

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, LXVIII¹⁾**Synthese und Struktur neuartiger zweikerniger Biscarbin-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit verbrückenden Phenylthio-, Arylseleno-, Halogeno- und Pseudohalogeno-Liganden***Ernst Otto Fischer**, *Dieter Wittmann*, *Dieter Himmelreich*, *Ruifang Cai**, *Klaus Ackermann* und *Dietmar Neugebauer*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 4. Februar 1982

Pentacarbonyl[(diethylamino)(ethoxy)carben]molybdän (1) reagiert mit Bortrifluorid zu einem sehr instabilen Produkt, bei dem es sich vermutlich um Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]molybdän-tetrafluorborat (2) handelt. Wird 2 bei tiefer Temperatur mit Bromid, Iodid und Thiocyanat umgesetzt, erhält man die neutralen *trans*-substituierten Carbinkomplexe *trans*-X(CO)₄MoCNEt₂ (4a–c) [X = Br (a), I (b), SCN (c)]; demgegenüber ergeben Cyanat und 4-(Trifluormethyl)phenylselenolat die Verbindungen (μ-X)₂[(CO)₃MoCNEt₂]₂ (5d, f) [X = OCN (d), 4-CF₃C₆H₄Se (f)] als Vertreter einer neuen Klasse von zweikernigen Biscarbin-Komplexen. Die dazu analogen Verbindungen 5a–c, g–l werden dargestellt, indem man die Carbinkomplexe *trans*-X(CO)₄MCNR₂ (4a–c, g–l) in Lösung aufwärmt. Der entsprechende Komplex 5e (X = N₃, M = W, R = C₂H₅) wird bei der Umsetzung von Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram-tetrafluorborat (6) mit Azid erhalten. Der Aufbau von 5b, d, e, g ist durch Röntgenstrukturanalysen gesichert.

Transition Metal Carbyne Complexes, LXVIII¹⁾**Synthesis and Structure of Novel Binuclear Biscarbyne Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten with Bridging Phenylthio-, Arylseleno-, Halogeno-, and Pseudohalogeno Ligands**

Pentacarbonyl[(diethylamino)(ethoxy)carbene]molybdenum (1) reacts with boron trifluoride to give a very unstable product which is supposed to be pentacarbonyl[(diethylamino)carbyne]molybdenum tetrafluoroborate (2). Low temperature reaction of 2 with bromide, iodide, and thiocyanate yields the neutral *trans*-substituted carbyne complexes *trans*-X(CO)₄MoCNEt₂ (4a–c) [X = Br (a), I (b), SCN (c)]; cyanate and 4-(trifluoromethyl)phenylselenolate afford the compounds (μ-X)₂[(CO)₃MoCNEt₂]₂ (5d, f) [X = OCN (d), 4-CF₃C₆H₄Se (f)] which are members of a new class of binuclear biscarbyne complexes. Analogues 5a–c, g–l are prepared from the carbyne complexes *trans*-X(CO)₄MCNR₂ (4a–c, g–l) on warming in solution. The corresponding complex 5e (X = N₃, M = W, R = C₂H₅) is obtained by the reaction of pentacarbonyl[(diethylamino)carbyne]tungsten tetrafluoroborate (6) with azide. The structures of 5b, d, e, g are ensured by X-ray analyses.

*) Ständige Adresse: Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, China.

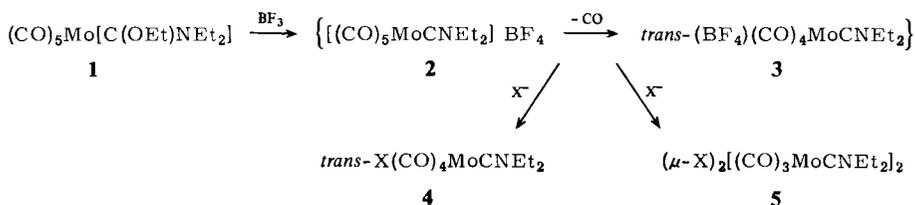
Die kationischen Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]-Komplexe des Chroms und Wolframs, $[(CO)_5MCNEt_2]BX_4$ ($M = Cr, X = F; M = W, X = F, Cl$) zeigen deutlich ausgeprägte Unterschiede im Reaktionsverhalten gegenüber verschiedenen Nucleophilen. So reagiert der entsprechende Chromkomplex mit einer Reihe von Nucleophilen Y^- unter Addition von Y^- an das Carbin-Kohlenstoffatom und Bildung von Aminocarben-Komplexen des Typs $(CO)_5Cr[C(Y)NEt_2]$ ($Y = F^2, Cl^3, Br, I, NCO, NCS^4, SnPh_3^5, PbPh_3^6, AsPh_2^7, SePh^8$). Demgegenüber wurde diese nucleophile Addition an analogen Wolframkomplexen bislang nur in zwei Fällen beobachtet, nämlich für $Y = AsPh_2$ ($X = F$)¹ und $Y = SeC_6H_4CF_3$ -(4) ($X = Cl$)⁹, wohingegen in der Mehrzahl der untersuchten Reaktionen eine nucleophile Substitution in *trans*-Stellung erfolgte und die entsprechenden neutralen Aminocarbin-Komplexe, *trans*- $Y(CO)_4WCNEt_2$ ($Y = SePh^9, SPh, CN, NCO, NCS, NCS^{e10}$), erhalten wurden.

Da Molybdän im Periodensystem eine Mittelstellung zwischen den unter diesem Gesichtspunkt bisher untersuchten Metallen der 6. Nebengruppe einnimmt, versuchten wir, das fehlende Bindeglied in der Reihe homologer kationischer Carbinkomplexe zu synthetisieren, um damit Untersuchungen insbesondere hinsichtlich seines Reaktionsverhaltens gegenüber Nucleophilen durchzuführen. Angeregt durch die dabei erhaltenen Befunde bearbeiteten wir ferner die Thermolysereaktion verschiedener neutraler Carbinkomplexe des Typs $Y(CO)_4MCNR_2$ ($M = Cr, Mo, W; R = C_2H_5, CH_3$) in Lösung.

Präparative Ergebnisse

Pentacarbonyl[(diethylamino)(ethoxy)carben]molybdän (**1**) reagiert in Dichlormethan bei Temperaturen unterhalb $-100^\circ C$ mit Bortrifluorid zu einer roten Verbindung, bei der es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um den kationischen Carbinkomplex Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]molybdän-tetrafluorborat (**2**) handelt. Spektroskopische Befunde legen nahe, daß **2** in Lösung bereits bei tiefer Temperatur unter CO-Abspaltung in *trans*-Tetracarbonyl[(diethylamino)carbin](tetrafluorborato)molybdän (**3**) übergeht. Die Verbindung **2** ist ein roter, in CH_2Cl_2 gut, in Pentan unlöslicher Feststoff, der sich auch in Substanz bereits oberhalb $-40^\circ C$ sehr rasch zersetzt. Zusatz von Ether, THF oder Aceton bewirkt ebenfalls augenblickliche Zersetzung.

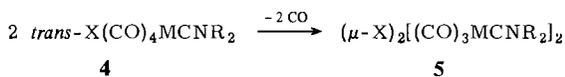
Mit Bromid, Iodid und Thiocyanat reagiert **2** bei tiefer Temperatur rasch zu den neutralen *trans*-substituierten Carbinkomplexen **4a–c** ab, mit Cyanat und 4-(Trifluormethyl)phenylselenolat werden unter diesen Bedingungen dagegen die verbrückten neuartigen zweikernigen Biscarbin-Komplexe **5d** und **f** erhalten.



