

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, LXVII¹⁾**Kationische Carbin-Komplexe des Wolframs – Synthese, Struktur und Reaktionsverhalten gegenüber Nucleophilen**Ernst Otto Fischer*, Dieter Wittmann, Dieter Himmelreich,
Ulrich Schubert und Klaus AckermannAnorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 3. Februar 1982

Pentacarbonyl[(diethylamino)(ethoxy)carben]wolfram (**1**) reagiert mit Bortrifluorid zum instabilen kationischen Carbinkomplex Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram-tetrafluoroborat (**2a**). Ersetzt man das BF_4^- -Anion durch SbX_6^- , erhält man die stabileren Verbindungen $[(\text{CO})_5\text{WCNEt}_2]\text{SbX}_6$ [**2c** ($\text{X} = \text{F}$) und **2d** ($\text{X} = \text{Cl}$)]. Eine von **2d** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß im Kristall höchstens Charge-Transfer-artige Kation-Anion-Wechselwirkungen vorliegen. Gegenüber Nucleophilen X^- zeigt Komplex **2a** zwei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten: die bereits bei tiefen Temperaturen unter CO-Abspaltung erfolgende teilweise Umlagerung von **2a** zu *trans*- $\text{BF}_4(\text{CO})_4\text{WCNEt}_2$ (**3a**) führt nach nucleophiler Substitution von BF_4^- durch X^- in **3a** zu den neutralen Carbinkomplexen *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{WCNEt}_2$ [**4a–e**; $\text{X} = \text{CN}$ (**a**), NCO (**b**), NCS (**c**), NCSe (**d**), SC_6H_5 (**e**)]. Im Fall von $\text{X}^- = \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^-$ beobachtet man ausschließlich Addition des Nucleophils an das Carbin-Kohlenstoffatom von **2a** und Bildung von Pentacarbonyl[(diethylamino)(diphenylarsino)carben]wolfram (**5**). Komplex **2d** ergibt durch Umsetzung mit X^- ($\text{X} = \text{SC}_6\text{H}_5$, OC_6H_5) bei tiefen Temperaturen – beim Erwärmen auch in Abwesenheit von X^- – stets *trans*- $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCNEt}_2$ (**4f**).

Transition Metal Carbyne Complexes, LXVII¹⁾**Cationic Carbyne Complexes of Tungsten – Synthesis, Structure, and Reaction with Nucleophiles**

Pentacarbonyl[(diethylamino)(ethoxy)carbene]tungsten (**1**) reacts with boron trifluoride to give the unstable cationic carbyne complex pentacarbonyl[(diethylamino)carbyne]tungsten tetrafluoroborate (**2a**). Replacing the BF_4^- anion by SbX_6^- yields the more stable compounds $[(\text{CO})_5\text{WCNEt}_2]\text{SbX}_6$ [**2c** ($\text{X} = \text{F}$) and **2d** ($\text{X} = \text{Cl}$)]. The X-ray structure determination of **2d** shows that there are at most charge transfer-like anion-cation interactions in the crystal. Complex **2a** shows two different types of reaction with nucleophiles X^- : rearrangement with CO-elimination gives *trans*- $\text{BF}_4(\text{CO})_4\text{WCNEt}_2$ (**3a**) even at low temperatures. The neutral carbyne complexes *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{WCNEt}_2$ [**4a–e**; $\text{X} = \text{CN}$ (**a**), NCO (**b**), NCS (**c**), NCSe (**d**), SC_6H_5 (**e**)] are then formed by nucleophilic substitution of BF_4^- by X^- on **3a**. In case of $\text{X}^- = \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^-$ only nucleophilic addition to the carbyne carbon atom of **2a** is observed to afford pentacarbonyl[(diethylamino)(diphenylarsino)carbene]tungsten (**5**). Complex **2d** reacts with X^- ($\text{X} = \text{SC}_6\text{H}_5$, OC_6H_5) at low temperature – or without X^- on warming – to give *trans*- $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCNEt}_2$ (**4f**).

Durch Addition von Nucleophilen X^- an das Carbin-Kohlenstoffatom des kationischen Carbinkomplexes $[(CO)_5CrCNEt_2]BF_4^{2)}$ konnten in der Vergangenheit zahlreiche Aminocarbon-Komplexe des Typs $(CO)_5Cr[C(NEt_2)X]$ ($X = F^{2)}, Cl^{3)}, Br, I, NCO, NCS^{4)}, Sn(C_6H_5)_3^{5)}, As(C_6H_5)_2^{6)}, SeR^{7)}$ erhalten werden, deren potentielle Umlagerung unter CO-Abspaltung und C,Cr-Wanderung von X^- zu *trans*- $X(CO)_4CrCNEt_2$ Gegenstand laufender kinetischer und mechanistischer Untersuchungen ist^{8,9)}.

Zur Klärung dieses Sachverhalts schien es wünschenswert, nicht nur durch Variation des Substituenten X, sondern auch des Zentralmetalls, jene Faktoren zu ermitteln, die für diese Umlagerungsreaktion von Bedeutung sind.

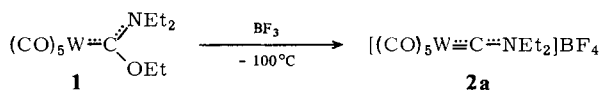
Wie wir kürzlich berichteten, reagiert der kationische Carbinkomplex $[(CO)_5WCNEt_2]BCl_4$ (**2b**)¹⁰⁾ mit Lithium-arylselenolat, $LiSeR$, zu den neutralen Carbinkomplexen *trans*- $RSe(CO)_4WCNEt_2$, für $R = 4-CF_3C_6H_4$ in geringem Umfang auch zu $(CO)_5W[C(NEt_2)SeR]$ ¹¹⁾.

