

η^2 -Dimethylamino(thio)carbenkomplexe des Molybdäns und Wolframs ¹

C. Ogric ^a, Th. Lehotkay ^a, K. Wurst ^b, P. Jaitner ^b, F.R. Kreißl ^{a,*}

^a Anorganisch-chemisches Institut, TU München, Lichtenbergstr. 4, D-85747 Garching, Germany

^b Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Universität Innsbruck, 6020 Innsbruck, Austria

Eingegangen 16 Dezember 1996

Abstract

η^2 -Dimethylamino(thio)carbene complexes of molybdenum and tungsten are formed reacting the tricarbonylmetallates of molybdenum and tungsten $[\text{LM}(\text{CO})_3]^-$ (L = Cp, $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$, HBpz₃, HB(pzMe₂)₃) with dimethylthiocarbamoylchloride. The structures of the new η^2 -thiocarbene complexes were determined by X-ray diffraction analysis.

Zusammenfassung

η^2 -Dimethylamino(thio)carbenkomplexe $\text{L}(\text{CO})_2\overline{\text{M}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{S}}$ (M = Mo, W; L = Cp, $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$, HBpz₃, HB(pzMe₂)₃) bilden sich bei der Reaktion von Dimethylthiocarbamoylchlorid mit ausgewählten Tricarbonylmetallaten $[\text{LM}(\text{CO})_3]^-$ von Molybdän und Wolfram. Die neuen Komplexe werden elementaranalytisch, spektroskopisch sowie durch Einkristallröntgenstrukturanalysen eindeutig charakterisiert. © 1997 Elsevier Science S.A.

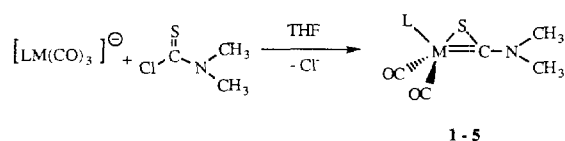
Keywords: η^2 -Dimethylamino(thio)carbene complexes; Molybdenum; Tungsten; Carbene complexes

1. Einleitung

Das Zentralmetall M, die Liganden L_n sowie die beiden Substituenten R¹ und R² prägen die chemischen Eigenschaften von Übergangsmetallcarbenkomplexen [1–3] $[\text{L}_n\text{M}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2]^{n\pm}$ und somit deren grobe Einteilung nach E.O. Fischer bzw. R.R. Schrock. Ausgehend von klassischen Alkyl-, Aryl-, Amino- und Alkoxy-substituenten eröffnet sich für R¹ und R² mittlerweile eine breite Palette mit unterschiedlichsten Vertretern der 14. bis 17. Gruppe im Periodensystem [4–7]. Ergänzt wird die Verbindungsklasse der acyclischen Carbenkomplexe durch neutrale bzw. kationische η^2 -Carbenkomplexe sowie vereinzelte Beispiele mit größeren Ringsystemen wie in $\text{Cp}(\text{CO})_{2-n}(\text{PMe}_3)_n\overline{\text{M}=\text{C}(\text{R})-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_2)\text{COOR}}$ [8] (M = Mo, W; R = alkyl, aryl, n = 0, 1). Für die Gruppe der neutralen, acyclischen Thiocarbenkomplexe stellt die Thiolyse von Alkoxy-carben- [9] oder geeigneten Thionylverbindungen [10,11] eine brauchbare präparative Methode dar. Cyclische η^2 -Thiocar-

benkomplexe $[\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}}][\text{BF}_4]$ hingegen bilden sich bei der Umsetzung von Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)-(alkyl/aryl/diethylaminocarbonyl)-wolfram mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat oder durch Protonierung von Thiomethylcarbenkomplexen [12–14]. Ein weiterer Zugang zu Metall-thia-cyclopropen-Systemen beruht auf der formalen Addition eines SCNMe₂-Kations an ein Metallfragment [15,16].

So führt die Umsetzung der Alkalisalze substituierter Tricarbonylmolybdate bzw. -wolframate mit Dimethylthiocarbamoylchlorid in Tetrahydrofuran zu neutralen η^2 -Thiocarbenkomplexen.



