

## 1-ALKOXY-2-AZAALLENYL-KOMPLEXE VON CHROM UND WOLFRAM

FRIEDRICH SEITZ, HELMUT FISCHER\* und JÜRGEN RIEDE

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

(Eingegangen den 26. Oktober 1984)

### Summary

The successive reaction of  $(\text{CO})_6\text{M}$  with  $\text{Na}[\text{N}=\text{CR}_2^1]$  and  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  yields  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(=\text{N}=\text{CR}_2^1)\text{OEt}]$  (II:  $\text{M} = \text{Cr}$ ; III:  $\text{M} = \text{W}$ ;  $\text{CR}_2^1 = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}p)_2$  (a),  $\text{CPh}_2$  (b),  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)_2$  (c),  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$  (d),  $\text{CBu}^t_2$  (e)). Hexacarbonyl tungsten,  $(\text{CO})_6\text{W}$ , reacts with  $\text{Na}[\text{N}=\text{CPh}_2]$  and  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  to give  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(=\text{N}=\text{CPh}_2)\text{OMe}]$  (IV). X-Ray analysis of IIe shows that: (1) the  $\text{C}=\text{N}=\text{C}$  fragment is almost linear ( $171.7^\circ$ ); (2) the two  $\text{N}=\text{C}$  bond lengths are equal within experimental error; and (3) the  $\text{O,C,Cr,N}$  plane is perpendicular to the  $\text{C}(\text{Me}_3),\text{C,N,C}(\text{Me}_3)$  plane ( $90.0^\circ$ ). Therefore compounds II–IV are best described as 1-alkoxy-2-azaallenyl complexes.

### Zusammenfassung

Die sukzessive Umsetzung von  $(\text{CO})_6\text{M}$  mit  $\text{Na}[\text{N}=\text{CR}_2^1]$  und  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  ergibt  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(=\text{N}=\text{CR}_2^1)\text{OEt}]$  (II:  $\text{M} = \text{Cr}$ ; III:  $\text{M} = \text{W}$ ;  $\text{CR}_2^1 = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}p)_2$  (a),  $\text{CPh}_2$  (b),  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)_2$  (c),  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$  (d),  $\text{CBu}^t_2$  (e)). Hexacarbonylwolfram,  $(\text{CO})_6\text{W}$ , reagiert mit  $\text{Na}[\text{N}=\text{CPh}_2]$  und  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  zu  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(=\text{N}=\text{CPh}_2)\text{OMe}]$  (IV). Die Röntgenstrukturanalyse von IIe zeigt, dass (1) das  $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ -Fragment nahezu linear ( $171.7^\circ$ ) ist, (2) die beiden  $\text{N}=\text{C}$ -Bindungen innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang sind und (3) die  $\text{O,C,Cr,N}$ -Ebene auf der  $\text{C}(\text{Me}_3),\text{C,N,C}(\text{Me}_3)$ -Ebene senkrecht steht ( $90.0^\circ$ ). Die Verbindungen II–IV werden daher am besten als 1-Alkoxy-2-azaallenyl-Komplexe beschrieben.

---

Bortrifluorid reagiert mit  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{N}=\text{CR}_2^1)\text{OR}^2]$  (I) ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ;  $\text{R}^1 = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$ ;  $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}$ ) zu neuartigen 2-Azaallenyliden-Komplexen,  $[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{N}=\text{CR}_2^1]\text{BF}_4$ , in denen ein nahezu lineares kumuliertes  $\text{M}=\text{C}=\text{N}=\text{C}$ - $\pi$ -System vorliegt [1]. Bisher wurden Komplexe des Typs I auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt:

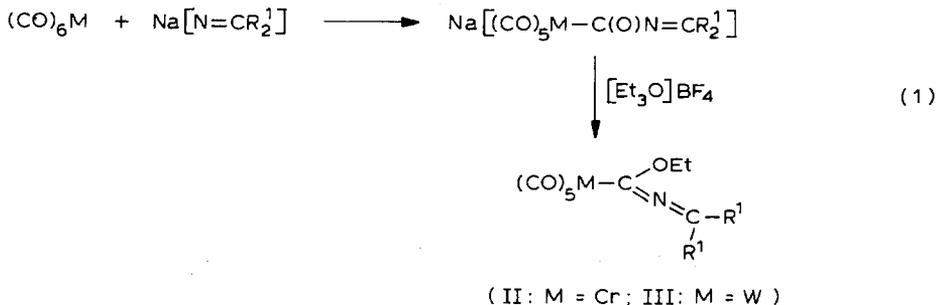
- (i) sukzessive Reaktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit  $\text{Li}[\text{N}=\text{CPh}_2]$  und  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  [2],
- (ii) Insertion von Alkylcyanaten,  $\text{R}^2\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ , in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung von Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram,  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CPh}_2)$  [3].

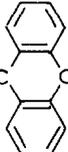
Die nach beiden Methoden erzielbaren Ausbeuten an I sind jedoch mit ca. 20% zu gering. Wir suchten daher nach einem neuen Syntheseverfahren, das zum einen die Verbindungen I in hohen Ausbeuten liefert und zum anderen die Substituenten R<sup>1</sup> in einem weiten Bereich zu variieren erlaubt.

Die Verbindungen I sind weiterhin aufgrund von strukturellen Aspekten von Bedeutung. Bereits früher war gefunden worden, dass bei (CO)<sub>5</sub>M[C(N=CR<sub>2</sub>)Y] mit abnehmendem Donorvermögen des Substituenten Y (Y = NMe<sub>2</sub>, SEt) eine Verschiebung der ν(C=N)-Absorption zu höheren Frequenzen in Richtung Heteroal- lenbande erfolgt, verbunden mit einer Aufweitung des C–N=C-Winkels sowie einer Verkürzung des C(Carben)–N-Abstands [3-5]. Setzt sich dieser Trend für Y = OR fort, dann sollten die Komplexe I ein nahezu lineares C–N–C-Fragment und annähernd gleiche C–N-Bindungslängen aufweisen. In diesem Fall wären die Verbindungen nicht mehr als Carben-, sondern als 1-Alkoxy-2-azaallenyl-Komplexe anzusehen.

### Präparative Ergebnisse

Versetzt man etherische Suspensionen von Cr(CO)<sub>6</sub> bzw. W(CO)<sub>6</sub> mit Lösungen von Na[N=CR<sub>2</sub><sup>1</sup>], die durch Deprotonierung der entsprechenden Diorganylimine mit Na[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bzw. – im Fall des nicht resonanzstabilisierten Na[N=CBu<sub>2</sub><sup>1</sup>] – durch Deprotonierung mit Phenylnatrium leicht zugänglich sind, dann erhält man augenblicklich tiefgelbe Lösungen von Na[(CO)<sub>5</sub>M–C(O)N=CR<sub>2</sub><sup>1</sup>]. Nach Wechsel des Lösungsmittels von Ether zu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lassen sich diese mit [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> zu den Verbindungen II und III alkylieren, die nach Chromatographie an Kieselgel und



II, III	a	b	c	d	e
CR <sub>2</sub> <sup>1</sup>	C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br- <i>p</i> ) <sub>2</sub>	CPh <sub>2</sub>	C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe- <i>p</i> ) <sub>2</sub>		CBu <sub>2</sub> <sup>1</sup>

Umkristallisieren in Ausbeuten bis zu 85% erhalten werden (Gl. 1). Der Wechsel des Kations von Lithium zu Natrium führt somit zu einer beträchtlichen Steigerung der Ausbeute.

