

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, CXVII<sup>1)</sup>**[(Arylseleno)(diethylamino)carben]pentacarbonylchrom(0)-Komplexe***Ernst Otto Fischer\*, Dieter Himmelreich, Ruifang Cai, Helmut Fischer, Ulrich Schubert und Beate Zimmer-Gasser*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 11. Februar 1981

Pentacarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-tetrafluoroborat,  $[(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2]\text{BF}_4$ , (**1**) reagiert mit Lithium-arylselenolat,  $\text{LiSeR}$ , (**3**) [ $\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$  (**a**),  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}$  (**b**),  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$  (**c**),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**d**),  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (**e**),  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  (**f**),  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$  (**g**)] unter Addition des Selenolat-Anions an das Carbinkohlenstoffatom und Bildung von [(Arylseleno)(diethylamino)carben]pentacarbonylchrom(0),  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{SeR})\text{NEt}_2]$ , (**4a–g**). Die Komplexe **4** wurden elementaranalytisch, spektroskopisch sowie im Fall von **4d** zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Beim Erwärmen in Lösung lagern sich **4a–g** unter CO-Abspaltung und C,Cr-Wanderung von SeR zu den entsprechenden *trans*-(Arylseleno)tetracarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-Komplexen, *trans*- $\text{RSe}(\text{CO})_4\text{CrCNEt}_2$ , (**5a–g**) um.

**Transition Metal Carbene Complexes, CXVII<sup>1)</sup>****[(Arylseleno)(diethylamino)carbene]pentacarbonylchromium(0)**

Pentacarbonyl(diethylaminocarbyne)chromium tetrafluoroborate,  $[(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2]\text{BF}_4$ , (**1**) reacts with lithium arylselenolate,  $\text{LiSeR}$ , (**3**) [ $\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$  (**a**),  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}$  (**b**),  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$  (**c**),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**d**),  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (**e**),  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  (**f**),  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$  (**g**)] with addition of the selenolate anion to the carbyne carbon atom to give [(arylseleno)(diethylamino)carbene]pentacarbonylchromium(0),  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{SeR})\text{NEt}_2]$ , (**4a–g**). The complexes **4** were characterized by elemental analyses, spectroscopic data and in the case of **4d** additionally by an X-ray analysis. On heating in solution, **4a–g** rearrange with CO-elimination and C,Cr-migration of SeR to the corresponding *trans*-(arylseleno)tetracarbonyl(diethylaminocarbyne)chromium complexes, *trans*- $\text{RSe}(\text{CO})_4\text{-CrCNEt}_2$ , (**5a–g**).

Zur Darstellung von Carben-Komplexen kommt dem kationischen Carbin-Komplex Pentacarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-tetrafluoroborat,  $[(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2]\text{BF}_4$ , (**1**) eine Schlüsselrolle zu. Komplex **1** reagiert mit einer Reihe von Nucleophilen  $\text{X}^-$  unter Addition von  $\text{X}^-$  an das Carbin-Kohlenstoffatom und Bildung von Aminocarben-Komplexen des Typs  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{X})\text{NEt}_2]$  (**2**) [ $\text{X} = \text{F}^{2)}$ ,  $\text{Cl}^{3)}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{NCS}^{4)}$ ,  $\text{SnPh}_3^{5)}$ ,  $\text{AsPh}_2^{6)}$ . Einige Vertreter von **2** ( $\text{X} = \text{Cl}^{7)}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}^{4)}$ ,  $\text{SnPh}_3^{8)}$  zeichnen sich durch die ungewöhnliche Eigenschaft aus, in Lösung unter CO-Abspaltung und C,Cr-

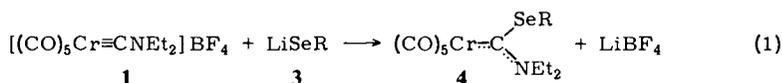


Wanderung von X zu den entsprechenden *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)-chrom-Komplexen, *trans*-X(CO)<sub>4</sub>CrCNEt<sub>2</sub>, umzulagern. Für **2** mit X = F<sup>9</sup>, CN, NCS<sup>8</sup>, NCO und SiPh<sub>3</sub><sup>9</sup> andererseits konnte ein analoges Verhalten bisher nicht nachgewiesen werden. In anderen Fällen wiederum (X = AsPh<sub>2</sub>, SPh<sup>10</sup>) ergaben sich zwar spektroskopisch Hinweise für eine C,Cr-Wanderung von X, allerdings nur als Seitenreaktion einer Zersetzung von **2**. Um weitere Aufschlüsse über die Faktoren zu erhalten, die das Auftreten oder Nichtauftreten der Umlagerung bestimmen, versuchten wir daher die Synthese von Komplexen **2** (X = YR), in denen

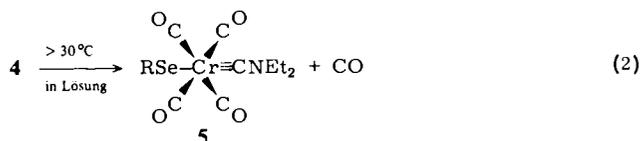
- (a) das an das Carbenkohlenstoffatom gebundene Heteroatom Y der potentiell C,Cr-wandernden Gruppierung (YR) konstant gehalten wird,
- (b) die Stärke und Polarität der C<sub>Carb</sub>-Y-Bindung durch verschiedene Substituenten R an Y beeinflusst werden kann, und
- (c) durch unterschiedliche Größe von R auch sterische Faktoren studiert werden können.