M = Mo, W; L = Cp, $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$, HBpz₃, HB(pzMe₂)₃

	1	2	3	4	5
M	Mo	W	Mo	Mo	W
L	C ₅ H ₅	C ₅ H ₅	C ₅ (CH ₃) ₄ C ₂ H ₅	HBpz ₃	HB(pzMe ₂) ₃

* Corresponding author.

¹ Herrn Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet.

Tabelle 1

¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 1–5 in CD₂Cl₂ (Relative Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern)

	1	2	3	4	5
N(CH ₃) ₂	3.69 (3, s)	3.72 (3, s)	3.59 (3, s)	3.88 (3, s)	3.91 (3, s)
	3.58 (3, s)	3.65 (3, s)	3.56 (3, s)	3.79 (3, s)	3.82 (3, s)
C ₅ H ₅	5.43 (5, s)	5.63 (5, s)	—	—	—
C ₅ (CH ₃) ₄ CH ₂ CH ₃	—	—	1.91 (6, s)	—	—
			1.86 (6, s)		
C ₅ (CH ₃) ₄ CH ₂ CH ₃	—	—	2.30 (2, q)	—	—
C ₅ (CH ₃) ₄ CH ₂ CH ₃	—	—	1.02 (3, t)	—	—
B(N ₂ C ₃ H ₃) ₃	—	—	—	7.83–6.27 (9)	—
B(N ₂ C ₃ H(CH ₃) ₂) ₃	—	—	—	—	5.95/5.87 (3)
B[N ₂ C ₃ H(CH ₃) ₂] ₃					2.83/2.41 (9)
					2.33/2.19 (9)

Die neuen Komplexe fallen als orange bis rote diamagnetische, bei Raumtemperatur stabile Kristallpulver an, die sich in Dichlormethan gut lösen.

2. Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Lösungsmittelfilmspektren von 1–5 enthalten im ν_{CO} -Bereich zwei sehr intensive Metall–Carbonyl-Schwingungen im Bereich von 1830–1950 cm⁻¹ und zusätzlich bei 1560–1570 cm⁻¹ eine schwache Bande für die ν_{CN} -Schwingung.

In den ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 1) finden sich für die *N*-Methylgruppen jeweils zwei Singulets. Ihr Erscheinen beruht auf einer magnetischen Nichtäquivalenz in Folge einer gehinderten Rotation der NMe₂-Gruppe um die C_{Carben}–N-Bindung. Unter Einbeziehung des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom kommt es zur Ausbildung eines partiellen C_{Carben}–N_{Methyl}-Doppelbindungsanteils.

Die bei 20 °C aufgenommenen ¹³C-{¹H}-NMR-Spektren (Tabelle 2) der Verbindungen 1–5 bestätigen die Struktur eines Metalla-thia-cyclopropen-Komplexes. Überraschenderweise findet sich bei Raumtemperatur für beide Carbonylliganden nur ein Signal, während das Carbenkohlenstoffatom unter gegebenen Bedingungen

nur für 4 und 5 gefunden wird. Beide Beobachtungen beruhen möglicherweise auf einem dynamischen Prozeß - kurzzeitige Öffnung der Metall–Schwefel-Bindung mit anschließender Neuorientierung. Erst nach Abkühlen der NMR-Probe auf –80 °C treten im ¹³C-{¹H}-NMR-Spektrum von 1 die Signale für das Carbenkohlenstoffatom [$\delta(\text{Mo}=\text{C}) = 246.7 \text{ ppm}$] und für die Carbonylliganden [$\delta(\text{CO}) = 239.9$ bzw. 242.2 ppm] auf.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen der Komplexe 1–5 liefern mittels der Chemischen Ionisation (1,2,4,5) und Felddesorptionstechnik (4) jeweils das Signal des Molekülions. Bei 1 und 3 beobachtet man zusätzlich das Auftreten der dimeren Komplexe mit $m/z = 614$ (1) und $m/z = 782$ (3).