Einer breiteren Verwendung von **2b** bei der Umsetzung mit Nucleophilen stehen jedoch dessen hohe Thermolabilität – unter CO-Abspaltung bildet sich, vermutlich über *trans*- $BCl_4(CO)_4WCNEt_2$ (**3b**), stets der neutrale Carbinkomplex *trans*- $Cl(CO)_4WCNEt_2$ (**4f**) – sowie die derzeit auf $X^- = RSe^-$ begrenzte Anwendungsmöglichkeit entgegen.

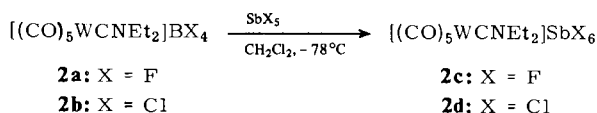
Beim Ersatz der BCl_4^- -Gruppe durch Fluoro-Anionen sollte eine zu **2b** → **3b** → **4f** analoge Reaktionsfolge nicht über die Stufe von **3b** hinausgehen, da es bislang auf die Existenz von Carbinkomplexen mit Fluorid in *trans*-Stellung zum Carbinliganden keinerlei Hinweise gibt, während Verbindungen des Typs *trans*- $BF_4(CO)_4WCR$ ($R = C_6H_5, CH_3$), in denen sich BF_4^- durch Nucleophile ($X = P(C_6H_5)_3, CN^-, SCN^-$) substituieren läßt, bekannt sind¹²⁾.

Präparative Ergebnisse

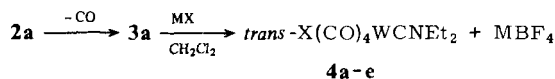
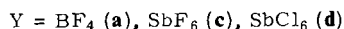
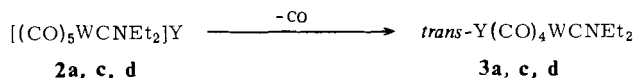
Aus Pentacarbonyl[(diethylamino)(ethoxy)carben]wolfram (**1**)¹³⁾ erhält man durch Einleiten von BF_3 in CH_2Cl_2 bei $-100^\circ C$ den kationischen Carbinkomplex Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram-tetrafluoroborat (**2a**).



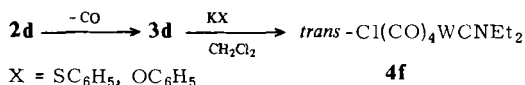
Die Umsetzung von **2a** mit SbF_5 (bzw. von **2b** mit $SbCl_5$) in CH_2Cl_2 bei $-78^\circ C$ ergibt Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram-hexafluoroantimonat (**2c**) bzw. Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram-hexachloroantimonat (**2d**).



Die ziegelroten (**2a**) bzw. tiefroten (**2c, d**) Verbindungen lösen sich in CH_2Cl_2 mäßig (**2c**) bis gut (**2a, d**), in unpolaren Lösungsmitteln sind sie unlöslich. Sowohl in Lösung als auch in Substanz nimmt ihre Stabilität in der Reihenfolge **2c** → **2d** → **2a** ab. Beim Erwärmen lagern sich **2a, c, d**, IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgbare, zu den neutralen Carbinkomplexen **3a, c, d** um.



4	a	b	c	d	e
M	NEt ₄	NEt ₄	NEt ₄	K	K
X	CN	NCO	NCS	NCSe	SC ₆ H ₅
T [°C]	-50	-40	-40	-70	-50

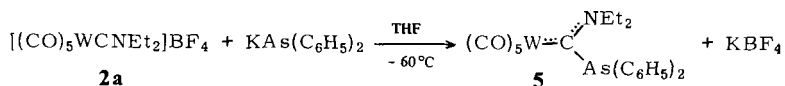


Mit Nucleophilen X⁻ (X = CN, NCO, NCS, NCSe, SC₆H₅) reagiert **2a** in CH₂Cl₂ bei -70 bis -40°C im Verlauf von 30 min bis 3 Stunden zu den neutralen Carbinkomplexen *trans*-X(CO)₄WCNEt₂ (**4a-e**).

Während **2c** in Analogie zu **2a** abreagiert (für MX = KSC₆H₅ erhält man **4e**), führt die Umsetzung von **2d** mit KSC₆H₅ bzw. KOC₆H₅ in CH₂Cl₂ bei -60°C zu *trans*-Cl(CO)₄WCNEt₂ (**4f**), das auch beim Erwärmen von **2d** auf Raumtemperatur ohne Nucleophile erhalten wird.

Die hellgelben bis braunorangefarbenen, mäßig stabilen Komplexe **4a-f** sind in polaren Lösungsmitteln gut, in Ether mäßig, in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich.

Versetzt man **2a** bei -60°C in THF mit Kalium-diphenylarsenid, bildet sich Pentacarbonyl[(diethylamino)(diphenylarsino)carben]wolfram (**5**).



Der bemerkenswert stabile, ockergelbe Komplex **5** ist in Pentan mäßig, in Ether und polaren Solventien gut löslich.

Spektroskopische Ergebnisse

Die Tieftemperatur-IR-Spektren von **2a,c,d** zeigen im ν(CO)-Bereich jeweils vier Absorptionen (A₁², B₁, A₁¹, E), deren Lage und Intensitätsverteilung für kationische Carbinkomplexe mit Pentacarbonylstruktur zu erwarten ist. Dabei deuten die trotz gemeinsamer [(CO)₅WCNEt₂]⁺-Gruppe z. T. erheblich differierenden Lagen zueinander analoger Banden auf eine Anion-Kation-Wechselwirkung in Lösung hin, wodurch auch die unterschiedlichen Stabilitäten der drei Verbindungen erklärbar wären. Die beim Er-

wärmen von **2a,c,d** unter CO-Abspaltung verlaufende Umlagerung zu *trans*-Y(CO)₄-WCNEt₂ (**3a,c,d**) ist am Auftreten der für diesen Verbindungstyp charakteristischen drei Banden (A₁, B₁, E) zu verfolgen, wobei im Vergleich mit **2a,c,d** einander entsprechende Absorptionen um ca. 25–40 cm⁻¹ nach längeren Wellen hin verschoben sind.