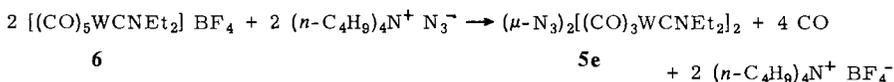
a: X = Br, b: X = I, c: X = SCN; d: X = OCN, f: X = 4-CF₃C₆H₄Se

Es erscheint naheliegend, daß der primär gebildete kationische Carbinkomplex **2** unter den Reaktionsbedingungen bereits weitestgehend zum ebenfalls sehr labilen neutralen Carbinkomplex **3** umgesetzt ist und die Reaktion aus dieser Zwischenstufe heraus erfolgt.

Die Komplexe **4a–c** und **5d, f** sind orangegelbe bis hellrote kristalline Feststoffe, die in polaren Lösungsmitteln gut, in unpolaren Solventien wenig löslich sind und sich sowohl in Lösung als auch in Substanz bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten zersetzen. Im Fall der Verbindungen **4a–c** entstehen dabei unter CO-Verlust als Folgeprodukte die zu **5d, f** analogen Biscarbin-Komplexe, in denen jeweils der ursprünglich zum Carbin-Liganden *trans*-ständige, über freie Elektronenpaare verfügende Ligand zusätzlich die durch Austritt eines CO-Liganden gebildete Koordinationslücke eines zweiten Moleküls ausfüllt. Die gleiche Reaktion zeigen auch zahlreiche andere Aminocarbin-Komplexe (**4g–l**), deren *trans*-ständige Liganden noch Lewis-Basizität aufweisen.



	a	b	c	g	h	i	j	k	l
X	Br	I	SCN	C ₆ H ₅ S	C ₆ H ₅ Se	C ₆ H ₅ Se	4-CF ₃ C ₆ H ₄ Se	C ₆ H ₅ Se	4-FC ₆ H ₄ Se
M	Mo	Mo	Mo	W	W	W	W	Cr	Cr
R	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅			



Die Komplexe **5a, b, g–k** wurden als gelbe bis orangebraune, mäßig thermolabile, in polaren Solventien gut lösliche Feststoffe isoliert, **5c** und **5l** spektroskopisch nachgewiesen.

Diese präparativen Befunde stützen die Annahme, daß auch **5d** und **f** über die entsprechenden Zwischenstufen **4d** bzw. **f** gebildet werden, wofür im Fall von **5d** auch IR-spektroskopische Hinweise vorliegen.

Die Reaktion von Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram-tetrafluoroborat (**6**) mit Azid führt ebenfalls zum analog aufgebauten zweikernigen, durch zwei Azido-Liganden verbrückten Biscarbin-Komplex **5e**.

Hinsichtlich der Löslichkeit in polaren und unpolaren Solventien ist der orangefarbene Komplex **5e** in eine Reihe zu stellen mit den übrigen isolierten Verbindungen **5**; seine Thermolabilität ist jedoch deutlich stärker ausgeprägt.

Spektroskopische Ergebnisse

Die durch Reaktion von **1** mit Bortrifluorid erhaltene Verbindung **2** weist bei Messung in auf -78°C vorgekühlten Küvetten im $\nu(\text{CO})$ -Bereich vier Absorptionen (A_2^1 , B_1 , A_1^1 , E) auf, entsprechend einer $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Gruppierung mit pseudo- C_{4v} -Symmetrie.

Die kurzwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden um ca. 30 cm^{-1} gegenüber den neutralen Komplexen **4** spricht für die kationische Struktur von Verbindung **2**. Bei geringfügiger Erwärmung nehmen die Intensitäten dieser Banden ab, und es tritt statt dessen das für *trans*-disubstituierte Tetracarbonylkomplexe typische Absorptionsmuster auf. Dieser Befund läßt sich als thermische Umwandlung des kationischen Carbinkomplexes **2** in den neutralen *trans*-Tetrafluoroborat-substituierten Komplex **3** deuten.

Die neutralen *trans*-substituierten [(Diethylamino)carbin]-Komplexe **4a–c** zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich drei Absorptionen, deren Lagen und Intensitäten denen vergleichbarer Komplexe des Chroms und Wolframs entsprechen. Im IR-Spektrum von **4c** und **d** tritt zusätzlich noch eine Bande bei 2075 bzw. 2050 cm^{-1} auf, die aus der CN-Streckschwingung des Isothiocyanato- bzw. Isocyanato-Liganden resultiert.

Die verbrückten zweikernigen Biscarbin-Komplexe **5a–k** zeigen jeweils drei CO-Streckschwingungen: zwei dicht benachbarte schwacher bis mittlerer Intensität im Bereich von $2020–2070 \text{ cm}^{-1}$ und eine sehr starke Schwingung bei ca. $1945–1985 \text{ cm}^{-1}$. Die bei **5c–e** oberhalb 2100 cm^{-1} zu beobachtenden IR-Absorptionen sind den Brückenliganden zuzuordnen. Die IR-Daten im Meßbereich zwischen 2200 und 1800 cm^{-1} sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Zusammenstellung der IR-Absorptionen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ($2200–1800 \text{ cm}^{-1}$); Lösungsmittel Dichlormethan

Komplex	$\nu(\text{CO})$			
2	2145, m	2096, w	2070, s (sh)	2020, vs
3	2123, m		2025, s (sh)	1990, vs
4a	2113, w		2025, vs (sh)	2000, vs
4b	2108, w		2025, vs (sh)	2000, vs
4c	2113, m	2075, vs ^{a)}	2025, vs (sh)	1998, vs
4d	2110, w	2050, vs ^{a)}	2025, vs (sh)	2000, vs
4i	2095, vw		2012, s (sh)	1971, vs
5a		2070, m	2063, m (sh)	1985, vs
5b		2063, m	2052, m	1982, vs
5c	2138, m ^{b)}	2058, m	2050, w (sh)	1977, vs
5d	2188, vs ^{c)}	2060, w	2043, w	1978, vs
5e	2102, vs ^{d)}	2050, w (sh)	2038, w	1952, vs
5f		2050, w	2040, m	1968, vs
5g		2050, m	2037, m	1947, vs
5h		2046, m	2034, m	1951, vs
5i		2045, m (sh)	2032, m	1955, vs
5j		2047, m	2036, m	1950, vs
5k		2035, m	2022, m	1957, vs
5l		2032, w	2020, m	1953, vs

a) $\nu(\text{CN})$. – b) $\nu(\text{NCS})$. – c) $\nu(\text{NCO})$. – d) $\nu(\text{N}_3)$.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) der Komplexe **2** und **4a–c** findet sich aufgrund der magnetischen Äquivalenz der beiden *N*-Ethylgruppen des Carbin-Liganden jeweils ein Quartett und ein Triplett im Intensitätsverhältnis 2:3.