Nach der Kristallstrukturanalyse liegen 2 und 4 als verzerrte quadratische Pyramiden mit dem Cyclopentadienyl- bzw. Hydrotrispyrazolyliganden in apikaler Position vor (Abbn. 1 und 2). Die Metall–Schwefel-Bindungen beider Komplexe sind mit 255.2(3) pm (2) bzw. 253.1(5) pm (4) als Einfachbindungen anzusehen (vgl. $\text{pzBpz}_3(\text{CO})_2\text{MoCNMe}_2\text{S}$ 255.0(1) pm [17], $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)\text{S}$ 245.9(2) pm [18], $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\eta^2\text{-S}_2\text{CMe})$ 248.5(2) pm und 246.7(1) pm [19]). Der S–C_{Carben}-Abstand stimmt gut mit Werten überein, wie sie für cyclische Komplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\eta^2\text{-S}_2\text{CMe})$ (167.8(5) pm [19]), $(\text{HBpz}_3)(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^2\text{-$

Tabelle 2

¹³C-{¹H}-NMR-Daten der Verbindungen 1–5 (Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hertz in Klammern) in CD₂Cl₂ bzw. CD₃COCD₃ (3)

	1	2	3	4	5
CO	242.2/239.9	233.6	245.6	244.4	227.5
M=C	246.7	— ^a	— ^a	250.6	234.6
N(CH ₃) ₂	49.9/46.4	49.6/46.3	49.1/46.1	51.1/45.8	49.4/42.8
C ₅ H ₅	93.6	93.6	—	—	—
C–CH ₃	—	—	15.6	—	—
C–CH ₂ CH ₃	—	—	111.1	—	—
C–CH ₃	—	—	107.0/105.3	—	—
C–CH ₂ CH ₃	—	—	10.6	—	—
C–CH ₂ CH ₃	—	—	19.8	—	—
B(N ₂ C ₃ H ₃) ₃	—	—	—	145.4–106.6	—
B[N ₂ C ₃ H(CH ₃) ₂] ₃	—	—	—	—	151.6–106.5

^a Nicht eindeutig beobachtet.

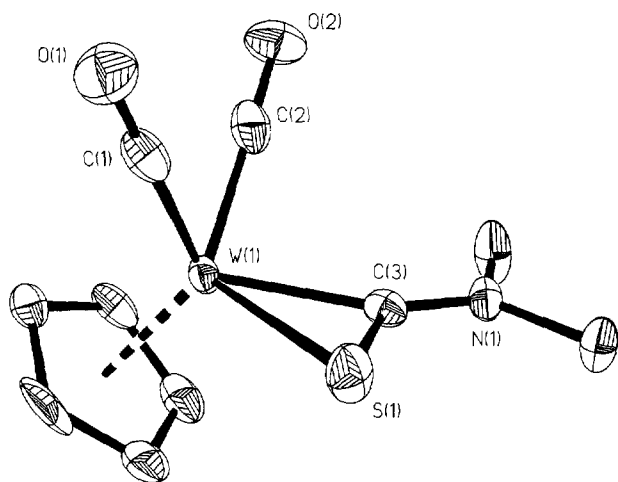


Abb. 1. Kristallstruktur von **2** (ORTEP-Darstellung ohne Wasserstoffatome); ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$): W(1)–C(1) 196.4(12), W(1)–C(2) 192.9(11), W(1)–C(3) 209.8(10), W(1)–S(1) 255.2(3), S(1)–C(3) 169.4(1.0), N(1)–C(3) 130.3(13); W(1)–S(1)–C(3) 54.8(3), S(1)–W(1)–C(3) 41.3(3), W(1)–C(3)–S(1) 83.9(4), W(1)–C(3)–N(1) 146.8(8), C(1)–W(1)–C(2) 76.4(4), C(2)–W(1)–C(3) 86.0(4), S(1)–W(1)–C(2) 115.3(3), C(1)–W(1)–C(3) 108.1(4), S(1)–C(3)–N(1) 129.3(8).