Die neutralen Komplexe **4a–f** weisen im ν(CO)-Bereich drei Banden (A₁, B₁, E) auf, wie sie für *trans*-disubstituierte Tetracarbonylkomplexe typisch sind. Die ν(CN)-Strettschwingungen legen für **4a** eine Koordination der CN-Gruppe über das Kohlenstoffatom, für **4b,c** eine ausschließliche Koordination der NCX-Gruppe über das Stickstoffatom nahe. Im Fall von **4d** deuten die zwei Absorptionen für ν(CN) auf die Bildung der beiden möglichen Bindungsisomeren *trans*-SeCN(CO)₄WCNEt₂ (2072 cm⁻¹) und *trans*-NCSe(CO)₄WCNEt₂ (2127 cm⁻¹) hin¹⁴.

Für die Verbindung **5** finden sich im ν(CO)-Bereich vier Banden (Methylcyclohexan; 2061, m; 1972, w; 1936, vs; 1930, vs), entsprechend einer W(CO)₅-Gruppierung, deren im Vergleich mit **2a** langwellige Verschiebung einander entsprechender Absorptionen um ca. 80 cm⁻¹ dem Verlust der positiven Ladung bei der Bildung des Aminocarben-Komplexes **5** zuzuschreiben ist. Die IR-Daten im ν(CO)-Bereich sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Zusammenstellung der IR-Absorptionen im ν(CO)-Bereich (2250–1800 cm⁻¹); Lösungsmittel: Dichlormethan (**2a,c,d**, **3a,c,d**, **4a**, **4c–f**), 1,1,2-Trichlorethan (**4b**)

Komplex	ν(CO)			ν(CN)
2a	2143, s	2100, m	2065, vs (sh)	2012, vs
2c	2138, m	2098, w	2035, vs (sh)	2016, vs
2d	2142, s	2100, m	2045, vs (sh)	2017, vs
3a	2118, m		2014, s (sh)	1978, vs
3c	2112, m		2015, s (sh)	1985, vs
3d	2113, m		2012, s (sh)	1978, vs
4a	2109, vw		2017, s (sh)	1988, vs 2126, w
4b	2106, w		2010, s (sh)	1980, vs 2226, vs
4c	2117, m		2026, s (sh)	1990, vs 2078, s
4d	2112, m		2028, s (sh)	1990, vs 2072, s, 2127, w
4e	2099, vw		2020, s (sh)	1975, vs
4f	2112, m		2020, s (sh)	1978, vs

Die ¹H-NMR-Spektren von **2a,c,d**, **3a,c,d**, **4a–c**, **4e** und **f** weisen für die *N*-Ethyl-Protonen jeweils ein Quartett und ein Triplet im Intensitätsverhältnis 2:3, bei **4e** zusätzlich ein Multipllett für die *S*-Phenyl-Protonen auf. Im Spektrum von **4d** finden sich zwei Quartetts und zwei Triplets, die den beiden Bindungsisomeren zuzuordnen sind. Bedingt durch die positive Komplexladung von **2a,c,d** sind die Signale der NCH₂CH₃-Protonen um ca. 0.35 ppm, die der NCH₂CH₃-Protonen um ca. 0.15 ppm im Vergleich mit den neutralen Carbinkomplexen **3a,c,d** paramagnetisch verschoben (Tab. 2). Im ¹H-NMR-Spektrum des Aminocarben-Komplexes **5** findet man neben dem Singulett der *As*-Phenyl-Protonen (δ = 7.45, 10 H) erwartungsgemäß die paarweise Aufspaltung der Signale für die beiden nicht äquivalenten *N*-Ethyl-Gruppen [NCH₂CH_{3(z,E)}: δ =

0.7 (t, 3H), 1.51 (t, 3H); NCH_2CH_3 (Z,E): $\delta = 3.75$ (q, 2H), 4.36 (q, 2H); Lösungsmittel CD_2Cl_2 ($-30^\circ C$), δ -Werte in ppm rel. $CDHCl_2$].

Tab. 2. Zusammenstellung der 1H -NMR-Daten

Komplex	NCH_2CH_3	NCH_2CH_3	SC_6H_5	Temp. [$^\circ C$]
2a ^{a)}	1.49 (t, 6)	3.69 (q, 4)		-40
2c ^{a)}	1.55 (t, 6)	3.78 (q, 4)		-50
2d ^{a)}	1.46 (t, 6)	3.75 (q, 4)		-80
3a ^{a)}	1.34 (t, 6)	3.35 (q, 4)		-20
3c ^{a)}	1.38 (t, 6)	3.40 (q, 4)		-30
3d ^{a)}	1.30 (t, 6)	3.39 (q, 4)		-30
4a ^{a)}	1.33 (t, 6)	3.33 (q, 4)		-30
4b ^{b)}	1.38 (t, 6)	3.51 (q, 4)		-40
4c ^{a)}	1.23 (t, 6)	3.24 (q, 4)		-30
4d ^{b)}	1.40 (t, 6)	3.65 (q, 4)		-30
	1.47 (t, 6)	3.73 (q, 4)		
4e ^{a)}	1.39 (t, 6)	3.35 (q, 4)	7.2 (m, 5)	-40
4f ^{a)}	1.28 (t, 6)	3.39 (q, 4)		-40

a) [D_2]Dichlormethan, δ -Werte in ppm rel. $CDHCl_2$. – b) [D_6]Aceton, δ -Werte in ppm rel. CD_3COCD_2H .

Tab. 3. Zusammenstellung der ^{13}C -NMR-Daten

Komplex	NCH_2CH_3	NCH_2CH_3	NCX	CO_{cis}	C_{Carbin}	Temp. [$^\circ C$]
4a ^{a)}	12.7	44.8	129.1	193.9	245.9	-30
4c ^{b)}	13.7	45.2	151.7	193.8	240.8	-30
4d ^{b)}	13.5	45.2	137.2	193.2	216.8	-30
				193.8	227.8	

a) [D_6]Aceton, δ -Werte in ppm rel. CD_3COCD_3 . – b) [D_2]Dichlormethan, δ -Werte in ppm rel. CD_2Cl_2 .