Tab. 2. Zusammenstellung der $^1\text{H-NMR}$ -chemischen Verschiebungen

Komplex	NCH_2CH_3	NCH_2CH_3	NCH_3	SC_6H_5	SeC_6H_5	$\text{SeC}_6\text{H}_4\text{R}$	Temp. [°C]
2 ^{b)}	1.44 (t, 6)	3.65 (q, 4)					-50
4a ^{a)}	1.39 (t, 6)	3.50 (q, 4)					-30
4b ^{a)}	1.39 (t, 6)	3.55 (q, 4)					-30
4c ^{b)}	1.31 (t, 6)	3.33 (q, 4)					-40
4i ^{a)}			3.29 (s, 6)		7.41 (m, 5)		-30
5a ^{a)}	1.37 (t, 6)	3.43 (q, 4)					R.T.
5b ^{a)}	1.38 (t, 6)	3.42 (q, 4)					R.T.
5c ^{b)}	1.30 (m, 6)	3.32 (m, 4)					R.T.
5d ^{a)}	1.36 (t, 6)	3.41 (q, 4)					-30
5e ^{b)}	1.27 (t, 6)	3.24 (q, 4)					-30
5f ^{a)}	1.40 (m, 6)	3.58 (m, 4)				7.67 (m, 4)	-40
5g ^{b)}	1.30 (m, 6)	3.31 (m, 4)		7.50 (m, 5)			-30
5h ^{a)}	1.34 (m, 6)	3.39 (m, 4)			7.63 (m, 5)		-30
5i ^{b)}			3.05 (s, 6)		7.41 (m, 5)		-30
5j ^{a)}	1.35 (t, 6)	3.49 (q, 4)				7.81 (m, 4)	-30
5k ^{a)}	1.33 (m, 6)	3.41 (m, 4)			7.69 (m, 5)		-30
5l ^{a)}	1.28 (m, 6)	3.36 (m, 4)				7.53 (m, 4)	-30

a) [D_6]Aceton, δ -Werte in ppm rel. $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H}$. – b) [D_2]Dichlormethan, δ -Werte in ppm rel. CD_2Cl_2 .

Bei einigen Vertretern der Verbindungsklasse **5** verursachen die durch sperrige Brückenliganden bedingten Abweichungen von der symmetrischen Anordnung des Moleküls eine Nichtäquivalenz der beiden Carbin-Liganden und damit eine geringfügige Aufspaltung der den NCH_2 - und den CH_3 -Protonen zuzuordnenden Signale der Diethylaminogruppe.

Diese Störung der Symmetrie äußert sich auch im protonenentkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Komplexes **5h** [δ -Werte in ppm rel. CD_2Cl_2 , [D_2]Dichlormethan, -30°C : 13.8 (NCH_2CH_3), 46.5 (NCH_2CH_3), 125.6, 127.5, 127.8, 128.0, 133.9, 134.2 (SeC_6H_5), 204.2, 208.4 (CO), 254.9 (C_{Carbin})], in dem sich statt der erwarteten vier Signale für die vier verschiedenen Positionen der Phenylkohlenstoffatome sechs Signale finden, woraus auf eine unterschiedliche räumliche Orientierung der Phenylseleno-Brückenliganden geschlossen werden kann.

Die ^{13}C -Daten der Verbindung **2** [δ -Werte in ppm rel. CD_2Cl_2 , [D_2]Dichlormethan, -50°C : 13.6 (NCH_2CH_3), 48.7 (NCH_2CH_3), 191.1 (CO_{trans}), 198.4 (CO_{cis}), 269.0 (C_{Carbin})] sind denen der entsprechenden kationischen Carbinkomplexe des Chroms und Wolframs vergleichbar. Hervorzuheben ist dabei die Lage des Signals für das Carbinkohlenstoffatom, das gegenüber dem Carbin-C-Signal des kationischen Pentacarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram-Komplexes paramagnetisch verschoben ist, jedoch weniger stark als bei der entsprechenden Chromverbindung.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **4c** [δ -Werte in ppm rel. CD_3COCD_3 , [D_6]Aceton, -30°C : 12.6 (NCH_2CH_3), 45.2 (NCH_2CH_3), 143.8 (NCS), 199.6 (CO_{cis}), 253.3 (C_{Carbin})] bestätigt die erwartete Äquivalenz der *N*-Ethylgruppen sowie die Gleichwertigkeit der CO-Liganden und damit die bereits aus dem IR-Spektrum abgelei-

tete *trans*-Stellung von Isothiocyanato- und Carbin-Ligand. Die chemischen Verschiebungen, insbesondere des Carbin-C-Atoms und der SCN-Gruppierung, sind denen des homologen Wolframkomplexes vergleichbar¹⁾.

Röntgenstrukturanalyse von **5b**, **5d**, **5e** und **5g***)

Zur Strukturbestimmung der auf verschiedenartigen Reaktionswegen dargestellten Biscarbin-Komplexe $(\mu\text{-X})_2[(\text{CO})_3\text{MCNet}_2]_2$ wurden die Verbindungen **5b** (X = I, M = Mo), **5d** (X = OCN, M = Mo), **5e** (X = N₃, M = W) und **5g** (X = SC₆H₅, M = W) röntgenographisch untersucht.

Die Zellkonstanten und die Reflexintensitäten wurden auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm) bei -40°C bestimmt. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit dem Strukturlösungssystem Syntex-XTL. Die Lage der Schweratome konnte den Patterson-Maxima entnommen werden. Anschließende Differenz-Fourier-Synthesen ergaben die Lage der Leichtatome. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden idealisiert berechnet und blieben unverfeinert. Alle anderen Atomlagen und Temperaturparameter wurden mit voller Matrix verfeinert. Tab. 3 gibt die Kristalldaten, Tab. 4 zeigt die Atomlagen und Temperaturparameter, und in Tab. 5 sind die wichtigsten Abstände und Winkel der untersuchten Verbindungen aufgeführt. Die Geometrie der Moleküle ist aus den Abb. 1 bis 4 zu entnehmen.

Mit Ausnahme von **5g** zeigen alle röntgenographisch untersuchten Verbindungen dieses Typs ein Inversionszentrum im Schnittpunkt einer gedachten M–M- und X–X-Achse. Die Röntgenstrukturanalysen von **5d** und **5e** zeigen weiter, daß die Verknüpfung der beiden Carbinfragmente nur über *ein* Atom des jeweiligen Liganden X erfolgt. Zur Untersuchung, an welchem Atom bei X = OCN diese Verknüpfung erfolgt, wurden für beide Möglichkeiten die isotropen Temperaturparameter *B* des Sauerstoff- und Stickstoffatoms berechnet. Die Ergebnisse bei Verknüpfung über O: $B(\text{O}) = 4.26$, $B(\text{C}) = 3.25$, $B(\text{N}) = 3.70$; bei Verknüpfung über N: $B(\text{O}) = 5.18$, $B(\text{C}) = 3.26$, $B(\text{N}) = 2.77$. Dies zeigt, daß eine Verknüpfung über das Stickstoffatom anzunehmen ist.

Wie aus Tab. 5 ersichtlich ist, weichen die Abstände und Winkel im $\text{M}(\text{CO})_3$ - und im Carbinfragment im Rahmen der jeweiligen Fehlergenauigkeit nicht von den bisher untersuchten Carbinkomplexen des Wolframs und Molybdäns ab^{10,11)}. Die Carbonylgruppen sind erwartungsgemäß in Richtung zum Carbin-Liganden aus der ideal oktaedrischen Anordnung weggeneigt. Die gemittelten Metall-Carbinkohlenstoff-Abstände mit 180.6 (M = Mo) und 179.3 pm (M = W) entsprechen ebenso wie die Geometrie des Carbin-Liganden den erwarteten Werten^{10–12)}. Als signifikant ist jedoch die unterschiedliche *cis*- und *trans*-Verbrückung der Moleküle anzusehen. So weisen in allen untersuchten Verbindungen (unter der Berücksichtigung, daß Verbindung **5e** eine hohe Standardabweichung besitzt) die zum Carbinkohlenstoffatom *trans*-ständigen Liganden X einen längeren Abstand zum Metallatom auf. Die *cis*-ständigen Liganden X sind

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50150, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Kristalldaten von 5b, 5d, 5e und 5g

