsetzung von Pentacarbonyl-alkoxy(organyl)carben-Komplexen mit Bortrihalogeniden stellte sich bald die Frage, welchen Einfluß ein zum Carbinkohlenstoffatom α -ständiges Heteroatom auf den Carbinkomplex hat.

Dazu wurden zuerst Pentacarbonyl[(diethylamino)ethoxycarben]wolfram²⁾ und Pentacarbonyl[(dimethylamino)ethoxycarben]wolfram, später auch Pentacarbonyl[(diethylamino)ethoxycarben]chrom³⁾ mit Bortrihalogeniden umgesetzt. Der Primärschritt der Carbinkomplexbildung ist ein elektrophiler Angriff des Borhalogenids auf ein Hetero-

¹⁾ XXXIX. Mitt.: E. O. Fischer, M. Schluge, J. O. Besenhard, P. Friedrich, G. Huttner und F. R. Kreißl, Chem. Ber. 111, 3530 (1978), vorstehend.

²⁾ E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, W. Kalbfus und E. Winkler, J. Organomet. Chem. 65, C 53 (1974).

³⁾ E. O. Fischer und H. J. Kollmeier, Angew. Chem. 82, 325 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 309 (1970).

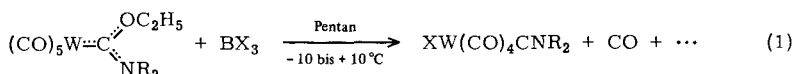
atom des Carbenrestes. Bei Alkoxy(amino)carbenkomplexen wurde bisher lediglich N-Carbinkomplexbildung beobachtet, d. h. es erfolgte Spaltung der $C_{\text{Carben}} - O$ -Bindung.

Bei den hierbei entstehenden Dialkylaminocarbin-Komplexen interessierte nun, inwieweit das freie Elektronenpaar am Stickstoff dazu beiträgt, das Elektronendefizit des Carbinkohlenstoffs abzubauen. Eine Ladungsübertragung vom Stickstoff zum Carbinkohlenstoff würde sich in einer merklichen Verkürzung der $C_{\text{Carbin}} - N$ -Bindung äußern, wobei dann aber gleichzeitig der Metall- C_{Carbin} -Abstand größer werden sollte.

Es wird im folgenden über die bei Umsetzungen von Pentacarbonyl[(dimethylamino)ethoxycarben]wolfram (**1a**) mit BCl_3 , BBr_3 und BI_3 , Pentacarbonyl[(diethylamino)ethoxycarben]wolfram (**1b**)²⁾ mit BBr_3 und BI_3 , bzw. Pentacarbonyl[(diethylamino)ethoxycarben]chrom (**1c**)³⁾ mit BCl_3 , BBr_3 , BI_3 und BF_3 ⁴⁾ erhaltenen Aminocarbin-komplexe ausführlich berichtet.

Präparative Ergebnisse

Die Synthese der im folgenden beschriebenen *trans*-Halogeno-tetracarbonyl-dialkylaminocarbin-wolfram-Komplexe erfolgt aus Carbenkomplexen $(CO)_5W(C(OC_2H_5)(NR_2))$ durch Umsetzung mit Bortrihalogeniden in Pentan.

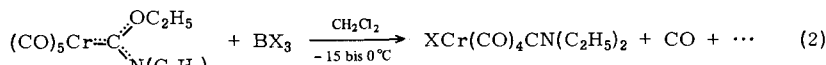


1a: R = CH₃

b: R = C₂H₅

	X	R
2	Cl	CH ₃
3	Br	CH ₃
4	I	CH ₃
5	Br	C ₂ H ₅
6	I	C ₂ H ₅

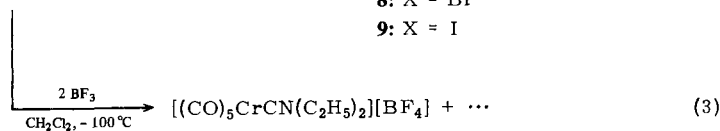
Im Falle der entsprechenden Chromverbindungen verläuft in Pentan als Lösungsmittel die Reaktion völlig unübersichtlich und man erhält keine definierten Produkte. Erst in Methylenchlorid ergibt sich mit **1c** ein glatter Reaktionsverlauf.



7: X = Cl

8: X = Br

9: X = I

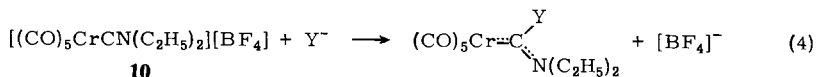


10

4) 4a) E. O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine und A. Frank, *Angew. Chem.* **87**, 781 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 760 (1975). — 4b) E. O. Fischer, W. Kleine und F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **107**, C 23 (1976). — 4c) E. O. Fischer, W. Kleine und F. R. Kreißl, *Angew. Chem.* **88**, 646 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 616 (1976). — 4d) E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **128**, C 49 (1977).

