

LEWIS-SÄURE-INDUZIERTE FRAGMENTIERUNG VON PENTA-CARBONYL{DIORGANYLAMINO[METHOXY(PHENYL)METHYLEN-AMINO]CARBEN}CHROM-KOMPLEXEN: EIN NEUER SYNTHESWEG FÜR KATIONISCHE AMINOCARBIN-KOMPLEXE

ROBERT MÄRKL und HELMUT FISCHER *

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. Februar 1984)

Summary

Pentacarbonyl{diorganylamino[methoxy(phenyl)methyleneamino]carbene}chromium(0) complexes, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{NR}_2)\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{OMe}]$ (I) (a: R = Me; b: R = i-Pr; c: R = Ph), react with three equivalents of boron trichloride to give cationic aminocarbyne complexes, $[(\text{CO})_5\text{Cr}\equiv\text{C}\equiv\text{NR}_2]\text{BCl}_4$ (IIa–IIc), via fragmentation. Cationic diarylamino-carbyne complexes which up to now could not be prepared by other routes can also be synthesized. The BCl_4^- salts can be converted with SbCl_5 into the more stable SbCl_6^- salts and with AgBF_4 into the BF_4^- salts, respectively. The reactions of Ia and its tungsten analogue with a deficiency of BBr_3 give carbene complexes in which the methoxy group is substituted by bromide.

Zusammenfassung

Pentacarbonyl{diorganylamino[methoxy(phenyl)methylenamino]carben}chrom-(0)-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{NR}_2)\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{OMe}]$ (I) (a: R = Me; b: R = i-Pr; c: R = Ph), reagieren mit drei Äquivalenten Bortrichlorid unter Fragmentierung und Bildung von kationischen Aminocarb-Complexen $[(\text{CO})_5\text{Cr}\equiv\text{C}\equiv\text{NR}_2]\text{BCl}_4$ (IIa–IIc). Dieses Syntheseverfahren eignet sich auch zur Darstellung von auf anderen Wegen bisher nicht zugänglichen kationischen Diarylamino-carbin-Komplexen. Die BCl_4^- -Salze können mit SbCl_5 in die stabileren SbCl_6^- -Salze bzw. mit AgBF_4 in die BF_4^- -Salze übergeführt werden. Die Reaktionen von Ia und dessen Wolframanalogon mit BBr_3 im Unterschuss hingegen liefern Carben-Komplexe, in denen die Methoxygruppe durch Bromid substituiert ist.

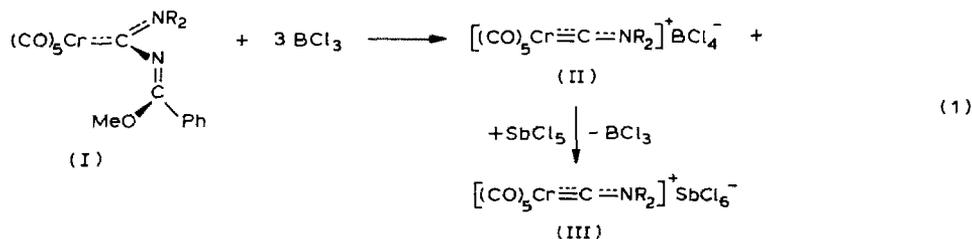
Einleitung

Kationischen Aminocarb-Complexen des Typs $[(\text{CO})_5\text{M}\equiv\text{C}\equiv\text{NR}_2]^+\text{BF}_4^-$ (1) kommt für die Synthese von auf anderem Weg nicht darstellbaren Carben-Komple-