### Präparative Ergebnisse

Pentacarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-tetrafluoroborat (**1**) reagiert bereits bei -30°C in Methylenchlorid im Verlauf von ein bis drei Stunden mit den Lithium-selenolaten **3a-g** unter Addition des Selenolat-Anions an das Carbin-Kohlenstoffatom und Bildung der Diethylaminocarben-Komplexe **4a-g**.



	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>
R	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub>	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	1-Naphthyl



Die hellgelben Verbindungen **4a-g** sind in polaren Lösungsmitteln gut, in unpolaren mäßig löslich. Im Festzustand sind sie bei Raumtemperatur über mehrere Stunden stabil. Beim Erwärmen in Lösung auf Temperaturen über 30°C hingegen lagern sie sich langsam unter CO-Abspaltung zu den entsprechenden *trans*-(Arylseleno)tetracarbonyl-(diethylaminocarbin)chrom-Komplexen **5a-g** um.

Die Verbindungen **5** sind deutlich labiler als **4**. Bei Raumtemperatur zersetzen sie sich auch in Substanz bereits innerhalb weniger Minuten.

### Spektroskopische Ergebnisse

Die IR-Spektren von **4a–g** (Tab. 1) zeigen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich jeweils vier Absorptionen: zwei Schwingungen von mittlerer bis geringer ( $A_1^{(2)}$  und  $B_1$ ) und zwei von sehr starker Intensität ( $A_1^{(1)}$  und E). Die Intensitätsverteilung der Banden entspricht der von analogen Pentacarbonyl[(diethylamino)halogenocarben]chrom-Komplexen, unterscheidet sich jedoch deutlich von derjenigen von Pentacarbonyl[aryl(methoxy)carben]chrom-Verbindungen. Auffallend ist, daß (a) die  $A_1^{(2)}$ - und die formal infrarotverbotene  $B_1$ -Bande nahezu gleich stark (Intensitätsverhältnis:  $B_1/A_1^{(2)} = 0.65$  bis  $0.85$ ) und (b) die Intensitätsunterschiede zwischen der E- und der  $A_1^{(1)}$ -Schwingung ebenfalls nur gering sind. Eine Aufspaltung der E-Bande konnte jedoch nicht beobachtet werden. Diese Befunde weisen auf eine deutliche Störung der koplanaren Anordnung der vier *cis*-ständigen CO-Gruppen mit dem Zentralmetall hin. Die Zuordnung der Absorptionen erfolgte mit Hilfe der Kraftkonstanten-Bestimmung (Cotton-Kraihanzel-Näherung)<sup>11)</sup>, und zwar so, daß zwischen der berechneten und der tatsächlich aufgefundenen Lage der  $B_1$ -Schwingung bestmögliche Übereinstimmung erreicht wurde. Dies führt zu der ungewöhnlichen Zuordnung der intensiveren der beiden langwelligen  $\nu(\text{CO})$ -Banden ( $1932–1935\text{ cm}^{-1}$ ) zur  $A_1^{(1)}$ - und der Absorption bei  $1940–1943\text{ cm}^{-1}$  zur E-Schwingung (Intensitätsverhältnis  $A_1^{(1)}: E$  etwa 2. Die  $A_1^{(1)}$ - ist 20 bis 25mal intensiver als die  $A_1^{(2)}$ -Bande). Diese Zuordnung wird zusätzlich gestützt durch die Ergebnisse der IR- und ramanspektroskopischen Untersuchung des analog gebauten  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{Cl})\text{N}(\text{Et})_2]$ , dessen  $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster dem in den Komplexen **4** aufgefundenen entspricht (wegen rascher, photochemisch induzierter Zersetzung konnte an dem stellvertretend für die Verbindungen **4** untersuchten **4g** bisher noch kein Ramanspektrum erhalten werden). Im Ramanspektrum des Chlorkomplexes, in dem die E-Absorption nur geringe Intensität besitzen sollte<sup>12)</sup>, findet man die schwächere der beiden langwelligen und somit die E-Bande bei der kürzeren Wellenlänge. Die aus den Säkulargleichungen<sup>11)</sup> mit Hilfe der Näherungen  $k_c(2+y) = 3k_c$  und  $k_c(2+y) = k_c(5+y)$ <sup>13)</sup> errechneten Kraftkonstanten sind in Tab. 1 enthalten. Die CO-Streckschwingungen in **4a–g** sind im Gegensatz zu denjenigen in Pentacarbonyl[aryl(amino)carben]chrom(0)<sup>14)</sup> praktisch unabhängig von der Art des Arylsubstituenten. Die  $C_{\text{Carb}}-\text{N}$ -Absorption schwankt ebenfalls nur minimal. Ihre Lage bei  $1512$  bis  $1521\text{ cm}^{-1}$  deutet auf einen beträchtlichen C–N-Doppelbindungsanteil hin.