Durch Verwendung von MeOSO<sub>2</sub>F anstelle von [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> als Alkylierungsmittel sind prinzipiell die zu den Ethoxy-Komplexen II und III analogen Methoxy-Verbindungen zugänglich. So erhält man aus Na[(CO)<sub>5</sub>W–C(O)N=CPh<sub>2</sub>] und

MeOSO<sub>2</sub>F den Komplex (CO)<sub>5</sub>W[C(N=CPh<sub>2</sub>)OMe] (IV) in 48% Ausbeute. Die diamagnetischen orangeroten bis roten (IIa–d, IIIa–d, IV) bzw. gelben (IIe bzw. IIIe) Verbindungen bilden raumtemperaturstabile Kristalle, die sich in Pentan nur mässig, in polareren Lösungsmitteln wie Et<sub>2</sub>O oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sehr gut lösen. IIb und IIIb waren bereits früher dargestellt worden [2,3].

## Spektroskopische Untersuchungen

### IR-Spektren

Die Verbindungen II–IV zeigen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich vier Absorptionen (Tab. 1). Die im allgemeinen geringe Intensität der  $B_1$ -Bande und das Fehlen einer Aufspaltung der  $E$ -Bande deuten auf eine nur geringe Störung der idealisierten  $C_{4v}$ -Symmetrie des Pentacarbonylgerüsts durch den  $\text{C}(\text{N}=\text{CR}_2^1)\text{OR}^2$ -Liganden hin.

Prinzipiell können in  $\text{L}_n\text{M}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$ -Komplexen alle drei Substituenten des  $sp^2$ -Kohlenstoffs zur Absättigung seines Elektronendefizits beitragen. Das relative Donorvermögen der drei Substituenten entscheidet, welcher Substituent hauptsächlich Elektronendichte auf den  $sp^2$ -Kohlenstoff überträgt. Die Bindung des betreffenden Substituenten zum Kohlenstoff wird dadurch charakteristisch verkürzt [6] und die Kraftkonstante der entsprechenden Valenzschwingung erhöht. Die Verschiebung der  $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung der Komplexe II–IV gegenüber den Iminen  $\text{HN}=\text{CR}_2^1$  zu höheren Wellenzahlen deutet darauf hin, dass in den Komplexen in erster Linie die Methylenaminogruppe mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff als Donor gegenüber dem  $sp^2$ -Kohlenstoff auftritt. Dies bewirkt wegen der damit verknüpften besseren Überlappung der entsprechenden Orbitale von Kohlenstoff und Stickstoff eine Änderung der Hybridisierung am Stickstoff von  $sp^2$  nach  $sp$  hin und damit verbunden eine Winkelaufweitung am Stickstoff. Die damit verbundene Stärkung der  $[(\text{CO})_5\text{M}]\text{C}$ -Stickstoff-Bindung führt zu einer Annäherung der Kraftkonstante dieser Schwingung an die der Methylenkohlenstoff-Stickstoff-Absorption und über Fermiresonanz zu einer Erhöhung der Frequenz der letzteren.

Die höchste Verschiebung der  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Frequenz gegenüber der Iminschwingung

TABELLE 1

IR-DATEN DER KOMPLEXE IIa–e, IIIa–e UND IV BEI RAUMTEMPERATUR IN  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$  in Hexan,  $\nu(\text{CN})$  als KBr-Pressling,  $\nu(\text{CN}, \text{Imin})$  als KBr-Pressling oder kapillar,  $\Delta\nu(\text{CN}) = \nu(\text{CN}) - \nu(\text{CN}, \text{Imin})$ )

	$\nu(\text{CO})$				$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CN}, \text{Imin})$	$\Delta\nu(\text{CN})$
	$A_1^2$	$B_1$	$E$	$A_1^1$			
IIa	2060m	1982w	1945vs	1930s	1655	1590	65
IIb	2060m	1981w	1944vs	1932s	1675	1600	75
IIc	2057m	1976w	1938vs	1928s	1685	1610	75
IId	2057m	1977w	1936vs	1931sh	1715	1615	100
IIe	2061m	1980m	1936vs	1917s	1820	1605	215
IIIa	2067m	1977w	1943vs	1926s	1660	1590	70
IIIb	2067m	1977w	1939vs	1927s	1680	1600	80
IIIc	2065m	1973w	1935vs	1925s	1675	1610	65
IIId	2064m	1974w	1933vs	1927sh	1715	1615	100
IIIe	2065m	1975m	1933vs	1914s	1820	1605	215
IV	2069m	1979w	1942vs	1929s	1705	1600	105

von  $\text{HN}=\text{CR}_2^1$  wird bei den Verbindungen IIe und IIIe erreicht. Da hier mit den  $\text{Bu}^1$ -Gruppen die Substituenten mit den besten Donoreigenschaften vorliegen, bringt die aus der Umhybridisierung am Stickstoff resultierende bessere Überlappung zwischen  $\text{C}(\text{OR}^2)$  und N einen besonders grossen Energiegewinn. Ausserdem dürften auch sterische Gründe bei IIe und IIIe eine Winkelaufweitung am Stickstoff begünstigen. Die verglichen mit den übrigen Komplexen II und III hohe Intensität der  $B_1$ -Bande spricht jedenfalls für eine Verzerrung des Pentacarbonylfragments durch sterische Wechselwirkung zwischen den Carbonylliganden und den  $\text{Bu}^1$ -Gruppen. Das Methylenaminosystem setzt einer Winkelaufweitung am Stickstoff nur geringen Widerstand entgegen, wie die gemessenen Freien Aktivierungsenthalpien der über einen linearen Übergangszustand ablaufenden *E,Z*-Isomerisierung von Iminen  $\text{R}^1\text{C}=\text{NR}^2$  zeigen [7]. Die Freie Aktivierungsenthalpie sinkt mit zunehmendem Donorvermögen von  $\text{R}^1$  und zunehmendem Akzeptorvermögen von  $\text{R}^2$ :



Auch unter diesem Gesichtspunkt weisen IIe und IIIe besonders günstige Voraussetzungen für eine Winkelaufweitung auf. Bemerkenswerterweise beschränkt sich die Erhöhung der Frequenz der Iminoschwingung nicht auf Fälle, in denen das freie Elektronenpaar am Stickstoff für eine  $\pi$ -Bindung beansprucht wird, sondern wurde auch, wenngleich in geringerem Ausmass, bei der Adduktbildung mit  $\text{BF}_3$  beobachtet ( $\nu(\text{C}=\text{N})$  in Nujol ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$  1607,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH} \cdot \text{BF}_3$  1628;  $\text{Bu}_2\text{C}=\text{NH}$  1610,  $\text{Bu}_2\text{C}=\text{NH} \cdot \text{BF}_3$  1672) und mit einer nicht näher erläuterten Umhybridisierung am Stickstoff erklärt [8].