zen besondere Bedeutung zu. So reagiert z.B. der Komplex **1** ($M = \text{Cr}$, $R = \text{Et}$) mit einer Reihe von Nucleophilen X^- unter Addition von X^- an das Carbin-Kohlenstoffatom und Bildung von Aminocarben-Komplexen $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{X})\text{NET}_2]$ (Vergl. [1] und dort zitierte Literatur). In den Verbindungen **1** ist jedoch auch ein beträchtliches synthetisches Potential als " CNR_2^+ -Quellen" zu vermuten, obwohl die Reaktivität von **1** gegenüber polaren organischen Substraten noch wenig untersucht ist. Die systematische Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Komplexe **1** wurde bisher zum einen durch ihren relativ schwierigen, aufwendigen und im allgemeinen nur mit mässigen Ausbeuten (20–35% bez. auf $(\text{CO})_6\text{M}$) verbundenen Darstellungsweg behindert. Zum anderen scheint die übliche Synthesemethode (sukzessive Umsetzung von $(\text{CO})_6\text{M}$ mit LiNR_2 , $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ [2] und BF_3 [3]) auf die Verwendung der sehr stark nucleophilen Lithiumdialkylamide beschränkt zu sein. Wir berichten nun über einen neuen, einfachen und breit anwendbaren Syntheseweg, der kationische Aminocarbin-Komplexe in guten bis sehr guten Ausbeuten — bezogen auf $(\text{CO})_6\text{M}$ — liefert.

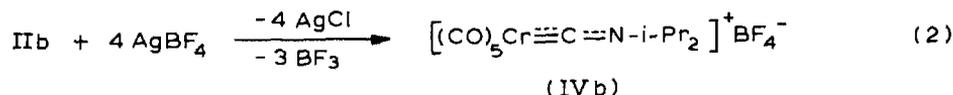
Präparative Ergebnisse

Setzt man Pentacarbonyl{diorganylamino[methoxy(phenyl)methylenamino]carben}chrom(0) (Ia–Ic) in einem Gemisch von Dichlormethan/Pentan (1/1) mit drei Äquivalenten Bortrichlorid bei -20°C um, so färbt sich die Reaktionslösung sofort intensiv rot. Gleichzeitig scheidet sich Pentacarbonyl(diorganylaminocarbin)chrom-tetrachlorborat (IIa–IIc) in Form eines feinkristallinen, roten Niederschlags ab. Durch Behandeln mit einem Äquivalent Antimonpentachlorid lassen sich die Tetrachlorboratsalze nahezu quantitativ in die stabileren Hexachloroantimonatsalze (IIIa–IIIc) überführen (Gl. 1).



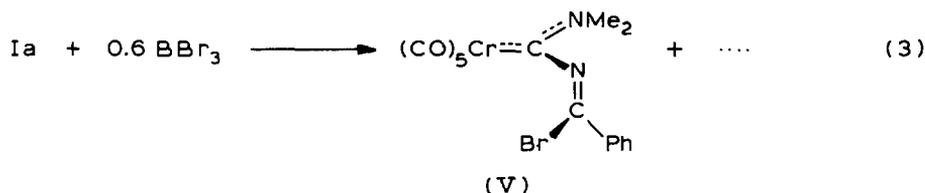
(I, II, III $R = \text{Me}$ (a), $i\text{-Pr}$ (b), Ph (c))

Die Tetrafluorboratsalze sind durch Umsetzung mit AgBF_4 zugänglich. Dies liess sich am Beispiel von IIb zeigen: die Reaktion von IIb mit vier Äquivalenten AgBF_4 liefert IVb in 88% Ausbeute (Gl. 2).



Die neuen kationischen Carbin-Komplexe sind ziegel- bis rubinrote, diamagnetische, thermolabile Verbindungen, die sich in Dichlormethan gut, in Tetrahydrofuran schlecht und in Diethylether bzw. Hexan nicht lösen. Um maximale Ausbeuten an IIa–IIc zu erzielen, müssen drei Äquivalente BCl_3 mit Ia–Ic umgesetzt werden. Versetzt man hingegen eine Lösung von Ia in Dichlormethan bei -20°C

langsam mit 0.6 Äquivalenten Bortribromid in Dichlormethan, so färbt sich die Lösung zunächst rot und dann langsam gelb. Nach Entfernen des Solvens lässt sich aus dem Reaktionsgemenge {(Brom(phenyl)methylenamino]dimethylaminocarben}pentacarbonylchrom(0) (V) mit Pentan extrahieren (Gl. 3).