Erwartungsgemäß findet man daher in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) bei Raumtemperatur jeweils ein Triplett und ein Quartett für die beiden nichtäquivalenten N-Ethylgruppen entsprechend ihrer E- bzw. Z-Position bezüglich der  $C_{\text{Carb}}-\text{N}$ -Bindung. Eine Bestimmung der Barriere für die Rotation um die C–N-Bindung war nicht möglich, da sich **4a–g** bereits ab  $30^\circ\text{C}$  langsam unter CO-Abspaltung zu den Carbin-Komplexen umlagern [vgl. Gleichung (2)].

In den Massenspektren beobachtet man mit Ausnahme von **4c** als Ion mit der höchsten Masse das  $(M - \text{CO})^+$ -Ion und – davon ausgehend – die sukzessive Abspaltung von vier CO-Liganden.

Tab. 1.  $\nu(\text{CO})$ - und  $\nu(\text{C}_{\text{Carb}}-\text{N})$ -Absorptionen <sup>a, b</sup> der Komplexe **4a-g** ( $\text{in cm}^{-1}$ ) und CO-Kraftkonstanten ( $\text{in N/m}$ )

Komplex	$A_1^{(2)}$	$B_1$	$\nu(\text{CO})^b$	E	$A_1^{(1)}$	$\nu(\text{CN})$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_c$	$k_c'$
<b>4a</b>	2058	1978	1943	1935	1521	1531	1581	1581	56	28	28
<b>b</b>	2058	1978	1942	1934	1518	1529	1580	1580	56	28	28
<b>c</b>	2058	1978	1942	1934	1520	1529	1580	1580	56	28	28
<b>d</b>	2057	1977	1942	1933	1518	1526	1580	1580	56	28	28
<b>e</b>	2057	1977	1941	1932	1518	1526	1578	1578	57	28	29
<b>f</b>	2056	1977	1940	1932	1518	1526	1578	1578	57	28	29
<b>g</b>	2056	1977	1941	1933	1512	1527	1579	1579	56	28	28

a) Rel. Intensitäten:  $B_1$  und  $A_1^{(2)}$ : w - m,  $A_1^{(1)}$  und E: vs;  $\nu(\text{CN})$ : m. - b)  $\nu(\text{CO})$  in Methylcyclohexan,  $\nu(\text{C}_{\text{Carb}}-\text{N})$ : KBr-Preßling.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **4a-g** bei Raumtemperatur in  $\text{CCl}_4$  ( $\delta$ -Werte, int. TMS)

Komplex	$\text{NCH}_2\text{CH}_3$ (Z)	$\text{NCH}_2\text{CH}_3$ (E)	$\text{NCH}_2\text{CH}_3$ (Z)	$\text{NCH}_2\text{CH}_3$ (E)	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$	$\text{C}_{10}\text{H}_7$	$\text{CH}_3$	$\text{OCH}_3$
<b>4a</b>	1.08 (t, 3)	1.43 (t, 3)	3.67 (q, 2)	4.42 (q, 2)	7.83 (m, 4)				
<b>b</b>	1.03 (t, 3)	1.43 (t, 3)	3.67 (q, 2)	4.37 (q, 2)	7.62 (m, 4)				
<b>c</b>	1.10 (t, 3)	1.57 (t, 3)	3.90 (q, 2)	4.67 (q, 2)	7.97 (m, 4)				
<b>d</b>	1.00 (t, 3)	1.44 (t, 3)	3.73 (q, 2)	4.35 (q, 2)	7.60 (m, 5)				
<b>e</b>	0.93 (t, 3)	1.33 (t, 3)	3.54 (q, 2)	4.23 (q, 2)	7.28 (m, 4)		2.33 (s, 3)		3.86 (s, 3)
<b>f</b>	0.98 (t, 3)	1.42 (t, 3)	3.66 (q, 2)	4.33 (q, 2)	7.30 (m, 4)				
<b>g</b>	0.98 (t, 3)	1.42 (t, 3)	3.66 (q, 2)	4.38 (q, 2)		8.05 (m, 7)			

Wegen der ungewöhnlichen IR-Spektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich und da bisher bei allen unter C,Cr-Wanderung von X sich umlagernden Aminocarben-Komplexen **2** eine gegenüber Erwartungswerten verlängerte  $\text{C}_{\text{Carb}} - \text{X}$ -Bindung aufgefunden wurde, führten wir an einem Beispiel (**4d**) eine Röntgenstrukturanalyse durch.

### Röntgenstrukturanalyse von **4d**

Das Koordinations-Oktaeder des Chromatoms in **4d** ist deutlich verzerrt: die äquatorialen Carbonyl-Gruppen sind wie bei den meisten vergleichbaren Carben-Komplexen vom Carben-Liganden weggebogen und schließen auch untereinander von  $90^\circ$  abweichende Winkel ein ( $86.8 - 94.8^\circ$ ). Das Chromatom ist dadurch um  $11.3 \text{ pm}$  aus der Ebene der vier äquatorialen Carbonyl-Kohlenstoffatome zum Carben-Kohlenstoff hin verschoben. Dieser ist wie bei allen bisher strukturell untersuchten derartigen Komplexen koplanar mit den drei Substituentenatomen Cr, N und Se. Die Carben-Ebene steht auf Lücke zu den Carbonylgruppen und bildet mit den Oktaederebenen C(1), C(2), C(3), C(6) bzw. C(1), C(3), C(4), C(7) Winkel von  $44.5^\circ$  und  $48.4^\circ$ .