Wie der Unterschied in den  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Frequenzen von IIIb und IV sowie früher publizierte Beispiele [3–5] zeigen, bestimmt neben der Donorfähigkeit der Methylenaminogruppe auch der durch den zweiten organischen Substituenten modifizierte Elektronenbedarf des an das Übergangsmetall gebundenen Kohlenstoffs das Ausmass der Frequenzerhöhung. Zusätzlich dürften auch hier sterische Effekte eine Rolle spielen (z.B. der grössere Raumbedarf der Ethoxygruppe in IIIb verglichen mit der Methoxygruppe in IV).

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen (Tab. 2). Trotz einer möglichen *E,Z*-Isomerie bezüglich der Methylenkohlenstoff-Stickstoff-Bindung (ausser im Fall einer linearen  $\text{C}(\text{OR}^2)-\text{N}-\text{C}(\text{Methylen})$ -Struktur) sind die Substituenten in allen Verbindungen II–IV wie auch bei anderen Methylenaminocarben-Komplexen der VI. Nebengruppe [3–5,9] magnetisch äquivalent. Weder bei IIc noch bei IIe konnte beim Abkühlen auf  $-90^\circ\text{C}$  Linienverbreiterung festgestellt werden.

#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen des  $\text{C}(\text{OR}^2)$ -Kohlenstoffatoms der Verbindungen IIb, IIIa, IIIc–IIIe und IV (Tab. 3) liegen in dem für Methylenaminocarben-Komplexe typischen Bereich [3–5,9]. Die paramagnetische Verschiebung aller direkt an das Metall gebundenen Kohlenstoffatome in IIb, verglichen mit IV, entspricht

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IIa-e, IIIa-e UND IV IN ACETON-*d*<sub>6</sub> BEI RAUMTEMPERATUR (δ-Werte in ppm bezogen auf CD<sub>3</sub>COCD<sub>2</sub>H = 2.1 ppm)

R <sup>1</sup>			OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
H(Aromat)				
IIa	7.73(dd,8H)		4.41(q,2H)	1.51(t,3H)
IIb	7.71(s,10H)		4.38(q,2H)	1.51(t,3H)
IIc	7.34(dd,8H)	OCH <sub>3</sub> : 3.96(s,6H)	4.29(q,2H)	1.49(t,3H)
IId	7.73(m,8H)		4.28(q,2H)	1.48(t,3H)
IIe		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : 1.48(s,18H)	3.94(q,2H)	1.43(t,3H)
IIIa	7.74(dd,8H)		4.43(q,2H)	1.51(t,3H)
IIIb	7.66(s,10H)		4.33(q,2H)	1.46(t,3H)
IIIc	7.44(dd,8H)	OCH <sub>3</sub> : 3.99(s,6H)	4.29(q,2H)	1.51(t,3H)
IIId	7.78(m,8H)		4.29(q,2H)	1.48(t,3H)
IIIe		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : 1.44(s,18H)	3.94(q,2H)	1.43(t,3H)
IV	7.61(s,10H)	OCH <sub>3</sub> : 3.95(s,3H)		

ebenso der Erwartung wie der Einfluss *para*-ständiger Substituenten (IIIa, IIIc) auf die Resonanz von C(OR<sup>2</sup>). Das Signal des Methylenkohlenstoffatoms liegt in allen Fällen zwischen den für Imine (aromatische: δ 157.4–162.8 ppm; aliphatische: δ 168–175 ppm [10]) und 2-Azaalleniumsals (z.B. [PhHC=N=CHPh]SbCl<sub>6</sub>: δ 145.3 ppm [11]) erwarteten Werten. Die zusätzliche Abschirmung des C(OR<sup>2</sup>)-Kohlenstoffs und Entschirmung des Methylenkohlenstoffs in IIIe untermauern die bereits aufgrund der IR-Spektren getroffene Aussage über eine Änderung der Bindungsverhältnisse am Stickstoff. Auch bei IIId weisen die IR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten, ebenso wie bei IId die IR-Daten, auf diesen Effekt, wenn auch in abgeschwächter Form, hin.

TABELLE 3

<sup>13</sup>C-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IIb, IIIa, IIIc-e UND IV IN CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> BEI -10°C (δ-Werte in ppm bezogen auf CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 54.2 ppm)

	C(OR <sup>2</sup> )	CO( <i>trans</i> )	CO( <i>cis</i> )	N=C	R <sup>1</sup>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
IIb	243.1	222.9	217.2	146.5	134.1;132.3; 130.8;129.0	69.6	14.1
IIIa	229.2	201.8	198.1	146.7	132.6;132.3; 129.5;127.6	70.1	14.0
IIIc	222.7	203.5	198.5	148.3	163.3;133.1; 126.1;114.4 OCH <sub>3</sub> :55.7	68.7	14.0
IIId	215.4	203.3	198.3	154.1	134.7;133.8; 127.5;125.0; 118.0;115.1	67.9	14.1
IIIe	186.5	203.6	198.9	158.9	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> :40.7 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> :29.0	65.6	13.8
IV	226.3	202.6	197.4	148.8	133.0;132.2; 130.6;128.7	OCH <sub>3</sub> : 59.9	

### Massenspektren

In den Massenspektren der Verbindungen II<sub>d</sub>, II<sub>e</sub>, III<sub>d</sub>, III<sub>e</sub> und IV tritt der Molekülpeak mit einer relativen Intensität von 20–40% auf. Der Zerfall erfolgt hauptsächlich durch die konsekutive Abspaltung der CO-Liganden, wobei die Wolframverbindungen nach Abspaltung von drei, die Chromverbindungen erst nach Abspaltung aller CO-Liganden ein relativ stabiles Ion (Basispeak ausser bei II<sub>d</sub>) bilden. Lediglich bei II<sub>d</sub> spielt mit dem Auftreten eines Ions der Masse 232 (Basispeak) ein weiterer Zerfallsmechanismus eine wichtige Rolle. Möglicherweise handelt es sich um durch Eliminierung von R<sup>2</sup>OCN ("Retroadinsertion") aus Cr[C(=N=CR<sub>2</sub>)OR<sup>2</sup>] gebildetes CrCR<sub>2</sub><sup>1</sup>.

### Röntgenstrukturanalyse von II<sub>e</sub>

Um das Ausmass der aus den IR-Spektren gefolgerten Winkelaufweitung am Stickstoff und ihre Auswirkung auf die übrigen Strukturmerkmale zu bestimmen, wurde am Chromkomplex II<sub>e</sub> eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Fig. 1 und Tab. 4 und 5). Aufschlussreich ist dabei vor allem eine Vergleich mit den Strukturen der Komplexe V [4,5], VI [12] und VII [3].