Die analoge Wolframverbindung (VI) erhält man durch Umsetzung von Pentacarbonyl{dimethylamino[methoxy(phenyl)methylenamino]carben}wolfram(0) mit 0.6 Äquivalenten BBr_3 . Die Komplexe V und VI sind gelb, kristallin, in Dichlormethan gut, in Diethylether und Pentan hingegen nur mässig löslich. Unter Stickstoff sind sie bei Raumtemperatur weitgehend stabil.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der Verbindungen IIb, IIIa–IIIc und IVb zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich in polaren Solventien drei Absorptionen mit relativ grosser Halbwertsbreite (Tab. 1). Die Anzahl der Banden entspricht der eines Pentacarbonylkomplexes mit lokaler C_{4v} -Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts. Die Zuordnung der CO-Streckschwingungen erfolgte unter Berücksichtigung der Annahme, dass der kationische Carbinligand durch seine im Vergleich zu Kohlenmonoxid grössere π -Akzeptorstärke die Rückbindung vom Metallatom zum in *trans*-Stellung angeordneten Carbonylliganden schwächt und somit die $A_1^{(1)}$ -Bande bei höherer Wellenzahl liegen sollte als die $A_1^{(2)}$ -Absorption. Entsprechend wurde bei der Röntgenstrukturanalyse von **1** ($\text{M} = \text{Cr}$, $\text{R} = \text{Et}$) [4] für die Cr–CO(*trans*)-Bindung ein signifikant grösserer Bindungsabstand gefunden (198.1 pm) als im Mittel für die Cr–CO(*cis*)-Bindungen (187 pm). Im Vergleich zu den Edukten Ia–Io sind die Absorptionen um ca. 100 cm^{-1} nach höheren Frequenzen verschoben. Die Carbenkomplexe V und VI zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich jeweils vier Banden (in Hexan): 2060 (m, $A_1^{(2)}$), 1978 (w, B_1), 1938 (vs, E), 1932 cm^{-1} (sh, $A_1^{(1)}$) für V; 2068 (m, $A_1^{(2)}$), 1975 (w, B_1), 1938 (vs, E), 1931 cm^{-1} (sh, $A_1^{(1)}$) für VI. Gegenüber den Edukten sind die Absorptionen gleicher Rasse um 2–12 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben,

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN VON $[(\text{CO})_5\text{Cr} \equiv \text{C} \equiv \text{NR}_2]^+ \text{X}^-$ IN CM^{-1} (-30°C)

Komplex	R	X	$A_1^{(1)}$ (m)	$A_1^{(2)}$ (s,sh)	E (vs)
IIIa	Me	SbCl_6^a	2140	2037	2025
IIb	i-Pr	BCl_4^b	2140	2038	2025
IVb	i-Pr	BF_4^a	2135	2041	2028
IIIb	i-Pr	SbCl_6^a	2134	2046	2032
IIIc	Ph	SbCl_6^c	2143	2067	2038

^a In 1,1,2-Trichlorethan. ^b In THF. ^c In Dichlormethan.

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN VON [(CO)₅Cr≡C=NR₂]⁺X⁻ IN CD₂Cl₂ UND VON (CO)₅M[C(NMe₂)N=C(Ph)Br] (V: M = Cr, VI: M = W) IN CD₃COCD₃ (δ-Werte in ppm bez. auf CHCl₂ bzw. CHD₂COCD₃)

Komplex	R	X	N-CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	Temp. (°C)
IIIa	Me	SbCl ₆	3.48(s)				-30
IIb	i-Pr	BCl ₄		3.78(h,1)	1.55(d,6)		-40
IVb	i-Pr	BF ₄		3.73(h,1)	1.48(d,6)		-30
IIIb	i-Pr	SbCl ₆		3.83(h,1)	1.68(d,6)		-50
IIIc	Ph	SbCl ₆				7.45(m) 7.68(m)	-50
V			3.30(s,3) (E) 3.96(s,3) (Z)			7.78(m,3) 8.20(m,2)	RT
VI			3.30(s,3) (E) 3.90(s,3) (Z)			7.80(m,3) 8.20(m,2)	RT

entsprechend einer geringfügigen Verringerung des σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnisses des Carbenliganden. Die Absorptionen der C=N-Streckschwingung liegen bei 1655 (V) bzw. 1660 cm⁻¹ (VI) (Eduktkomplexe: 1680 bzw. 1677 cm⁻¹ [5]).

