

Metallaheterocumulene, IV¹⁾**2-Azaallyliden-Komplexe – neuartige Verbindungen mit einem gewinkelten CNCR₂-Fragment als Komplexligand**

Helmut Fischer*, Friedrich Seitz und Jürgen Riede

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

Eingegangen am 12. Dezember 1985

(2-Azoniaallenyliden)pentacarbonylwolfram-tetrabromoaluminat-Komplexe $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{CNCR}_2)]^+\text{AlBr}_4^-$ (2-AlBr₄) (CR₂ = C(C₆H₄Br-4)₂ (a), CPh₂ (b), C(C₆H₄OMe-4)₂ (c), C(C₆H₄)₂O (d), C(2,4,6-C₆H₂Me₃)₂ (e)) – darstellbar durch Umsetzung von (CO)₅W[C(OEt)N=CR₂] (1) mit AlBr₃ – reagieren mit frisch destilliertem Tetrahydrofuran zu neutralen *trans*-Bromo(2-azaallyliden)-Komplexen *trans*-Br(CO)₄W(CNCR₂) (3) und wenig (CO)₅W–C≡N–[CR₂]₂–N≡C–W(CO)₅ (4). Die Verbindungen 4 entsprechen dem Produkt einer reduktiven Dimerisierung zweier Kationen 2. 4b wird zum Hauptprodukt der Umsetzung, wenn 1b (oder der entsprechende Methoxy-Komplex 5) mit BBr₃ anstatt AlBr₃/THF umgesetzt wird. Wie die spektroskopischen Daten von 3 sowie die Ergebnisse der an 3b durchgeführten Röntgenstrukturanalyse zeigen, führt der Austausch eines CO-Liganden in den Kationen 2 gegen Br[–] unter Bildung von 3 zu einer drastischen Veränderung der Bindungsverhältnisse im CNCR₂-Liganden. 3a–e sind die ersten Verbindungen, in denen ein stark gewinkeltes CNCR₂-Fragment als Komplexligand fungiert. Durch BBr₃-induzierte Fragmentierung von (CO)₅W[C(NPh₂)N=C(Ph)OMe] (6) wurde der Aminocarbin-Komplex *trans*-Br(CO)₄W≡CNPh₂ (7) dargestellt.

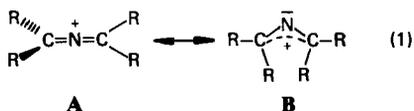
Metallaheterocumulenes, IV¹⁾**2-Azaallylidene Complexes – Novel Compounds with a Bent CNCR₂ Fragment as Complex Ligand**

(2-Azoniaallenylidene)pentacarbonyl tungsten tetrabromoaluminate complexes $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{CNCR}_2)]^+\text{AlBr}_4^-$ (2-AlBr₄) (CR₂ = C(C₆H₄Br-4)₂ (a), CPh₂ (b), C(C₆H₄OMe-4)₂ (c), C(C₆H₄)₂O (d), C(2,4,6-C₆H₂Me₃)₂ (e)) which are synthesized by the reaction of (CO)₅W[C(OEt)N=CR₂] (1) with AlBr₃, react with freshly distilled tetrahydrofuran to give neutral *trans*-bromo(2-azaallylidene) complexes *trans*-Br(CO)₄W(CNCR₂) (3) and small amounts of (CO)₅W–C≡N–[CR₂]₂–N≡C–W(CO)₅ (4). The compounds 4 correspond to the product of a reductive dimerization of two cations 2. If 1b (or the corresponding methoxy compound 5) reacts with BBr₃ instead of AlBr₃/THF, 4b is the main product. The spectroscopic data of 3 and the results of an X-ray analysis of 3b show that the replacement of a CO ligand in the cations 2 by Br[–] with formation of 3 results in a drastic change of the bonding situation within the CNCR₂ ligand. 3a–e are the first compounds in which a strongly bent CNCR₂ fragment functions as a complex ligand. The aminocarbyne complex *trans*-Br(CO)₄W≡CNPh₂ (7) was synthesized by BBr₃-induced fragmentation of (CO)₅W[C(NPh₂)N=C(Ph)OMe] (6).

Durch Verknüpfung mit Metall-Ligand-Fragmenten lassen sich carbenoide, im freien Zustand nicht beständige π -Elektronensysteme (z. B. Vinylidene², Allenylidene², $C=C=O$ ³, . .) stabilisieren. Da die Metall-Ligand-Gruppierungen bezüglich ihrer elektronischen und sterischen Eigenschaften in einem weiten Bereich variiert werden können, sollten sich damit sowohl die Bindungsverhältnisse in diesen koordinierten π -Systemen als auch die Metall-Carbenoidligand-Bindungsstärke umfangreich und systematisch beeinflussen lassen. Besonders geeignete Studienobjekte hierfür dürften Komplexe sein, die sich von 2-Azaallenium-Kationen, $[R_2CNCR_2]^+$, durch den Ersatz einer R_2C -Einheit durch „ $L_nM=C$ “ ableiten, da diese Kationen bezüglich der Molekülgeometrie und der Elektronenverteilung ungewöhnlich flexibel sind. Diese Kationen können in zwei valenztautomeren Formen auftreten^{4,5}:

a) Als lineare 2-Azaallenium-Kationen (**A**, Gl. 1) mit lokaler D_{2d} -Symmetrie und zwei zueinander orthogonalen π -Bindungen.

b) Als planare, gewinkelte 2-Azaallyl-Kationen (**B**, Gl. 1) mit lokaler C_{2v} -Symmetrie und einem einsamen Elektronenpaar am zentralen Stickstoffatom senkrecht zum π -System des Allyl-Kations.

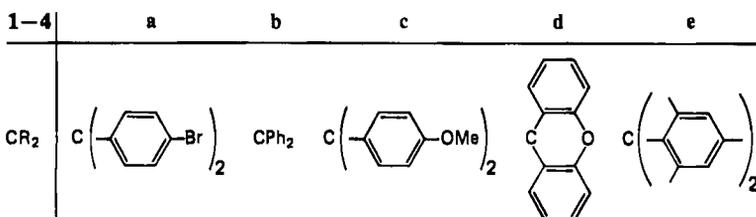
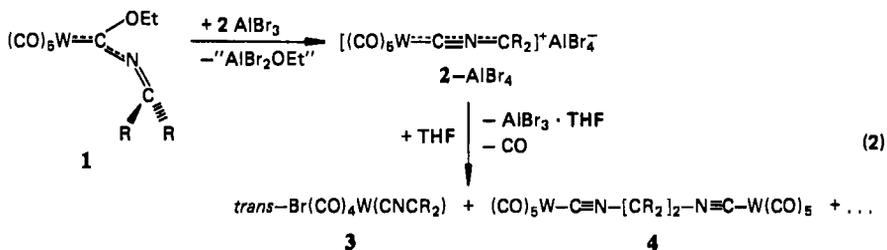


Ab-initio-Modellrechnungen ergaben^{4,5}, daß die energetischen Unterschiede zwischen den Formen **A** und **B** nur gering und durch die Donoreigenschaften der Substituenten R stark beeinflussbar sind.