Gereinigt wurden die Komplexe **2–9** mittels Kieselgelchromatographie bei -20°C in Pentan/Ether an einer kühlbaren Säule. Nach Umkristallisieren aus Ether/Pentan fielen gelbe (**2**) bis tief orangefarbene (**9**), wenig luftempfindliche Kristalle an. Alle Verbindungen sind in polaren Lösungsmitteln gut löslich, wobei bei Raumtemperatur langsam Zersetzung eintritt. Mit BCl_3 , BBr_3 und BI_3 entstanden die erwarteten, neutralen Carbinkomplexe, dagegen resultierte bei der Umsetzung von **1c** mit BF_3 gemäß (3) der kationische Carbinkomplex **10**, in dem der zum früheren Carbenrest *trans*-ständige CO-Ligand nicht eliminiert war. Vergleichbare kationische Carbinkomplexe wurden bisher nur bei Umsetzungen von Carbenkomplexen erhalten, die in *trans*-Stellung zum Carbenrest durch so starke Donoren wie $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ⁵⁾ bzw. π -Aromaten⁶⁾ substituiert sind. Nach Reinigung des Rohprodukts durch Kieselgelchromatographie bei -40°C und anschließendes Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ether erhält man **10** in tiefroten Nadeln. Es ist in Methylenchlorid und Methanol gut löslich, bei Raumtemperatur tritt rasch Zersetzung ein.

Zusammensetzung und Konstitution der diamagnetischen Komplexe **2–10** sind durch Elementaranalyse und spektroskopische Untersuchungen gesichert. Es zeigte sich, daß die Verbindungen **2–9** als $\text{XM}(\text{CO})_4\text{CNR}_2$ formuliert werden müssen. Die kationische Struktur von **10** wurde durch ein ^{19}F -NMR-Spektrum und eine Leitfähigkeitsmessung bestätigt. Als endgültiger Beweis ist die bereits früher beschriebene Reaktion dieses Komplexes mit Nucleophilen zu neuen Carbenkomplexen^{4c, d)} zu werten.



Y = F, Br, I, NCO, NCS

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die neutralen *trans*-Halogeno-dialkylaminocarbin-Komplexe zeigen im ν_{CO} -Bereich drei Banden, deren Zahl und Intensitäten *trans*-disubstituierten Tetracarbonylkomplexen entsprechen. Aus den ν_{CO} -Frequenzen, die gegenüber vergleichbaren Phenyl- und Methylcarbin-Komplexen um durchschnittlich 60 cm^{-1} zu längeren Wellen verschoben sind, muß auf eine schwächere Mitbeteiligung der CO-Liganden an der Beseitigung des Ladungsdefizits am Metallatom geschlossen werden. Man kann hieraus auf ein größeres Donor/Akzeptorverhältnis des Aminocarbinliganden im Vergleich zu nicht durch Heteroatome substituierten Carbinliganden schließen. Es ist durch die Ladungsübertragung vom Stickstoff- zum Carbinkohlenstoffatom bedingt. Neben der A_1 - und der E-Bande tritt bei den Komplexen **2–9** eine zusätzliche Schulter auf, die vermutlich der eigentlich nur ramanaktiven B_1 -Bande zuzuordnen ist. Der kationische Komplex **10** zeigt im ν_{CO} -Bereich zwei Absorptionen, entsprechend einer $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppierung mit pseudo- C_{4v} -Symmetrie. Die formal am Metallatom vorhandene ungünstige positive Ladung kann hier nur noch durch eine verstärkte Ladungsübertragung von den CO-Liganden auf das Metall aus-

⁵⁾ E. O. Fischer und K. Richter, *Angew. Chem.* **87**, 359 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 345 (1975); *Chem. Ber.* **109**, 3079 (1976).

⁶⁾ E. O. Fischer, P. Stückler, H.-J. Beck und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **109**, 3089 (1976).

geglichen werden. Es resultiert hieraus eine kurzweilige Verschiebung der ν_{CO} -Banden um ca. 30 cm^{-1} gegenüber den neutralen Komplexen 2–9.