Die protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren von **4a, c, d** (Tab. 3) zeigen jeweils die Äquivalenz der *N*-Ethyl-Gruppen sowie der vier CO-Liganden. Bei **4d** zeigt sich die Bildung der beiden Bindungsisomeren durch das Auftreten zweier C_{Carbin} - und CO_{cis} -Signale erneut bestätigt.

Die ^{13}C -NMR-Daten von **2d** (CD_2Cl_2 , $-35^\circ C$, δ -Werte in ppm rel. CD_2Cl_2) stehen mit dessen Struktur in Einklang. Neben den Signalen der äquivalenten *N*-Ethyl-Gruppen (NCH_2CH_3 , 13.3; NCH_2CH_3 , 47.7) findet man die der unterschiedlichen CO-Liganden (CO_{cis} , 188.9; CO_{trans} , 185.7) und das Signal des Carbin-Kohlenstoffatoms (C_{Carbin} , 256.9). Dieses erfährt im Vergleich zur analogen Chromverbindung eine diamagnetische Verschiebung um ca. 25 ppm, was auf eine weitgehende Delokalisierung der positiven Ladung über die WCN-Einheit von **2d** schließen läßt – ein Befund, der gestützt wird durch die hinsichtlich einer Addition am Carbin-Kohlenstoffatom geringe Reaktivität gegenüber Nucleophilen.

Im Massenspektrum von Komplex **5** (EI-Quelle) beobachtet man neben dem Molekülionpeak (M^* , $m/e = 637$) die sukzessive Abspaltung der fünf CO-Liganden sowie den Carben-Ligandenpeak (L^* , $m/e = 313$).

Röntgenstrukturanalyse von **2d**

IR-Spektroskopische Eigenschaften und Stabilitäten von **2a,c,d** deuten auf Anion-Kation-Wechselwirkungen in Lösung hin. Der bei **2b** und **d** sehr leicht erfolgende Übergang eines Chloratoms vom Anion zum Komplex-Kation ließ die Vermutung zu, daß diese Stabilisierung durch Wechselwirkung eines Chloratoms des Anions mit dem Carbin-Kohlenstoffatom im Sinne einer beginnenden Chlor(amino)carben-Bildung erfolgt. (Über einen ähnlichen Fall, beginnende F^- -Abspaltung aus $(C_5H_5)(CO)_2MnC(F)Ph$, haben wir kürzlich berichtet¹⁵.) Dafür fanden sich jedoch *im Kristall* bei **2d** keine Anhaltspunkte; die kürzesten C(Carbin)–Cl-Abstände betragen ca. 360 pm und die W–C–N-Achsen sind nahezu linear. Nach der Packung im Kristall erscheinen höchstens Charge-Transfer-artige Anion-Kation-Wechselwirkungen möglich: zu jeder „Carbin-Ebene“ (definiert durch die Atome C, N, C6 und C8) ist je eine Cl_3 -Fläche eines $SbCl_6^-$ -Oktaeders annähernd parallel mit einem Abstand von ca. 340 pm. Eines der Chloratome liegt dabei genau unter der C(Carbin)–N-Bindung.

In der asymmetrischen Einheit von **2d** befinden sich zwei unabhängige Komplex-Kationen und ein ganzes und zwei halbe $SbCl_6^-$ -Anionen. Die Antimonatome der beiden halben Anionen besetzen kristallographische Inversionszentren.

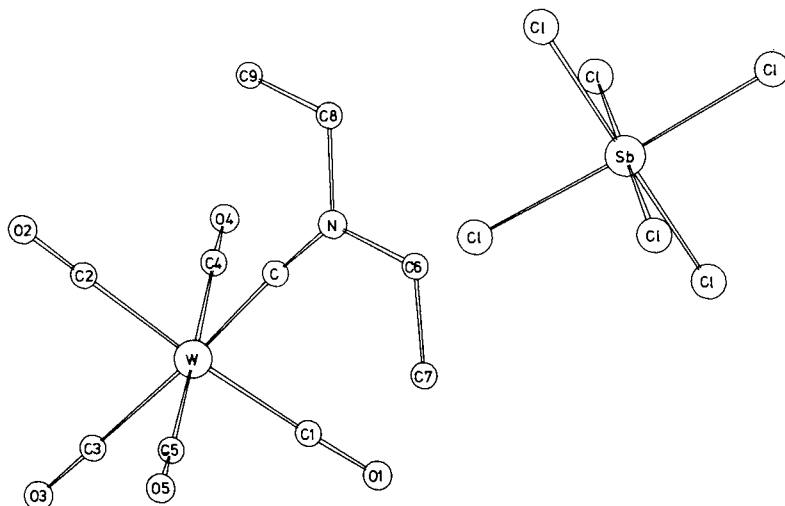


Abb. 1. Ansicht von **2d**. Das zweite symmetrieunabhängige Molekül unterscheidet sich nicht signifikant vom ersten

Eine Diskussion der Bindungsparameter von **2d** ist wegen der hohen Standardabweichungen nicht sinnvoll. Die analoge Chrom-Verbindung $[(CO)_5CrCNEt_2]BF_4$ ist jedoch strukturell und bindungstheoretisch gut untersucht¹⁶. Die dort aus den Ergebnis-

sen der Strukturuntersuchung abgeleiteten Schlüsse dürften auch für **2d** zutreffend sein.