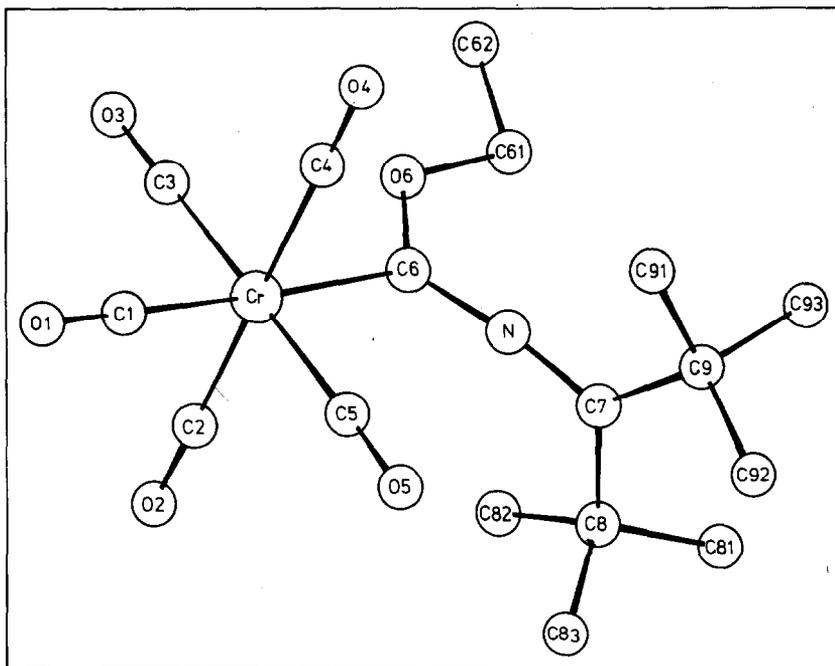
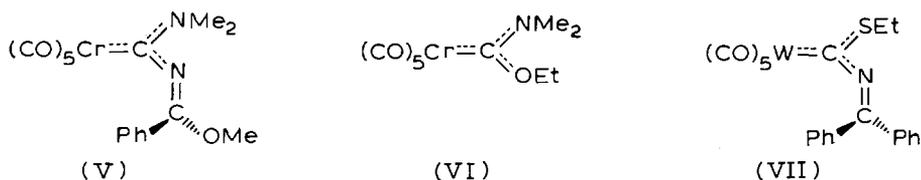


Fig. 1. Ansicht von II<sub>e</sub>. Die Wasserstoffatome wurden der bessere Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) VON IIe

Cr-C(1)	186.5(4)	C(8)-C(81)	151.6(6)
Cr-C(2)	188.9(4)	C(8)-C(82)	152.7(6)
Cr-C(3)	189.4(4)	C(8)-C(83)	152.5(6)
Cr-C(4)	190.2(4)		
Cr-C(5)	188.0(4)	C(9)-C(91)	152.7(6)
Cr-C(6)	210.0(4)	C(9)-C(92)	151.7(6)
		C(9)-C(93)	152.7(6)
C(6)-O(6)	134.9(4)		
O(6)-C(61)	145.7(5)		
C(61)-C(62)	150.2(5)		
C(6)-N	127.2(5)		
N-C(7)	126.4(5)		
C(7)-C(8)	154.1(5)		
C(7)-C(9)	154.4(5)		
C(6)-Cr-C(1)	177.2(2)	Cr-C(6)-N	125.0(3)
C(6)-Cr-C(2)	92.1(2)	Cr-C(6)-O(6)	118.0(2)
C(6)-Cr-C(3)	88.0(2)	N-C(6)-O(6)	116.9(3)
C(6)-Cr-C(4)	86.3(2)		
C(6)-Cr-C(5)	91.0(2)	C(6)-N-C(7)	171.7(4)
		C(6)-O(6)-C(61)	118.9(3)
C(2)-Cr-C(4)	178.3(2)	O(6)-C(61)-C(62)	106.8(3)
C(2)-Cr-C(3)	89.4(2)		
C(2)-Cr-C(5)	89.2(2)	N-C(7)-C(8)	117.1(3)
		N-C(7)-C(9)	116.6(3)
C(4)-Cr-C(3)	90.2(2)	C(8)-C(7)-C(9)	126.3(3)
C(4)-Cr-C(5)	91.2(2)		

Der C(6)-N-C(7)-Winkel in IIe spricht mit  $171.7(4)^\circ$  für eine nahezu reine *sp*-Hybridisierung des Stickstoffs. Die entsprechenden Winkel in V ( $134.6(4)^\circ$ ) und VII ( $149(2)^\circ$ ) sind deutlich kleiner. Die Abstände zwischen dem Stickstoff und C(6) ( $127.2(5)$  pm) und C(7) ( $126.4(5)$  pm) sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die entsprechenden Bindungslängen in V betragen hingegen  $134.2(5)$  und  $126.4(6)$  pm, der C(Carben)-N-Abstand in VI ist  $132.8(5)$  pm. Die O(6),C(6),N,C(7)-Ebene und die N,C(7),C(8),C(9)-Ebene stehen aufeinander senkrecht ( $90.0^\circ$ ). Der analoge Diederwinkel in V beträgt  $79.4$ , in VII  $62^\circ$ . C(6), N und C(7) bilden also in IIe ein allenartiges System.

Der C(6)-O(6)-Abstand ist mit  $134.9(4)$  pm ebenso lang wie in VI, jedoch signifikant länger als in  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OEt})\text{Me}]$  ( $131.4(1)$  pm) [13]. Dies unterstreicht die hohe Donorfähigkeit des Methylenaminosubstituenten in IIe, die den  $\pi$ -Bindungsanteil an der C(6)-O(6)-Bindung verringert. Die Ethylgruppe liegt in der O(6),C(6),Cr,N-Ebene und nimmt die *E*-Stellung bezüglich des Pentacarbonylfragments ein (Bei Kristallstrukturanalysen von Methoxy- und Ethoxycarben-Komplexen wurde bisher das *Z*-Isomer etwa doppelt so häufig aufgefunden wie das *E*-Isomer [6]). Der Cr-C(6)-Abstand in IIe ist mit  $210.0(4)$  pm etwas kürzer als in den Carben-Komplexen mit einem Aminosubstituenten am Carbenkohlenstoff ( $213.5(4)$  pm in V und  $213.3(4)$  pm in VI), allerdings deutlich länger als in  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OEt})\text{Me}]$  ( $205.3(1)$  pm). Daraus lässt sich ableiten, dass der Ligand in IIe eine im Vergleich zu Alkyl- und Aryl(alkoxy)carben-Liganden deutlich geringere

TABELLE 5

ATOM- UND TEMPERATURPARAMETER VON Ile (Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch  $T = \exp[-\frac{1}{4}(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$ ;  $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$ )