Tab. 3. Atomparameter von **4d**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch  $T = \exp[-\frac{1}{4}(h^2a^*B_{11} + k^2b^*B_{22} + l^2c^*B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$ ;  $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Se	-0.0122(1)	0.07519(2)	0.4213(1)	3.12(4)	1.28(3)	3.58(4)	0.00(3)	0.26(3)	0.02(3)
C10	-0.167(1)	0.0350(2)	0.289(1)	2.7(4)	1.2(3)	3.5(4)	0.0(3)	0.3(3)	0.0(3)
C11	-0.265(1)	0.0177(2)	0.412(1)	3.4(4)	2.3(3)	4.0(4)	-0.0(3)	1.3(4)	0.3(3)
C12	-0.358(1)	-0.0160(2)	0.332(2)	3.6(5)	1.8(4)	5.9(6)	-0.5(3)	1.7(4)	0.2(4)
C13	-0.350(1)	-0.0310(2)	0.133(2)	3.1(5)	1.7(3)	7.0(6)	-0.2(3)	0.3(5)	-0.9(4)
C14	-0.252(1)	-0.0142(3)	0.012(1)	4.0(5)	2.3(4)	4.3(5)	0.1(4)	-0.1(4)	-0.9(4)
C15	-0.160(1)	0.0191(2)	0.086(1)	3.7(4)	2.3(4)	3.6(4)	0.4(3)	1.4(4)	-0.3(3)
Cr	0.1486(2)	0.16189(3)	0.5489(2)	2.56(6)	1.25(5)	2.14(6)	-0.11(4)	0.55(5)	-0.05(4)
N	-0.061(1)	0.1307(2)	0.366(1)	2.5(4)	1.0(3)	3.4(4)	0.2(3)	1.0(3)	0.1(3)
C1	-0.1900(8)	0.1434(2)	0.243(1)	2.2(3)	1.2(2)	2.6(3)	0.2(2)	0.4(3)	-0.2(2)
C2	0.156(1)	0.1992(2)	0.657(1)	4.1(5)	1.6(3)	2.0(3)	-0.2(3)	0.6(3)	-0.1(3)
O2	-0.0580(8)	0.2213(2)	0.735(1)	4.8(4)	3.1(3)	4.9(4)	0.5(3)	1.2(3)	-1.4(3)
O3	0.329(1)	0.1889(2)	0.701(1)	3.3(4)	2.2(3)	3.3(4)	-0.2(3)	0.4(4)	0.2(3)
O3	0.4408(8)	0.2048(2)	0.796(1)	4.2(4)	4.0(3)	5.3(4)	-1.6(3)	-0.2(3)	-0.5(3)
O4	0.150(1)	0.131(2)	0.804(1)	3.6(4)	2.0(3)	2.9(4)	-0.2(3)	0.9(4)	-0.7(3)
O4	0.1609(9)	0.1152(2)	0.965(1)	8.5(5)	3.1(3)	2.7(3)	0.5(3)	1.8(3)	0.9(2)
O6	0.294(1)	0.1256(2)	0.462(1)	3.5(4)	1.6(3)	3.2(4)	0.0(3)	1.1(4)	-0.0(3)
O6	0.3939(8)	0.1058(2)	0.488(1)	3.6(3)	2.9(3)	6.9(4)	0.7(3)	2.2(3)	0.2(3)
C7	0.168(1)	0.1936(2)	0.304(1)	2.8(4)	1.8(3)	2.6(4)	0.2(3)	0.4(3)	0.4(3)
O7	0.1945(8)	0.2121(2)	0.166(1)	4.9(4)	4.1(3)	3.7(3)	-0.2(3)	1.7(3)	0.9(3)
O51	-0.226(1)	0.1880(2)	0.212(1)	3.4(4)	0.8(3)	4.5(4)	0.5(3)	0.7(4)	0.8(3)
O52	-0.361(1)	0.1996(3)	0.325(2)	5.2(5)	2.1(4)	5.6(5)	1.1(4)	1.1(5)	-0.3(4)
O53	-0.317(1)	0.1187(2)	0.104(1)	2.7(4)	1.9(3)	3.7(4)	-0.5(3)	0.1(3)	0.4(3)
O54	-0.278(1)	0.1133(3)	-0.116(1)	4.6(5)	3.9(5)	3.6(5)	-0.5(4)	0.8(4)	-0.5(4)
H11	-0.273	0.030	0.558	H521	-0.366	0.223	0.301		
H12	-0.454	-0.031	0.406	H522	-0.336	0.197	0.459		
H13	-0.419	-0.054	0.068	H523	-0.466	0.184	0.287		
H14	-0.262	-0.033	-0.154	H531	-0.436	0.132	0.073		
H15	-0.091	0.032	-0.009	H532	-0.321	0.093	0.186		
H511	-0.258	0.191	0.040	H541	-0.164	0.096	-0.087		
H512	-0.118	0.205	0.259	H542	-0.264	0.140	-0.185		
				H543	-0.365	0.098	-0.216		

Ungewöhnlich sind die strukturellen Details am Carben-Kohlenstoff: wir haben mit  $217.1 \text{ pm}$  den bisher längsten Cr - C(Carben)-Abstand gefunden (vgl. Lit.<sup>15)</sup>. Auffal-

lend klein ist der Winkel  $\text{Se} - \text{C}(\text{Carben}) - \text{Cr}$ , der mit  $104.1^\circ$  deutlich unter den bei Komplexen des Typs 2 bisher beobachteten Werten liegt<sup>5)</sup>.