Kürzlich gelang uns die Synthese von kationischen 2-Azoniaallenyliden-Komplexen $[(CO)_5M(CNCR_2)]^+AlBr_4^-$ ($M = Cr, W$)⁶, in denen weitgehend die Form **A** verwirklicht ist: das $M-C-N-C$ -Fragment ist nahezu linear ($M = Cr$; $CR_2 = C(C_6H_4)_2O$: $C-N-C$ -Winkel $170.9(6)^\circ$). In diesen Verbindungen sollte der Austausch eines CO-Liganden durch ein Halogenid nicht nur zu neutralen Komplexen führen, sondern auch – wegen der veränderten σ -Akzeptor- und π -Rückbindungsfähigkeit von $X(CO)_4M$ im Vergleich zu $(CO)_5M$ – die Bindungsverhältnisse und die Elektronenverteilung im MCNC-Molekülteil stark beeinflussen.

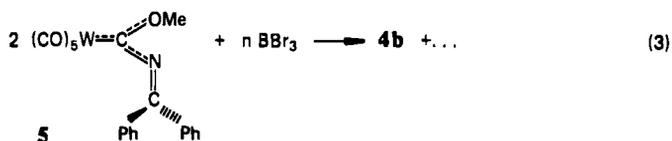
Präparative Untersuchungen

Versetzt man tiefblaue Lösungen von Pentacarbonyl(3,3-diphenyl-2-azoniaallenyliden)wolfram-tetrabromoaluminat (**2b**- $AlBr_4$)⁶ – darstellbar durch Umsetzung von $(CO)_5W[C(OEt)N=CPh_2]$ (**1b**)⁷ mit $AlBr_3$ bei $-10^\circ C$ in CH_2Cl_2 – in Dichlormethan bei $-40^\circ C$ mit einem Überschuß von frisch über $LiAlH_4$ destilliertem Tetrahydrofuran, dann erfolgt augenblicklich ein Farbumschlag nach Rot⁸. Die säulenchromatographische Auftrennung der Reaktionsprodukte ergibt hauptsächlich *trans*- $Br(CO)_4W(CNCPH_2)$ (**3b**) und geringe Mengen des zweiker-nigen Diisonitril-Komplexes **4b** (Gl. 2).

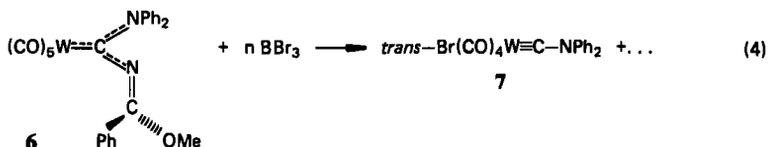


Die entsprechenden Umsetzungen von **1a**, **c**–**e** mit AlBr₃ und nachfolgend mit THF ergeben als Hauptprodukte die Komplexe **3a**, **c**–**e** und als Nebenprodukte Komplexe, bei denen es sich aufgrund der analogen Reaktionsbedingungen und der IR-Spektren um die Verbindungen **4a**, **c**–**e** handeln dürfte. Die letzteren wurden nicht isoliert. Die spektroskopisch bestimmten Ausbeuten an **3** liegen zwischen 60 und 90%, die Ausbeuten an isolierten Produkten sind jedoch wegen zum Teil erheblicher Verluste bei der Reinigung deutlich niedriger.

Setzt man hingegen **1b** oder dessen Methoxyanalogen **5** in Pentan oder Dichlormethan bei Raumtemperatur nicht mit AlBr₃, sondern mit BBr₃ (Molverhältnis **1b**:BBr₃ ca. 1:1.2) um, dann erhält man als Hauptprodukt den zweikerigen Diisonitril-Komplex **4b** (Gl. 3). In diesem Fall wird **3b** nur noch in Spuren gebildet.



Die Ausbeuten an **4b** schwanken stark in Abhängigkeit von der Reinheit des verwendeten BBr₃ und den Reaktionsbedingungen. Sie lassen sich durch Zusatz von ca. 20% der stöchiometrischen Menge Galvinoxyl erheblich steigern. **4b** entspricht dem Produkt einer ungewöhnlichen, unter C–C-Verknüpfung ablaufenden reduktiven Dimerisierung zweier Kationen **2b**. **4b** ist auch das Hauptprodukt der Reaktion von in Pentan suspendiertem **2b**-BF₄⁶⁾ mit Butyllithium.



Zu spektroskopischen Vergleichszwecken wurde zusätzlich *trans*-Bromotetracarbonyl[(diphenylamino)methylidin]wolfram (**7**) durch BBr_3 -induzierte Fragmentierung⁹ von **6** entsprechend Gl. (4) dargestellt.

Die diamagnetischen Komplexe **3** sind tiefrot (**3a–c,e**) bzw. violett (**3d**) und thermisch überraschend stabil. Bei Raumtemperatur zersetzen sie sich in kristallisierter Form erst im Verlauf von Tagen. Sie lösen sich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen kaum, in Ether mäßig bis gut (**3b**) und in Dichlormethan mit Ausnahme von **3d** gut. **3d** ist sowohl in CH_2Cl_2 als auch in Aceton oder Methanol nur mäßig löslich. In Lösung zersetzen sich die Verbindungen **3** bei Raumtemperatur innerhalb von Stunden.

Der Isonitril-Komplex **4b** ist bei Raumtemperatur beständig, in unpolaren Solventien mäßig, in polaren gut löslich. Der Carbin-Komplex **7** schließlich zersetzt sich bei Raumtemperatur rasch und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslich.

Spektroskopische Untersuchungen

Abweichend von dem für *trans*-(CO)₄ML¹L²-Komplexe mit lokaler C_{4v} -Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts zu erwartenden $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster (eine schwache A_1 - und eine sehr intensive E-Schwingung) zeigen die 2-Azaallyliden-Komplexe **3** im IR-Spektrum i. a. drei Absorptionen, wobei jedoch die niedrigst-energetische Bande mit Ausnahme von **3e** nur als Schulter auftritt (Tab. 1). Die kürzestwellige Schwingung ist im Vergleich zur A_1 -Bande von Aryl- oder Alkylcarbin-Komplexen¹⁰ ungewöhnlich intensiv. Es muß daher mit einer deutlichen Störung der lokalen C_{4v} -Symmetrie des (CO)₄W-Gerüsts gerechnet werden.

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Daten der Komplexe **3a–c, e, 4b, 7** (in Hexan) und **3d** (in CH_2Cl_2) sowie $\nu(\text{CNC})$ -Schwingung von **3b–e** bzw. $\nu(\text{CN})$ von **4b** (KBR) in cm^{-1}

	$\nu(\text{CO})$			$\nu(\text{CNC})$	$\nu(\text{CN})$
3a	2106 s	2016 vs	1990 sh	1540 s, br	
3b	2105 s	2019 vs	1996 sh	1540 s, br	
3c	2099 s	2022 sh	2011 vs	1560 s, br	
3d	2093 s	1995 vs	1982 sh	1575 vs	
3e	2103 m	2021 vs	2010 s	1515 s	
4b	2053 m, br	1970 sh	1960 vs		2142 w
7	2113 m	2038 s	2002 vs	1987 sh	

Mit zunehmender Donorfähigkeit der CR_2 -Gruppe werden einander entsprechende Schwingungen erwartungsgemäß zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dieser Effekt ist bei **3d** besonders stark ausgeprägt, da bei dieser Verbindung eine optimale Wechselwirkung zwischen dem $\text{CNC}-\pi$ -Orbital und dem aromatischen π -System des CR_2 -Substituenten (bei dem die Planarität durch den Brückensauerstoff der Xanthylylidengruppe erzwungen ist) möglich ist. Dies sollte eine besonders effektive Ladungsübertragung von der $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$ -Gruppe zum Wolframcarbonylfragment hin erlauben. In Übereinstimmung mit der dabei resultierenden Polarität des Moleküls ist die Verbindung **3d** von allen Komplexen **3** die in organischen Solventien am schlechtesten lösliche. Bei **3e** hingegen verhindern die sperrigen

Substituenten in *ortho*-Position von R eine koplanare Einstellung der beiden Ringe, so daß die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von **3e** bei relativ hohen Energien liegen. Im Vergleich zum Carbin-Komplex **7**, der sich formal von den Verbindungen **3** durch Ersatz von $\text{N}=\text{CR}_2$ durch NPh_2 ableitet, liegen die CO-Schwingungen von **3** bei niedrigeren Wellenzahlen, d.h. CNCR_2 -Liganden besitzen ein höheres σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis als der Diphenylaminocarbinligand von **7**.