	5b	5d	5e	5g
Verbindung	$[(C_2H_5)_2NCMo(CO)_3]_2$	$[(C_2H_5)_2NCMo(CO)_3NCO]_2$	$[(C_2H_5)_2NCW(CO)_3N_3]_2$	$[(C_2H_5)_2NCW(CO)_3SC_6H_5]_2$
Kristallgröße [mm]	$0.2 \times 0.3 \times 0.3$	$0.3 \times 0.3 \times 0.35$	$0.4 \times 0.2 \times 0.2$	$0.25 \times 0.3 \times 0.3$
Syst. Auslöschungen	$h0l, l \neq 2n; 0k0, k \neq 2n$	$h0l, l \neq 2n; 0k0, k \neq 2n$	$h0l, l \neq 2n; 0k0, k \neq 2n$	keine
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a, b, c [pm]	785.8 (6), 1231.5 (12), 1328.0 (9)	796.3 (5), 1164.2 (5), 1343.2 (7)	800 (1), 1154 (2), 1348 (2)	1115.0 (4), 1223.1 (5), 1247.7 (4)
Winkel [Grad]	$\beta = 105.38 (5)$	$\beta = 101.35 (4)$	$\beta = 102.30 (1)$	$\alpha = 101.10 (3),$ $\beta = 81.40 (3),$ $\gamma = 105.94 (3)$
V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1239.1	1220.9	1215.9	1597.1
Z	2	2	2	2
ρ_{calc} [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2.10	1.67	2.15	2.03
Lin. Absorpt.-Koeff. [cm^{-1}]	35.4	10.6	100.5	77.9
max 2θ	48°	48°	48°	48°
Absorpt.-Korr.	empirisch	keine	keine	keine
Temp. [°C]	-40	-40	-40	-40
Unabhängige Reflexe	1933	1914	1503	4952
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1353	1547	1225	3706
Anz. Variable	122	145	145	221
R_1, R_2^a	0.081, 0.075	0.076, 0.092	0.087, 0.084	0.072, 0.081
Strukturfaktoren	1311 mit $F_0 \geq 3.92 \sigma_{F_0}$	1516 mit $F_0 \geq 4.5 \sigma_{F_0}$	1184 mit $F_0 \geq 3.92 \sigma_{F_0}$	3612 mit $F_0 \geq 4.5 \sigma_{F_0}$
Gewichtsschema	$w = (\sigma_F^2 + (0.01 + F)^2)^{-1}$	$w = (\sigma_F^2 + F^2)^{-1}$	$w = (\sigma_F^2 + (0.01 + F)^2)^{-1}$	$w = (\sigma_F^2 + F^2)^{-1}$

$$^a) R_1 = (\sum \|F_o\| - |F_c|) / \sum |F_o|; R_2 = [(\sum w(|F_o| - |F_c|)^2) / \sum w |F_o|^2]^{1/2}.$$

Tab. 4. Die Lage- und Temperaturparameter von **5b**, **5d**, **5e** und **5g**

Verbindung 5b										
Atom	x/a	y/b	z/c	B	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
I	0.74168(19)	0.04411(11)	0.08341(9)		3.57(7)	3.33(6)	2.35(5)	-1.10(6)	0.06(4)	0.33(5)
Mo	0.43994(23)	-0.06203(13)	0.13509(12)		3.66(9)	2.56(7)	2.50(7)	-0.21(7)	0.49(6)	0.07(6)
C1	0.2754(27)	-0.1240(16)	0.1880(15)		2.6(9)	2.9(9)	2.6(9)	1.0(8)	-0.6(7)	-0.4(7)
O2	0.5970(28)	-0.0667(17)	0.2793(16)		3.1(10)	4.4(11)	2.7(9)	-0.9(9)	0.5(8)	0.0(9)
O3	0.3389(32)	0.0862(19)	0.1532(18)		4.5(13)	3.5(11)	3.9(11)	-1.3(10)	0.3(9)	0.2(9)
C4	0.5157(26)	-0.2121(19)	0.1076(15)		1.5(9)	5.2(12)	2.4(9)	-0.8(8)	0.4(7)	0.6(8)
N	0.1673(23)	-0.1649(12)	0.2407(12)		3.9(9)	2.5(7)	3.0(8)	-0.1(7)	1.7(7)	-0.1(6)
O2	0.6774(23)	-0.0692(13)	0.3631(12)		5.7(10)	6.4(10)	2.7(7)	-0.2(8)	-0.3(6)	0.0(7)
O3	0.2727(27)	0.1700(13)	0.1618(14)		8.5(13)	3.7(8)	5.9(10)	1.5(8)	2.3(9)	-1.0(7)
O4	0.5469(23)	-0.3059(12)	0.0980(12)		6.8(10)	3.0(7)	5.2(9)	2.4(7)	1.1(7)	0.1(6)
O5	0.2026(39)	-0.1447(20)	0.3526(16)		9.2(19)	4.4(12)	2.4(10)	-1.4(13)	1.3(11)	-0.2(9)
O6	0.1401(35)	-0.0314(20)	0.3757(19)	5.0						
O7	0.0048(25)	-0.2294(16)	0.1870(17)		2.2(9)	3.3(10)	4.4(12)	-0.6(7)	1.4(8)	1.0(9)
O8	0.0032(27)	-0.2603(16)	0.0788(16)	3.4						
H51	0.333	-0.148	0.382	8.0						
H52	0.155	-0.199	0.385	8.0						
H71	-0.097	-0.183	0.185	8.0						
H72	-0.005	-0.290	0.230	8.0						

Verbindung 5d										
Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃	
Mo	0.45715(16)	-0.04358(9)	0.11955(8)	4.61(5)	3.17(4)	2.44(4)	0.04(6)	0.28(3)	-0.08(5)	
O4	0.3037(21)	-0.1047(12)	0.1883(9)	6.3(8)	3.1(6)	1.9(5)	0.7(6)	-0.5(5)	0.2(4)	
N4	0.2059(16)	-0.1527(9)	0.2466(8)	5.3(6)	3.2(5)	2.8(4)	0.9(4)	0.7(4)	-0.1(4)	
C41	0.2610(25)	-0.1456(16)	0.3595(10)	7.4(10)	6.5(9)	2.4(5)	-1.1(8)	1.7(6)	1.1(6)	
O42	0.1646(27)	-0.0470(18)	0.3999(13)	7.6(11)	6.7(9)	4.7(8)	0.5(10)	0.8(7)	-1.1(8)	
O43	0.0323(22)	-0.2043(14)	0.2067(12)	5.1(8)	4.6(7)	4.4(7)	-0.6(6)	1.1(6)	0.4(6)	
O44	0.0161(24)	-0.2386(17)	0.0942(13)	5.7(9)	7.0(10)	4.8(8)	-1.2(8)	0.3(7)	-1.6(8)	
O1	0.3552(19)	0.1191(13)	0.1397(10)	3.9(7)	3.8(7)	3.2(6)	-1.3(6)	0.0(5)	-0.2(5)	
C1	0.2978(15)	0.2033(9)	0.1547(9)	6.2(6)	2.9(4)	6.6(6)	1.2(4)	0.1(5)	-1.4(4)	
O2	0.6171(19)	-0.0321(13)	0.2560(10)	4.3(6)	4.1(6)	3.1(6)	0.6(6)	0.4(5)	0.2(5)	
O2	0.6968(16)	-0.0258(11)	0.3345(7)	6.6(6)	7.2(7)	2.8(4)	-0.1(5)	-1.3(4)	-0.4(4)	
O3	0.5353(23)	-0.2074(13)	0.1047(10)	6.8(9)	3.5(7)	2.6(5)	0.8(6)	0.0(5)	-0.5(5)	
O3	0.5615(17)	-0.3047(9)	0.1001(8)	8.1(7)	3.3(5)	5.6(6)	0.7(5)	1.5(5)	-0.3(4)	
N5	0.3336(14)	-0.0353(10)	-0.0458(7)	3.4(5)	3.4(4)	2.5(4)	0.4(4)	0.3(3)	-0.7(4)	
O6	0.1844(22)	-0.0488(12)	-0.0830(9)	5.9(9)	2.9(5)	2.5(5)	0.2(7)	0.9(6)	-0.4(5)	
O7	0.0420(16)	-0.0662(9)	-0.1246(9)	4.9(5)	5.0(5)	5.9(5)	-1.4(5)	-1.1(4)	0.0(5)	