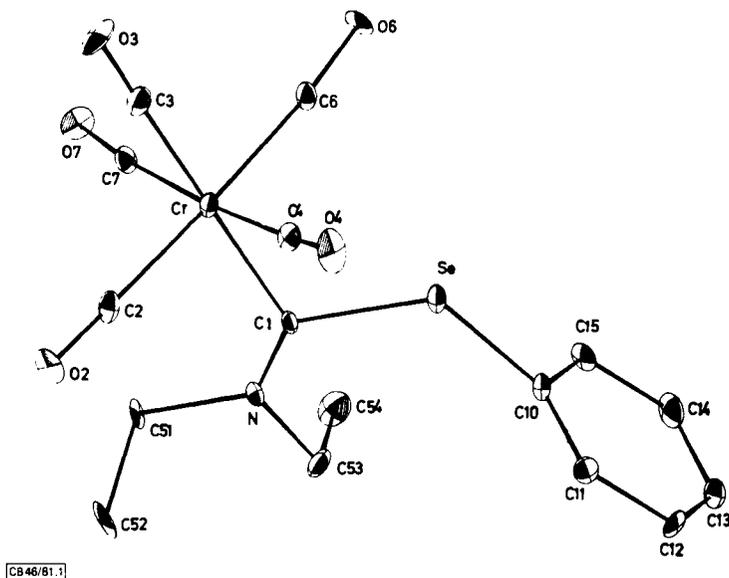


Abb.: Perspektivische Ansicht von **4d** mit Atomnummerierung.  
Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

Tab. 4. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) von **4d**

Cr - C1	217.1(8)	Se - C1	191.2(7)
Cr - C2	189.4(8)	Se - C10	193.9(8)
Cr - C3	186.5(9)	C1 - N	128(1)
Cr - C4	190.0(8)	N - C51	152(1)
Cr - C6	188.7(9)	N - C53	149(1)
Cr - C7	190.2(8)	Se...N	282.9
C1 - Cr - C2	91.5(3)	Cr - C2 - O2	175.6(7)
C1 - Cr - C3	178.8(3)	Cr - C3 - O3	178.7(8)
C1 - Cr - C4	93.4(3)	Cr - C4 - O4	174.2(8)
C1 - Cr - C6	92.8(3)	Cr - C6 - O6	173.7(7)
C1 - Cr - C7	91.6(3)	Cr - C7 - O7	173.6(7)
C2 - Cr - C3	89.0(4)	Cr - C1 - Se	104.1(3)
C2 - Cr - C4	87.1(4)	Cr - C1 - N	132.0(6)
C2 - Cr - C6	175.3(4)	Se - C1 - N	123.9(6)
C2 - Cr - C7	94.8(4)	C1 - Se - C10	119.3(3)
C3 - Cr - C4	87.7(4)	C1 - N - C51	121.8(6)
C3 - Cr - C6	86.8(4)	C1 - N - C53	126.8(6)
C3 - Cr - C7	87.3(4)	C51 - N - C53	111.2(6)
C4 - Cr - C6	90.6(4)	N - C51 - C52	109.9(7)
C4 - Cr - C7	174.6(6)	N - C53 - C54	110.3(7)
C6 - Cr - C7	87.2(4)		

Auch die strukturellen Verhältnisse am Selen sind bemerkenswert: der Abstand vom Selen zum Carben-Kohlenstoff C(1) ist mit 191.2 pm etwas kürzer als zum ebenfalls  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Atom C(10) mit 193.9 pm. Beide  $\text{Se} - \text{C}$ -Abstände entsprechen be-

kannten Bindungslängen<sup>16-19</sup>). Hingegen liegt der Winkel C(10)–Se–C(1) von 119.3° weit über allen vergleichbaren bisher am Selen gefundenen Werten<sup>16-19</sup>) und ist auch größer als der C(Carben)–S–C(Phenyl)-Winkel von 108.7° in (CO)<sub>5</sub>CrC(CH<sub>3</sub>)SPh<sup>20</sup>).

Für C(Carben)–Se müssen partielle  $\pi$ -Bindungsanteile angenommen werden. Neben dem leicht verkürzten C–Se-Abstand und der Tatsache, daß das Atom C(10) des Phenylrings exakt in der Carben-Ebene liegt, spricht auch die große Cr–C(Carben)-Bindungslänge für diese Annahme (zur Diskussion der Wechselbeziehung zwischen Bindungsordnungen von Carben-Substituenten vgl. Lit.<sup>15</sup>).

Wegen der starken  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Carben-Kohlenstoff und Amino-Gruppe sind die Methylen-Kohlenstoffatome C(51) und C(53) ebenfalls koplanar mit der Carben-Ebene. Dies führt bei gegebener *cis*-Anordnung von NEt<sub>2</sub>- und Phenylgruppe relativ zur C(Carben)–Se-Bindung (eine *trans*-Anordnung dürfte aus sterischen Gründen benachteiligt sein) zu einer starken sterischen Wechselwirkung zwischen der Ethylgruppe C(53)/C(54) und der Phenylgruppe. Durch Aufweitung der Winkel C(1)–Se–C(10) und C(1)–N–C(53) (126.8°; vgl. C(1)–N–C(51) 121.8°) wird diese Wechselwirkung etwas vermindert.