Die antisymmetrische CNC-Streckschwingung von **3a–e** liegt jeweils zwischen 1510 und 1575 cm^{-1} (Tab. 1). Bei den kationischen 2-Azoniaallenyliden-Komplexen **2-AlBr₄** tritt sie dagegen im Bereich von 1880 bis 1932 cm^{-1} auf⁶⁾. Für organische 2-Azaalleniumsalze $[\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{N}=\text{CR}^3\text{R}^4]^+\text{X}^-$ war ein grober linearer Zusammenhang zwischen dem CNC-Bindungswinkel und der Wellenzahl der antisymmetrischen Streckschwingung dieser Einheit festgestellt worden^{11,12)}. Überträgt man diese Ergebnisse auf die Komplexe **2** und **3**, dann sollte die CNC-Einheit bei **3** aufgrund der IR-Spektren stark geknickt sein.

Die beiden Substituenten R sind entsprechend den ¹H-NMR-Spektren magnetisch weitgehend äquivalent: für **3c** erhält man nur ein scharfes Singulett für die beiden MeO-Gruppen. Bei **3e** fallen überraschenderweise die Resonanzen der *o*- und *p*-Methylgruppen zusammen (Tab. 2).

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Komplexe **3a–c**, **e**, **4b** und **7** bei Raumtemperatur in CD_3COCD_3 (δ -Werte bezogen auf $\text{CD}_2\text{HCOCD}_3$)

	Aromat	CH ₃		Aromat	CH ₃
3a	7.84 (m)		3e	6.99 (s, 4)	2.21 (s, 18)
3b	7.91 (m)		4b	7.48 (m)	
3c	7.54 (dd, 8)	4.01 (s, 6)	7	7.54 (m)	

Tab. 3. ¹³C-NMR-Daten der Komplexe **3b,c,e** und **7** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei -20°C , **3e** bei -10°C (δ -Werte in ppm, bezogen auf $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$ 206.5 ppm)

	CO	W–C–N	CR ₂	CH ₃	C _{Aromat}	
3b	192.2	197.8	172.0		138.2	132.2 128.3
3c	193.0	197.6	163.1	54.4	131.3	130.5
3e	193.2	194.7	174.4	21.6	142.1	140.0
				21.3	136.1	131.6
7	193.6 ^{a)}	225.0			138.1	130.8 123.0

^{a)} $J_{\text{w,C}} = 127.0\text{ Hz}$.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **3b,c** und **e** erscheinen die Resonanzen der *cis*-CO-Liganden bei ca. 193 ppm (Tab. 3), ähnlich wie bei den Carbin-Komplexen **7**, *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{NET}_2$ (194.4 ppm)¹³⁾ oder *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (191.0 ppm)¹⁴⁾. Sie sind im Vergleich zu den kationischen Verbindungen **2** geringfügig paramagnetisch verschoben. Den gleichen Effekt beobachtet man beim Über-

gang von kationischen (Aminocarbin)pentacarbonyl- zu neutralen *trans*-Bromo-(aminocarbin)tetracarbonyl-Komplexen. Die Resonanzen von C5 und C6 (zur Bezifferung siehe Abb. 1) liegen bei **3** bei niedrigerem Feld als bei **2** (z. B. **2b**: 182.3 (C5) und 166.1 (C6))⁶⁾, wobei jedoch die Verschiebung bei C5 deutlich stärker ausgeprägt ist als bei C6.

Im Gegensatz zu **2/3** erfolgt bei $[X(CO)_4W \equiv C - NEt_2]^+$ beim Austausch von $X = CO$ gegen $X = Br^-$ eine diamagnetische Verschiebung des C_{Carbin} -Signals ($X = CO$: 256.9¹⁵⁾; $X = Br^-$: 235.6¹³⁾). Während die chemische Verschiebung von C5 in **3** im Vergleich zu Carbin-Komplexen wie **7**, aber auch zu $(CO)_5W[C(OMe)N=CPh_2]$ (226.3 ppm)⁷⁾, bei wesentlich höherem, im Vergleich zu 2-Azaalleniumsalzen wie z. B. $[Ph_2C=N=C(Ph)NH_2]-SbCl_6$ (175.2 und 173.6 ppm)¹⁶⁾ jedoch bei niedrigerem Feld auftritt, liegt die Resonanz von C6 in dem zu erwartenden Bereich.

Die Komplexe **3** sind intensiv farbig. Im sichtbaren Spektralbereich weisen sie zwei sich jeweils stark überlappende Banden auf, bei denen es sich um Charge-Transfer-Übergänge (MLCT) aus besetzten Metall-d-Orbitalen in das hauptsächlich im Liganden lokalisierte LUMO der Komplexe handelt: λ_{max} (in Hexan, **3d** in 1,1,2-Trichlorethan) 470 und 495 nm (lg ϵ 3.94) (**3a**), 460 und 485 nm (lg ϵ 4.09) (**3b**), 485 und 510 nm (lg ϵ 3.89) (**3c**), 545 und 595 nm (lg ϵ 4.25) (**3d**), 455 und 470 nm (lg ϵ 4.03) (**3e**).

Die Bandenlage hängt, anders als für MLCT-Übergänge üblicherweise beobachtet¹⁷⁾, kaum vom Lösungsmittel (Hexan, 1,1,2-Trichlorethan, Aceton, Tetrahydrofuran) ab. Eine zusätzliche Schulter bei **3d** (bei 510 nm) dürfte einem Intraligand-Übergang des planaren $CNC(C_6H_4)_2O$ -Systems zuzuordnen sein. Übergänge bei höheren Energien im UV-Bereich können nicht mehr eindeutig zugeordnet werden, weil sie im Bereich von $M \rightarrow \pi^*(CO)$ -, Ligandenfeld- und Intraligand-Übergängen liegen. Die Abhängigkeit der Lage der Absorptionsmaxima von der CR_2 -Gruppe läßt sich als Kombination von elektronischen und sterischen Effekten verstehen. Im allgemeinen werden die Banden mit zunehmender π -Donorfähigkeit der CR_2 -Substituenten (**3b** – **3a** – **3c**) bathochrom verschoben. Entsprechend liegen die Absorptionen der Verbindung **3d** bei den niedrigsten Energien, während umgekehrt **3e** wegen der gegenseitigen Verdrillung der beiden sperrigen Mesitylgruppen R am kürzestwelligen absorbiert.