S_2CNEt) (171.84(3) pm) [20] oder $[(HBpz_3)(CO)_2W(\eta^2-CH(SMe))^+]$ (172(2) pm) [21] gefunden werden. Aus der Winkelsumme von 360.0° am Carbenkohlenstoffatom C(3) ergibt sich die trigonalplanar Anordnung des Fragments W(1)–C(3)–S(1)–N(1). Der jeweilige Metall–Carbenkohlenstoff-Abstand ist in beiden Komplexen **2** (W(1)–C(3) = 209.8(10) pm) und **4** (Mo(1)–C(3) = 209(2) pm) mit entsprechenden

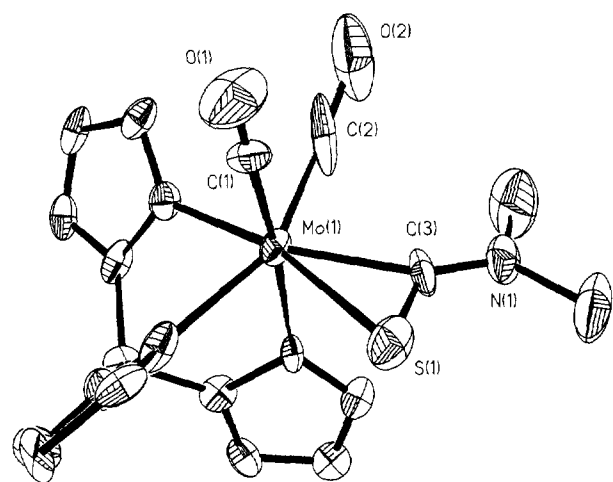


Abb. 2. Kristallstruktur von **4** (ORTEP-Darstellung ohne Wasserstoffatome); ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$): Mo(1)–C(1) 191(2), Mo(1)–C(2) 181(3), Mo(1)–C(3) 209(2), Mo(1)–S(1) 253.1(5), S(1)–C(3) 168(2), C(3)–N(1) 129(2); Mo(1)–S(1)–C(3) 55.3(4), S(1)–Mo(1)–C(3) 41.2(5), Mo(1)–C(3)–N(1) 146(2), C(1)–Mo(1)–C(2) 76.5(8), C(1)–Mo(1)–C(3) 99.7(6), S(1)–Mo(1)–C(1) 85.2(5), C(2)–Mo(1)–C(3) 79.0(8), S(1)–C(3)–N(1) 131(2).

Werten von literaturbekannten M=C-Doppelbindungen vereinbar $pzBpz_3(CO)_2MoCNMe_2S$ 207.6 pm, $[Cp(CO)_2WC(Ph)SMe][BF_4]$ 195.3 pm [22], $(CO)_3(PPh_3)MnCNMe_2S$ 192.4(6) pm [23].

3. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter (CuO-Katalysator der Fa. BASF, Molekularsieb) Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Methoden getrocknet und anschließend über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Infrarotspektren (Lösungsmittelfilme unter Verwendung von CaF_2 -Küvetten): Perkin–Elmer 1600 FT-IR. NMR-Spektren: FT-NMR-Spektrometer Jeol JNM-GX 270 mit Kühleinrichtung [(Meßfrequenzen: 1H -NMR: 270.27 MHz; ^{13}C -NMR: 67.94 MHz; ^{31}P -NMR: 109.37 MHz); 1H -NMR: Chemische Verschiebungen relativ zum Restsignal des Lösungsmittels ($CDHCl_2$: $\delta = 5.32$ ppm; CD_2HNO_2 : $\delta = 4.33$ ppm); ^{13}C -NMR: Lösungsmittel als interner Standard (CD_2Cl_2 : $\delta = 53.8$; CD_3NO_2 : $\delta = 62.8$ ppm); ^{31}P -NMR: 85 proz. Phosphorsäure als externer Standard]. Massenspektren: Finnigan MAT 90, Molmassen bezogen auf ^{184}W . Kristallstrukturanalyse (Tabelle 3): Datenaufarbeitung: Lorentz- und Polarisationskorrektur mit nachfolgender empirischer Absorptionskorrektur [24] (ψ -Scan-Verfahren). Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (SHELXS-86 [25]) und anschließend nach einem Vollmatrix-LSQ-Verfahren unter Berücksichtigung der F^2 -Werte verfeinert (SHELXL-93 [26]). Alle Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die Wasserstoffatomlagen an den Kohlenstoffatomen sind in idealer Geometrie berechnet (Reiter-Modell). Die Standardabweichungen und R -Werte von Verbindung **4** sind aufgrund der schlechten Kristallgüte sehr hoch und die Wasserstoffatome konnten daher nicht lokalisiert werden. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München.

