

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, LXIII¹⁾***trans*-(Arylseleno)tetracarbonyl[(diethylamino)carbin]-wolfram(0)-Komplexe**

Ernst Otto Fischer*, Dieter Himmelreich und Ruifang Cai

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

Eingegangen am 14. April 1981

Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram-tetrachloroborat [(CO)₅WCNEt₂]BCl₄ (**2**) reagiert mit Lithiumarylselenolat LiSeR (**3**) [R = C₆H₅ (**a**), 4-FC₆H₄ (**b**), 4-CF₃C₆H₄ (**c**)] unter CO-Abspaltung zu den entsprechenden *trans*-(Arylseleno)tetracarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram(0)-Komplexen *trans*-(RSe)(CO)₄WCNEt₂ (**4a–c**). Das durch nucleophile Addition des Selenolat-Anions an das Carbinkohlenstoffatom von **2** zu erwartende [(Arylseleno)(diethylamino)carben]pentacarbonylwolfram(0) (CO)₅W[C(SeR)NEt₂] (**6**) wurde nur im Fall **c** gefunden. Im Gegensatz zur entsprechenden Chrom-Verbindung lagert sich **6c** beim Erwärmen in Lösung nicht unter CO-Abspaltung und *C,W*-Wanderung von SeR in **4c** um. Nucleophile Substitution des Halogenoliganden in *trans*-Cl(CO)₄WCNEt₂ (**5**) durch Arylselenolat liefert ebenfalls **4**.

Transition Metal Carbyne Complexes, LXIII¹⁾***trans*-(Arylseleno)tetracarbonyl[(diethylamino)carbyne]tungsten(0) Complexes**

Pentacarbonyl[(diethylamino)carbyne]tungsten tetrachloroborate [(CO)₅WCNEt₂]BCl₄ (**2**) reacts with lithium arylselenolate LiSeR (**3**) [R = C₆H₅ (**a**), 4-FC₆H₄ (**b**), 4-CF₃C₆H₄ (**c**)] with CO-elimination to give the corresponding *trans*-(arylseleno)tetracarbonyl[(diethylamino)carbyne]tungsten(0) complexes *trans*-(RSe)(CO)₄WCNEt₂ (**4a–c**). The expected formation of [(arylseleno)(diethylamino)carbene]pentacarbonyltungsten(0) (CO)₅W[C(SeR)NEt₂] (**6**) by nucleophilic addition of the selenolate anion to the carbyne carbon atom of **2** was found only in the case of **c**. Contrary to the corresponding chromium compound, **6c** on heating in solution does not rearrange with CO-elimination and *C,W*-migration of SeR to give **4c**. The complexes **4** are also formed by nucleophilic substitution of the halogeno ligand in *trans*-Cl(CO)₄WCNEt₂ (**5**) by arylselenolate.

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von [(Arylseleno)(diethylamino)carben]pentacarbonylchrom(0)-Komplexen²⁾ und deren Umlagerung zu den entsprechenden *trans*-(Arylseleno)tetracarbonyl[(diethylamino)carbin]chrom-Verbindungen³⁾. Umlagerungen dieses Typs mit *C,Cr*-Wanderung eines an das Carbenkohlenstoffatom gebundenen Substituenten X waren zuvor bereits bei einigen anderen Vertretern von Pentacarbonyl[(diethylamino)carben]chrom(0)-Komplexen (CO)₅Cr[C(X)NEt₂] (X = Cl, Br, I, SnPh₃)^{4–7)} beobachtet worden. Die bisherigen Untersuchungen über Fakto-