Verglichen mit den kationischen, nahezu linearen 2-Azoniaallenyliden-Kationen **2** sind die MLCT-Übergänge überraschenderweise zu höheren Energien verschoben. Da die HOMOs in $Br(CO)_4M$ höher liegen als in $(CO)_5M$ ¹⁸⁾, würde man zunächst ein umgekehrtes Verhalten erwarten. Dies läßt darauf schließen, daß sich der $CNCR_2$ -Ligand in **3** in seinen elektronischen und eventuell auch sterischen Eigenschaften (Bindungsabstände und -winkel) deutlich von demjenigen in den Kationen **2** unterscheidet. Dafür spricht auch, daß die CR_2 -Substituenteneffekte bei den MLCT-Übergängen bei **2** und **3** entgegengesetzt sind.

Anders als bei **3** liegt das längstwellige Maximum bei **7** [Hexan, $-20^\circ C$, λ_{max} 430 nm (lg ϵ 2.22)] und dem Ethinylcarbin-Komplex *trans*- $Br(CO)_4W \equiv C - C \equiv CPh$ [Hexan, $-15^\circ C$, λ_{max} 391 nm (lg ϵ 3.80) mit einer Schulter bei 425 nm] erst bei deutlich höheren Energien.

Röntgenstrukturuntersuchung von 3b

Nach der Röntgenstrukturuntersuchung (Tab. 4, 5, Abb. 1) ist das Koordinationsoktaeder von **3b** ungestört, die Br–W–CO-Winkel liegen zwischen 89.1

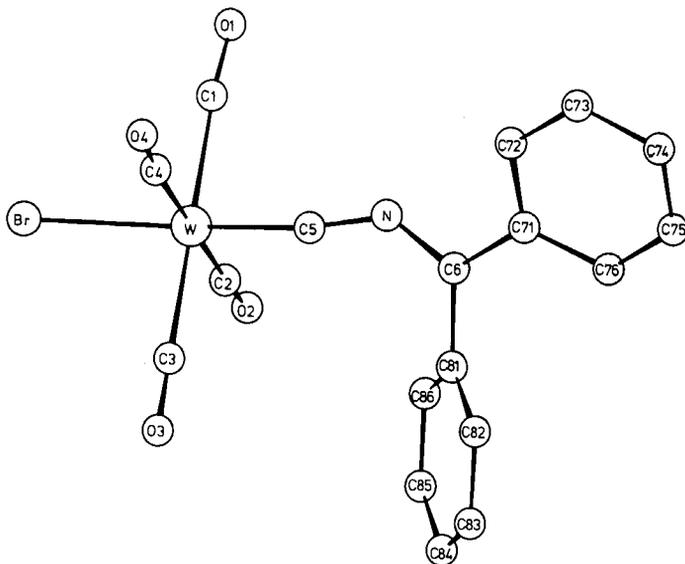


Abb. 1. Ansicht von **3b**. Interplanarwinkel: (Br,W,C1,C3,C5) – (C5,N,C6) 26.1°, (C5,N,C6) – (C71,C6,C81) 9.5°, (C71,C6,C81) – (C71,C72,...C76) 19.2°, (C71,C6,C81) – (C81,C82,...C86) 42.8°

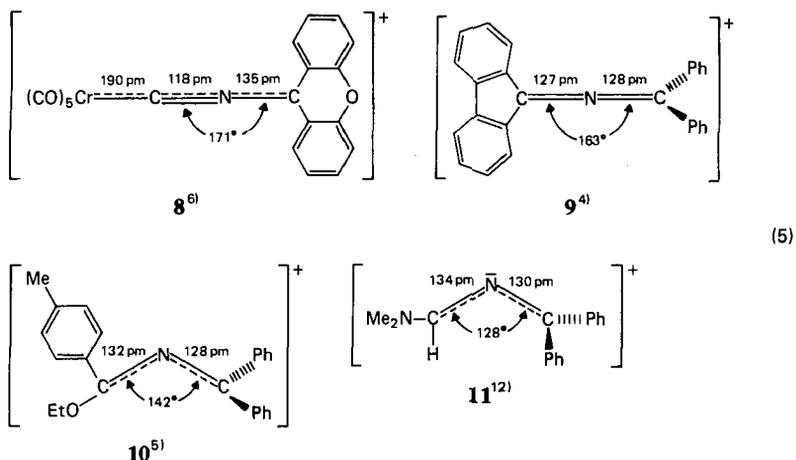
Tab. 4. Atomparameter von **3b**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2

ATOM	X/A	Y/B	Z/C
W	0.24329(2)	0.23892(2)	0.46533(1)
BR	0.14712(7)	0.04181(6)	0.21928(5)
C1	0.4610(6)	0.1829(6)	0.4923(6)
O1	0.5822(5)	0.1568(5)	0.5150(6)
C2	0.1864(5)	0.0702(6)	0.5172(6)
O2	0.1575(4)	-0.0200(5)	0.5482(5)
C3	0.0225(6)	0.2961(6)	0.4366(5)
O3	-0.0961(5)	0.3281(5)	0.4224(5)
C4	0.3061(6)	0.4026(6)	0.4121(5)
O4	0.3493(5)	0.4959(5)	0.3905(5)
C5	0.3181(5)	0.3837(5)	0.6384(5)
N	0.3867(5)	0.4905(5)	0.7499(4)
C6	0.3473(6)	0.5764(5)	0.8490(5)
C71	0.4535(5)	0.7033(5)	0.9122(5)
C72	0.5751(6)	0.7632(6)	0.9281(5)
C73	0.6773(6)	0.8876(6)	1.0250(6)
C74	0.6640(6)	0.9566(6)	1.1456(6)
C75	0.5481(7)	0.9004(7)	1.1697(6)
C76	0.4453(6)	0.7748(6)	1.0749(5)
C81	0.1949(5)	0.5397(5)	0.8500(5)
C82	0.1067(6)	0.6559(6)	0.8856(5)
C83	-0.0378(6)	0.6211(7)	0.8807(6)
C84	-0.0941(6)	0.4698(8)	0.8414(6)
C85	-0.0093(7)	0.3554(7)	0.8073(6)
C86	0.1369(7)	0.3892(6)	0.8109(5)
H72	0.583	0.715	0.840
H73	0.762	0.929	1.008
H74	0.739	1.046	1.214
H75	0.537	0.951	1.256
H76	0.363	0.735	1.095
H83	-0.102	0.703	0.904
H84	-0.199	0.444	0.838
H83	0.051	0.248	0.753
H84	0.200	0.306	0.786
H82	0.147	0.765	0.914

Tab. 5. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) von **3b**

W-Br	264.4(1)	C71-C72	141.9(8)	Br-W-C1	90.6(2)
W-C1	205.6(6)	C72-C73	138.1(9)	Br-W-C2	89.3(2)
W-C2	206.7(6)	C73-C74	138.1(9)	Br-W-C3	89.1(2)
W-C3	208.4(6)	C74-C75	138.0(9)	Br-W-C4	90.0(2)
W-C4	205.7(6)	C75-C76	138.3(9)	Br-W-C5	177.3(2)
W-C5	187.8(5)	C71-C76	140.3(7)	C1-W-C2	91.7(2)
C1-O1	112.5(8)	C81-C82	139.8(8)	C1-W-C3	179.5(2)
C2-O2	112.6(8)	C82-C83	137.9(9)	C1-W-C4	86.4(2)
C3-O3	112.5(8)	C83-C84	139.1(11)	W-C5-N	169.6(5)
C4-O4	113.3(8)	C84-C85	136.1(10)	C5-N-C6	135.4(5)
C5-N	127.5(7)	C85-C86	139.9(10)	N-C6-C71	117.6(5)
N-C6	132.4(7)	C81-C86	138.9(8)	N-C6-C81	119.5(5)
C6-C71	143.6(8)			C71-C6-C81	122.9(5)
C6-C81	148.4(8)				

und 90.6° . Die C5,N,C6-Ligandenebene steht mit den *cis*-CO-Gruppen auf Lücke. Im Gegensatz zum Chromanologen **8** des Kations **2d** ist die C5-N-C6-Einheit mit $135.4(5)^\circ$ stark abgeknickt ($170.9(6)^\circ$ in **8**), die W-C5-N-Gruppierung weicht mit $169.6(5)^\circ$ jedoch nur geringfügig von der Linearität ab.