Verbindung 5e										
Atom	x/a	y/b	z/c	B	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
W	0.46067(18)	0.04544(11)	0.12085(8)		4.05(7)	2.56(5)	1.51(4)	0.15(8)	0.56(3)	0.04(5)
C1	0.5325(55)	0.2054(36)	0.1040(19)		7.1(25)	4.5(20)	0.4(11)	0.0(19)	-1.5(12)	-0.2(11)
O1	0.5825(45)	0.3044(26)	0.1023(17)		11.6(25)	5.7(16)	4.2(12)	-2.6(17)	2.4(13)	-1.3(11)
O2	0.6200(44)	0.0294(37)	0.2510(25)		2.2(15)	6.8(22)	3.5(16)	-0.4(18)	-0.2(12)	0.4(16)
O2	0.7107(40)	0.0189(26)	0.3353(17)		8.8(19)	8.1(19)	3.2(11)	1.4(16)	-0.3(12)	1.1(11)
O3	0.3420(48)	-0.1138(42)	0.1408(19)		4.5(20)	10.9(30)	0.5(11)	1.5(22)	1.2(11)	0.7(14)
O3	0.2871(28)	-0.2034(18)	0.1522(17)		3.2(11)	2.3(9)	7.3(14)	-1.3(9)	1.0(9)	2.8(9)
N1	0.6526(39)	-0.0352(23)	0.0444(17)		4.4(15)	2.2(11)	3.3(11)	0.2(14)	0.8(10)	0.3(10)
N2	0.8155(48)	-0.0435(22)	0.0821(15)		8.3(22)	1.1(9)	1.2(8)	-1.2(16)	1.6(11)	-0.4(9)
N3	0.9634(32)	-0.0479(26)	0.1175(18)		0.9(9)	6.3(14)	3.9(11)	-0.5(16)	-0.9(8)	0.0(14)
C10	0.3189(50)	0.1138(31)	0.1843(20)		6.0(23)	4.2(19)	1.6(12)	-3.8(19)	-2.0(14)	2.0(13)
N10	0.2071(44)	0.1681(22)	0.2439(16)		8.3(23)	3.4(13)	1.8(10)	1.0(15)	2.4(12)	-0.7(9)
C11	0.2581(57)	0.1543(36)	0.3564(21)		11.2(28)	6.0(21)	2.5(13)	-1.8(22)	2.6(15)	-2.0(14)
C12	0.1723(59)	0.0519(38)	0.3950(24)		7.6(27)	6.2(21)	3.4(15)	-3.0(24)	1.4(15)	0.3(16)
C13	0.0492(44)	0.2181(33)	0.2023(23)		2.9(18)	4.6(18)	4.2(16)	0.9(15)	1.5(13)	-1.8(14)
C14	0.0301(51)	0.2513(32)	0.0947(22)		8.2(25)	4.4(20)	2.9(15)	0.8(22)	0.7(15)	-0.5(14)
H111	0.254	0.221	0.395	8.0						
H112	0.395	0.135	0.377	8.0						
H131	1.032	0.285	0.245	8.0						
H132	0.956	0.164	0.211	8.0						
H142	0.061	0.329	0.085	8.0						
H143	-0.084	0.240	0.055	8.0						
H141	0.104	0.202	0.062	8.0						
H121	0.187	0.021	0.460	8.0						
H122	0.197	-0.017	0.354	8.0						
H123	0.056	0.068	0.372	8.0						

Tab. 4 (Fortsetzung)

Verbindung	5g			B	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Atom	x/a	y/b	z/c							
W1	0.19198(9)	0.15338(8)	0.28315(7)		2.65(6)	1.89(5)	2.47(5)	0.46(4)	-0.27(4)	0.53(4)
W2	0.02068(9)	0.34771(8)	0.19453(7)		2.25(5)	2.03(5)	1.95(4)	0.34(4)	-0.26(4)	0.49(3)
S1	0.11128(64)	0.33493(53)	0.36660(47)		3.2(3)	2.4(2)	1.9(2)	1.5(2)	-0.5(2)	-0.1(2)
S2	0.10350(61)	0.16528(48)	0.11069(49)		2.8(3)	0.9(2)	2.6(2)	0.3(2)	-0.3(2)	0.0(2)
C1	0.3723(23)	0.2112(20)	0.2291(18)	2,3(4)						
O1	0.4787(17)	0.2247(14)	0.2019(17)		2.7(9)	2.1(8)	8.1(12)	-0.4(7)	0.4(8)	2.1(8)
O2	0.0198(28)	0.0740(24)	0.3351(21)	3,4(5)						
O2	-0.0764(21)	0.0197(17)	0.3673(17)		5.4(13)	3.7(10)	6.3(12)	0.6(9)	-1.2(10)	-0.2(9)
O3	0.2519(24)	0.1699(21)	0.4379(21)	2,8(5)						
O3	0.2873(18)	0.1774(15)	0.5160(13)		5.3(11)	4.3(10)	2.4(8)	0.8(8)	-2.0(7)	0.3(7)
O5	-0.1463(21)	0.2250(18)	0.2444(16)	1,6(3)						
O5	-0.2371(15)	0.1783(16)	0.2648(15)		1.6(8)	4.5(10)	5.9(10)	-2.9(7)	0.9(7)	4.0(8)
O6	-0.0353(26)	0.3254(23)	0.0431(22)	3,4(5)						
O6	-0.0611(19)	0.3183(19)	-0.0405(13)		4.9(11)	8.6(14)	1.6(7)	1.6(10)	-0.9(7)	1.1(8)
O4	0.1706(24)	0.4737(21)	0.1579(19)	2,7(4)						
O4	0.2563(17)	0.5489(15)	0.1368(15)		3.1(9)	3.2(9)	5.8(10)	-0.5(7)	-0.3(8)	1.2(8)
C10	0.2378(22)	0.0164(20)	0.2464(18)	2,5(4)						
N10	0.2883(20)	-0.0768(20)	0.2262(16)		2.7(11)	5.1(13)	3.0(10)	0.8(9)	-0.6(8)	0.2(9)
C11	0.3210(29)	-0.1370(26)	0.1195(24)	4,7(6)						
C12	0.3350(27)	-0.1071(24)	0.3180(22)	3,9(5)						
C13	0.3035(32)	-0.0740(29)	0.0217(26)	5,7(7)						
C14	0.4599(33)	-0.0417(28)	0.3425(27)	5,5(7)						
O20	-0.0627(20)	0.4580(17)	0.2292(16)	1,6(3)						
N20	-0.1268(18)	0.5470(15)	0.2405(15)		2,8(10)	1,8(8)	2,9(9)	0,9(7)	0,6(7)	1,6(7)
C21	-0.1226(26)	0.6335(23)	0.3350(21)	3,7(5)						
C22	-0.2039(26)	0.5375(22)	0.1540(21)	3,3(5)						
C23	-0.0190(28)	0.7389(25)	0.3181(23)	4,3(6)						
C24	-0.3317(36)	0.4645(32)	0.1653(29)	6,7(8)						
C31	0.2273(20)	0.4694(18)	0.3990(16)	2,0(4)						
C32	0.3494(25)	0.4748(22)	0.3959(20)	3,4(5)						
C33	0.4316(27)	0.5802(24)	0.4312(22)	4,3(6)						
C34	0.3860(28)	0.6759(24)	0.4792(22)	4,2(6)						
C35	0.2621(27)	0.6708(24)	0.4830(22)	4,1(5)						
C36	0.1784(24)	0.5643(21)	0.4431(19)	3,1(5)						
O41	0.2197(22)	0.2010(20)	0.0005(18)	2,5(4)						
O42	0.1925(26)	0.1305(23)	-0.1025(21)	3,7(5)						
O43	0.2926(27)	0.1668(24)	-0.1941(22)	4,0(5)						
O44	0.3973(26)	0.2547(23)	-0.1827(21)	3,7(5)						
O45	0.4231(25)	0.3156(22)	-0.0776(20)	3,2(5)						
O46	0.3263(22)	0.2897(19)	0.0169(18)	2,4(4)						