Tab. 1. IR-Spektren der Komplexe 1–10 im ν_{CO} -Bereich in cm^{-1}

	A ₁	B ₁	E	Solvens		A ₁	B ₁	E	Solvens
1a	2064 m		1927 vs	Hexan	5	2103 w	2012 sh	1988 vs	Hexan
1b	2064 m		1927 vs	Hexan	6	2101 w	2010 sh	1988 vs	Hexan
1c	2053 m		1920 vs	CH ₂ Cl ₂	7	2101 w	2025 sh	1997 vs	CH ₂ Cl ₂
2	2107 w	2016 sh	1980 vs	CH ₂ Cl ₂	8	2101 w	2024 sh	1997 vs	CH ₂ Cl ₂
3	2107 w	2012 sh	1980 vs	CH ₂ Cl ₂	9	2093 w	2011 sh	1990 vs	CH ₂ Cl ₂
4	2103 w	2008 sh	1979 vs	CH ₂ Cl ₂	10	2132 w		2024 vs	CH ₂ Cl ₂

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe 1–10 sind in Tab. 2 aufgeführt.

Die Diethylaminocarbin-Komplexe 5–10 zeigen in ihren ¹H-NMR-Spektren ein Quartett und ein Triplett der relativen Intensitäten 2 und 3. Diese Signale sind den NCH₂- und den CH₃-Protonen der Diethylaminogruppe zuzuordnen. Die bei den Ausgangsverbindungen (1a und b) aufgetretene magnetische Nichtäquivalenz beider N-Alkylgruppen wird im Carbinkomplex aufgrund einer linearen Metall–C_{Carbin}–N-Anordnung nicht beobachtet. Bei den Dimethylaminocarbin-Komplexen 2–4 tritt aus obigen Gründen ebenfalls nur ein Signal für beide Methylgruppen auf.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren der Komplexe 1–10; δ -Werte; Intensitäten und Multiplizitäten in (), t = Triplett, q = Quartett, s = Singulett (RT = Raumtemperatur)

	OCH ₂	NCH _{2 E} NCH _{3 E}	NCH _{2 Z} NCH _{3 Z}	OCH ₂ CH ₃	NCH ₂ CH _{3 E, Z}	Solvens	T[°C]
1a	4.50 (2, q)	3.50 (3, s)	3.03 (3, s)	1.36 (3, t)		CDCl ₃	RT
1b	4.52 (2, q)	3.94 (2, q)	3.44 (2, q)	1.38 (3, t)	1.26 (3, t) 1.14 (3, t)	CDCl ₃	RT
1c	4.63 (2, q)	4.01 (2, q)	3.48 (2, q)	1.42 (3, t)	1.32 (3, t) 1.17 (3, t)	CDCl ₃	RT
2		3.07 (6, s)				CD ₂ Cl ₂	–10
3		3.12 (6, s)				CD ₂ Cl ₂	–10
4		3.03 (6, s)				CD ₂ Cl ₂	–10
5		3.40 (4, q)			1.33 (6, t)	CD ₂ Cl ₂	–15
6		3.55 (4, q)			1.35 (6, t)	CD ₂ Cl ₂	–15
7		3.36 (4, q)			1.38 (6, t)	CD ₂ Cl ₂	–20
8		3.34 (4, q)			1.35 (6, t)	CD ₂ Cl ₂	–20
9		3.58 (4, q)			1.38 (6, t)	[D ₆]Aceton	–20
10		3.98 (4, q)			1.53 (6, t)	[D ₆]Aceton	–20

¹³C-NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen der Komplexe 1b, c, 2–10 im ¹³C-NMR-Spektrum sind in Tab. 3 angegeben.

Die ^{13}C -NMR-Spektren stehen mit den für **2–10** angenommenen Konstitutionen im Einklang. Die Umwandlung des Carben- in einen Carbinkomplex bei **2–9** äußert sich in einer paramagnetischen Verschiebung des Carbinkohlenstoffsignals und einer zunehmenden Abschirmung der vier zum Carbinliganden *cis*-ständigen Carbonylsignale. Die im Vergleich zu Aryl- und Alkylcarbinkomplexen zusätzliche Abschirmung des Carbinkohlenstoffatoms kann mit einer röntgenographisch bestätigten $p_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff und dem Carbinkohlenstoff erklärt werden. Neben dem Fehlen der Signale für den *trans*-ständigen CO-Liganden und den OC_2H_5 -Substituenten zeigt sich die bereits im ^1H -NMR-Spektrum beobachtete Äquivalenz beider *N*-Alkylgruppen im Carbinkomplex. Beim kationischen Komplex **10** erfährt das Carbinsignal im Vergleich mit **7–9** eine zusätzliche paramagnetische Verschiebung, die z. T. auf die positive Ladung zurückzuführen ist. Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich auch bei kationischen Phenylcarbinkomplexen des Mangans⁷⁾, Chroms⁶⁾ und des Rheniums⁸⁾. Für die salzartige Struktur von **10** und gegen das Vorliegen einer BF_4^- -Koordination u. a. am Carbinkohlenstoff spricht das Fehlen jeglicher ^{19}F - ^{13}C -Kopplung. **10** zeigt dementsprechend im ^{19}F -NMR-Spektrum nur ein scharfes Signal bei $\delta = -73.1$ (rel. $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) für das tetraedrische Anion $[\text{BF}_4]^-$.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **1b**, **c**, **2–10**; δ -Werte relativ $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ mit $\delta = 206.5$, CD_2Cl_2 $\delta = 54.2$