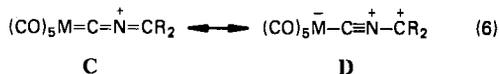


Die Atome C5, N, C6, C71 und C81 liegen nahezu in einer Ebene, die C5,N,C6- und die C71,C6,C81-Ebene schließen lediglich einen Winkel von 9.5° ein. In Übereinstimmung mit dem kleinen C5-N-C6-Winkel ist der N-C6-Abstand ähnlich demjenigen, der normalerweise bei gewinkelten 2-Azoniaallyl-Kationen (**B** in

Gl. 1) wie **10** und **11** aufgefunden wird. Der im Vergleich zu N–C6 etwas kürzere C5–N-Abstand in **3b** liegt mit 127.5(7) pm zwar in dem für nahezu lineare 2-Azaallenium-Kationen (A in Gl. 1) typischen Bereich (vgl. hierzu **9**), dürfte jedoch auf die sp-Hybridisierung von C5 zurückzuführen sein. Die durch die Abknickung am zentralen Stickstoffatom bedingte Verringerung des C5–N-Bindungsgrads geht einher mit einer Stärkung der W–C5-Bindung. Diese ist mit 187.8(5) pm sehr kurz und liegt bereits im Bereich von W–C-Dreifachbindungen, z. B. 182(4) pm in *trans*-Br(CO)₄W≡C–Me¹⁹, 184(2) pm in *trans*-Br(CO)₂py₂W≡C–Ph²⁰ und 189 pm in *trans*-Br(CO)₄W≡C–C₆H₄–C≡W(CO)₄Br²¹. W–C-Doppelbindungen sind hingegen deutlich länger, z. B. 215(1) pm in (CO)₅W=CPh₂²².

Diskussion

Wie ein Vergleich der spektroskopischen Daten von **3** und 2-AlBr₄ und der Strukturen von **3b** und **8** zeigt, führt der formale Austausch des *trans*-CO-Liganden in den Kationen **2** bzw. **8** zu einer drastischen Veränderung der Bindungsverhältnisse im CNCR₂-Liganden. Während sich die Kationen **2** und **8** am besten als Hybride der beiden Grenzstrukturen 2-Azaallenyliden- (Gl. 6: C) und carbokationischer Isonitril-Komplex (Gl. 6: D) beschreiben lassen, leiten sich die Verbindungen **3** von der 2-Azoniaallyl-Topologie B (Gl. 1) von [R₂CNCR₂]⁺ durch Ersatz von R₂ durch [Br(CO)₄W][–] ab.



Bei A/B begünstigt zunehmende Fähigkeit von R, Elektronendichte in das C–N–C-System abzugeben, die Form B relativ zu A. Während bei [H₂C=N=CH₂]⁺ A energetisch deutlich günstiger ist als B, ist bei den diamino-substituierten Kationen [H(NH₂)C=N=C(NH₂)H]⁺ und [(NH₂)₂C=N=CH₂]⁺ bereits die Form B energieärmer. In Übereinstimmung damit wurde für [H(Me₂N)C=N=C(NMe₂)H]⁺ I₃[–] röntgenographisch ein C–N–C-Winkel von 113° bestimmt²³. Es verwundert daher nicht, daß sich auch beim Austausch des starken π-Akzeptorliganden CO durch den schwachen π-Donor Br[–] (2→3) der C–N–C-Winkel in den Komplexen verringert und die antisymmetrische Streck-schwingung ν_{as}(CNC) stark langwellig verschoben wird. Der Anstieg von ν_{as}(CNC) in der Reihe **3e**, **3b**, **3c**, **3d** deutet auf eine zunehmende Winkelaufweitung in der gleichen Reihenfolge hin. Damit stimmt überein, daß die beiden langwelligen MLCT-Übergänge in der gleichen Reihe zu niedrigeren Energien verschoben werden, also in Richtung der Absorptionen der nahezu linearen 2-Azoniaallenyliden-Kationen **2**. Bei einer konstanten Geometrie des CNCR₂-Fragments wäre das umgekehrte Verhalten zu erwarten, da das vorwiegend im CNCR₂-Liganden lokalisierte LUMO mit zunehmendem Donorcharakter von R energetisch angehoben wird.

Da die meisten Substitutionsreaktionen von Carbonyl-Komplexen nach einem dissoziativen Mechanismus ablaufen, liegt es nahe anzunehmen, daß bei der Bildung von **3** im ersten Reaktionsschritt ebenfalls ein CO-Ligand (wegen des starken

Akzeptorcharakters der linearen CNCr_2 -Gruppe wahrscheinlich der *trans*-CO-Ligand) aus den Kationen **2** abgespalten wird. An das resultierende Fragment addiert sich dann Br^- . Folgende Beobachtungen sprechen jedoch gegen einen solchen Reaktionsweg:

a) Bei der Thermolyse von **2**- BF_4 in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wäre bei einem dissoziativen Mechanismus die Bildung von *trans*- $(\text{BF}_4)(\text{CO})_4\text{W}[\text{CNCr}_2]$ zu erwarten. Ähnliche Verbindungen sind bei den thermisch labileren Carbin-Komplexen bekannt²⁴). Die bei der Thermolyse von **2**- BF_4 in CH_2Cl_2 gebildeten Mengen von Verbindungen mit *trans*-Tetracarbonylstruktur sind jedoch vernachlässigbar gering. Dies gilt auch, wenn die Thermolyse in Gegenwart von THF durchgeführt wird, so daß auch eine solvensunterstützte CO-Dissoziation ausgeschlossen werden kann.

b) Lösungen von **2b**- AlBr_4 oder **2b**- BF_4 in CH_2Cl_2 reagieren zwar mit NBu_4Br rasch, **3b** wird hingegen nur in Spuren gebildet.

c) Beim besonders stabilen **2d**- AlBr_4 läßt sich selbst nach 20 Stunden bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 IR-spektroskopisch noch keine Reaktion zu **3d** nachweisen. Bei Zusatz von THF ist die Umsetzung bereits nach 20 Minuten beendet.