Diskussion

Mit der Darstellung der kationischen Wolfram-Carbin-Komplexe $[(\text{CO})_5\text{WCNET}_2]\text{Y}$ [**2a, c, d**; Y = BF_4 (**a**), SbF_6 (**c**), SbCl_6 (**d**)] konnten die bei der analogen Verbindung **2b** (Y = BCl_4) hinsichtlich der Stabilität und Reaktivität gegenüber Nucleophilen aufgetretenen Probleme umgangen werden. Ersetzt man in diesen Verbindungen BX_4^- durch die voluminöseren Anionen SbX_6^- , beobachtet man eine beträchtliche Stabilisierung sowohl in Lösung als auch in Substanz. Beim Übergang von Chloro- (**2b, d**) zu Fluoroanionen (**2a, c**) läßt sich die ansonsten stets auftretende Bildung von *trans*- $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCNET}_2$ (**4f**) vermeiden, für dessen mögliche Weiterreaktion die im Vergleich mit BF_4^- geringere Substituierbarkeit von Cl^- durch die eingesetzten Nucleophile der begrenzen- de Faktor ist.

Im Unterschied zur analogen Chromverbindung reagiert **2a** mit Nucleophilen X^- im allgemeinen über die sich bereits bei tiefen Temperaturen bildende Zwischenstufe *trans*- $\text{BF}_4(\text{CO})_4\text{WCNET}_2$ (**3a**) und nucleophile Substitution von BF_4^- durch X^- zu den neutralen Aminocarbinkomplexen *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{WCNET}_2$ [**4a – e**; X = CN (**a**), OCN (**b**), SCN (**c**), SeCN (**d**), SC_6H_5 (**e**)]. Dabei konnten erstmals Carbinkomplexe mit *trans*-ständigem Isocyanato(**4b**-), Selenocyanato- und Isoselenocyanato(**4d**-) sowie Phenylthio(**4e**-) Liganden erhalten werden. Bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhang die Koordination der NCX-Gruppe am Zentralmetall. Während für X = O, S eine ausschließliche Koordination über das Stickstoffatom gefunden wird, sind für X = Se beide Koordinationsmöglichkeiten verwirklicht, was zu den zwei bindungsisomeren Carbinkomplexen bei **4d** führt.

Die weitgehende Delokalisierung der positiven Ladung über die gesamte WCN-Gruppierung in **2a, c, d**, die sich in der diamagnetischen Verschiebung des ^{13}C -NMR-Signals für das Carbin-Kohlenstoffatom im Vergleich mit analogen Chromverbindungen besonders eindrucksvoll zeigt, äußert sich in der gering ausgeprägten Neigung, Nucleophile am Carbin-Kohlenstoffatom zu addieren.

Lediglich für $\text{X}^- = \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^-$ findet eine solche Addition in nennenswertem Umfang statt, wobei der Aminocarben-Komplex **5** entsteht. Im Vergleich zur entsprechenden Chromverbindung ist **5** überraschend stabil und zeigt im Gegensatz zu dieser auch keinerlei Hinweise auf eine etwaige Umlagerung zum *trans*-substituierten Carbinkomplex $\text{X}(\text{CO})_4\text{WCNET}_2$.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für eine wertvolle Sachbeihilfe, den Herren Dr. *W. Kellerer* und Dipl.-Chem. *J. K. R. Wanner* für die Aufnahme der Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren, Herrn Dipl.-Chem. *R. Märkl* für die Messung der ^{13}C -NMR-Spektren sowie den Herren Priv.-Doz. Dr. *F. R. Kreißl* und Dr. *W. Uedelhoven* für die Aufnahme eines Massenspektrums, Herrn *J. Riede* für die Diffraktometermessungen und dem *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* für die Überlassung von Rechenzeit.

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 angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Schmelzpunkte wurden unter N_2 in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt; die Werte sind unkorrigiert.

Ausgangsverbindungen

Nach Literaturvorschriften wurden hergestellt: **1**¹³⁾, **2b**¹⁰⁾, HAs(C₆H₅)₂¹⁷⁾. Alle übrigen verwendeten Substanzen waren handelsüblich.

1) *Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram-tetrafluoroborat (2a)*: In eine Lösung von 2.27 g (5.0 mmol) **1** in 30 ml CH₂Cl₂ leitet man unter Magnetrührung bei –100 °C während 20 min BF₃ ein, wobei die Farbe der Lösung von Braun nach Rot umschlägt. Nach erfolgter Reaktion wird überschüssiges BF₃ i. Vak. bei –60 °C entfernt und das Produkt mit ca. 30 ml Ether bei dieser Temperatur ausgefällt. Mehrfaches Umfällen aus CH₂Cl₂ mit Ether bei –50 °C liefert **2a** als analysenreines, thermolabiles ziegelrotes Kristallpulver. Ausb. 1.7 g (69%, bez. auf **1**).

C₁₀H₁₀BF₄NO₅W (494.9) Ber. C 24.27 H 2.04 B 2.18 F 15.36 N 2.83 W 37.17
Gef. C 24.32 H 2.15 B 2.32 F 15.10 N 3.01 W 37.55

2) *Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2c, d*: Bei –78 °C versetzt man 5.0 mmol **2a** (bzw. **2b**) in 25 ml CH₂Cl₂ mit der äquimolaren Menge SbF₅ (bzw. SbCl₅) in 10 ml CH₂Cl₂ und rührt 30 min bei dieser Temperatur. Aus den tiefroten Lösungen lassen sich **2c, d** mit ca. 20 ml Ether bei –50 °C ausfällen. Durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂ erhält man beide Verbindungen in Form dunkelroter Kristalle.

Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram-hexafluoroantimonat (2c): Ausb. 83% (bez. auf **2a**).

C₁₀H₁₀F₆NO₅SbW (643.8) Ber. C 18.66 H 1.57 N 2.18 W 28.56
Gef. C 18.12 H 1.54 N 2.21 W 28.55

Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram-hexachloroantimonat (2d): Ausb. 87% (bez. auf **2b**).