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$
Cr	0.47779(4)	0.42302(6)	0.29106(4)	
C(1)	0.5108(3)	0.2919(4)	0.3769(3)	
O(1)	0.5319(2)	0.2112(3)	0.4300(2)	
C(2)	0.5596(3)	0.3484(4)	0.2018(3)	
O(2)	0.6099(2)	0.3010(3)	0.1490(2)	
C(3)	0.3710(3)	0.3247(4)	0.2399(3)	
O(3)	0.3070(2)	0.2639(3)	0.2099(2)	
C(4)	0.3938(3)	0.5014(4)	0.3781(3)	
O(4)	0.3430(3)	0.5477(4)	0.4300(2)	
C(5)	0.5852(3)	0.5212(4)	0.3382(3)	
O(5)	0.6519(2)	0.5799(3)	0.3661(2)	
C(6)	0.4349(2)	0.5732(4)	0.1986(2)	
O(6)	0.3471(2)	0.5630(2)	0.1516(2)	
O(61)	0.3136(3)	0.6693(4)	0.0909(2)	
C(62)	0.2159(3)	0.6295(4)	0.0474(3)	
N	0.4834(2)	0.6766(3)	0.1861(2)	
C(7)	0.5420(3)	0.7708(4)	0.1793(2)	
C(8)	0.6182(3)	0.7619(4)	0.1025(2)	
C(81)	0.6234(4)	0.8846(5)	0.0444(3)	
C(82)	0.5916(3)	0.6503(5)	0.0357(3)	
C(83)	0.7193(3)	0.7329(5)	0.1477(3)	
C(9)	0.5280(3)	0.8858(4)	0.2469(3)	
C(91)	0.4711(4)	0.8417(4)	0.3314(3)	
C(92)	0.6251(4)	0.9423(5)	0.2832(3)	
C(93)	0.4663(4)	0.9901(4)	0.1962(3)	
H(611)	0.362	0.683	0.035	5.0
H(612)	0.309	0.751	0.137	5.0
H(621)	0.168	0.607	0.097	5.0
H(622)	0.184	0.704	0.006	5.0
H(623)	0.232	0.546	0.007	5.0
H(811)	0.638	0.960	0.082	5.0
H(812)	0.557	0.915	0.020	5.0
H(813)	0.663	0.867	-0.008	5.0
H(821)	0.640	0.646	-0.011	5.0
H(822)	0.520	0.659	-0.003	5.0
H(832)	0.746	0.806	0.190	5.0
H(833)	0.716	0.643	0.175	5.0
H(911)	0.522	0.780	0.372	5.0
H(912)	0.456	0.917	0.378	5.0
H(913)	0.403	0.787	0.316	5.0
H(931)	0.400	0.947	0.163	5.0
H(932)	0.494	1.028	0.139	5.0
H(823)	0.588	0.569	0.073	5.0
H(922)	0.659	0.988	0.232	5.0
H(923)	0.670	0.872	0.306	5.0
H(831)	0.771	0.732	0.102	5.0
H(921)	0.610	1.002	0.334	5.0
H(933)	0.459	1.054	0.246	5.0

TABELLE 5 (Fortsetzung)

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Cr	2.36(3)	2.47(3)	1.96(2)	-0.01(3)	0.11(2)	0.34(3)
C(1)	2.6(2)	3.4(2)	2.8(2)	-0.5(2)	0.3(2)	-0.5(2)
O(1)	4.6(2)	4.3(2)	3.7(1)	0.3(1)	-0.2(1)	1.7(1)
C(2)	3.1(2)	3.5(2)	2.2(2)	0.2(2)	-0.3(2)	0.2(2)
O(2)	4.7(2)	6.0(2)	3.3(1)	1.4(1)	0.7(1)	-0.5(1)
C(3)	3.2(2)	2.9(2)	3.1(2)	-0.0(2)	0.4(2)	0.8(2)
O(3)	3.9(2)	4.5(2)	5.3(2)	-1.2(1)	-0.5(1)	0.7(1)
C(4)	4.2(2)	4.2(2)	2.7(2)	0.5(2)	0.6(2)	0.9(2)
O(4)	7.2(2)	7.9(2)	4.5(2)	2.3(2)	2.8(2)	-0.1(2)
C(5)	3.5(2)	3.0(2)	2.5(2)	0.2(2)	-0.2(2)	0.2(2)
O(5)	4.4(1)	4.2(2)	4.8(1)	-0.8(2)	-1.4(1)	0.4(1)
C(6)	2.1(2)	2.3(2)	2.0(1)	0.2(2)	0.2(1)	-0.5(2)
O(6)	2.2(1)	3.0(1)	2.7(1)	-0.2(1)	-0.5(1)	0.5(1)
C(61)	2.7(2)	4.2(2)	2.5(2)	0.6(2)	-0.0(1)	0.6(2)
C(62)	2.9(2)	5.3(2)	3.9(2)	1.0(2)	-0.9(2)	0.0(2)
N	2.3(1)	2.6(2)	2.2(1)	0.2(1)	-0.4(1)	0.4(1)
C(7)	1.9(2)	2.6(2)	2.0(2)	-0.1(1)	-0.5(1)	0.5(1)
C(8)	2.5(2)	3.1(2)	2.7(2)	0.0(2)	0.2(1)	0.5(2)
C(81)	6.8(3)	5.7(3)	4.5(2)	1.3(2)	2.3(2)	2.2(2)
C(82)	4.2(2)	6.8(3)	3.8(2)	-0.7(2)	1.4(2)	-2.0(2)
C(83)	2.5(2)	8.1(3)	4.5(2)	0.6(2)	0.3(2)	0.2(2)
C(9)	4.0(2)	2.4(2)	2.5(2)	0.3(2)	-0.3(2)	-0.0(1)
C(91)	6.7(3)	4.1(2)	3.5(2)	1.2(2)	1.6(2)	-0.6(2)
C(92)	6.4(3)	5.6(3)	4.8(2)	-1.2(2)	-0.6(2)	-2.4(2)
C(93)	8.0(3)	2.5(2)	4.1(2)	-1.4(2)	-0.8(2)	0.1(2)

$\pi$ -Akzeptorfähigkeit gegenüber dem Metallcarbonylfragment besitzt. Übereinstimmend damit ist der Cr-C(CO,*trans*)-Abstand (186.5(4)pm) gegenüber dem Mittel der Cr-C(CO,*cis*)-Abstände (189.1(4)pm) wenig verkürzt. Anders als bei V tritt im Pentacarbonylfragment kaum Winkeldeformation auf. Während im allgemeinen bei Carben-Komplexen die Carbenebene aus sterischen Gründen annähernd auf Lücke zu den Carbonylgruppen steht (z.B. in V: 48.8°), beträgt bei IIe der Winkel zwischen der Cr,C(6),O(6),N- und der Cr,C(1),C(3),C(5),C(6)-Ebene nur 8.9°.

## Diskussion

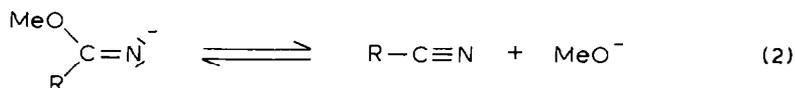
Die beträchtliche Steigerung der Ausbeuten an den Komplexen II-IV bei Verwendung der Natrium- anstatt der Lithiumsalze der entsprechenden Imine nützt die aus den kinetischen Untersuchungen von organischen  $S_N2$ -Reaktionen bekannte Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit stark durch die Wahl des Gegenions beeinflusst wird. So wurde zum Beispiel bei der Umsetzung von  $[\text{PhC(O)CHEt}]^-$  mit EtBr eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante auf das Hundertfache beim Wechsel von  $\text{Li}^+$  zu  $\text{Na}^+$  als Gegenion beobachtet [14]. Auch aus vielen Bereichen der metallorganischen Chemie ist bekannt, dass die Stabilität und Reaktivität metallorganischer Ionen in sehr starkem Ausmass von der Art des Gegenions abhängt. Im Fall der Umsetzung von Gl. 1 führt der Ersatz von  $\text{Li}^+$  durch das mit dem Imido-Anion weniger stark wechselwirkende  $\text{Na}^+$  zu einer Erhöhung der Nucleophilie des Imido-Anions und damit zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die dadurch erreichbaren kürzeren Reaktionszeiten verringern die

Bedeutung der als Folgereaktion ablaufenden thermischen Zersetzung des gebildeten  $[(\text{CO})_5\text{M}-\text{C}(\text{O})\text{N}=\text{CR}^1]^-$ . Die Geschwindigkeit dieser Thermolyse wird zusätzlich durch den  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ -Wechsel stark verringert. Bereits früher war gefunden worden, dass zum Beispiel Tetraalkylammoniumsalze von Acylmetallaten wie  $[(\text{CO})_5\text{M}-\text{C}(\text{O})\text{R}]^-$  deutlich stabiler sind als die analogen Lithiumsalze (vgl. hierzu [15,16]).