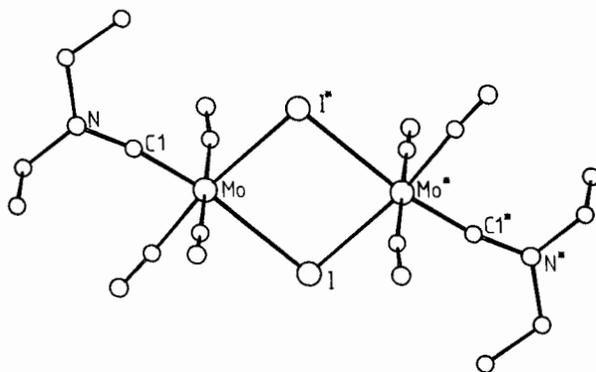
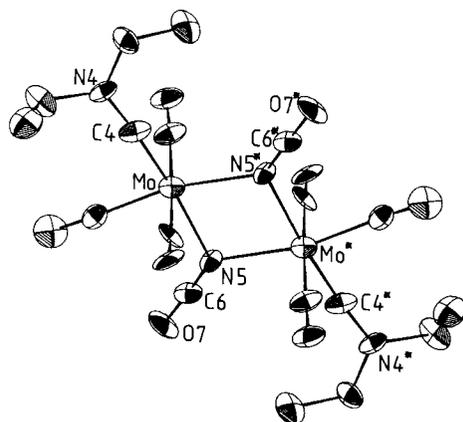
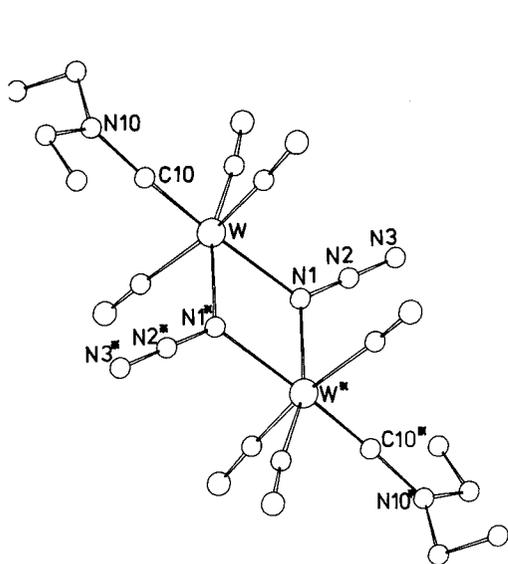
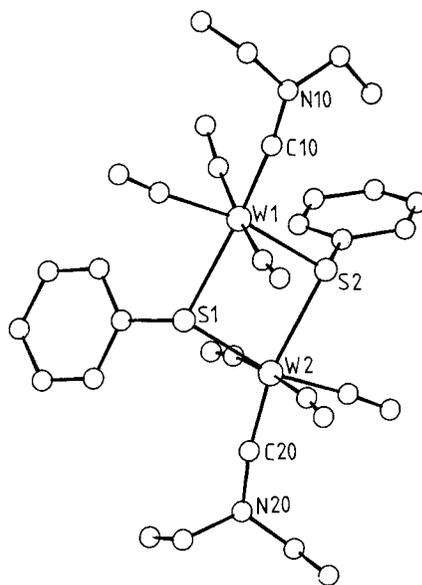


Abb. 1. Molekülstruktur von 5b

Abb. 2. Molekülstruktur von **5d**Abb. 3. Molekülstruktur von **5e**Abb. 4. Molekülstruktur von **5g**

hierbei stark in Richtung vom Carbin-Liganden zum benachbarten Metallatom aus der Ebene der Carbonylgruppen weggerichtet.

Weiterhin ist beim Vergleich von **5b** mit den Wolfram-Iod-Abständen in *trans*-I(CO)₄WCC₆H₅ (284.5 pm)¹³⁾ und in *trans*-I(CO)₄WCCH₃ (286.7 pm)¹¹⁾ eine beträchtliche Verlängerung dieses Abstandes zum *trans*-ständigen Liganden in dem verbrückten Komplex **5b** (X = I, M = Mo) mit 294.3 pm zu erkennen.

Diskussion

In Analogie zur Darstellung der kationischen Carbinkomplexe $[(\text{CO})_5\text{MCNEt}_2]\text{BF}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)^{1,2)} erhält man auch bei der Umsetzung von Pentacarbonyl[(diethylamino)(ethoxy)carben]molybdän, $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{OEt})\text{NEt}_2]$ (**1**) einen thermolabilen Komplex, dessen IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten den für die Verbindung $[(\text{CO})_5\text{MoCNEt}_2]\text{BF}_4$ (**2**) erwarteten Befunden entsprechen. Im Reaktionsverhalten gegenüber verschiedenen Nucleophilen X^- ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$) ähnelt dieser Komplex der zu **2** homologen Wolframverbindung; auch hier resultieren – im Gegensatz zum entsprechenden kationischen Chromcarbin-Komplex – nicht die durch nucleophile Addition am Carbin-C-Atom zu erwartenden Carbenkomplexe $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{X})\text{NEt}_2]$, sondern die neutralen Carbinkomplexe *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{MoCNEt}_2$, die jedoch merklich weniger temperaturbeständig sind als die analogen Wolframverbindungen und bei mäßigem Erwärmen unter CO-Verlust in die neuartigen zweikernigen Biscarbin-Komplexe $(\mu\text{-X})_2[(\text{CO})_3\text{MoCNEt}_2]_2$ übergehen. In manchen Fällen ($\text{X} = \text{OCN}, 4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}$) kann unter gleichen Reaktionsbedingungen die Zwischenstufe **4** nicht mehr gefaßt werden, und man erhält sofort den zweikernigen Komplex.

Wie durch die Untersuchung der Thermolyse einer größeren Zahl von Carbinkomplexen *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{MCNR}_2$ (**4**) gezeigt werden konnte, handelt es sich hierbei jedoch nur um den speziellen Fall eines allgemeinen Reaktionstyps, der jeweils zu Verbindungen der neuen Verbindungsklasse $(\mu\text{-X})_2[(\text{CO})_3\text{MCNR}_2]_2$ (**5**) führt. Prinzipiell scheinen hierfür alle Vertreter von **4** geeignet, in denen der Ligand X noch über koordinationsfähige freie Elektronenpaare verfügt.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch die Reaktion des kationischen Wolframcarbin-Komplexes $[(\text{CO})_5\text{WCNEt}_2]\text{BF}_4$ (**6**) mit Azid, die ebenfalls zu einer Verbindung des Typs **5** ($\text{X} = \text{N}_3$) führt, was insofern überrascht, als hier die Azid-Gruppierung erhalten bleibt, während bei früheren Untersuchungen bei der Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2]\text{BF}_4$ mit Azid nicht der erwartete Azidocarbon-Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{N}_3)\text{NEt}_2]$, sondern der durch N_2 -Abspaltung und nachfolgende Nitren-Umlagerung gebildete Nitrilkomplex $(\text{CO})_5\text{CrNCNEt}_2$ gefunden wurde¹⁴⁾.