C₁₀H₁₀Cl₆NO₅SbW (742.5) Ber. C 16.18 H 1.36 Cl 28.65 N 1.89 O 10.77 Sb 16.40 W 24.76
Gef. C 16.12 H 1.37 Cl 28.81 N 1.80 O 10.79 Sb 15.64 W 25.00

3) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 4a – f

Variante 1: In eine Lösung von 5.0 mmol **2a** in 30 ml CH₂Cl₂ trägt man unter Magnetrührung bei –40 °C (**4b, c**), –50 °C (**4a, e**) bzw. –70 °C (**4d**) die Verbindungen MX (M = NEt₄, X = CN, OCN, SCN; M = K, X = SeCN, SC₆H₅) portionsweise ein. Für **4a** wird MX äquimolar, ansonsten in zwei- bis dreifachem Überschuß eingesetzt. Im Falle **4d** ist die Zugabe katalytischer Mengen Dibenzo-18-krone-6 erforderlich. Nach 15 min (**4a**), 30 min (**4b, c, e**) bzw. 3stdg. Rühren (**4d**) chromatographiert man die Reaktionsprodukte an Kieselgel bei –40 °C (Laufmittel für **4a – e**: CH₂Cl₂/Ether = 1:1 bis 1:2). Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Ether bzw. CH₂Cl₂/Pentan liefert die analysenreinen Substanzen **4a – e**.

trans-Tetracarbonylcyanof[(diethylamino)carbin]wolfram (4a): Orangegelbes Pulver; Schmp. 65 °C (Zers.), Ausb. 9% (bez. auf **2a**).

C₁₀H₁₀N₂O₄W (406.1) Ber. C 29.58 H 2.48 N 6.90 O 15.76 W 45.28
Gef. C 29.94 H 2.58 N 7.14 O 15.80 W 45.29

trans-Tetracarbonyl[(diethylamino)carbin](isocyanato)wolfram (4b): Orangefarbene Kristalle; Schmp. 35 °C (Zers.), Ausb. 57% (bez. auf **2a**).

$C_{10}H_{10}N_2O_5W$ (422.1) Ber. C 28.46 H 2.39 N 6.64 O 18.95 W 43.56
Gef. C 28.39 H 2.43 N 6.68 O 18.93 W 43.95

trans-Tetracarbonyl[(diethylamino)carbin](isothiocyano)wolfram (4c): Orangefarbene Kristalle; Schmp. 70 °C (Zers.), Ausb. 62% (bez. auf **2a**).

$C_{10}H_{10}N_2O_4SW$ (438.1) Ber. C 27.42 H 2.30 N 6.39 O 14.61 S 7.32 W 41.96
Gef. C 27.26 H 2.32 N 6.22 O 14.75 S 7.40 W 42.24

trans-Tetracarbonyl[(diethylamino)carbin](selenocyanato)wolfram und trans-Tetracarbonyl-[(diethylamino)carbin](isoselenocyanato)wolfram (4d): Braunoranges Kristallpulver; Schmp. 39 °C (Zers.), Ausb. 36% (bez. auf **2a**).

$C_{10}H_{10}N_2O_4SeW$ (485.0) Ber. C 24.76 H 2.08 N 5.78 O 13.19 W 37.91
Gef. C 24.69 H 2.22 N 5.07 O 13.73 W 36.99

trans-Tetracarbonyl[(diethylamino)carbin](phenylthio)wolfram (4e): Gelbe Kristalle; Schmp. 52 °C (Zers.), Ausb. 54% (bez. auf **2a**).

$C_{15}H_{15}NO_4SW$ (489.2) Ber. C 36.83 H 3.09 N 2.86 O 13.08 S 6.55 W 37.58
Gef. C 36.68 H 3.17 N 2.90 O 13.12 S 6.90 W 37.78

Variante 2: Zu einer Lösung von 10,0 mmol **2d** (wahlweise **2b**) in 40 ml CH_2Cl_2 gibt man bei $-60^\circ C$ portionsweise einen Überschuß an KX (X = SC_6H_5 , OC_6H_5). Während 30 min Rühren färbt sich die ursprünglich rote Lösung gelb. Chromatographie an Kieselgel bei $-40^\circ C$ (Laufmittel CH_2Cl_2 /Ether = 1:1) und Umkristallisation aus diesen Lösungsmitteln liefert **4f** in Form orangegelber Kristalle. Kurzzeitiges Erwärmen von **2d** (**2b**) auf Raumtemp. und nach Abkühlen auf $-30^\circ C$ gleiche Aufarbeitung wie zuvor ergibt ebenfalls **4f**.

trans-Tetracarbonylchloro[(diethylamino)carbin]wolfram (4f): Schmp. 44 °C (Zers.), Ausb. 67% (bez. auf **2d**).

$C_9H_{10}ClNO_4W$ (415.5) Ber. C 26.02 H 2.43 Cl 8.53 N 3.37 O 15.40 W 44.25
Gef. C 26.05 H 2.41 Cl 8.67 N 3.27 O 15.49 W 44.17

4) *Pentacarbonyl[(diethylamino)(diphenylarsino)carben]wolfram (5)*: In eine Lösung von Kalium-diphenylarsenid (hergestellt aus je 7,0 mmol $HAs(C_6H_5)_2$ und KH in THF bei $-30^\circ C$ und Abreaktion des Gemischs bei Raumtemp.) in 50 ml THF werden bei $-60^\circ C$ sukzessive 6,0 mmol **2a** eingetragen. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur wird das Lösungsmittel bei $-30^\circ C$ i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und durch Chromatographie an Kieselgel bei $-40^\circ C$ (Laufmittel CH_2Cl_2 /Ether = 3:1) gereinigt. Umkristallisation aus Ether/Pentan liefert **5** in Form eines hellgelben Pulvers vom Schmp. 58 °C (Zers.). Ausb. 1,1 g (29%, bez. auf **2a**).