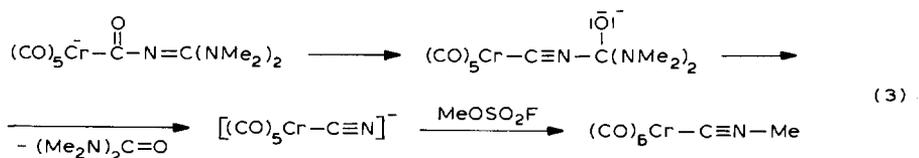
Unsere Ergebnisse dürften sich auch auf die Darstellung von Carben-Komplexen übertragen lassen, bei denen der erste Schritt ebenfalls in der Umsetzung eines relativ schwachen Nucleophils (z.B.  $\text{NR}_2^-$ ) mit einem Metallcarbonyl besteht [17,18]. Auch in solchen Fällen sollte der Austausch von  $\text{Li}^+$  durch ein grösseres, weniger stark koordinierendes Kation eine erhebliche Steigerung der Ausbeute ermöglichen. Unabhängig vom Gegenion können jedoch manche Substitutionsmuster an der Methylenaminofunktion in der hier beschriebenen Weise nicht realisiert werden:

Stark elektronenziehende Gruppen  $\text{R}^1$  verringern die Nucleophilie von  $[\text{R}^1_2\text{C}=\text{N}]^-$  so sehr, dass sie für einen Angriff am Metallcarbonyl nicht mehr ausreicht. So konnte zwischen  $\text{Na}[\text{N}=\text{C}(\text{CF}_3)_2]$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  keine Reaktion beobachtet werden.

Besonders stabile Anionen  $\text{R}^1$  werden aus dem Imido-Anion abgespalten. So reagiert z.B.  $\text{Na}[\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{OMe}]$  mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  unter Bildung geringer Mengen von  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{N}\equiv\text{CPh}$ . Auch die Umsetzung von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit  $\text{Na}[\text{N}=\text{C}(\text{CCl}_3)\text{OMe}]$ , bei dem das Gleichgewicht (Gl. 2) günstiger liegt [19,20], ergab kein  $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{O})\text{N}=\text{C}(\text{OMe})\text{CCl}_3]^-$ .

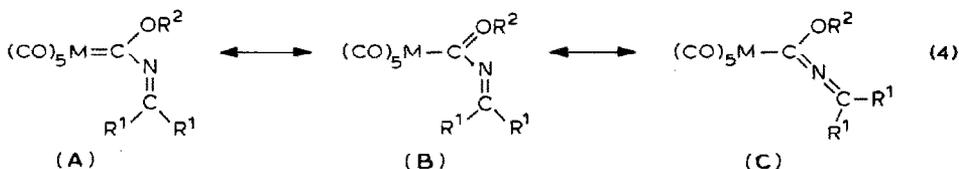


Bei der Umsetzung des Natriumsalzes von Tetramethylguanidin,  $\text{Na}[\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$ , mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  erfolgt zwar ein nucleophiler Angriff, das primär entstehende Addukt reagiert aber offenbar unter 1,3-Wanderung des Sauerstoffs und Eliminierung von Tetramethylharnstoff zu  $\text{Na}[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{N}]$  weiter, das bei der Alkylierung dann  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{NMe}$  [21] ergibt (Gl. 3).



Ausser als Ausgangsverbindungen für die Synthese von neuartigen Metallaheterokumulenen [1] sind die Komplexe II-IV aufgrund von strukturellen Aspekten von besonderem Interesse. Die Ergebnisse der Strukturuntersuchung von V und VII [3-5] und theoretische Überlegungen [6] führten zu der Vorhersage, dass bei  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{N}=\text{CR}^1)_2\text{Y}]$ -Komplexen mit abnehmendem Donorvermögen von Y eine Aufweitung des C-N-C-Winkels und eine Verkürzung des C(Y)-N-Abstands erfolgen sollte. Zunehmendes Donorvermögen der Substituenten  $\text{R}^1$  verursacht – in etwas abgeschwächter Form – den gleichen Effekt, wie sich aus der Verschiebung der  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung von II-IV in Richtung Heteroallenbande ableiten lässt. Für das bereits früher durch Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{Me}]$  mit  $\text{HN}=\text{CPh}_2$  dargestellte  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{N}=\text{CPh}_2)\text{Me}]$  war aufgrund der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten eine nahezu lineare CNC-Struktureinheit postuliert worden [22]. Die entsprechende Heteroallenschwingung konnte allerdings nicht aufgefunden werden.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von IIe (C–N–C-Winkel von 171.7°, gleiche N–C-Abstände, O,C,Cr,N- und C(Me<sub>3</sub>),C,N,C(Me<sub>3</sub>)-Ebene zueinander senkrecht) bestätigen nun eindrucksvoll diese strukturellen Annahmen. Die Verbindungen II–IV werden somit am besten als 1-Alkoxy-2-azaallenyl-Komplexe (Grenzstruktur C in Gl. 4), und nicht als Carben-Komplexe, beschrieben, mit einer geringen Einmischung der Grenzstrukturen A und B, deren Bedeutung mit abnehmendem Donorvermögen von R<sup>1</sup> (also in der Reihe e → a) langsam zunimmt.



Diese 2-Azaallenyl-Komplexe stellen somit ein Bindeglied zwischen den organischen 2-Azaallenium-Salzen, [R<sup>1</sup><sub>2</sub>C=N=CR<sup>2</sup>]<sup>+</sup> X<sup>-</sup> [11], und den aus II–IV mit Hilfe von BF<sub>3</sub> darstellbaren 2-Azaallenyliden-Komplexen, [(CO)<sub>5</sub>M=C=N=CR<sup>1</sup>]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup> [1], dar.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub>-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na, Na/Pb-Legierung, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, Molekularsieb 4Å) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, 0.062–0.2 mm, Fa. Merck) N<sub>2</sub>-gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert.

IR-Spektren: Perkin–Elmer-Spektrometer 580, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: JEOL PMX-60, <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: JEOL FX-60, Massenspektren: Varian MAT 311A.