	M–C	CO_{trans}	CO_{cis}	OCH_2	$\text{NCH}_2 \begin{smallmatrix} E \\ E \end{smallmatrix}$	$\text{NCH}_2 \begin{smallmatrix} Z \\ Z \end{smallmatrix}$	OCH_2CH_3 NCH_2CH_3 <i>E, Z</i>	Solvens	T [°C]
1b	226.8	201.3	198.4	73.3	52.8	43.9	15.5 14.7 13.9	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	10
1c	239.7	222.6	217.9	71.1	50.7	44.5	15.7 14.7 14.1	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	20
2	236.2		195.4		38.6			CD_2Cl_2	–10
3	235.5		194.1		38.5			CD_2Cl_2	–10
4	234.5		191.8		38.0			CD_2Cl_2	–10
5	235.6		194.4		45.3		14.2	CD_2Cl_2	–15
6	234.6		192.3		45.0		14.1	CD_2Cl_2	–15
7	263.9		212.9		46.8		13.8	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	–30
8	264.1		211.2		46.7		14.1	CD_2Cl_2	–20
9	268.4		211.2		46.3		13.7	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	–40
10	282.2	201.9	207.9		49.6		13.7	CD_2Cl_2	–30

Dipolmomente

Dipolmomentmessungen wurden nur an den wesentlich stabileren Wolframverbindungen durchgeführt. Die Dipolmomente der *trans*-Halogeno-methyl- und -phenylcarbin-Komplexe steigen bei Variation des Halogenoliganden vom Chlor zum Iod hin an und bewegen sich im Bereich von 4–6 Debye. Bemerkenswert sind die wesentlich

⁷⁾ E. O. Fischer, E. W. Meineke und F. R. Kreißl, Chem. Ber. **110**, 1140 (1977).

⁸⁾ E. O. Fischer, R. L. Clough und P. Stückler, J. Organomet. Chem. **120**, C 6 (1976).

höheren Dipolmomente der Aminocarbin-Komplexe gegenüber den Alkyl(Aryl)-carbin-Komplexen bei gleichem Halogenliganden. Unter der Annahme, daß das Dipolmoment der Carbinkomplexe den Schwerpunkt der positiven Ladung zwischen Metall und Carbinrest, den der negativen Ladung zwischen Metall und Halogenatom hat, ist dieser Effekt sicher sowohl auf die verstärkte Ladungstrennung als auch auf den wachsenden Abstand der Ladungsschwerpunkte zurückzuführen. Der Anstieg von Chlor zum Iod hin läßt sich durch die abnehmende π -Bindungs-Wechselwirkung zwischen Metall und Halogen ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$)⁹⁾, zusammen mit deren wachsendem Abstand, erklären. Die zunehmend geringere Elektronegativität wird hierdurch überkompensiert.

Tab. 4. Dipolmomente der Komplexe 2–6 in Benzol bei 20°C (in Debye)

	Dipolmoment
2	6.69 ± 0.1
3	7.90 ± 0.1
4	8.14 ± 0.1
5	7.24 ± 0.1
6	8.22 ± 0.1

Massenspektren

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden an den Komplexen 2–9 durchgeführt. Sie ergaben Molekülmassen, die der monomeren Struktur entsprechen. Die Fragmentierungen verlaufen eindeutig und relativ unkompliziert. Neben dem Molekülion beobachtet man die Abspaltung von vier CO-Gruppen. Bei den Wolframdiethylaminocarbin-Komplexen tritt zusätzlich, ausgehend vom $[\text{M} - \text{CO}]^+$ -Ion, eine Verzweigung durch Abspaltung einer Ethyl- oder einer CO-Gruppe auf. Bei den brom- und iods substituierten Carbinkomplexen des Chroms 8 und 9 beobachtet man diese Verzweigung erst beim $[\text{M} - 3\text{CO}]^+$ -Ion. Nachfolgend werden schließlich alle möglichen Kombinationen der Ethyl- bzw. CO-Abspaltung durchlaufen. Die *trans*-Chlorocarbin-Komplexe zeigen zuerst eine Eliminierung des Halogenliganden und dann der CO-Gruppen.