$C_{22}H_{20}AsNO_5W$ (637.2) Ber. C 41.47 H 3.16 As 11.76 N 2.20 O 12.55 W 28.05
Gef. C 41.72 H 3.27 As 11.00 N 2.19 O 12.37 W 28.53
Molmasse 637 (MS, bez. auf ^{184}W)

Röntgenstrukturanalyse von **2d***)

Zelldaten: Monoklin, $a = 1039.7$ (4), $b = 1589.8$ (6), $c = 2610$ (1) pm, $\beta = 90.58$ (3), $V = 4314 \cdot 10^6$ pm³. Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 8$), $\rho_{(ber.)} = 2.29$ g/cm³. Auf einem Syntex $P2_1$ -Vier-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 146, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

kreisdiffraktometer wurden von einem Kristall der ungefähren Größe $0.1 \times 0.1 \times 0.2$ mm 5945 unabhängige Reflexe ($\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm, Graphitmonochromator, ω -scan) im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ bei ca. -30°C vermessen. Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 4827 Strukturaktoren ($F_o \geq 3.92 \sigma(F_o)$) erhalten. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden (MULTAN 80), Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Syntex XTL, Atomformfaktoren der ungeladenen Atome lt. International Tables). Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert. Anisotrope Verfeinerung aller Atome konvergierte gegen $R = 0.093$ und

Tab. 4. Atomparameter von **2d**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert:
 $T = \exp[-\frac{1}{4}(h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})]$.
 Die gestrichelten Atomkoordinaten beziehen sich auf das zweite symmetrieunabhängige Komplex-Kation in der asymmetrischen Einheit

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
W	0.46270(12)	0.22714(7)	0.00674(4)	2.54(6)	1.93(4)	2.43(5)	-0.08(4)	0.19(4)	-0.21(4)
Sb1	0.47540(19)	0.20866(11)	0.26112(7)	2.7(1)	1.2(0)	2.7(1)	0.0(1)	-0.4(1)	0.0(1)
Sb2	0.0	0.0	0.0	2.3(1)	1.9(1)	2.3(1)	0.0(1)	0.0(1)	0.2(1)
Sb3	0.0	0.5	0.0	2.6(1)	2.2(1)	2.6(1)	0.1(1)	0.1(1)	0.1(1)
W'	-0.06383(12)	0.00432(7)	0.26028(4)	2.18(5)	1.91(5)	2.65(4)	0.21(4)	0.06(4)	0.09(4)
C121	0.02354(88)	0.14499(42)	-0.01623(29)	4.8(4)	1.8(3)	5.2(4)	-0.7(3)	-0.5(3)	0.4(2)
C122	-0.22589(73)	0.01173(51)	-0.01384(31)	2.1(3)	4.0(4)	6.1(4)	-0.0(3)	-0.1(3)	1.2(5)
C123	-0.02860(89)	0.02811(46)	0.08814(26)	5.6(4)	3.2(3)	3.2(3)	0.3(3)	0.0(3)	0.0(2)
C131	0.0550(9)	0.4277(5)	0.0763(2)	4.9(4)	4.6(4)	3.9(3)	0.1(3)	-0.6(3)	1.9(3)
C132	-0.0664(10)	0.6170(5)	0.0491(3)	5.8(5)	3.8(4)	6.0(4)	0.0(4)	0.8(4)	-2.5(3)
C133	0.21080(82)	0.55560(53)	-0.00183(31)	3.3(4)	4.3(4)	5.6(4)	-0.5(3)	0.3(3)	0.7(3)
C111	0.69796(75)	0.22700(48)	0.24171(31)	2.8(3)	3.0(3)	5.9(4)	1.0(3)	1.4(3)	1.5(3)
C112	0.43827(81)	0.55324(43)	0.24765(33)	3.2(3)	1.3(3)	7.6(5)	0.6(2)	0.6(3)	0.3(3)
C113	0.51221(85)	0.06434(43)	0.27429(30)	4.3(4)	1.8(3)	5.6(4)	0.8(3)	0.6(3)	1.2(2)
C114	0.5213(9)	0.2365(5)	0.3475(2)	6.0(4)	4.3(4)	2.6(3)	0.0(4)	0.1(3)	-1.0(2)
C115	0.25743(85)	0.19169(55)	0.28024(47)	2.1(4)	3.7(4)	13.4(8)	-0.4(3)	0.3(4)	1.2(4)
C116	0.4396(12)	0.1844(5)	0.1734(3)	10.5(8)	3.7(4)	4.2(4)	0.7(5)	-1.9(5)	-0.3(5)
C	0.5593(33)	0.2839(20)	0.0585(9)	5.1(18)	5.5(18)	1.4(11)	0.8(16)	2.3(12)	2.4(12)
N	0.6171(22)	0.3296(13)	0.0920(7)	2.3(11)	2.2(10)	1.3(8)	0.1(9)	0.4(8)	0.1(7)
O1	0.3035(43)	0.2288(18)	0.0497(11)	11.2(27)	1.4(12)	2.5(14)	-1.1(17)	-0.7(17)	0.1(11)
O2	0.6306(42)	0.2251(17)	-0.0321(9)	9.6(27)	1.1(11)	1.4(11)	-1.9(16)	0.8(15)	1.1(9)
O3	0.3651(31)	0.1594(9)	-0.0541(9)	4.1(16)	4.3(16)	1.5(12)	-3.5(14)	0.1(12)	-0.3(11)
O4	0.5128(35)	0.1158(21)	0.0449(13)	3.6(19)	3.5(17)	7.1(21)	0.0(15)	-2.6(17)	0.8(15)
O5	0.4216(27)	0.3414(21)	-0.0319(14)	0.7(13)	4.6(18)	10.1(24)	2.1(13)	-3.7(14)	-2.0(17)
O6	0.5630(34)	0.4108(17)	0.1178(11)	4.8(20)	1.8(13)	5.6(16)	-0.5(13)	-0.7(16)	-1.0(11)
O7	0.4247(34)	0.4251(19)	0.1003(12)	4.1(19)	2.9(15)	6.9(18)	1.4(14)	-0.9(16)	-1.9(13)
O8	0.7469(30)	0.3080(19)	0.1127(10)	3.2(15)	4.2(16)	2.9(13)	-0.7(13)	-0.2(12)	1.0(11)
O9	0.7988(43)	0.2300(27)	0.0876(16)	7.4(25)	6.1(24)	10.1(29)	3.6(22)	0.3(24)	0.5(22)
O10	0.2107(22)	0.2279(15)	0.0763(8)	4.2(11)	5.7(13)	4.4(11)	-1.3(11)	0.7(10)	-1.9(10)
O11	0.7249(20)	0.2276(13)	-0.0539(7)	4.0(11)	2.9(10)	3.3(10)	0.0(9)	0.8(9)	-0.6(8)
O12	0.3164(24)	0.1281(14)	-0.0871(8)	6.0(14)	5.6(13)	4.4(11)	-3.2(12)	1.1(11)	-0.5(10)
O4	0.5284(24)	0.0529(13)	0.0643(8)	5.5(14)	3.2(10)	5.6(12)	-0.9(11)	-0.4(11)	1.8(9)
O5	0.4129(30)	0.4017(12)	-0.0496(10)	9.8(21)	2.0(9)	10.5(18)	3.5(12)	1.6(16)	3.3(10)
O7'	0.0412(20)	-0.0504(19)	0.2171(9)	-2.3(8)	6.7(17)	3.5(12)	-0.7(10)	-1.9(8)	1.1(11)
N'	0.1359(23)	-0.0849(15)	0.1877(10)	1.3(11)	2.9(13)	8.7(18)	-0.9(10)	-0.2(12)	0.1(12)
C11'	-0.0125(28)	0.1166(19)	0.2227(10)	1.2(13)	4.8(16)	1.8(12)	-1.7(12)	1.1(11)	0.3(11)
C2'	-0.1223(33)	-0.1043(24)	0.2950(13)	4.5(18)	5.6(23)	7.9(21)	-3.9(18)	5.9(17)	-3.6(18)
O3'	-0.1604(35)	0.0728(18)	0.3169(11)	5.4(19)	2.5(14)	3.3(14)	2.1(14)	0.9(14)	0.5(11)
O4'	-0.2149(25)	0.0025(17)	0.2101(11)	1.2(11)	1.9(11)	5.3(16)	0.6(11)	2.2(11)	-0.3(13)
O5'	0.0855(22)	0.0071(18)	0.3105(8)	-0.2(9)	4.2(14)	1.9(10)	-0.5(11)	-1.1(8)	0.4(10)
O6'	0.2801(33)	-0.0545(25)	0.1986(14)	2.6(17)	6.8(23)	7.9(23)	1.7(17)	2.5(16)	0.0(18)
O7'	0.3361(35)	-0.0249(21)	0.1498(12)	5.1(19)	5.2(21)	5.2(16)	0.0(16)	2.3(15)	0.9(14)
O8'	0.1197(33)	-0.1535(19)	0.1508(11)	3.9(18)	3.8(16)	4.1(15)	1.2(14)	-0.3(13)	-2.0(12)
O9'	-0.0080(34)	-0.1956(20)	0.1575(12)	3.4(18)	4.5(18)	6.1(17)	-2.1(15)	0.3(15)	-0.8(13)
O11'	-0.0032(23)	0.1750(14)	0.1995(8)	3.8(13)	4.3(12)	5.5(11)	-2.3(11)	0.2(10)	3.7(9)
O2'	-0.1413(25)	-0.1688(11)	0.3155(8)	6.5(15)	1.7(8)	5.3(11)	-0.2(10)	0.8(11)	0.0(8)
O3'	-0.2026(24)	0.1083(13)	0.3506(8)	5.5(14)	4.2(12)	4.7(11)	1.7(11)	-1.3(11)	-0.1(9)
O4'	-0.2936(21)	-0.0014(14)	0.1774(6)	4.2(11)	5.7(12)	2.8(8)	-0.7(11)	0.0(8)	-0.5(9)
O5'	0.1735(21)	0.0073(14)	0.3364(7)	4.0(11)	5.2(12)	4.5(10)	-1.6(11)	-0.5(9)	0.6(10)