Nach Überlegungen von *Glidewell*<sup>21</sup>) wird die Untergrenze eines Winkels X–C–Y durch den minimalen nichtbindenden Kontaktabstand zwischen X und Y bestimmt. Dieser wurde für die Kombination N/Se zu 272 pm errechnet. In **4d** wird dieser Abstand nur wenig überschritten. Geht man davon aus, daß in allen Aminocarben-Komplexen des Chroms etwa gleiche Winkel Cr–C(Carben)–N beobachtet werden<sup>9</sup>) und daß der Winkel Se–C(Carben)–N sich aus dem Se–N-Kontaktabstand ergibt, dann muß der Winkel Cr–C(Carben)–Se die Differenz der beiden anderen Winkel zu 360° sein, wenn die Planarität des Carben-Kohlenstoffs gewahrt bleiben soll.

## Diskussion

Die glatte Addition der Selenolat-Anionen an das Carben-Kohlenstoffatom von **1** bestätigt erneut die allgemeine Anwendbarkeit dieses Synthesepinzips zur Darstellung von Carben-Komplexen des Typs **2**, die wiederum wegen ihrer potentiellen Umlagerung zu Carbin-Komplexen des Typs *trans*-X(CO)<sub>4</sub>CrCNEt<sub>2</sub> von großem sowohl praktischem als auch theoretischem Interesse sind. Ebenso wie einige Vertreter von **2** (X = Cl, Br, I, SnPh<sub>3</sub>) reagieren **4a–g** beim Erwärmen in Lösung unter CO-Abspaltung und C,Cr-Wanderung von X (X = SeR) zu den entsprechenden Carbin-Komplexen ab.

Ähnlich wie einige Verbindungen des Typs **2** besitzen **4a–g** von (CO)<sub>5</sub>M[C(R<sup>1</sup>)R<sup>2</sup>] (M = Cr, Mo, W; R<sup>1</sup> = Alkyl, Aryl; R<sup>2</sup> = OR, NR<sub>2</sub>) abweichende Besonderheiten. Die ungewöhnlichen Intensitätsverhältnisse der  $\nu$ (CO)-Banden von **4a–g** deuten darauf hin, daß in Lösung die zum Carben-Liganden *cis*-ständigen CO-Gruppen aus der äquatorialen Ebene deutlich herausgebogen sind. Sowohl für eine Anordnung, bei der zwei zueinander *cis*-ständige CO-Gruppen stärker als die restlichen beiden CO-Liganden aus der Ebene gebogen sind (C<sub>s</sub>-Verzerrung), als auch für eine, bei der die jeweils zueinander *trans*-ständigen CO-Gruppen unterschiedlich stark verbogen sind (C<sub>2v</sub>-Verzerrung), sind fünf  $\nu$ (CO)-Absorptionen zu erwarten; drei A<sub>1</sub>-, eine B<sub>1</sub>- und eine B<sub>2</sub>-Bande für einen C<sub>2v</sub>-verzerrten, drei A'- und zwei A''-Absorptionen für einen C<sub>s</sub>-verzerrten Komplex. Das beobachtete Spektrenbild deutet daher auf eine gleich starke

Verbiegung aller vier *cis*-CO-Liganden (regenschirmartig vom Carben-Liganden weg) hin. Dabei bleibt die lokale  $C_{4v}$ -Symmetrie des Metall-Carbonyl-Gerüsts zwar erhalten, die formal IR-verbotene  $B_1$ - und die  $A_1$ -Schwingungen sollten jedoch an Intensität gewinnen.

Eine solche Anordnung setzt eine freie Rotation des Carben-Liganden um die Cr – C(Carben)-Bindung bei Raumtemperatur in Lösung voraus. Entsprechende Rotationsbarrieren in oktaedrischen Komplexen wurden zwar bei *cis*-Tetracarbonylbis(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)chrom, -molybdän und -wolfram ( $\Delta G^* = 35.6 - 40.2$  kJ/mol)<sup>22</sup> und *cis*-(CO)<sub>4</sub>M[C(NRCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M = Cr, Mo, W; R = Me, Et, CH<sub>2</sub>Ph)<sup>23,24</sup> gemessen, die Behinderung der Rotation wurde jedoch vorwiegend auf sterische Wechselwirkungen zwischen den beiden sperrigen *cis*-ständigen Carben-Liganden zurückgeführt. Damit in Einklang steht, daß weder bei (CO)<sub>5</sub>Mo[C(NMeCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] noch bei *trans*-(CO)<sub>4</sub>Mo[C(NEtCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>23</sup> Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bis – 85°C beobachtet werden konnte. Damit kann auch bei **4a–g** bei Raumtemperatur von einer freien Rotation des Carben-Liganden um die Cr – C(Carben)-Bindung ausgegangen werden. Die bei den Röntgenstrukturanalysen von Pentacarbonylcarben-Komplexen (vgl. Struktur von **4d**) vorwiegend beobachtete Stellung der Carben-Ebene auf Lücke zu den *cis*-Carbonylgruppen dürfte wohl auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen sein. Das Elektronendefizit am Carben-Kohlenstoffatom wird somit hauptsächlich durch starke C(Carben) – N- und zu einem geringeren Ausmaß C(Carben) – Se- $\pi$ -Bindungsanteile ausgeglichen, während der Rückbindung von Chrom zum Carben-Kohlenstoff bei **4a–g** gegenüber Organylcarben-Komplexen (entsprechend dem großen Cr – C(Carben)-Abstand in **4d**) geringere Bedeutung zukommt. Dies zeigt sich auch einerseits in dem im Vergleich zu C – N-Streckschwingungen stark nach kürzeren Wellenzahlen verschobenen  $\nu[C(\text{Carben}) \equiv N]$ - und dem kurzen C  $\equiv$  N-Abstand sowie andererseits in dem geringfügig verkürzten C(Carben) – Se-Abstand.