Diskussion

Der Ersatz der Alkyl- bzw. Arylgruppe in den *trans*-Halogenocarbin-Komplexen durch die NR_2 -Gruppe beeinflusst in signifikanter Weise das spektroskopische Verhalten:

1. Im IR-Spektrum tritt eine sehr starke langwellige Verschiebung der ν_{CO} -Banden um ca. 60 cm^{-1} gegenüber Alkyl- bzw. Arylcarbin-Komplexen auf, die auf eine deutliche Mitbeteiligung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom an der Bindung zum Carbin-kohlenstoff schließen läßt.

2. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale vergleichbarer Alkylgruppenprotonen sind in Alkylcarbin-Komplexen stets zu erheblich höherem Feld verschoben als die in den entsprechenden Ausgangscarbenkomplexen. Dagegen liegt bei den besprochenen Komplexen, verglichen

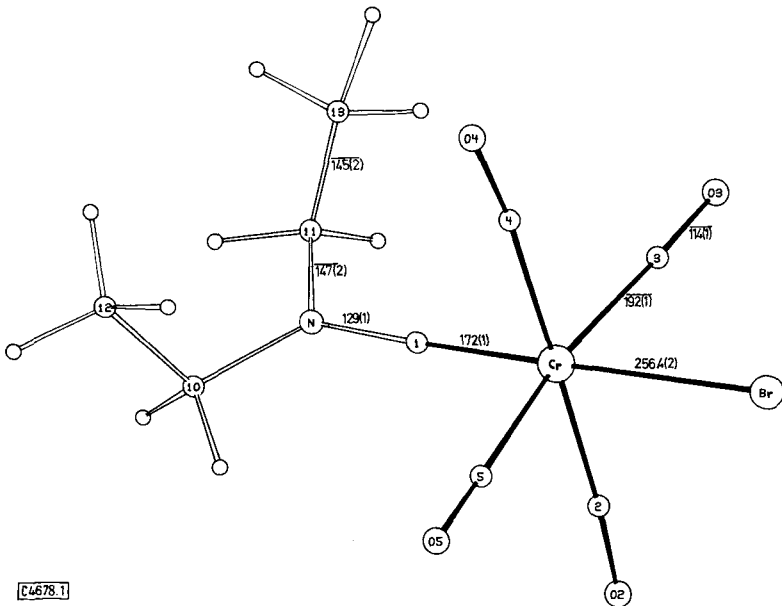
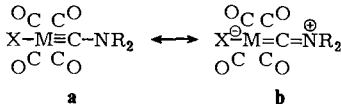
⁹⁾ Vgl. hierzu: G. Huttner, A. Frank und E. O. Fischer, *Isr. J. Chem.* **15**, 133 (1976/1977).

mit $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NR}_2)$, eine weitgehend gleiche chemische Verschiebung der CH_2 - und der CH_3 -Protonen der NR_2 -Gruppierung vor.

3. Im Gegensatz zu Alkyl- und Arylcarbin-Komplexen ist das Signal des Carbin-kohlenstoffs in den ^{13}C -NMR-Spektren wesentlich zu höherem Feld verschoben, was mit der vom Stickstoff zum Carbinkohlenstoff erfolgenden Ladungsübertragung begründet werden kann.

4. Die höheren Dipolmomente im Vergleich zu Alkyl- und Arylcarbin-Komplexen lassen sich durch die Positivierung des Stickstoffatoms und die zusätzlich daraus resultierende stärkere Polarisierung des Metall-Carbin-Teildipolmoments erklären. Dies könnte auch die tiefere Färbung und sicherlich die geringe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln erklären.

Diese Ergebnisse können am besten durch den Übergang der Carbinkohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindung in eine Doppelbindung und der Metall-Carbinkohlenstoff-Dreifachbindung in eine Doppelbindung gedeutet werden. Man kann also zwei mesomere Grenzstrukturen **a**, **b** formulieren, wobei jedoch nach dem spektroskopischen Verhalten der „Heteroallenstruktur **b**“ das größte Gewicht zukommt. Dem entspricht auch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse am *trans*-Bromotetracarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-Komplex **8**⁹⁾.