Tab. 5. Intramolekulare Abstände (pm) und Winkel (°) in **2d**

	Kation 1	Kation 2 (')
W – C	190 (3)	180 (3)
W – C3	216 (3)	210 (3)
W – C _{CO,cis} (Mittel)	206 (3)	205 (3)
C – N	128 (4)	137 (4)
W – C – N	173 (3)	171 (2)

$R_w = 0.086$. Die abschließenden Atomparameter sind in Tab. 4, die wichtigsten Abstände und Winkel in Tab. 5 wiedergegeben.

- 1) LXVI. Mitteil.: E. O. Fischer, N. Hoa Tran-Huy und D. Neugebauer, J. Organomet. Chem. **229**, 169 (1982).
- 2) E. O. Fischer, W. Kleine und F. R. Kreißl, Angew. Chem. **88**, 646 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 616 (1976).
- 3) A. Motsch, Dissertation, Techn. Univ. München 1980.
- 4) E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner, J. Organomet. Chem. **128**, C 49 (1977).
- 5) E. O. Fischer, R. B. A. Pardy und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **181**, 37 (1979).
- 6) U. Schubert, E. O. Fischer und D. Wittmann, Angew. Chem. **92**, 662 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 643 (1980).
- 7) E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert und B. Zimmer-Gasser, Chem. Ber. **114**, 3209 (1981).
- 8) H. Fischer, E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, U. Schubert und K. Ackermann, Chem. Ber. **114**, 3220 (1981).
- 9) 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).
- 10) F. R. Kreißl und W. Uedelhoven, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 11) E. O. Fischer, D. Himmelreich und R. Cai, Chem. Ber. **115**, 84 (1982).
- 12) E. O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F. R. Kreißl, Chem. Ber. **111**, 2765 (1978).
- 13) E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, W. Kalbfus und E. Winkler, J. Organomet. Chem. **65**, C 53 (1974).
- 14) K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd Ed., J. Wiley & Sons, New York 1978.
- 15) E. O. Fischer, W. Kleine, W. Schambeck und U. Schubert, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1575 (1981).
- 16) U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B. E. R. Schilling, H. Fischer und A. Motsch, Chem. Ber. **114**, 3349 (1981).
- 17) F. G. Mann und M. J. Pragnell, J. Chem. Soc. **1965**, 4123.

[26/82]