Na[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [23], HN=CPh<sub>2</sub> [24], HN=C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-*p*)<sub>2</sub> [25], Xanthonimin [25], HN=CBu<sub>2</sub> [26] und [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> [27] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Cr(CO)<sub>6</sub>, W(CO)<sub>6</sub> (Ventron) und MeOSO<sub>2</sub>F (EGA) waren handelsübliche Produkte. Sie wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

#### 1. Di(*p*-bromphenyl)ketimin

Zu 2.2 g (90 mmol) Mg-Spänen in 40 ml Diethylether tropft man langsam 21.2 g (90 mmol) *p*-Dibrombenzol in 50 ml THF und erhitzt am Rückfluss. Nach 30 min tropft man 14.6 g (80 mmol) *p*-Brombenzonitril langsam zu und erhitzt weitere 20 h am Rückfluss. Die Lösung färbt sich dabei unter Abscheidung eines farblosen Niederschlags braun. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man so schnell wie möglich 20 ml Methanol zu (starke Erwärmung, Farbaufhellung, Niederschlag geht in Lösung) und rührt noch 30 min. Das beim Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wird in Hochvakuum destilliert (Badtemp. 220–280°C, Kp. > 170°C). Farbloser Feststoff. Ausb.: 16.2 g (60% bez. auf *p*-Brombenzonitril). Schmp. 74°C, IR (KBr-Pressling): ν(N–H) 3260 cm<sup>-1</sup>; ν(C=N) 1590 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>, δ-Wert in ppm bez. auf Aceton-*d*<sub>6</sub>): 7.68(dd). Analyse: Gef.: C, 46.47; H, 2.74; Br, 47.41; N, 4.21. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>N ber.: C, 46.06; H, 2.67; Br, 47.14; N, 4.13%. Mol.-Gew.: 339.0.

2. *Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-aza-3,3-di(p-bromphenyl)allenyl)chrom (IIa)*

Zu einer Lösung von 5.2 g (28 mmol)  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  in 50 ml Diethylether fügt man bei  $-40^\circ\text{C}$  eine Lösung von 9.6 g (28 mmol)  $\text{HN}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}p)_2$  in 100 ml Toluol und rührt 15 min. Die erhaltene rote Lösung tropft man bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 5.3 g (24 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Nach Beendigung der Zugabe rührt man noch 1 h und zieht dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Man nimmt den Rückstand bei  $-40^\circ\text{C}$  in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und fügt 5.4 g (28 mmol)  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu. Die Farbe schlägt sofort von Gelb nach Rot um. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand erschöpfend mit Ether extrahiert und aus Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  (1/2) umkristallisiert. Tiefrote Kristalle. Ausb.: 9.3 g (66% bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ). Schmp.  $143^\circ\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 43.25; H, 2.39; Br, 26.73; Cr, 8.95; N, 2.27; O, 16.53.  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{CrNO}_6$  ber.: C, 42.96; H, 2.23; Br, 27.22; Cr, 8.85; N, 2.39; O, 16.35%. Mol.-Gew.: 587.1.

3. *Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-aza-3,3-diphenylallenyl)chrom (IIb)*

Zu einer Lösung von 4.1 g (22 mmol)  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  tropft man bei  $-40^\circ\text{C}$  eine Lösung von 4.3 g (24 mmol)  $\text{HN}=\text{CPh}_2$  in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und rührt 15 min. Die weitere Umsetzung erfolgt analog 2. mit 4.5 g (20 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und 4.2 g (22 mmol)  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ , die Reinigung durch Extraktion mit Pentan und Chromatographie an Kieselgel bei Raumtemperatur. Dabei lässt sich unumgesetztes  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit Pentan entfernen, bevor IIb mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5/1) eluiert wird. Man kristallisiert aus Pentan um und trocknet 5 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur. Orangerote Kristalle. Ausb.: 6.1 g (71% bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ). Identifizierung durch Vergleich mit publizierten spektroskopischen Daten [2].

4. *Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-aza-3,3-di(p-methoxyphenyl)allenyl)chrom (IIc)*

Zu 5.2 g (28 mmol)  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gibt man 6.8 g (28 mmol)  $\text{HN}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)_2$  in 200 ml Toluol und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Dabei bildet sich eine klare Lösung. Man verfährt wie in 3. beschrieben unter Verwendung von 5.3 g (24 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und 5.4 g (28 mmol)  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  weiter. Orangerote Kristalle. Ausb.: 3.5 g (30% bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ). Schmp.  $86^\circ\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 56.32; H, 3.98; Cr, 10.61; N, 2.92; O, 25.88.  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{CrNO}_8$  ber.: C, 56.46; H, 3.91; Cr, 10.62; N, 2.86; O, 26.15%. Mol.-Gew.: 489.4.

5. *Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-aza-3,3-diphenyl-o,o'-etherdiylallenyl)chrom (IId)*

Die Darstellung erfolgt analog 2. aus 3.9 g (21 mmol)  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ , 4.1 g (21 mmol) Xanthonimin, 4.0 g (18 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und 4.0 g (21 mmol)  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ , die Reinigung durch Extraktion mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und Umkristallisieren aus  $\text{Et}_2\text{O}$ . Tiefrote Kristalle. Ausb.: 5.3 g (66% bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ). Schmp.  $145^\circ\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 56.54; H, 2.98; Cr, 11.41; N, 3.09; O, 25.29. Mol.-Gew.: 443 (massenspektroskopisch bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ ).  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{CrNO}_7$  ber.: C, 56.89; H, 2.96; Cr, 11.73; N, 3.16; O, 25.26%. Mol.-Gew.: 443.3.

6. *Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-aza-3,3-di(t-butyl)allenyl)chrom (IIe)*

Zu einer aus 1.4 g (61 mmol) Na-Draht und 3.4 g (30 mmol) Chlorbenzol in 30 ml Toluol bereiteten Suspension von NaPh gibt man bei  $-40^\circ\text{C}$  4.2 g (30 mmol)  $\text{HN}=\text{CBu}_2$  und verfährt wie in 3. weiter (5.0 g (23 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ; 5.7 g (30 mmol)

[Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub>). Gelbe Kristalle. Ausb.: 7.5 g (85% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 103°C. Analyse: Gef.: C, 52.41; H, 5.90; Cr, 13.25; N, 3.46; O, 24.46. Mol.-Gew.: 389 (massenspektroskopisch bez. auf <sup>52</sup>Cr). C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>CrNO<sub>6</sub> ber.: C, 52.45; H, 5.95; Cr, 13.35; N, 3.60; O, 24.65%. Mol.-Gew.: 389.4.

7. *Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-aza-3,3-di(p-bromphenyl)allenyl)wolfram (IIIa)*

Analog 2. werden 3.0 g (17 mmol) Na[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 5.6 g (17 mmol) HN=C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-*p*)<sub>2</sub>, 5.2 g (15 mmol) W(CO)<sub>6</sub> und 3.1 g (17 mmol) [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> zur Reaktion gebracht. Tiefrote Kristalle. Ausb.: 5.7 g (53% bez. auf W(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 158°C. Analyse: Gef.: C, 35.37; H, 1.93; Br, 21.38; N, 1.93; O, 13.55; W, 25.88. C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>W ber.: C, 35.08; H, 1.82; Br, 22.23; N, 1.95; O, 13.35; W, 25.57%. Mol.-Gew.: 719.0.