Bei den Vertretern von **5**, bei denen X wie bei $\text{X} = \text{OCN}, \text{SCN}, \text{N}_3$ über zwei aufgrund freier Elektronenpaare potentiell koordinationsfähige Positionen verfügt, zeigen die an den Beispielen **5d** ($\text{X} = \text{OCN}$) und **5e** ($\text{X} = \text{N}_3$) durchgeführten Röntgenstrukturanalysen, daß die Verknüpfung nicht – wie prinzipiell möglich – über die Positionen 1 und 3 des Liganden X, sondern im Sinne einer 1,1-Verbrückung erfolgt.

Die Untersuchungen zeigen weiter, daß, aufgrund der unterschiedlichen Metallatom-Ligand X-Abstände in den zum Carbin-Liganden *cis*- und *trans*-ständigen Koordinationsstellen, in der *cis*-Position eine stärkere Rückbindung des Liganden X zu beobachten ist.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für eine wertvolle Sachbeihilfe, dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Stipendium an R. Cai (Fudan Universität, Schanghai), den Herren Dr. W. Kellner und Dipl.-Chem. J. K. R. Wanner für die Aufnahme der Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren, den Herren Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl und Dipl.-Chem. R. Märkl für die Messung der PFT-¹³C-NMR-Spektren, Herrn J. Riede für die Durchführung der diffraktometrischen Messungen sowie Herrn M. Barth und Fräulein U. Graf für die teilweise sehr schwierigen elementaranalytischen Bestimmungen.

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 Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte unter N_2 in abgeschmolzenen Kapillaren; die Werte sind unkorrigiert.

Ausgangsverbindungen

Folgende Komplexe wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: **1**¹⁵⁾, **4g**¹⁾, **4h**, **j**⁹⁾, **4k**, **l**¹⁶⁾, **6**¹⁾ und $(CO)_5W[C(OEt)NMe_2]$ ¹⁷⁾. C_6H_5SeH und $4-CF_3C_6H_4SeH$ wurden nach der in der Literatur beschriebenen allgemeinen Synthesemethode für Arylselenole dargestellt¹⁸⁾. Alle übrigen verwendeten Substanzen sind handelsüblich.

1) *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 4a – c und 5d*: Unterhalb $-100^\circ C$ leitet man BF_3 20 min in eine Lösung von 3.65 g (10.0 mmol) **1** in 100 ml CH_2Cl_2 ein. Die hellbraune Lösung färbt sich dabei rasch dunkelrot. Nach Entfernen des überschüssigen BF_3 i. Vak. bei $-70^\circ C$ läßt sich mit 50 ml Pentan ein roter Niederschlag (**2**) ausfällen, der aus CH_2Cl_2 mit Pentan nochmals umgefällt und anschließend sofort weiterverarbeitet wird. Man löst dazu den Niederschlag in 50 ml vorgekühltem CH_2Cl_2 und versetzt die so entstandene dunkelrote Lösung bei $-60^\circ C$ unter Magnetrührung portionsweise mit 10 mmol NR_4X ($R = n-C_4H_9$, $X = Br$; $R = C_2H_5$, $X = I, OCN, SCN$), wobei die Farbe nach Dunkelbraun umschlägt. Man rührt noch 30 min bei dieser Temperatur und chromatographiert anschließend an Kieselgel bei $-35^\circ C$ ($X = Br, I$) bzw. $-45^\circ C$ ($X = OCN, SCN$) mit CH_2Cl_2 /Ether (1 : 1). Nach Umkristallisation aus Gemischen von CH_2Cl_2 mit Ether erhält man die Verbindungen **4** sowie **5d** in Form gelborangefarbener (**4a, c** und **5d**) bzw. hellroter (**4b**), analysenreiner Kristalle.

trans-Bromotetracarbonyl[(diethylamino)carbin]molybdän (4a): Schmp. $65^\circ C$ (Zers.), Ausb. 54% (bez. auf **1**).

$C_9H_{10}BrMoNO_4$ (372.0) Ber. C 29.06 H 2.71 Br 21.48 Mo 25.79 N 3.76 O 17.20
Gef. C 28.88 H 2.75 Br 21.16 Mo 26.24 N 3.72 O 17.04

trans-Tetracarbonyl[(diethylamino)carbin]iodomolybdän (4b): Schmp. $71^\circ C$ (Zers.), Ausb. 67% (bez. auf **1**).

$C_9H_{10}IMoNO_4$ (419.0) Ber. C 25.80 H 2.41 I 30.29 Mo 22.90 N 3.34 O 15.27
Gef. C 25.53 H 2.42 I 30.41 Mo 23.11 N 3.41 O 15.50

trans-Tetracarbonyl[(diethylamino)carbin](isothiocyanato)molybdän (4c): Schmp. $40^\circ C$ (Zers.), Ausb. 51% (bez. auf **1**).

$C_{10}H_{10}MoN_2O_4S$ (350.2) Ber. C 34.30 H 2.88 Mo 27.40 N 8.00 O 18.27
Gef. C 34.38 H 2.93 Mo 27.69 N 8.04 O 18.22

Di- μ -isocyanato-bis{triacarbonyl[(diethylamino)carbin]molybdän} (5d): Schmp. $86^\circ C$ (Zers.), Ausb. 43% (bez. auf **1**).

$C_{18}H_{20}Mo_2N_4O_8$ (612.3) Ber. C 35.31 H 3.29 Mo 31.34 N 9.15 O 20.91
Gef. C 35.22 H 3.37 Mo 31.59 N 9.53 O 21.07

2) *Bis{ μ -[4-(trifluormethyl)phenylseleno]}-bis{triacarbonyl[(diethylamino)carbin]molybdän} (5f)*: Eine Lösung von 2 ml (13.9 mmol) $4-CF_3C_6H_4SeH$ in 20 ml THF wird bei $-60^\circ C$ mit einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium in das entsprechende Lithium-arylselenolat übergeführt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. wird das Arylselenolat in 20 ml Ether aufgenommen und erneut i. Hochvak. zur Trockene gebracht, wodurch die restlichen Spuren von THF ent-

fernt werden. Das nunmehr farblose Pulver wird bei -85°C in eine nach vorstehender allgemeiner Arbeitsvorschrift bereitete Lösung von **2** in 100 ml CH_2Cl_2 eingetragen und die Mischung 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend erwärmt man auf -60°C , rührt eine weitere Stunde und entfernt dann das Lösungsmittel bei Temperaturen unterhalb -40°C i. Hochvak. Chromatographie des gelbbraunen Rückstands bei -45°C an Kieselgel mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ (3:1) und anschließende Umkristallisation aus Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1) liefert **5f** in Form orangegelber Kristalle vom Schmp. 41°C (Zers.). Ausb. 40% (bez. auf **1**).