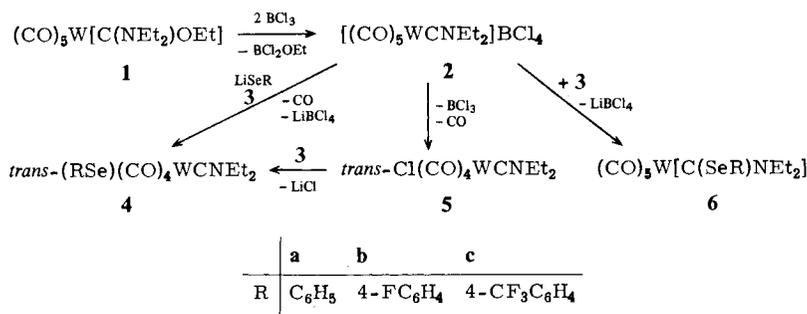
Chem. Ber. 115 (1982)

ren, die das Auftreten bzw. Nichtauftreten und die Geschwindigkeit der Umlagerungsreaktion bestimmen, konzentrierten sich auf die Variation der an den Carbenkohlenstoff gebundenen Gruppe X unter dem Gesichtspunkt elektronischer und sterischer Einflüsse.

Da mit Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram-tetrachloroborat $[(CO)_5WCNEt_2] \cdot BCl_4$ (**2**) inzwischen auch die zur Darstellung analoger Wolframcarben-Komplexe wichtige potentielle Schlüsselverbindung präparativ zugänglich ist⁹⁾, konnten wir nunmehr der Frage nachgehen, ob auch bei Änderung des Zentralmetalls innerhalb der 6. Nebengruppe ein entsprechendes Reaktionsverhalten der homologen Komplexe $(CO)_5W[C(SeR)NEt_2]$ (**6**) beobachtbar ist.

Präparative Ergebnisse

Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram-tetrachloroborat (**2**), das bei $-80^\circ C$ bei der Umsetzung von Pentacarbonyl[(diethylamino)ethoxycarbin]wolfram (**1**)⁹⁾ mit Bortrichlorid erhältlich ist, reagiert bereits bei $-85^\circ C$ in Methylenchlorid mit den Lithiumarylselenolaten **3a-c** unter sofortigem Farbumschlag von Rot nach Gelb. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen bei $-25^\circ C$ liefert die (Diethylamino)carbin-Komplexe **4a-c**.



Die orangegelben Verbindungen **4a-c** sind in unpolaren Solventien mäßig, in polaren dagegen sehr gut löslich. Sie sind thermolabil und zersetzen sich bei Raumtemperatur auch in Substanz bereits innerhalb einiger Minuten merklich.

Die zunächst erwartete Bildung der [(Arylseleno)(diethylamino)carben]pentacarbonylwolfram-Komplexe (**6**) konnte nur im Fall c zweifelsfrei nachgewiesen werden, wo der Komplex **6c** bei schonender Aufarbeitung der Reaktionsmischung in geringer Ausbeute neben den Hauptprodukten **4c** und *trans*-Tetracarbonylchlor[(diethylamino)carbin]wolfram (**5**)¹⁰⁾ isolierbar ist.

Der hellgelbe Komplex **6c** ist in polaren Lösungsmitteln gut, in unpolaren mäßig löslich. Die Verbindung ist im Festzustand bei Raumtemperatur über mehrere Stunden stabil. Auch beim Erwärmen in Lösung zeigt sie nur mäßige Zersetzlichkeit; eine Umlagerung zum entsprechenden *trans*-(Arylseleno)tetracarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram-Komplex **4c** konnte unter den für die Umlagerung der entsprechenden Chrom-Verbindungen verwendeten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden. Auch **5**¹⁰⁾ reagiert bei $-25^\circ C$ in Methylenchlorid im Verlauf von drei Stunden mit den

Lithiumarylselenolaten **3** unter nucleophiler Substitution des Halogenoliganden durch das Selenolat-Anion zu den entsprechenden Komplexen **4**.

Spektroskopische Ergebnisse

Die *IR-Spektren* der Komplexe **4a–c** (Tab. 1) zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich in unpolaren Solventien drei Absorptionen. In polaren Lösungsmitteln beobachtet man zusätzlich noch eine als Schulter ausgebildete Bande bei ca. 2020 cm^{-1} . Die Lage und Intensitätsverteilung der Banden entspricht damit im wesentlichen den analogen Chromkomplexen. Wie bei diesen läßt sich aus der Intensitätsverteilung der CO-Streckschwingungen auf eine deutliche Störung der koplanaren Anordnung der vier CO-Gruppen in Lösung schließen.