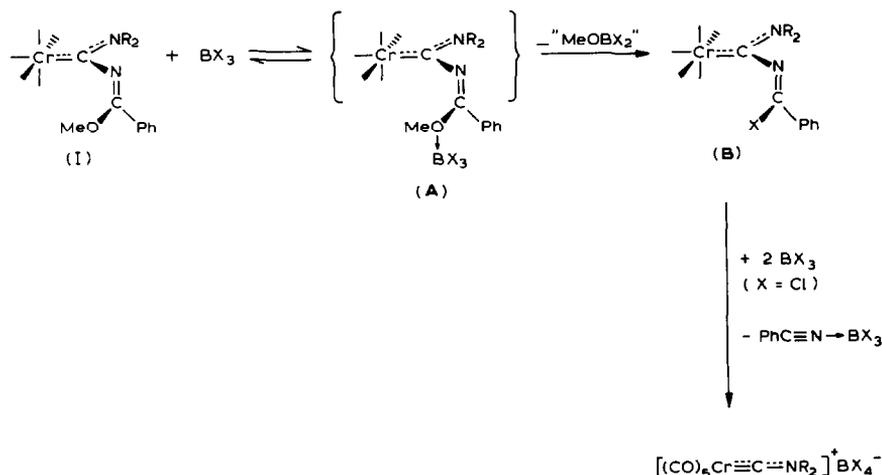
In den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2) beobachtet man für die Methyl-Verbindung IIIa ein Singulett und für die Isopropyl-Komplexe IIb–IVb jeweils nur ein Heptett und ein Dublett der relativen Intensität 1/6. Die beiden Methyl- in IIIa bzw. Isopropylgruppen in IIb–IVb sind somit kernmagnetisch äquivalent. Dies deutet auf das Vorliegen einer linearen Cr–C–NR₂-Gruppierung hin. Die Werte der chemischen Verschiebung belegen eine deutliche Entschirmung der Protonen im Vergleich zu Dimethyl-, Diisopropyl- bzw. Diphenylamin und lassen somit auf eine Beteiligung des Stickstoffatoms an der Delokalisierung der positiven Ladung schliessen [4b]. In Übereinstimmung mit einem partiellen Doppelbindungscharakter der C(Carben)–NMe₂-Bindung beobachtet man bei den Carben-Komplexen V und VI zwei Singuletts für die NMe-Protonen, entsprechend ihrer E- bzw. Z-Stellung. Gegenüber den N–Me-Resonanzen der Edukte sind diejenigen von V und VI zu tieferem Feld hin verschoben. Die Resonanzen der aromatischen Protonen sind infolge anisotroper Einflüsse des Bromatoms in zwei deutlich getrennte Multipletts aufgespalten.

In den ¹³C-NMR-Spektren (CD₂Cl₂, -50°C, δ-Werte in ppm bez. auf Dichlormethan-d₂) findet man für die Isopropylverbindung IIIb Signale bei 285.1 [C(Carbin)], 207.3 [CO(cis)], 201.7 [CO(trans)], 61.1 [NCH(CH₃)] und 22.6 [CH(CH₃)] sowie für die Phenylverbindung IIIc Peaks bei 273.7 [C(Carbin)], 205.5 [CO(cis)], 198.2 [CO(trans)] und 133.4, 131.3, 123.0 [C(Aromat)]. Die Resonanz des Carbinkohlenstoffatoms wird dabei bei der Variation der Aminogruppe NR₂ in der Reihe R = Ph, R = Et ([C(Carbin)]: 282.2 ppm [3]) und R = i-Pr zu niedrigerem Feld hin verschoben.

Diskussion

Durch die Umsetzung von Pentacarbonyl{diorganylamino[methoxy(phenyl)methylenamino]carben}chrom(0) mit BCl₃ sind kationische Aminocarbin-Komplexe

auf einem neuen Weg in sehr guten Ausbeuten zugänglich. Die Beobachtung, dass maximale Ausbeuten erst bei Verwendung von drei Äquivalenten BCl_3 erzielt werden sowie die Bildung eines isolierbaren MeO/Br -Substitutionsproduktes bei Verwendung eines Unterschusses an BBr_3 deuten auf den in Schema 1 dargestellten Reaktionsablauf hin.