[C4678.1]

Abb. 1. Struktur von *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrC}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (**8**)

Es zeigte sich, daß das $\text{BrCr}(\text{CO})_4$ -Gerüst fast identisch mit dem anderer Chromcarbin-Komplexe ist. Der $\text{Cr}-\text{C}$ -Abstand im linearen Metall-Carbin-Fragment $\text{Cr}-\text{C}1-\text{N}1$ ist zwar mit 172 ± 1 pm nur um 3–5 pm größer als die entsprechenden Abstände in analogen Methyl- oder Phenylcarbin-Komplexen^{10, 11)}, die Bindungslänge vom Carbinkohlenstoffatom zum trigonal-planar koordinierten Stickstoffatom $\text{N}1$ beträgt jedoch nur 129 ± 1 pm. Dies entspricht etwa dem $\text{C}-\text{N}$ -Doppelbindungsabstand im Dimethylglyoxim mit 127 ± 2 pm¹²⁾, ist jedoch wesentlich geringer als der $\text{C}-\text{N}$ -Einfachbindungsabstand im Trimethylamin mit 147 ± 2 pm¹³⁾. Dies bedeutet, daß tatsächlich der Heteroallenstruktur **b**, im Gegensatz zur Carbinstruktur **a**, das größere Gewicht zukommt.

Völlig andere Ergebnisse brachte die Umsetzung von Pentacarbonyl[(diethylamino)ethoxycarben]chrom (**1c**) mit BF_3 anstatt BCl_3 , BBr_3 und BI_3 . Es bildete sich weder ein bisher noch nicht dargestellter *trans*-Fluoro-carbin-Komplex noch eine Verbindung mit einem am Chrom koordinierten $[\text{BF}_4]^-$ -Anion in *trans*-Stellung zum Carbinliganden wie bei der Umsetzung von *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)$ mit BF_3 ¹⁴⁾. Spektroskopische Untersuchungen, eine Leitfähigkeitsmessung und das chemische Verhalten, insbesondere der Angriff von Nucleophilen am Carbinkohlenstoffatom, ergeben, daß im Komplex **10** ein $[(\text{CO})_5\text{CrCN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$ -Kation und ein isoliertes $[\text{BF}_4]^-$ -Anion vorliegen. Eine zu **10** homologe Verbindung $[(\text{CO})_5\text{CrCN}(\text{CH}_3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$ sowie daraus erhaltenes $\text{ICr}(\text{CO})_4\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ wurde kürzlich in einer Notiz erwähnt¹⁵⁾.

Eine vergleichbare Reaktionsweise, bei der ebenfalls der *trans*-ständige Ligand nicht eliminiert wird, wurde bisher nur bei *trans*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Carbenkomplexen sowie bei π -Aromat-dicarbonyl-carben-Komplexen beobachtet, bei welchen die Eliminierung durch den starken Donorcharakter verhindert wird.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und der BASF AG für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Aufnahmen im ν_{CO} -Bereich, Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, LiF-Optik. – ¹H-NMR- und ¹⁹F-NMR-Spektrum: Jeol C 60 HL-Gerät. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker-Multikern-Spektrometer HFX-90, Auflösung 0.11 ppm.

Darstellung der Verbindungen: Alle Arbeiten sind unter Stickstoffatmosphäre mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen.

1. *Pentacarbonyl[(dimethylamino)ethoxycarben]wolfram (1a):* Zu einer Suspension von 3.52 g (10 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 100 ml THF werden innerhalb von 30 min 0.51 g (10 mmol) $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$ in 100 ml THF getropft. Die Lösung färbt sich dabei orangerot. Nach der letzten Zugabe wird noch 20 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei -10°C im Ölvak. bis auf 10 ml abgezogen. Das Lithiumsalz fällt man unter gutem Rühren durch langsame Zugabe von 200 ml Pentan aus. Man kühlt auf -78°C und läßt bei dieser Temp. über Nacht stehen. Darauf wird die Mutterlauge dekantiert und der Rückstand mit 100 ml Pentan von -78°C gewaschen. Zur Darstellung des

¹⁰⁾ E. O. Fischer und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **100**, 59 (1975).

¹¹⁾ G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, Angew. Chem. **86**, 667 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 609 (1974).

¹²⁾ L. Merritt und E. Lanterman, Acta Crystallogr. **5**, 811 (1952).

¹³⁾ L. O. Brockway und H. O. Jenkins, J. Am. Chem. Soc. **58**, 2136 (1936).

¹⁴⁾ E. O. Fischer, K. Richter und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **120**, 187 (1976).

¹⁵⁾ A. J. Hartshorn und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 761.