Auch bei Verbindung **6c** entspricht das Absorptionsmuster im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Tab. 1) weitestgehend den ungewöhnlichen Befunden am homologen Chromkomplex.

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Komplexe **4a–c** und **6c** in cm^{-1} in Methylcyclohexan (M) bzw. 1,1,2-Trichlorethan (T)

Komplex	Solvens	$\nu(\text{CO})$			
4a	M	2088 vw		2011 vs	1974 vs
	T	2090 vw	2022 m, sh	2000 vs	1969 vs
4b	M	2089 vw		2013 vs	1976 vs
	T	2091 vw	2021 m, sh	2000 vs	1972 vs
4c	M	2090 vw		2017 vs	1977 vs
	T	2092 vw	2022 m, sh	2000 vs	1971 vs
6c	M	2066 m	1976 w	1941 s, sh	1934 vs

Die *¹H-NMR-Spektren* der Verbindungen **4a–c** (Tab. 2) weisen bei -30°C neben einem Multipllett für die Phenyl- jeweils ein Triplett und ein Quartett für die NCH_2CH_3 -Protonen auf, entsprechend einer Gleichwertigkeit der beiden NEt -Gruppen. Für den Carbenkomplex **6c** findet man dagegen neben einem Multipllett für die Phenylprotonen erwartungsgemäß eine paarweise Aufspaltung für die Signale der beiden nichtäquivalenten *N*-Ethylgruppen, entsprechend ihrer *E*- bzw. *Z*-Position bezüglich der $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung (Tab. 2).

Tab. 2. ¹H-NMR-chemische Verschiebungen der Komplexe **4a–c** und **6c** bei -30°C

Komplex	CH_3	NCH_2	SeC_6H_5	$\text{SeC}_6\text{H}_4\text{R}$	
4a ^{a)}	1.22 (t, 6)	3.26 (q, 4)	7.54 (m, 5)		
4b ^{b)}	1.35 (t, 6)	3.58 (q, 4)		7.48 (m, 4)	
4c ^{b)}	1.40 (t, 6)	3.60 (q, 4)		7.68 (m, 4)	
	CH_3 (<i>Z</i>)	CH_3 (<i>E</i>)	NCH_2 (<i>Z</i>)	NCH_2 (<i>E</i>)	$\text{SeC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$
6c ^{b)}	1.07 (t, 3)	1.50 (t, 3)	3.88 (q, 2)	4.43 (q, 2)	8.03 (m, 4)

^{a)} [D_2]Dichlormethan, δ -Werte in ppm rel. CDHCl_2 . – ^{b)} [D_6]Aceton, δ -Werte in ppm rel. $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H}$.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von **4a** bei -30°C in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan (δ -Werte in ppm rel. CD_2Cl_2)

CH_3	13.6	CO_{cis}	196.1
NCH_2	45.8	C_{Carbin}	243.2
SeC_6H_5	124.6, 128.0		
	134.2, 135.5		

Eine am Beispiel der Verbindung **4a** durchgeführte Messung der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen (Tab. 3) bestätigt die Äquivalenz beider *N*-Ethylgruppen. Das Auftreten nur eines Signals für die Kohlenstoffatome der vier CO-Liganden beweist deren Gleichwertigkeit und unterstreicht die bereits aus dem IR-Spektrum ableitbare *trans*-Stellung von Phenylseleno- und Carbinligand. Die im Vergleich zu Alkyl- und Arylcarbinokomplexen diamagnetische Abschirmung des Carbinkohlenstoffatoms kann mit einer $p_\pi - p_\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff- und dem Carbinkohlenstoffatom erklärt werden.