Da bei allen bisher strukturell untersuchten Carben-Komplexen des Typs **2**, die sich zu Carbin-Komplexen *trans*-X(CO)<sub>4</sub>CrCNET<sub>2</sub> umlagern, aufgeweitete C(Carben) – X-Abstände aufgefunden wurden, lag die Vermutung nahe, daß zwischen beiden Befunden ein Zusammenhang besteht<sup>8)</sup>. Bei dem sich ebenfalls umlagernden **4d** wurde nun erstmals eine eher *verkürzte* Bindungslänge gefunden. Somit dürfte also kein ursächlicher Zusammenhang zwischen C – X-Bindungslänge und der Tendenz zur Carben/Carbin-Komplex-Umlagerung bestehen, zumal bei (CO)<sub>5</sub>Cr[C(SiPh<sub>3</sub>)NEt<sub>2</sub>] zwar eine verlängerte C(Carben) – Si-Bindung festgestellt, eine entsprechende Umlagerung jedoch noch nicht beobachtet werden konnte.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für eine wertvolle Sachbeihilfe, dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Stipendium für Herrn Ruifang Cai (Fudan Universität, Schanghai), sowie den Herren Dr. *B. Lippert* und Dipl.-Chem. *R. Pfab* für die Aufnahme von Raman-Spektren.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub>-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, 0.063 – 0.2 mm, Fa. Merck) N<sub>2</sub>-gesättigt.

Tab. 5. Darstellungsvarianten, Schmelzpunkte, Ausbeuten und analytische Daten der Komplexe 4

Name	Darst.- Variante	Schmp. [°C]	Ausb. in % (bez. auf 1)	Summenformel Molmasse	C	H	Br	Cr	F	N	O	Se
<b>4a</b> Pentacarbonyl[(diethyl- amino)(4-(trifluormethyl)- phenylseleno)carben]- chrom(0)	2	67 (Zers.)	59	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> CrF <sub>3</sub> NO <sub>5</sub> Se Ber. 500.3	40.82 Gef. 41.16	2.82 2.96		10.49 10.27	11.39 11.60	2.80 2.65		15.78 16.20
<b>b</b> [(4-Bromphenylseleno)(di- ethylamino)carben]penta- carbonylchrom(0)	1b	79 (Zers.)	43	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> BrCrNO <sub>5</sub> Se Ber. 511.2	37.60 Gef. 37.78	2.76 2.84	15.63 14.20	10.17 9.84		2.74 2.48	15.65 15.91	15.45 15.50
<b>c</b> Pentacarbonyl[(diethyl- amino)(4-fluorphenyl- seleno)carben]chrom(0)	1b	81 (Zers.)	46	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> CrFNO <sub>5</sub> Se Ber. 450.2 Gef. 451 a,b)	42.68 Gef. 42.04	3.13 3.13		11.55 11.33	4.22 4.20	3.11 3.06		17.54 17.80
<b>d</b> Pentacarbonyl[(diethyl- amino)(phenylseleno)- carben]chrom(0)	1a	74 (Zers.)	47	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> CrNO <sub>5</sub> Se Ber. 432.3	44.46 Gef. 44.19	3.50 3.55		12.03 11.95		3.24 3.20	18.51 18.29	18.27 18.20
<b>e</b> Pentacarbonyl[(diethyl- amino)(4-methylphenyl- seleno)carben]chrom(0)	1b	73 (Zers.)	31	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> CrNO <sub>5</sub> Se Ber. 446.3	45.75 Gef. 45.71	3.84 3.91		11.65 11.52		3.14 3.01	17.92 18.40	17.69 17.90
<b>f</b> Pentacarbonyl[(diethyl- amino)(4-methoxyphenyl- seleno)carben]chrom(0)	1b	76 (Zers.)	29	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> CrNO <sub>6</sub> Se Ber. 462.3	44.17 Gef. 44.20	3.71 3.75		11.25 11.17		3.01 3.07	20.77 20.63	17.08 17.40
<b>g</b> Pentacarbonyl[(diethyl- amino)(1-naphthylseleno)- carben]chrom(0)	1a	89 (Zers.)	56	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> CrNO <sub>5</sub> Se Ber. 482.3	49.81 Gef. 49.69	3.55 3.56		10.78 10.62		2.90 2.79	16.59 16.74	16.37 16.60

a) Massenspektrometr. – b) Bezogen auf <sup>80</sup>Se.