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Se}_2$ (976.4) Ber. C 36.91 H 2.89 F 11.68 Mo 19.65 N 2.87 Se 16.17
Gef. C 36.98 H 2.98 F 11.00 Mo 18.93 N 2.79 Se 15.70

3) *trans-Tetracarbonyl[(dimethylamino)carbin](phenylseleno)wolfram (4i)*: 2.2 g (5.2 mmol) $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OEt})\text{NMe}_2]$ in 50 ml CH_2Cl_2 werden bei -90°C mit 3 ml BCl_3 versetzt, wobei ein Farbumschlag von Gelb nach Rot erfolgt. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Rühren wird das entstandene $[(\text{CO})_5\text{WCNMe}_2]\text{BCl}_4$ mit vorgekühltem Ether ausgefällt und durch nochmalige Umfällung aus CH_2Cl_2 mit Ether gereinigt. Die Lösung des kationischen Carbinkomplexes in CH_2Cl_2 wird dann bei -90°C zu einer Suspension von 10 mmol Lithium-selenophenolat (aus Phenylselenol durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium in Pentan dargestellt) in 20 ml Pentan gegeben und ca. 3 h gerührt; dabei läßt man die Mischung langsam auf -30°C aufwärmen und zieht anschließend das Lösungsmittel i. Vak. ab. Chromatographie des Rückstands an Kieselgel bei -30°C mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ (1:1) und anschließende Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ (1:2) liefert orangegelbe Kristalle vom Schmp. 133°C (Zers.). Ausb. 31% (bez. auf $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OEt})\text{NMe}_2]$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{SeW}$ (508.0) Ber. C 30.73 H 2.18 N 2.76 O 12.60 Se 15.54 W 36.19
Gef. C 30.22 H 2.23 N 2.68 O 12.57 Se 15.70 W 36.30

4) *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 5a, b, g–k*: 1.0 mmol des entsprechenden neutralen Carbinkomplexes **4** wird in 15 ml Ether 10 min (**a**, **g**), 15 min (**i**, **k**), 20 min (**b**, **j**) bzw. 25 min (**h**) bei Raumtemperatur (**a**, **g–k**) bzw. 35°C (**b**) gerührt, wobei sich unter CO-Entwicklung und Farbvertiefung der Lösung die verbrückten Komplexe **5** bilden, die in einigen Fällen bereits nach Abkühlen der Lösung auf -78°C analysenrein auskristallisieren (**a**, **b**, **g**), zum Teil erst nach einmaliger (**j**) bzw. zweimaliger (**h**, **i**, **k**) Umkristallisation aus einem Gemisch Ether/Pentan (1:2), und nach anschließender Trocknung i. Hochvak. analysenrein erhalten werden.

Di- μ -bromo-bis{tricarbonyl[(diethylamino)carbin]molybdän} (5a): Ockergelbe Kristalle; Schmp. 84°C (Zers.), Ausb. 78% (bez. auf **4a**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_6$ (688.1) Ber. C 27.93 H 2.93 Br 23.23 Mo 27.89 N 4.07 O 13.95
Gef. C 28.23 H 2.96 Br 23.51 Mo 28.36 N 4.19 O 14.42

Di- μ -iodo-bis{tricarbonyl[(diethylamino)carbin]molybdän} (5b): Orangerote Kristalle; Schmp. 90°C (Zers.), Ausb. 86% (bez. auf **4b**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{I}_2\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_6$ (782.0) Ber. C 24.57 H 2.58 I 32.45 Mo 24.54 N 3.58 O 12.28
Gef. C 24.53 H 2.55 I 32.42 Mo 24.94 N 3.61 O 12.37

Bis(μ -phenylthio)-bis{tricarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram} (5g): Ockergelbe Kristalle; Schmp. 75°C (Zers.), Ausb. 71% (bez. auf **4g**).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{W}_2$ (922.4) Ber. C 36.46 H 3.28 N 3.04 O 10.41 W 39.86
Gef. C 36.37 H 3.59 N 3.03 O 10.46 W 40.22

Bis(μ -phenylseleno)-bis{tricarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram} (5h): Gelbes Kristallpulver; Schmp. 94°C (Zers.), Ausb. 83% (bez. auf **4h**).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{Se}_2\text{W}_2$ (1016.2) Ber. C 33.10 H 2.98 N 2.76 O 9.45 Se 15.54 W 36.18
Gef. C 33.17 H 2.97 N 2.78 O 9.42 Se 16.20 W 35.50

Bis(μ -phenylseleno)-*bis*{tricarbonyl[(dimethylamino)carbin]wolfram} (**5i**): Orangegelbes Kristallpulver; Schmp. 142 °C (Zers.), Ausb. 83% (bez. auf **4i**).

$C_{24}H_{22}N_2O_6Se_2W_2$ (960.1) Ber. C 30.03 H 2.31 N 2.92 O 10.00 W 38.30
Gef. C 30.39 H 2.37 N 2.83 O 10.78 W 37.53

Bis{ μ -[4-(trifluormethyl)phenylseleno]}-*bis*{tricarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram} (**5j**): Gelbes Kristallpulver; Schmp. 112 °C (Zers.), Ausb. 82% (bez. auf **4j**).

$C_{30}H_{28}F_6N_2O_6Se_2W_2$ (1152.2) Ber. C 31.27 H 2.45 F 9.89 N 2.43 Se 13.71 W 31.91
Gef. C 30.87 H 2.62 F 9.60 N 2.44 Se 13.00 W 31.75

Bis(μ -phenylseleno)-*bis*{tricarbonyl[(diethylamino)carbin]chrom} (**5k**): Orangebraunes Kristallpulver; Schmp. 71 °C (Zers.), Ausb. 76% (bez. auf **4k**).

$C_{28}H_{30}Cr_2N_2O_6Se_2$ (752.5) Ber. C 44.69 H 4.02 Cr 13.82 N 3.72 O 12.76 Se 20.99
Gef. C 44.25 H 4.02 Cr 13.50 N 3.67 O 13.21 Se 21.10

5) *Di*- μ -azido-*bis*{tricarbonyl[(diethylamino)carbin]wolfram} (**5e**): In eine Lösung von 2.0 g (4.04 mmol) **6** in 50 ml CH_2Cl_2 werden bei -70 °C unter Magnetrührung 1.12 g (4.0 mmol) $[N(C_4H_9)_4]N_3$ eingetragen, wobei die Farbe von Rot nach Orange umschlägt. Man läßt auf -30 °C aufwärmen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Durch Chromatographie an Kieselgel und nachfolgende Umkristallisation aus CH_2Cl_2 erhält man **5e** in Form orangeroter Kristalle, die sich vor dem Schmelzen bei 38 °C zersetzen. Ausb. 47% (bez. auf **6**).

$C_{16}H_{20}N_8O_6W_2$ (788.0) Ber. C 24.39 H 2.56 N 14.22 O 12.18
Gef. C 26.05 H 2.98 N 13.36 O 12.10

- 1) LXVII. Mittel.: E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, U. Schubert und K. Ackermann, Chem. Ber. **115**, 3141 (1982), vorstehend.
- 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) H. Fischer, E. O. Fischer und R. Cai, Chem. Ber. **115**, 2707 (1982).
- 7) U. Schubert, E. O. Fischer und D. Wittmann, Angew. Chem. **92**, 662 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 643 (1980).
- 8) E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert und B. Zimmer-Gasser, Chem. Ber. **114**, 3209 (1981).
- 9) E. O. Fischer, D. Himmelreich und R. Cai, Chem. Ber. **115**, 84 (1982).
- 10) G. Huttner, A. Frank und E. O. Fischer, Isr. J. Chem. **15**, 133 (1976/77).
- 11) D. Neugebauer, E. O. Fischer, N. Q. Dao und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **153**, C 41 (1978).
- 12) U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B. E. R. Schilling, H. Fischer und A. Motsch, Chem. Ber. **114**, 3349 (1981).
- 13) G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, Angew. Chem. **86**, 667 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 609 (1974).
- 14) ^{14a}) E. O. Fischer, W. Kleine, U. Schubert und D. Neugebauer, J. Organomet. Chem. **149**, C 40 (1978). - ^{14b}) U. Schubert, D. Neugebauer und P. Friedrich, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 2293 (1978).
- 15) W. Kleine, Dissertation, Techn. Univ. München 1978.
- 16) H. Fischer, E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, U. Schubert und K. Ackermann, Chem. Ber. **114**, 3220 (1981).
- 17) E. Winkler, Dissertation, Techn. Univ. München 1971.
- 18) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IX, S. 959, Thieme, Stuttgart 1955.

[28/82]