Diskussion

Die überraschende Bildung der *trans*-Selenoaminocarbinokomplexe **4a–c** bei der Umsetzung des kationischen Carbinokomplexes **2** mit Arylselenolaten bietet einen einfachen Weg zur Darstellung von Carbinokomplexen des Typs *trans*-(RSe)(CO) $_4$ WCNEt $_2$. Die zunächst naheliegende Vermutung, diese Verbindungen würden in Analogie zu den entsprechenden Chromkomplexen durch Umlagerung der primär durch nucleophile Addition der Selenolat-Anionen an das Carbinkohlenstoffatom von **2** entstehenden Selenocarbenkomplexe gebildet, läßt sich nicht bestätigen. Der als Nebenprodukt und potentielle Zwischenstufe der oben genannten Reaktion erhaltene Komplex **6c** zeigt nämlich eine im Vergleich zur entsprechenden Chromverbindung auch in Lösung deutlich größere thermische Stabilität, wohingegen zur Erklärung des experimentellen Befundes mit diesem Reaktionsweg eine schnelle Umlagerung von **6c** bereits bei tiefer Temperatur gefordert werden müßte. Einen deutlichen Hinweis auf den tatsächlichen Reaktionsverlauf gibt das Auftreten von *trans*-Tetracarbonylchlor[(diethylamino)carbin]wolfram (**5**) als ein weiteres Nebenprodukt der Reaktion. Im Komplex **5**, der auch bei der thermischen Zersetzung von **2** auftritt⁸⁾, läßt sich der Halogenoligand nämlich wider Erwarten durch Arylselenolat nucleophil substituieren. Dieses Ergebnis ist bemerkenswert insofern, als bei früheren Versuchen, Bromid in *trans*-Br(CO) $_4$ CrCPh mittels nucleophiler Substitution durch Selenophenolat zu ersetzen, kein solcher Ligandenaustausch beobachtet werden konnte; statt dessen wurden die Komplexe (Diphenyldiselenid)pentacarbonylchrom und Di- μ -(phenylseleno)-bis(tetracarbonylchrom) erhalten¹¹⁾. Dieser direkte Austausch von Halogeno- gegen Selenoligand, der auch auf die analogen Chromverbindungen übertragbar ist¹²⁾, eröffnet darüber hinaus einen mit guten Ausbeuten verbundenen, vereinfachten Zugang zu *trans*-Selenoaminocarbin-Komplexen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine wertvolle Sachbeihilfe, dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Stipendium an R. C. (Fudan Universität Schanghai) sowie Herrn Dr. *H. Fischer* für IR-spektroskopische und kinetische Untersuchungen, Herrn Dr. *W. Kellerer* für die Messung der ^1H -NMR-Spektren und Fräulein Dipl.-Chem. *A. Schier* für die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -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_2 -gesättigt. Die eingesetzten Arylselenole wurden nach üblichen Literaturmethoden dargestellt. – Schmelzpunkte: abgeschmolzene Kapillaren, unkorrigiert. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 4a – c*: 15 mmol des in ca. 20 ml Pentan (**a**, **b**) bzw. ca. 20 ml THF (**c**) gelösten Arylselenols werden mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium in das entsprechende Lithiumsalz **3a – c** übergeführt. Zu dieser Suspension (**a**, **b**) bzw. Lösung (**c**) gibt man bei -85°C unter Magnetrührung eine Lösung von **2** [unmittelbar zuvor aus 7.0 mmol **1**⁹⁾ in CH_2Cl_2 mit überschüssigem BCl_3 bei -80°C hergestellt und durch mehrfache Umfällung aus CH_2Cl_2 mit Ether gereinigt] in 100 ml CH_2Cl_2 . Anschließend erwärmt man auf -30°C , läßt noch 1 h bei dieser Temp. rühren und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Chromatographie des Rückstands bei -25°C (**a**, **b**) bzw. -30°C (**c**) an Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Ether (3:1) [im Fall **c** nach Elution eines gelben Vorlaufs mit CH_2Cl_2 /Pentan (3:1)] und einmalige (**a**, **b**) bzw. mehrfache (**c**) Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan (1:1) liefert **4a – c** als analysenreine, orangegelbe Kristallpulver.