3.1. Darstellung der Tricarbonylmetallate

Molybdänhexacarbonyl bzw. Wolframhexacarbonyl wird mit dem entsprechenden Alkalisalz des Liganden L ($L = C_5H_5$, $C_5(CH_3)_4CH_2CH_3$, $HBpz_3$, $HB(pzMe_2)_3$) in THF unter Rückfluß erhitzt. Mit Ausnahme von $HB(pzMe_2)_3$ werden die Metallhexacarbonylkomplexe und das betreffende Alkalisalz im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Im Falle $L = HB(pzMe_2)_3$ beträgt das Verhältnis Hexacarbonyl–Ligand 1:3. Reaktionsdauer: $Na[CpMo(CO)_3]$ 12 h, $Na[CpW(CO)_3]$ 12 h,

Tabelle 3

Kristalldaten zur Strukturbestimmung ^a von **2** und **4**

Summenformel	C ₁₀ H ₁₁ NO ₂ SW	C ₂₈ H ₃₂ B ₂ Mo ₂ N ₁₄ S ₂
Molmasse	393.11	906.30
Temperatur (K)	213(2)	213(2)
Wellenlänge (pm)	MoK α (71.073)	MoK α (71.073)
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ (Nr. 4)	P1 (Nr. 2)
Zelldimensionen		
<i>a</i> (pm)	852.7(5)	1088.0(3)
<i>b</i> (pm)	669.5(1)	1180.1(3)
<i>c</i> (pm)	1013.2(2)	1513.4(3)
α (°)	90	108.62(2)
β (°)	99.99(1)	90.93(3)
γ (°)	90	90.66(3)
Zellvolumen (nm ³)	0.5696(4)	1.8409(8)
Z	2	2
Berechnete Dichte (g cm ⁻³)	2.292	1.635
Absorptionskoeff. (mm ⁻¹)	10.301	0.850
<i>F</i> (000)	368	912
Kristallgröße (mm)	0.4 × 0.25 × 0.1	0.4 × 0.4 × 0.2
Gemessener θ Bereich (°)	3.43 bis 24.50	3.20 bis 20.49
Indexbereich	-1 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -1 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	0 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	1458	3466
Unabhängige Reflexe	1207 (<i>R</i> _{int} = 0.0255)	3219 (<i>R</i> _{int} = 0.01539)
Beobachtete Reflexe	1150 mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2838 mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)
Absorptionskorrektur		ψ -Scan
Strukturverfeinerung		Full-matrix Least-Squares an <i>F</i> ²
Parameter	136	466
Goodness-of-Fit an <i>F</i> ²	1.131	1.104
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0226, <i>wR</i> 2 = 0.0590	<i>R</i> 1 = 0.0792, <i>wR</i> 2 = 0.1952
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0250, <i>wR</i> 2 = 0.0601	<i>R</i> 1 = 0.0912, <i>wR</i> 2 = 0.2453
Restelektronendichte (e ⁻ nm ⁻³) ρ_{\max} , ρ_{\min}	0.65, -1856	1503, -1338

^a Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 406405 und 406406, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

K[{C₅(CH₃)₄CH₂CH₃]Mo(CO)₃] 16 h, Na[HBpz₃Mo(CO)₃] 24 h, Na[HB(pzMe₂)₃W(CO)₃] 3 Wochen. Die Salze werden infrarotspektroskopisch identifiziert und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