SCHEMA 1

Für eine reversible Addition von BX_3 an I bei tiefen Temperaturen gibt es spektroskopische Hinweise, das Addukt A liess sich bisher jedoch noch nicht in reiner Form isolieren. Abspaltung von " MeOBX_2 " (Austausch von OMe gegen X, möglicherweise in Form eines S_{Ni} -Mechanismus) ergibt B, das für $\text{X} = \text{Br}$ isoliert werden kann und stabil ist. Der Austausch von OMe durch Br ($\text{I} \rightarrow \text{B}$) führt allerdings zu einer Schwächung der C(Carben)-N(=C)-Bindung. Gleichzeitig wird — spektroskopisch nachweisbar — die C(Carben)-NR₂-Bindung durch eine erhöhte Beteiligung des freien Elektronenpaares am Stickstoff an der partiellen C(Carben)-N-Doppelbindung gestärkt. Für $\text{X} = \text{Cl}$ ist eine noch stärkere C(Carben)-N(=C)-Bindungsschwächung zu erwarten (Vergleiche hierzu die unterschiedlichen induktiven Substituentenparameter von OMe, Br und Cl [6]). Die Verbindung B reagiert daher mit BCl_3 im Überschuss unter Fragmentierung: X^- ($\text{X} = \text{Cl}$) reagiert mit BCl_3 zu BCl_4^- und das abgespaltene $\text{PhC}\equiv\text{N}$ bildet mit BCl_3 ein Benzonitril-Bortrichlorid-Addukt. Bei einem geringeren als dem optimalen, dreifachen Überschuss an BCl_3 lässt sich Benzonitril anhand seines charakteristischen Geruchs wahrnehmen.

Da die Ausgangscarben-Komplexe I sehr gut und in hohen Ausbeuten durch sukzessive Umsetzung von Hexacarbonylchrom mit Phenyllithium und $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ [7] sowie nachfolgende Insertion von $\text{R}_2\text{NC}\equiv\text{N}$ in die Chrom-Carbenkohlenstoff-Bindung [5] zugänglich sind, lassen sich Aminocarbin-Komplexe über die Lewis-Säure-induzierte Fragmentierung von Gl. 1 in 55 bis 60% Ausbeute (bez. auf käufliches $(\text{CO})_6\text{Cr}$) erhalten. Dies stellt nahezu eine Verdoppelung der Ausbeute gegenüber dem bisherigen Verfahren dar (sukzessive Reaktion von $(\text{CO})_6\text{Cr}$ mit $\text{Li}[\text{NR}_2]$, $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ und BF_3 [2,3]). Mit Ausnahme des letzten Reaktionsschritts (Gl. 1) können beim neuen Syntheseweg alle Stufen bei Raumtemperatur im 20–50 g

Massstab durchgeführt werden. Von besonderem Interesse ist dabei, dass sich das Verfahren nach Gl. 1 sowohl für die Darstellung von Dialkylaminocarbin- als auch von Diarylaminocarbin-Komplexen eignet. Letztere konnten auf dem üblichen Weg aufgrund der geringen Nucleophilie von Lithiumdiarylamiden bisher nicht synthetisiert werden. Eine Erweiterung auf Komplexe des Molybdäns und Wolframs scheint ebenfalls möglich. Der Komplex IVa konnte noch auf einem alternativen Weg durch Cl^- -Abspaltung aus $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{Cl})\text{NMe}_2]$ erhalten werden [8]. Dieser Weg ist jedoch durch die geringe Ausbeute von 15% begrenzt, mit der der Chlor(dimethylamino)carben-Komplex bei der Synthese aus $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Me}_2\text{N} = \text{CCl}_2]\text{Cl}$ anfällt [9].

Experimentelles

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) N_2 -gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert.

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 580. ^1H -NMR-Spektren: JEOL PMX-60. ^{13}C -NMR-Spektren: JEOL FX 60. Massenspektrum: Varian MAT 311A.

Der Komplex Ia wurde nach Literaturangaben [5], die Verbindungen Ib und Ic wie in [5] für Ia beschrieben dargestellt.