Tetrahydrofuran kommt somit eine entscheidende Bedeutung bei der Bildung von **3** zu. Die Funktion von THF dürfte zum einen in der Verminderung der Reaktivität des „carbokationischen“ CR_2 -Kohlenstoffs in **2** bezüglich einer nucleophilen Addition von Br^- an dieses Atom (durch Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs von THF mit der CR_2 -Gruppe) und zum anderen im Angriff von THF an AlBr_4^- unter Freisetzung von Br^- liegen. Unter der plausiblen Annahme, daß **2**- AlBr_4 in CH_2Cl_2 weitgehend in Form von Ionenpaaren vorliegt, dürfte somit Bromid in unmittelbarer Nähe des zu substituierenden Kations **2** unter Vermeidung eines lokalen Br^- -Überschusses gebildet werden. Für den nachfolgenden Angriff von Br^- an **2** stehen zwei Möglichkeiten offen:

(I) Angriff am metallgebundenen C5-Atom, gefolgt von einer unter CO-Eliminierung ablaufenden Wanderung des Bromids zum Metall;

(II) Angriff am Zentralmetall, gefolgt von der Abspaltung von CO.

Der Reaktionsweg I wird bei der Bildung von neutralen *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{Cr} \equiv \text{C}-\text{NR}_2$ -Komplexen aus $[(\text{CO})_5\text{Cr} \equiv \text{C}-\text{NR}_2]^+$ und X^- befolgt, wobei sich häufig die Carben-Zwischenstufe $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{X})\text{NR}_2$ isolieren läßt²⁵). Die analogen Wolfram-Komplexe reagieren allerdings sehr wahrscheinlich nicht nach der gleichen Reaktionssequenz^{26,27}), sondern entweder nach einem dissoziativen Mechanismus oder über einen nucleophilen Angriff von X^- am Metall. Ebenfalls nach einem assoziativen Weg erfolgt der Halogenidaustausch in *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{W} \equiv \text{C}-\text{Ph}$ ²⁸). Da unter den Produkten der Umsetzung der zu **2**- AlBr_4 analogen Chrom-Verbindungen keine 2-Azaallylidenchrom-Komplexe nachgewiesen werden konnten, ist Weg II wahrscheinlicher.

Die als Konkurrenzreaktion ablaufende Bildung des zweikernigen Diisonitrid-Komplexes **4b** wird wahrscheinlich durch die nucleophile Addition von Br^- an das CR_2 -Kohlenstoffatom eingeleitet. Bei der Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}=\text{N}=\text{CtBu}_2]^+\text{AlBr}_4^-$ mit THF konnte das entsprechende Addukt, $(\text{CO})_5\text{W}-\text{C} \equiv \text{N}-\text{CtBu}_2\text{Br}$ isoliert werden²⁹). Nachfolgende Homolyse der C-Br

Bindung ergibt ein Br-Radikal sowie die neutralen radikalischen Komplexe $(\text{CO})_5\text{W}[\text{CNCr}_2]^*$, die dann zu **4** dimerisieren. Für den Fall der zu **2e-AlBr₄** analogen Chrom-Verbindung konnte der neutrale Radikal-Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CNCMe}_2]^*$ isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden³⁰). Alternativ zur nucleophilen Addition von Br^- an **2** ist auch ein SET-Mechanismus³¹) mit einer direkten Reduktion von **2** durch Br^- in Betracht zu ziehen. Daß die Kationen **2** außerordentlich leicht (i. a. irreversibel) reduziert werden, konnte durch cyclovoltametrische Messungen an **2b-BF₄** belegt werden ($E_p = +0.6$ V gegen SCE, 0.3 M NBu_4BF_4 in CH_2Cl_2 , -30°C). Mit Hilfe eines SET-Mechanismus läßt sich auch die Bildung von **4b** bei der Umsetzung von **2b-BF₄** mit BuLi verstehen, da das Butyl-Anion als elektronenreiche Spezies ein gutes Reduktionsmittel ist. Die signifikante Ausbeutesteigerung von **4b** bei Zusatz des Radikalfängers Galvinoxyl zur Reaktionslösung **1b**/ $\text{BBr}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kann als zusätzliche Bestätigung des radikalischen Ablaufs gewertet werden: Galvinoxyl reagiert bevorzugt mit dem im Vergleich zum Radikal-Komplex $(\text{CO})_5\text{W}[\text{CNCr}_2]^*$ wesentlich reaktiveren Br-Radikal und verhindert auf diese Weise die oxidative Zersetzung von **2** und **4**.

Eine der reduktiven Dimerisierung von **2** zu **4** eng verwandte Reaktion wurde bei kationischen Carbin-Komplexen beobachtet. Bei der Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{Cr}\equiv\text{C}-\text{NEt}_2]^+\text{BF}_4^-$ mit LiAsMe_2 wurde anstatt des erwarteten Carben-Komplexes $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{AsMe}_2)\text{NEt}_2]$ der zweikernige Carben-Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{NEt}_2)-(\text{NEt}_2)\text{C}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ erhalten³²). Auch diese Reaktion dürfte über eine radikalische Zwischenstufe ablaufen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, Universität Bayreuth, und Herrn Dr. R. Märkl für die ¹³C-NMR-Spektren sowie Fräulen U. Graf und Herrn M. Barth für die Elementaranalysen.

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, 0.062–0.2 mm, Fa. Merck) mit N_2 gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 580. — ¹H-NMR-Spektren: Jeol PMX-60. — ¹³C-NMR-Spektren: Jeol FX-60 bzw. Jeol FX-90Q. — Massenspektrum: MAT 311 A. — UV-VIS-Spektren: Cary 17D.

Die Ausgangskomplexe **1a–d**⁷), **5**⁷) und $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$ ³³) sowie $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ³⁴), $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ ³⁵), $\text{Ph}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ ³⁶) und $\text{HN}=\text{C}(2,4,6-\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2$ ³⁷) wurden nach Literaturangaben dargestellt. Handelsübliche Produkte waren AlBr_3 (Merck), BBr_3 und $\text{W}(\text{CO})_6$ (Ventron). AlBr_3 wurde vor der jeweiligen Umsetzung frisch sublimiert.

1) $\{[\text{Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl)methylen}\}\text{amino}\}\text{ethoxymethylen}\}\text{pentacarbonylwolfram}$ (**1e**): Zu 3.0 g (16.4 mmol) $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in 40 ml Et_2O gibt man bei -40°C 4.4 g (16.6 mmol) $\text{HN}=\text{C}(2,4,6-\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2$ in 60 ml Toluol und rührt anschließend 1 h bei Raumtemperatur. Die nun braunrote Lösung tropft man zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 5.2 g (14.8 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 100 ml Et_2O und rührt 1 h bei 0°C . Dann wird das Solvens im Hochvak. entfernt, der Rückstand bei -40°C in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 3.2 g (16.8 mmol) $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Das Lösungsmittel wird im Hochvak.

entfernt, der Rückstand erschöpfend mit Pentan extrahiert und bei 15°C an Kieselgel chromatographiert. Nachdem geringe Mengen von unumgesetztem $W(CO)_6$ mit Pentan entfernt wurden, läßt sich die orangefarbene Zone, die das Produkt enthält, mit Pentan/ CH_2Cl_2 (10: 1) eluieren. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle. Ausb. 3.5 g (37%, bez. auf $W(CO)_6$), Schmp. 158°C. — IR (Hexan): $\nu(CO)$ 2064 m, 1976 vw, 1937 vs, 1920 s cm^{-1} . — 1H -NMR (Solvens und Standard: $[D_6]Aceton$, 300 K): $\delta = 1.40$ (t, 3, $J = 6.8$ Hz), 2.29 (s, 12), 2.38 (s, 6), 4.17 (q, 2), 7.05 (s, 4).