Carbenkomplexes wird das ölige 1:1-Addukt in 50 ml Methylenchlorid gelöst und bei -20°C mit 1.80 g (9.47 mmol) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}][\text{BF}_4]$ in 50 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach ca. 10 min wird die Lösung bei -30°C über 5 cm Kieselgel gefrittet. Das Methylenchlorid wird bei 0°C abgezogen, der gelbbraune Rückstand mit 200 ml Pentan extrahiert, der Extrakt auf 20 ml eingeeengt und anschließend bei -10°C mit Pentan an Kieselgel chromatographiert. Die schwach gelb gefärbte Zone wird mit Ether eluiert, das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle. Schmp. 45°C . Ausb. 1.45 g (34%, bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_6\text{W}$ (425.0) Ber. C 28.26 H 2.61 N 3.30 O 22.58 W 43.25
 Gef. C 28.53 H 2.62 N 3.13 O 22.60 W 42.80
 Molmasse 425 (MS, bez. auf ^{184}W)

2. *trans-Tetracarbonylchloro(dimethylaminocarbin)wolfram* (2): In eine Lösung von 2.10 g (5 mmol) **1a** in 50 ml Pentan wird bei 10°C 20 min BCl_3 eingeleitet. Danach kühlt man auf -80°C und dekantiert das überstehende Lösungsmittel. Der Rückstand wird bei -80°C mehrmals mit Pentan gewaschen, i. Hochvak. kurz getrocknet und auf Kieselgel mit Pentan/Ether (4:1) bei -20°C chromatographiert. **2** wird schließlich mit reinem Ether eluiert, das Lösungsmittel abgezogen und der Komplex aus Ether/Pentan umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Schmelzbereich $50-55^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Ausb. 1.0 g (53%, bez. auf **1a**).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}_4\text{W}$ (387.4) Ber. C 21.70 H 1.56 Cl 9.15 N 3.62 O 16.51 W 47.40
 Gef. C 21.87 H 1.70 Cl 9.50 N 3.55 O 17.00 W 46.70
 Molmasse 387 (MS, bez. auf ^{184}W)

3. *trans-Bromotetracarbonyl(dimethylaminocarbin)wolfram* (3): Zu 2.10 g (5 mmol) **1a** in 50 ml Pentan werden 1.25 g (5 mmol) BBr_3 bei -10°C gegeben. Es bildet sich zunächst ein rosafarbenes Addukt. Dieses geht beim Aufwärmen des Reaktionsgemisches auf $10-20^{\circ}\text{C}$ unter CO-Abspaltung in den Aminocarbin-Komplex über. Man kühlt auf -80°C ; hierbei fällt der Komplex praktisch vollständig aus. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog **2**. Gelbe Kristalle, Schmp. 66°C (Zers.), Ausb. 1.4 g (65%, bez. auf **1a**).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{BrNO}_4\text{W}$ (431.9) Ber. C 19.47 H 1.40 Br 18.50 N 3.24 O 14.81 W 42.57
 Gef. C 19.75 H 1.46 Br 18.90 N 3.13 O 15.70 W 41.70
 Molmasse 431 (MS, bez. auf ^{184}W)

4. *trans-Tetracarbonyl(dimethylaminocarbin)iodowolfram* (4): Zu 2.10 g (5 mmol) **1a** in 50 ml Pentan werden bei 0°C 1.96 g (5 mmol) BI_3 gegeben. Die zunächst anfallende rosafarbene Verbindung geht bei 20°C unter CO-Abspaltung in den Aminocarbin-Komplex über. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog **2**. Gelbe Kristalle, Schmp. 80°C (Zers.), Ausb. 1.75 g (73%, bez. auf **1a**).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{INO}_4\text{W}$ (478.9) Ber. C 17.55 H 1.26 I 26.50 N 2.92 W 38.39
 Gef. C 17.69 H 1.23 I 26.20 N 2.74 W 39.10
 Molmasse 478 (MS, bez. auf ^{184}W)

5. *trans-Bromotetracarbonyl(diethylaminocarbin)wolfram* (5): Zu einer Lösung von 1.10 g (2.50 mmol) **1b**²⁾ in 15 ml Pentan von -10°C werden unter Rühren 0.65 g (2.5 mmol) BBr_3 getropft. Unter Gelbfärbung bildet sich langsam der Carbinkomplex. Nach ca. 30 min ist die Reaktion beendet. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog **2**. Gelbe Kristalle, Schmp. 47°C , Ausb. 0.90 g (79%, bez. auf **1b**).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BrNO}_4\text{W}$ (459.9) Ber. C 23.50 H 2.19 Br 17.37 N 3.05 O 13.91 W 39.97
 Gef. C 23.68 H 2.25 Br 17.50 N 2.94 O 14.00 W 39.90
 Molmasse 459 (MS, bez. auf ^{184}W)

6. *trans*-Tetracarbonyl(*diethylaminocarbin*)iodowolfram (**6**): 1.2 g (2.6 mmol) **1b**²⁾ in 15 ml Pentan werden mit 1.0 g (2.6 mmol) BI₃ bei 0°C umgesetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog **2**. Orange Kristalle, Schmp. 54°C, Ausb. 1.1 g (84%, bez. auf **1b**).