1. *Pentacarbonyl(diisopropylaminocarbin)chrom-tetrachloroborat (IIb)*

2.00 g (4.56 mmol) Ib werden bei -30°C in 30 ml Pentan/Dichlormethan (1/1) gelöst und portionsweise mit 1.61 g (13.7 mmol) Bortrichlorid versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich sofort rot, und es fällt ein roter, feinkristalliner Niederschlag aus. Die Lösung wird im Hochvakuum zur Trockne gebracht (-40°C) und der Rückstand bei -50°C in 10 ml Dichlormethan aufgenommen. Das Produkt ist durch Zugabe von 100 ml Diethylether als roter Niederschlag fällbar. Man filtriert ab und wiederholt diesen Reinigungsschritt zweimal. Das rote Kristallpulver wird bei -50°C im Hochvakuum getrocknet und aus Dichlormethan/Diethylether (10/1) umkristallisiert. Rubinrote Kristalle. Ausb.: 1.81 g (86.4% bez. auf Ib). Analyse: Gef.: C, 31.97; H, 3.19; Cl, 30.93; Cr, 11.28; N, 2.74; O, 17.76. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BCl}_4\text{CrNO}_5$ ber.: C, 31.55; H, 3.09; Cl, 31.04; Cr, 11.38; N, 3.07; O, 17.51%. Mol.-Gew.: 456.87.

2. *Pentacarbonyl(dimethylaminocarbin)chrom-hexachloroantimonat (IIIa)*

Zu einer Lösung von 540 mg (1.41 mmol) Ia in 20 ml Pentan/Dichlormethan (1/1) werden bei -10°C 500 mg (4.23 mmol) Bortrichlorid zugetropft. Die gelbe Lösung färbt sich sofort rot, und es fällt ein hellroter Niederschlag aus. Nach einer Stunde Rühren wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wird bei -50°C in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit 421 mg (1.41 mmol) Antimonpentachlorid versetzt. Man beobachtet eine Farbintensivierung. Die Lösung wird dann auf -70°C abgekühlt, das Salz durch Zugabe von 100 ml vorgekühltem Diethylether ausgefällt, abfiltriert und aus Dichlormethan/Diethylether (10/1) umkristallisiert. Rubinrote Kristallnadeln. Ausb.: 610 mg (74.3% bez. auf Ia). Analyse: Gef.: C, 16.25; H, 1.22; Cl, 36.89; Cr, 8.56; N, 2.17; O, 14.06; Sb, 21.70. $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_6\text{CrNO}_5\text{Sb}$ ber.: C, 16.49; H, 1.04; Cl, 36.51; Cr, 8.92; N, 2.40; O, 13.73; Sb, 20.90%. Mol.-Gew.: 582.66.

3. *Pentacarbonyl(diisopropylaminocarbin)chrom-hexachloroantimonat (IIIb)*

3.25 g (7.41 mmol) Ib in 60 ml Dichlormethan/Pentan (2/1) werden bei -40°C analog 2 zunächst mit 3.51 g (29.9 mmol) Bortrichlorid und anschliessend mit 2.22 g (7.42 mmol) Antimonpentachlorid umgesetzt und aufgearbeitet. Rubinrote Kristallnadeln. Ausb.: 4.00 g (84.5% bez. auf Ib). Analyse: Gef.: C, 22.90; H, 2.17; Cl, 32.84; Cr, 7.85; N, 2.12; O, 12.92. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{CrNO}_5\text{Sb}$ ber.: C, 22.67; H, 2.21; Cl, 33.30; Cr, 8.14; N, 2.19; O, 12.52%. Mol.-Gew.: 638.71.

4. *Pentacarbonyl(diphenylaminocarbin)chrom-hexachloroantimonat (IIIc)*

740 mg (1.46 mmol) Ic in 25 ml Dichlormethan/Pentan (4/1) werden bei -20°C analog 2 zunächst mit 510 mg (4.38 mmol) Bortrichlorid und anschliessend mit 440 mg (1.48 mmol) Antimonpentachlorid umgesetzt und aufgearbeitet. Rubinrote Kristallnadeln. Ausb.: 910 mg (88.4% bez. auf Ic). Analyse: Gef.: C, 30.54; H, 1.41; Cl, 30.70; Cr, 7.23; N, 1.65; O, 11.40; Sb, 16.70. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cl}_6\text{CrNO}_5\text{Sb}$ ber.: C, 30.59; H, 1.43; Cl, 30.10; Cr, 7.36; N, 1.98; O, 11.32; Sb, 17.23%. Mol.-Gew.: 706.74.