Im Fall **c** kristallisiert zuerst ein etwas weniger lösliches gelbes Produkt aus, das durch IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe sowie durch C,H-Analyse als **5**¹¹⁾ identifiziert wird. Ausb. ca. 20% (bez. auf **1**).

trans-Tetracarbonyl[(diethylamino)carbin](phenylseleno)wolfram (4a): Ausb. 38% (bez. auf **1**), Schmp. 65°C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{SeW}$ (536.2) Ber. C 33.60 H 2.82 N 2.61 O 11.94 Se 14.73 W 34.30
Gef. C 33.57 H 2.79 N 2.55 O 11.86 Se 14.50 W 34.08

trans-Tetracarbonyl[(diethylamino)carbin](4-fluorphenylseleno)wolfram (4b): Ausb. 41% (bez. auf **1**), Schmp. 54°C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{FNO}_4\text{SeW}$ (554.1) Ber. C 32.52 H 2.54 F 3.43 N 2.53 Se 14.25 W 33.18
Gef. C 32.87 H 2.68 F 3.50 N 2.16 Se 14.70 W 33.65

trans-Tetracarbonyl[(diethylamino)carbin]4-(trifluormethyl)phenylseleno)wolfram (4c): Ausb. 16% (bez. auf **1**), Schmp. 59°C (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NO}_4\text{SeW}$ (604.1) Ber. C 31.81 H 2.34 F 9.44 N 2.32 Se 13.07 W 30.43
Gef. C 31.95 H 2.42 F 9.70 N 2.25 Se 12.90 W 30.33

2. *Pentacarbonyl[(diethylamino)4-(trifluormethyl)phenylseleno]carben}wolfram(0) (6c)*: **2** wird mit **3c** wie unter 1. beschrieben umgesetzt, das Rohprodukt in gleicher Weise aufgearbeitet. Aus dem gelben Vorlauf der Chromatographie wird nach Umkristallisieren aus Pentan/ CH_2Cl_2 (2:1) **6c** in Form eines hellgelben, analysenreinen Kristallpulvers vom Schmp. 75°C (Zers.) erhalten. Ausb. 5% (bez. auf **1**).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NO}_5\text{SeW}$ (632.1) Ber. C 32.30 H 2.23 F 9.02 N 2.22 Se 12.49 W 29.09
Gef. C 32.38 H 2.43 F 9.30 N 1.96 Se 12.60 W 28.60

3. *Umsetzung von 5 mit 3a, c*: Eine Suspension von 7.0 mmol **3a** in ca. 10 ml Hexan bzw. eine Lösung von 7.0 mmol **3c** in ca. 20 ml THF wird bei -70°C unter Magnetrührung mit einer Lösung von 1.0 mmol **5**¹⁰⁾ in 40 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Mischung wird 3 h bei -25°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Chromatographie an Kieselgel bei -30°C mit CH_2Cl_2 /Ether (3:1) und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan (1:1) liefert orangegelbe Kristallpulver, die durch IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Vergleich sowie durch C,H-Analyse als **4a** bzw. **4c** identifiziert werden. Ausb. 87% **4a** bzw. 69% **4c** [jeweils bez. auf **5**].

- 1) *N. Q. Dao, E. O. Fischer und T. L. Lindner*, J. Organomet. Chem. **209**, 323 (1981).
- 2) *E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert und B. Zimmer-Gasser*, Chem. Ber. **114**, 3209 (1981).
- 3) *H. Fischer, E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, U. Schubert und K. Ackermann*, Chem. Ber. **114**, 3220 (1981).
- 4) *H. Fischer, A. Motsch und W. Kleine*, Angew. Chem. **90**, 914 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 842 (1978).
- 5) *E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner*, J. Organomet. Chem. **128**, C 49 (1977).
- 6) *E. O. Fischer, R. B. A. Pardy und U. Schubert*, J. Organomet. Chem. **181**, 37 (1979).
- 7) *E. O. Fischer, H. Fischer, U. Schubert und R. B. A. Pardy*, Angew. Chem. **91**, 929 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 872 (1979).
- 8) *F. R. Kreißl und W. Uedelhoven*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9) *E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, W. Kalbfus und E. Winkler*, J. Organomet. Chem. **65**, C 53 (1974).
- 10) *E. O. Fischer und D. Wittmann*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 11) *E. O. Fischer und W. Röhl*, Angew. Chem. **92**, 206 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 205 (1980).
- 12) *E. O. Fischer und R. Cai*, unveröffentlichte Ergebnisse.

[149/81]