$C_{27}H_{27}NO_6W$ (645.4) Ber. C 50.25 H 4.22 N 2.17 O 14.87 W 28.49
Gef. C 50.28 H 4.23 N 2.11 O 14.74 W 28.49
Molmasse 645 (MS, ^{184}W)

2) *trans*-[3,3-Bis(4-bromphenyl)-2-azaallyliden]bromotetracarbonylwolfram (3a): Eine Lösung von 2.3 g (8.6 mmol) frisch sublimiertem $AlBr_3$ in 30 ml Dichlormethan versetzt man bei -10°C mit einer Lösung von 2.1 g (2.9 mmol) **1a** in 20 ml CH_2Cl_2 und rührt 30 min. Nach Abkühlen auf -40°C fügt man 2 ml frisch über $LiAlH_4$ destilliertes THF zu. Die Farbe schlägt sofort von Blau nach Rot um. Bei der nachfolgenden Chromatographie an SiO_2 bei -20°C werden zunächst schneller laufende Nebenprodukte mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1) entfernt, bevor **3a** mit CH_2Cl_2 eluiert wird. Nach Entfernen des Solvens im Hochvak. wird der Rückstand aus Et_2O umkristallisiert und 1 d bei -10°C im Hochvak. getrocknet. Schwarze Kristalle, Ausb. 900 mg (43%, bez. auf **1a**), Zers. ab 90°C.

$C_{18}H_8Br_3NO_4W$ (725.8) Ber. C 29.79 H 1.11 Br 33.03 N 1.93 O 8.82 W 25.33
Gef. C 30.18 H 1.30 Br 32.70 N 1.92 O 8.97 W 25.38

3) *trans*-Bromotetracarbonyl(3,3-diphenyl-2-azaallyliden)wolfram (3b): Die Darstellung erfolgt analog zu **3a** aus 1.8 g (6.7 mmol) $AlBr_3$ und 1.1 g (2.0 mmol) **1b**. Nach Umkristallisieren aus Pentan/ Et_2O (1:1) tiefrote Kristalle, Ausb. 760 mg (67%, bez. auf **1b**), Zers. ab 85°C.

$C_{18}H_{10}BrNO_4W$ (568.0) Ber. C 38.06 H 1.77 Br 14.07 N 2.47 O 11.27 W 32.37
Gef. C 38.32 H 1.91 Br 13.98 N 2.49 O 11.36 W 32.62

4) *trans*-[3,3-Bis(4-methoxyphenyl)-2-azaallyliden]bromotetracarbonylwolfram (3c): Darstellung analog zu **3a** aus 1.1 g (4.1 mmol) $AlBr_3$ und 1.0 g (1.6 mmol) **1c**. Nach Umkristallisieren aus Et_2O tiefrote Kristalle, Ausb. 480 mg (45%, bez. auf **1c**), Zers. ab 75°C.

$C_{20}H_{14}BrNO_6W \cdot 0.5 Et_2O$ (665.2)

Ber. C 39.71 H 2.88 Br 12.01 N 2.10 O 15.63 W 27.63
Gef. C 39.74 H 2.88 Br 11.79 N 2.04 O 15.51 W 27.86

5) *trans*-Bromotetracarbonyl[(9-xanthenylideniminio)methylen]wolfram (3d): Zu 4.3 g (16 mmol) $AlBr_3$ in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -10°C eine Lösung von 3.6 g (6.3 mmol) **1d** in 40 ml CH_2Cl_2 . Nach 30 min fügt man 50 ml THF zu und erwärmt 30 min auf Raumtemperatur. Nach Abziehen des Lösungsmittels wäscht man den Rückstand dreimal mit je 30 ml Et_2O , kristallisiert mehrmals aus CH_2Cl_2 um und trocknet 1 d bei -10°C im Hochvakuum. Violette Pulver, Ausb. 550 mg (15%, bez. auf **1d**), Zers. ab 90°C.

$C_{18}H_8BrNO_5W$ (582.0) Ber. C 37.15 H 1.39 Br 13.73 N 2.41 O 13.74 W 31.59
Gef. C 37.20 H 1.65 Br 13.75 N 2.34 O 13.33 W 31.20

6) *trans*-[3,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-azaallyliden]bromotetracarbonylwolfram (3e): 1.2 g (4.5 mmol) $AlBr_3$ in 20 ml CH_2Cl_2 werden bei -20°C mit 1.2 g (1.9 mmol) **1e** versetzt und anschließend 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Abkühlen auf -30°C wird 1 ml THF zugefügt, wobei sich die tiefblaue Lösung augenblicklich rot färbt. Nach ca. 5 min wird das Lösungsmittel im Hochvak. entfernt und der Rückstand bei -20°C an Kieselgel chromato-

graphiert. Zunächst wird mit Pentan/CH₂Cl₂ (3:1) ein violettes Nebenprodukt eluiert und dann **3e** mit Pentan/CH₂Cl₂ (2:1). Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand bei -10°C in 25 ml Et₂O gelöst und die Lösung mit 25 ml Pentan überschichtet. Bei Abkühlen auf -30°C im Verlauf mehrerer h fällt **3e** in Form tieferer Kristalle aus. Ausb. 450 mg (36%, bez. auf **1e**), Zers. ab 90°C.

C₂₄H₂₂BrNO₄W (652.2) Ber. C 44.20 H 3.40 Br 12.25 N 2.15 O 9.81 W 28.19
Gef. C 44.02 H 3.34 Br 12.10 N 2.06 O 10.22 W 28.45

7) *Decacarbonyl-μ-(1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-ethandiylidocyanid-ω-C,ω'-C)diwolfram (4b)*: 1.3 g (2.4 mmol) (CO)₅W[C(OMe)N=CPh₂] (**5**) in 200 ml Pentan werden bei -5°C mit einer Lösung von 0.65 g (2.6 mmol) BBr₃ in 10 ml Pentan versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Bei der Chromatographie an SiO₂ läßt sich **4b** mit Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) eluieren. Nach Entfernen des Solvens wird aus Pentan/Et₂O (1:1) umkristallisiert und 1 d bei 0°C im Hochvak. getrocknet. Farblose Kristalle, Ausb. 540 mg (44%, bez. auf **5**), Zers. ab 180°C.

C₃₈H₂₀N₂O₁₀W₂ (1032.3) Ber. C 44.21 H 1.95 N 2.71 O 15.50 W 35.62
Gef. C 43.96 H 1.97 N 2.69 O 15.56 W 35.48
Molmasse 1133 (kryoskop. in Benzol)

8) *Pentacarbonyl{(diphenylamino)[(methoxyphenylmethyl)amino]methyl}wolfram (6)*: Die Lösung von 2.7 g (6.1 mmol) (CO)₅W[C(OMe)Ph] und 1.2 g (6.2 mmol) Ph₂NCN in 20 ml Hexan wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Bei der anschließenden Chromatographie an SiO₂ (-10°C) wird zunächst mit Pentan/CH₂Cl₂ (10:1) unumgesetzte Ausgangsverbindung, dann mit Pentan/CH₂Cl₂ (2:1) das Produkt eluiert, das aus Pentan/Et₂O (1:1) umkristallisiert und 5 h bei Raumtemp. im Hochvak. getrocknet wird. Gelbe Kristalle, Ausb. 1.9 g (49%, bez. auf (CO)₅W[C(OMe)Ph]), Schmp. 127°C. - IR: ν(CO) (Hexan) 2064 m, 1972 w, 1933 vs, 1929 sh cm⁻¹; ν(C=N) (KBr) 1700 cm⁻¹. - ¹H-NMR (Solvens und Standard [D₆]Aceton): δ = 7.73 (m, 10), 7.39 (m, 5), 3.84 (s, 3).