5. *Pentacarbonyl(diisopropylaminocarbin)chrom-tetrafluoroborat (IVb)*

430 mg (0.94 mmol) Iib werden in 75 ml Dichlormethan bei -30°C gelöst und mit einer auf -30°C vorgekühlten Lösung von 732 mg (3.76 mmol) AgBF_4 in 7.5 ml Diethylether versetzt. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag von AgCl. Die hellrote Lösung wird abfiltriert und IVb mit 100 ml vorgekühltem Diethylether bei -50°C gefällt und getrocknet. Man wiederholt diesen Reinigungsschritt zweimal und kristallisiert das hellrote Produkt aus Dichlormethan/Diethylether (10/1) um. Ziegelrote Kristalle. Ausb.: 325 mg (88.3% bez. auf Iib). Analyse: Gef.: C, 36.81; H, 3.69; Cr, 12.74; N, 3.49. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BCrF}_4\text{NO}_5$ ber.: C, 36.86; H, 3.61; Cr, 13.30; N, 3.58%. Mol.-Gew.: 391.05.

6. *{[Brom(phenyl)methylenamino]dimethylaminocarben}pentacarbonylchrom(0) (V)*

Versetzt man 320 mg (0.84 mmol) Ia in 5 ml Dichlormethan bei -20°C langsam mit einer Lösung von 125 mg (0.5 mmol) Bortribromid in 30 ml Dichlormethan von -20°C , so erhält man eine rote Lösung, die sich nach 14-stündigem Rühren rotbraun verfärbt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei -20°C bleibt ein dunkelbrauner Rückstand, der mehrmals mit je 10 ml Pentan digeriert wird. Die vereinigten Fraktionen werden auf -78°C gekühlt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der aus Dichlormethan/Diethylether (1/1) umkristallisiert wird. Zitronengelbe Kristalle. Ausb.: 154 mg (42.7% bez. auf Ia). Zers.-P.: 94°C . Analyse: Gef.: C, 41.66; H, 2.68; Br, 18.67; Cr, 12.06; N, 6.44; O, 18.26. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrCrN}_2\text{O}_5$ ber.: C, 41.78; H, 2.56; Br, 18.53; Cr, 12.06; N, 6.49; O, 18.55%. Mol.-Gew.: 431.17.

7. *{[Brom(phenyl)methylenamino]dimethylaminocarben}pentacarbonylwolfram(0) (VI)*

Es werden 800 mg (1.55 mmol) Pentacarbonyl{dimethylamino[methoxy(phenyl)methylenamino]carben}wolfram(0) (Id) in 5 ml Dichlormethan gelöst, langsam mit einer Lösung von 258 mg (1.03 mmol) Bortribromid in 35 ml Dichlormethan bei -20°C versetzt und analog zu 6. aufgearbeitet. Zitronengelbe Kristalle. Ausb.: 338 mg (38.8% bez. auf Id). Zers.-P.: 105°C . $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_5\text{W}$ Mol.-Gew.: 563.02; gef.: 562 (MS bez. auf ^{184}W und ^{79}Br).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Förderung dieser Untersuchungen. Herrn M. Barth, Frl. U. Graf und Frl. G. Schuller sind wir für die Durchführung der Elementaranalysen sehr verbunden.

Literatur

- 1 H. Fischer, *The Synthesis of Carbene Complexes*, in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 1.
- 2 E.O. Fischer und H.J. Kollmeier, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 309.
- 3 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 616.
- 4 (a) U. Schubert, E.O. Fischer und D. Wittmann, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 643; (b) U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B.E.R. Schilling, H. Fischer und A. Motsch, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3349.
- 5 H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3412.
- 6 R. Fuchs und E.S. Lewis in E.S. Lewis (Hrsg.), *Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions*, Part I, Wiley-Interscience, 1974, S. 777 ff.
- 7 E.O. Fischer, B. Heckl, K.H. Dötz, J. Müller und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) P29.
- 8 A.J. Hartshorn und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 761.
- 9 A.J. Hartshorn, M.F. Lappert und K. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 929.