3.2. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -dimethylamino(thio)carben)-molybdän (**1**)

Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 5.64 g (0.02 mol) Na[CpMo(CO)₃] in 100 mL THF mit 2.47 g (0.02 mol) Dimethylthiocarbamoylchlorid versetzt und 16 h geführt. Hierbei treten Farbvertiefung von Hellrot zu Dunkelrot und CO-Entwicklung auf. Nach Abtrennen des gebildeten Natriumchlorids durch Filtration (Kieselgel, Merck, -78 °C) wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und auf Kieselgel (Merck, -30 °C) aufgezogen. Man eluiert mit Pentan zuerst eine intensiv rosafarbene Zone, welche ein noch nicht identifizierte Verbindung enthält. Mit Pentan-Dichlormethan wird schließlich das Produkt als rote Zone isoliert. Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum führt zu einem roten Pulver. Ausb. 2.7 g (42% bez. auf Na[CpMo(CO)₃]). IR (CH₂Cl₂): ν (CO) [cm⁻¹] = 1942

vs, 1846 vs, 1567 s. MS (CI): *m/z* = 307 [K]⁺. Gef.: C, 39.30; H, 3.62; N, 4.49; Mo, 32.57. C₁₀H₁₁MoNO₂S (306.2). Ber.: C, 39.22; H, 3.62; N, 4.57; Mo, 31.33%.

3.3. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -dimethylamino(thio)carben)-wolfram (**2**)

Analog Sektion 3.2. werden 8.52 g (0.024 mol) Na[CpW(CO)₃] in 30 mL THF mit Dimethylthiocarbamoylchlorid 2.96 g (0.024 mol) umgesetzt und nach 48 h aufgearbeitet Rotes Pulver. Kristallisieren aus Dichlormethan (bei -38 °C) ergibt rote Kristalle. Ausb. 5.2 g (55% bez. auf Na[CpW(CO)₃]). IR (CH₂Cl₂): ν (CO) [cm⁻¹] = 1931 vs, 1833 vs, 1574 m. MS (CI): *m/z* 395 [K]⁺. Gef.: C, 30.36; H, 2.78; N, 3.60; S, 8.15; W, 46.09. C₁₀H₁₁WNO₂S (393.1). Ber.: C, 30.55; H, 2.82; N, 3.56; S, 8.15; W, 46.76%.

3.4. Dicarbonyl(η^5 -ethyl(tetramethyl)cyclopentadienyl)(η^2 -dimethylamino(thio)carben)-molybdän (**3**)

Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 0.72 g (1.95 mmol) K[{C₅(CH₃)₄CH₂CH₃]Mo(CO)₃] in 30 mL THF mit 0.24 g (1.95 mmol) Dimethylthiocar-

bamoylchlorid versetzt und 24 h gerührt. Die Farbe wechselt von Hellrot zu Dunkelrot. Die Lösung wird abdekantiert und über Kieselgel (Merck, -78°C) gefrittet. Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum führt zu dunkelroten Kristallen. Ausb. 0.73 g (96% bez. auf $\text{K}[\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{CH}_2\text{CH}_3\}\text{Mo}(\text{CO})_3]$). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1926 vs, 1830 vs, 1565 m. MS (FD): m/z = 391 $[\text{K}]^+$. Gef.: C, 46.47; H, 5.73; N, 3.68; Mo, 23.15. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{MoNO}_2\text{S}$ (389.4). Ber.: C, 46.78; H, 5.68; N, 3.35; Mo, 22.93%.

3.5. Dicarboxyl(hydrotrispyrazolylborato)(η^2 -dimethylamino(thio)carben)-molybdän (4)

Zu einer Lösung von 0.81 g (2.46 mmol) $\text{K}[\text{HBpz}_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$ in 50 mL THF gibt man bei 25°C 0.3 g (2.46 mmol) Dimethylthiocarbamoylchlorid und rührt 3 h, wobei die Farbe von Gelb zu Orange wechselt. Aufarbeitung wie bei Sektion 3.4. Orangefarbenes Pulver. Ausb. 1.03 g (92% bez. auf $\text{K}[\text{HBpz}_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1937 vs, 1838 vs, 1559 m. MS (CI): m/z = 455 $[\text{K}]^+$. Gef.: C, 36.73; H, 3.69; S, 7.33. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BMoN}_7\text{O}_2\text{S}$ (454.3). Ber.: C, 37.06; H, 3.55; S, 7.06%.