C₂₆H₁₈N₂O₆W (638.3) Ber. C 48.93 H 2.84 N 4.39 O 15.04 W 28.80
Gef. C 48.76 H 2.83 N 4.45 O 15.02 W 28.87

9) *trans-Bromotetracarbonyl[(diphenylamino)methylidino]wolfram (7)*: Zu 1.1 g (1.7 mmol) **6** in 30 ml CH₂Cl₂ gibt man bei -10°C 2.0 g (8.0 mmol) BBr₃ in 10 ml CH₂Cl₂. Nach 30 min wird bei -20°C an Kieselgel chromatographiert. Das Produkt wird mit Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) eluiert, aus Pentan/Et₂O (2:1) umkristallisiert und bei -10°C 1 d im Hochvak. getrocknet. Gelbe Kristalle, Ausb. 220 mg (23%, bez. auf **6**).

C₁₇H₁₀BrNO₄W (556.0) Ber. C 36.72 H 1.81 Br 14.37 N 2.52 W 33.07
Gef. C 36.87 H 1.87 Br 14.14 N 2.65 W 32.45

10) Röntgenstrukturuntersuchung von **3b**³⁸⁾

C₁₈H₁₀BrNO₄W (568.0). Triklin, P1̄, *a* = 939.6(2), *b* = 956.5(2), *c* = 1188.0(3) pm, α = 112.28(2)°, β = 109.89(2)°, γ = 89.13(2)°, *V* = 921 · 10⁶ pm³, *Z* = 2, ρ(ber.) = 2.05 g/cm³, μ = 89.5 cm⁻¹. Die Kristalle wurden aus Et₂O/Pentan erhalten. Kristallgröße 0.3 · 0.2 · 0.2 mm, Meßtemperatur -40°C. Auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer wurden 3630 unabhängige Reflexe gemessen (λ = 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω-scan, Δω = 0.9°, scan rate 0.9-29.3°/min, 2Θ_{max} = 52°). Nach empirischer Absorptionskorrektur (9 Reflexe, 10° < 2Θ < 42°) sowie Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 3358 beobachtete Reflexe (*I* > 1.96σ(*I*)) erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode (W, Br aus der Patterson-, die restlichen Nicht-H-Atome aus der Differenz-Fourier-Synthese). Die anisotrope Verfeinerung (FMLS) von 226 Parametern mit 3351 Strukturparametern bei konstant gehaltenen Wasserstoffatomlagen führte zu *R* = 0.027 und *R*_w = 0.030.

CAS-Registry-Nummern

1a: 99807-68-8 / 1b: 90022-80-3 / 1c: 99807-69-9 / 1d: 99807-70-2 / 1e: 100813-81-8 / 3a: 100839-12-1 / 3b: 100813-85-2 / 3c: 100813-86-3 / 3d: 99143-37-0 / 3e: 100813-87-4 / 4b: 100813-82-9 / 5: 99807-72-4 / 6: 100813-83-0 / 7: 100813-84-1 / HN=C(2,4,6-C₆H₂Me₃): 49633-78-5 / (CO)₅W[C(OMe)Ph]: 37823-96-4 / Ph₂NCN: 27779-01-7

- ¹⁾ III. Mitteil.: F. Seitz und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **290**, C31 (1985).
- ²⁾ Übersicht: M. I. Bruce und A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **22**, 59 (1983).
- ³⁾ ^{3a)} D. Seyferth, J. E. Hallgren und C. S. Eschbach, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1730 (1974). —
- ^{3b)} J. W. Kolis, E. M. Holt, M. Drezdson, K. H. Whitmire und D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6134 (1982), und dort zitierte Literatur.
- ⁴⁾ M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims und G. Huttner, *Chem. Ber.* **117**, 3365 (1984).
- ⁵⁾ R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel und R. Allmann, *Chem. Ber.* **118**, 643 (1985).
- ⁶⁾ H. Fischer, F. Seitz, J. Riede und J. Vogel, *Angew. Chem.* **97**, 131 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 121 (1985).
- ⁷⁾ F. Seitz, H. Fischer und J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **287**, 87 (1985).
- ⁸⁾ H. Fischer, F. Seitz und J. Riede, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 537.
- ⁹⁾ Vgl. hierzu R. Märkl und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **267**, 277 (1984).
- ¹⁰⁾ E. O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **100**, 59 (1975).
- ¹¹⁾ J. C. Jochims, R. Abu-El-Halawa, I. Jibril und G. Huttner, *Chem. Ber.* **117**, 1900 (1984).
- ¹²⁾ M. Al-Talib, I. Jibril, G. Huttner und J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **118**, 1876 (1985).
- ¹³⁾ E. O. Fischer, W. Kleine, G. Kreis und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **111**, 3542 (1978).
- ¹⁴⁾ E. O. Fischer, H. J. Kalder und F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **81**, C23 (1974).
- ¹⁵⁾ E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, U. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.* **115**, 3141 (1982).
- ¹⁶⁾ M. Al-Talib und J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **117**, 3222 (1984).
- ¹⁷⁾ H. Saito, J. Fujita und K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 863 (1968).
- ¹⁸⁾ U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B. E. R. Schilling, H. Fischer und A. Motsch, *Chem. Ber.* **114**, 3349 (1981).
- ¹⁹⁾ D. Neugebauer, E. O. Fischer, N. Q. Dao und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **153**, C41 (1978).
- ²⁰⁾ F. A. Cotton und W. Schwotzer, *Inorg. Chem.* **22**, 387 (1983).
- ²¹⁾ N. Q. Dao, H. Fevrier, M. Jouan, E. O. Fischer und W. Röhl, *J. Organomet. Chem.* **275**, 191 (1984).
- ²²⁾ C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell und J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2127 (1977).
- ²³⁾ H. Pritzkow und H. Hartl, *Acta Crystallogr., Sect. B* **29**, 1777 (1973).
- ²⁴⁾ E. O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **111**, 2765 (1978).
- ²⁵⁾ Vgl. hierzu H. Fischer in K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, S. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ²⁶⁾ H. Fischer und E. O. Fischer, *J. Mol. Catal.* **28**, 85 (1985), und dort zitierte Literatur.
- ²⁷⁾ H. Fischer, A. Motsch, R. Märkl und K. Ackermann, *Organometallics* **4**, 726 (1985).
- ²⁸⁾ H. Fischer und F. Seitz, *J. Organomet. Chem.* **275**, 83 (1984).
- ²⁹⁾ H. Fischer und F. Seitz, unveröffentlichte Untersuchungen.
- ³⁰⁾ F. Seitz, H. Fischer und J. Riede, unveröffentlichte Untersuchungen.
- ³¹⁾ Vgl. hierzu M. Chanon und M. L. Tobe, *Angew. Chem.* **94**, 27 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 1 (1982).
- ³²⁾ E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich und D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **94**, 451 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 444 (1982).
- ³³⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100**, 2445 (1967).
- ³⁴⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **94**, 1540 (1961).
- ³⁵⁾ H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.* **147**, 257 (1936/37).
- ³⁶⁾ O. Wallach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **32**, 1872 (1899).
- ³⁷⁾ C. R. Hauser und D. S. Hoffenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4885 (1955).
- ³⁸⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 723, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[293/85]