C₉H₁₀INO₄W (506.9) Ber. C 21.32 H 1.99 I 25.03 N 2.76 O 12.62 W 36.27
Gef. C 21.51 H 2.07 I 24.90 N 2.81 O 12.90 W 36.00
Molmasse 507 (MS, bez. auf ¹⁸⁴W)

7. *trans*-Tetracarbonylchloro(*diethylaminocarbin*)chrom (**7**): In eine Lösung von 1.6 g (5 mmol) **1c**³⁾ in 50 ml CH₂Cl₂ wird bei 0°C BCl₃ eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 20°C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel bei -20°C abgezogen und der rotbraune Rückstand analog **2** aufgearbeitet. Orange-gelbe Kristalle, Schmp. 42°C (Zers.), Ausb. 0.80 g (58%, bez. auf **1c**).

C₉H₁₀ClCrNO₄ (283.6) Ber. C 38.10 H 3.55 Cl 12.50 Cr 18.33 N 4.94 O 22.56
Gef. C 38.00 H 3.66 Cl 12.20 Cr 17.95 N 4.96 O 23.30
Molmasse 283 (MS, bez. auf ⁵²Cr)

8. *trans*-Bromotetracarbonyl(*diethylaminocarbin*)chrom (**8**): Zu 1.6 g (5 mmol) **1c**³⁾ in 30 ml CH₂Cl₂ werden bei -15°C unter Rühren 1.3 g (5 mmol) BBr₃ getropft. Nach 30 min wird bei -20°C zur Trockne eingengt und der rotbraune Rückstand analog **2** aufgearbeitet. Orange Kristalle, Schmp. 47°C, Ausb. 1.3 g (80%, bez. auf **1c**).

C₉H₁₀BrCrNO₄ (329.0) Ber. C 33.13 H 3.07 Br 24.29 Cr 15.80 N 4.25 O 19.45
Gef. C 32.99 H 3.42 Br 24.10 Cr 15.93 N 3.98 O 19.40
Molmasse 328 (MS, bez. auf ⁵²Cr)

9. *trans*-Tetracarbonyl(*diethylaminocarbin*)iodochrom (**9**): 1.6 g (5 mmol) **1c**³⁾ in 40 ml CH₂Cl₂ werden bei 0°C unter Rühren mit 1.96 g (5 mmol) BI₃ versetzt. Nach 30 min wird bei -20°C zur Trockne abgezogen und der braune Rückstand zur Entfernung von unumgesetztem BI₃ mehrmals mit Pentan gewaschen. Weitere Aufarbeitung analog **2**. Orange Kristalle, Schmp. 55°C, Ausb. 1.12 g (80%, bez. auf **1b**).

C₉H₁₀CrINO₄ (375.1) Ber. C 28.82 H 2.68 I 33.83 Cr 13.86 N 3.73 O 17.06
Gef. C 28.93 H 2.68 I 33.65 Cr 13.86 N 3.51 O 17.20
Molmasse 375 (MS, bez. auf ⁵²Cr)

10. *Pentacarbonyl*(*diethylaminocarbin*)chrom-tetrafluoroborat (**10**): In die Lösung von 1.6 g (5 mmol) **1c**³⁾ in 50 ml CH₂Cl₂ wird bei -100°C BF₃ eingeleitet; die anfangs gelbe Lösung färbt sich dabei tief rot. Nach Erwärmen auf -30°C bringt man zur Trockne und wäscht den roten Rückstand mehrmals mit Ether. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz in CH₂Cl₂ gelöst und über Kieselgel bei -40°C chromatographiert. Restliche Verunreinigungen werden mit CH₂Cl₂ und Ether herausgewaschen, dann wird **10** mit Methanol eluiert und aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert. Rote Nadeln, Schmp. 72°C (Zers.), Ausb. 1.45 g (80%, bez. auf **1c**).

C₁₀H₁₀BCrF₄NO₅ (363.0) Ber. C 33.09 H 2.78 B 2.98 Cr 14.32 F 20.93 N 3.86
Gef. C 32.84 H 2.82 B 2.80 Cr 14.21 F 21.00 N 3.97

[46/78]