3.6. Dicarboxyl(3,4-dimethylhydrotrispyrazolylborato)(η^2 -dimethylamino(thio)carben)-wolfram (5)

Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 0.54 g (1.08 mmol) $\text{K}[\text{HB}(\text{pzMe}_2)_3\text{W}(\text{CO})_3]$ in 30 mL THF mit 0.13 g (1.08 mmol) Dimethylthiocarbamoylchlorid versetzt und 16 h unter Rückfluß (66°C) gerührt. Die Farbe wechselt von Gelb nach Rot. Weitere Aufarbeitung wie unter Sektion 3.2. beschrieben. Rotes Pulver. Ausb. 0.51 g (76% bez. auf $\text{K}[\text{HB}(\text{pzMe}_2)_3\text{W}(\text{CO})_3]$). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 1933 vs, 1929 vs. MS (CI): m/z = 625 $[\text{K}]^+$. Gef.: C, 38.18; H, 4.41; N, 15.79; W, 28.52. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{BN}_7\text{O}_2\text{SW}$ (625.4). Ber.: C, 38.39; H, 4.49; N, 15.72; W, 29.38%.

Dank

Wir danken Herrn M. Barth, Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner für die elementaranalytischen bzw.

massenspektrometrischen Untersuchungen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung dieser Arbeiten.

Literaturverzeichnis

- [1] E.O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 580.
- [2] K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1983.
- [3] H.P. Kim, R.J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.* 27 (1987) 51.
- [4] C.P. Casey, T.J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5833.
- [5] E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreißl, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3842.
- [6] E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreißl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 656.
- [7] A.E. Bruce, A.S. Gamble, T.L. Tonker, J.L. Templeton, *Organometallics* 6 (1987) 1350.
- [8] C.M. Stegmair, W. Schütt, W. Ullrich, P. Kiprof, J. Ostermeier, F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 447 (1993) 251.
- [9] E.O. Fischer, M. Leupold, C.G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* 105 (1972) 130.
- [10] W. Petz, *J. Organomet. Chem.* 205 (1981) 203.
- [11] R.A. Pickering, R.A. Jacobsen, R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 817.
- [12] F.R. Kreißl, N. Ullrich, J. Ostermeier, W. Schütt, *J. Organomet. Chem.* 459 (1993) C6.
- [13] H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobsen, R.J. Angelici, *Organometallics* 5 (1986) 2481.
- [14] H.P. Kim, R.J. Angelici, *Organometallics* 5 (1986) 2489.
- [15] P.M. Treichel, W.K. Dean, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1972) 804.
- [16] W.K. Dean, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) 353.
- [17] T. Desmond, J. Lalor, B. O'Sullivan, *J. Organomet. Chem.* 381 (1990) C33.
- [18] N. Ullrich, Dissertation, Technische Universität München, 1991.
- [19] F.R. Kreißl, N. Ullrich, *J. Organomet. Chem.* 361 (1989) C30.
- [20] K.B. Shiu, J.Y. Lee, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3565.
- [21] H.P. Kim, S. Kim, P.A. Jacobsen, R. Angelici, *Organometallics* 3 (1984) 1124.
- [22] N. Ullrich, C. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck, F.R. Kreißl, *Z. Naturforsch. Teil B*: 45 (1990) 921.
- [23] W.K. Dean, J.B. Wetherington, J.W. Moncrief, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1566.
- [24] A.C.T. North, D. Phillips, F.S. Mathews, *Acta. Crystallogr. Sect. A*: 24 (1968) 351.
- [25] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86: Program for Crystal Structure Solutions*, Göttingen, 1986.
- [26] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93: Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen, 1993.