Die eingesetzten Arylselenole wurden nach üblichen Literatur-Methoden dargestellt.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in abgeschmolzenen Kapillaren; die Werte sind unkorrigiert. Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 4a–g

*Variante 1:* 10.0 mmol des in ca. 20 ml Pentan gelösten Arylselenols werden mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium in das entsprechende Lithiumsalz **3** übergeführt. Nach Zusatz von 60 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden in die entstandene Suspension bei –70 bis –60°C unter Magnetrührung 5–7 mmol **1** eingetragen. Man erwärmt auf –30°C und rührt noch 1 h bei dieser Temperatur. Anschließend wird über eine Glasfritte filtriert und das Filtrat bei –30°C zur Trockene gebracht. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgt durch

(a) Chromatographie an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan (1:1 bis 2:1) bei –25°C und anschließende Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan (1:1), oder durch

(b) mehrfache Umkristallisation aus verschiedenen Mischungen von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Pentan.

*Variante 2:* Zu 10.0 mmol des Arylselenols in 20 ml THF gibt man bei –60°C 10.0 mmol n-Butyllithium und tropft die entstandene Selenolatlösung bei –60°C zu einer Lösung von 7.0 mmol **1** in 75 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man rührt noch 1 h und entfernt anschließend bei Temperaturen unterhalb –30°C das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan (1:2) extrahiert, der Extrakt auf ca. 30 ml eingengt und das daraus bei –78°C ausfallende Rohprodukt aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan (1:3) umkristallisiert.

Synthesevarianten, Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysenwerte für die Komplexe **4a–g** sind in Tab. 5 zusammengestellt.

#### Röntgenstrukturanalyse von 4d

Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden blaßgelbe Kristalle erhalten: C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>CrNO<sub>5</sub>Se, Molmasse 432.3, monoklin, Kristallgröße 0.25 × 0.2 × 0.2 mm, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, Z = 4, a = 845.4(5), b = 3330(3), c = 630.4(4) pm, β = 101.74(5)°, d<sub>ber.</sub> = 1.61 g cm<sup>–3</sup>. Die Intensitätsmessungen erfolgten bei –30°C auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreis-Diffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 71.069 pm). Aus 2738 gemessenen, unabhängigen Reflexen (ω-scan, 3° ≤ 2θ ≤ 47°) wurden nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur 2256 Strukturfaktoren mit F<sub>o</sub> ≥ 3.92 σ (F<sub>o</sub>) erhalten. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (MULTAN) gelöst und bis zu einem R-Faktor von R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = 0.066 verfeinert.

<sup>1)</sup> CXVI. Mitteil.: E. O. Fischer, W. Röhl, U. Schubert und K. Ackermann, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, im Druck.

<sup>2)</sup> E. O. Fischer, W. Kleine und F. R. Kreißl, *Angew. Chem.* **88**, 646 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 616 (1976).

<sup>3)</sup> A. Motsch, Dissertation, Techn. Univ. München 1980.

<sup>4)</sup> E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **128**, C49 (1977).

<sup>5)</sup> E. O. Fischer, R. B. A. Pardy und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **181**, 37 (1979).

<sup>6)</sup> U. Schubert, E. O. Fischer und D. Wittmann, *Angew. Chem.* **92**, 662 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 643 (1980).

<sup>7)</sup> H. Fischer, A. Motsch und W. Kleine, *Angew. Chem.* **90**, 914 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 842 (1978).

- 8) *E. O. Fischer, H. Fischer, U. Schubert und R. B. A. Pardy*, *Angew. Chem.* **91**, 929 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 871 (1979).
- 9) *H. Fischer und A. Motsch*, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 10) *E. O. Fischer, H. Fischer und D. Wittmann*, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 11) *F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962).
- 12) *P. S. Braterman*, *Metal Carbonyl Spectra*, S. 69, Academic Press, London 1975.
- 13) *F. T. Delbeke, E. G. Claeys, G. P. van der Kelen und R. M. de Caluwe*, *J. Organomet. Chem.* **23**, 497 (1970).
- 14) *E. O. Fischer und H.-J. Kollmeier*, *Chem. Ber.* **104**, 1339 (1971).
- 15) *U. Schubert*, *J. Organomet. Chem.* **185**, 373 (1980).
- 16) *M. Klinga, R. Kivekäs, T. Simonen, T. Laitalainen, R. Ugglä und M. Sundberg*, *Cryst. Struct. Commun.* **7**, 531 (1978).
- 17) *J. P. Collman, R. K. Rothrock, J. P. Sen, T. D. Tullius und K. O. Hodgson*, *Inorg. Chem.* **15**, 2947 (1976).
- 18) *C. M. Woodard, D. S. Brown, J. D. Lee und A. G. Massey*, *J. Organomet. Chem.* **121**, 333 (1976).
- 19) *H. Fischer, E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, U. Schubert und K. Ackermann*, *Chem. Ber.* **114**, 3220 (1981), nachstehend.
- 20) *R. J. Hoare und O. S. Mills*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 653.
- 21) *C. Glidewell*, *Inorg. Chim. Acta* **12**, 219 (1975).
- 22) *C. G. Kreiter, K. Öfele und G. W. Wieser*, *Chem. Ber.* **109**, 1749 (1976).
- 23) *M. F. Lappert, P. L. Pye und G. M. McLaughlin*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1272.
- 24) *M. F. Lappert und P. L. Pye*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1283.

[46/81]