8. *Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-aza-3,3-diphenylallenyl)wolfram (IIIb)*

Analog 3. werden 4.0 g (22 mmol) Na[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.0 g (22 mmol) HN=CPh<sub>2</sub>, 7.0 g (20 mmol) W(CO)<sub>6</sub> und 4.2 g (22 mmol) [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> zur Umsetzung gebracht. Orangerote Kristalle. Ausb.: 8.9 g (79% bez. auf W(CO)<sub>6</sub>). Identifizierung durch Vergleich mit publizierten spektroskopischen Daten [3].

9. *Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-aza-3,3-di(p-methoxyphenyl)allenyl)wolfram (IIIc)*

Analog 4. werden 2.8 g (15 mmol) Na[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.7 g (15 mmol) HN=C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-*p*)<sub>2</sub>, 4.9 g (14 mmol) W(CO)<sub>6</sub> und 2.9 g (15 mmol) [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> umgesetzt. Orangerote Kristalle. Ausb. 3.2 g (37% bez. auf W(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 104°C. Analyse: Gef.: C, 44.12; H, 3.03; N, 2.20; O, 20.64; W, 29.89. C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>8</sub>W ber.: C, 44.47; H, 3.08; N, 2.26; O, 20.60; W, 29.59%. Mol.-Gew.: 621.3.

10. *Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-aza-3,3-diphenyl-o,o'-etherdiylallenyl)wolfram (IIIId)*

Wie in 4. beschrieben werden 3.1 g (17 mmol) Na[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.3 g (17 mmol) Xanthonimin, 5.0 g (14 mmol) W(CO)<sub>6</sub> und 3.2 g (17 mmol) [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> umgesetzt. Orangerote Nadeln oder rote Prismen. Ausb.: 5.0 g (62% bez. auf W(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 146°C. Analyse: Gef.: C, 43.83; H, 2.30; N, 2.56; O, 19.56; W, 32.17. Mol.-Gew.: 575 (massenspektroskopisch bez. auf <sup>184</sup>W). C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>7</sub>W ber.: C, 43.85; H, 2.28; N, 2.44; O, 19.47; W, 31.96%. Mol.-Gew.: 575.2.

11. *Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-aza-3,3-di(t-butyl)allenyl)-wolfram (IIIe)*

Analog 6. werden 0.7 g (30 mmol) Na-Draht, 1.7 g (15 mmol) Chlorbenzol, 2.1 g (15 mmol) HN=CBu<sub>2</sub>, 4.9 g (14 mmol) W(CO)<sub>6</sub> und 2.8 g (15 mmol) [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> zur Reaktion gebracht. Gelbe Kristalle. Ausb.: 4.0 g (55% bez. auf W(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 118°C. Analyse: Gef.: C, 39.25; H, 4.40; N, 2.68; O, 18.39; W, 35.52. Mol.-Gew.: 521 (massenspektroskopisch bez. auf <sup>184</sup>W). C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>6</sub>W ber.: C, 39.17; H, 4.45; N, 2.69; O, 18.42; W, 35.27%. Mol.-Gew.: 521.2.

12. *Pentacarbonyl(1-methoxy-2-aza-3,3-diphenylallenyl)wolfram (IV)*

Analog 3. setzt man 4.0 g (22 mmol) Na[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.0 g (22 mmol) HN=CPh<sub>2</sub> und 7.2 g (20 mmol) W(CO)<sub>6</sub> um. Die Alkylierung erfolgt in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -40°C mit 1.7 ml (21 mmol) MeOSO<sub>2</sub>F, die Reinigung analog 3. Orangerote Kristalle. Ausb.: 5.3 g (48% bez. auf W(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 111°C. Analyse: Gef.: C, 43.71; H, 2.50; N, 2.61; O, 17.42; W, 33.61. Mol.-Gew.: 547 (massenspektroskopisch bez. auf <sup>184</sup>W).

$C_{20}H_{13}NO_6W$  ber.: C, 43.90; H, 2.40; N, 2.56; O, 17.54; W, 33.60%. Mol.-Gew.: 547.2.

### 13. Röntgenstrukturanalyse von IIe

$C_{17}H_{23}CrNO_6$  (389.4). Monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a$  1362.7(4),  $b$  1031.7(2),  $c$  1422.9(3) pm,  $\beta$  92.44(2)°,  $V$  1999 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho$ (ber.) 1.29 g cm<sup>-3</sup>. Auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer wurden 3133 unabhängige Reflexe (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  71.096 pm, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 0.9^\circ$ , scan rate 0.9–29.3°/min) im Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$  gemessen. Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 2281 symmetrieunabhängige Strukturformfaktoren ( $F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$ ) erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Patterson-Methode (Cr-Lage, die Lagen der anderen Atome einschliesslich der Wasserstoffatome aus zwei Differenzfouriersynthesen). Die anisotrope Verfeinerung mit voller Matrix der Nichtwasserstoffatome bei konstant gehaltenen Wasserstoffparametern konvergierte gegen  $R = R_w = 0.036$ .

### Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchungen. Herrn Priv.-Doz. Dr. F.R. Kreissl sind wir für die Massenspektren, Herrn Dr. R. Märkl für die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, Herrn M. Barth und Frl. U. Graf für die Durchführung der Elementaranalysen sehr verbunden.

### Literatur

- 1 H. Fischer, F. Seitz, J. Riede und J. Vogel, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 M.J. Doyle, M.F. Lappert, G.M. McLaughlin und J. McMeeking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1494.
- 3 H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 201.
- 4 H. Fischer und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 461.
- 5 H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3412.
- 6 U. Schubert, in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Solid State Structures of Carbene Complexes, Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 73.
- 7 H.-O. Kalinowski und H. Kessler, *Top. Stereochem.*, 7 (1973) 295.
- 8 B. Samuel, R. Snaith, C. Summerford und K. Wade, *J. Chem. Soc., A* (1970) 2019.
- 9 H. Fischer und R. Märkl, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 10 N. Naulet, M.L. Filleux, G.J. Martin und J. Pornet, *Org. Magn. Res.*, 7 (1975) 326.
- 11 E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 99.
- 12 G. Huttner und B. Krieg, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 67.
- 13 C. Krüger, R. Goddard und Y.-H. Tsai, persönliche Mitteilung zitiert in [6].
- 14 H.D. Zook und W.L. Gumby, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1386.
- 15 H. Fischer, in F.R. Hartley und S. Patai (Hrsg.), *Synthesis of Transition Metal-Carbene Complexes, The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester 1982, S. 181.
- 16 H. Fischer, in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *The Synthesis of Carbene Complexes, Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 1.
- 17 E.O. Fischer und H.J. Kollmeier, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 309.
- 18 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C53.

- 19 N.S. Bayliss, R.L. Heppolette, L.H. Little und J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 1978.
- 20 F. Cramer, K. Pawelzik und H.J. Baldauf, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1049.
- 21 J.A. Conner, E.M. Jones, G.K. McEwen, M.K. Lloyd und J.A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1246.
- 22 L. Knauss und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3744.
- 23 U. Wannagat und H. Niederprüm, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1540.
- 24 P.L. Pickard und T.L. Tolbert, *Org. Synth. Coll. Vol. V*, (1973) 520.
- 25 A. Schönberg und K. Junghans, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1015.
- 26 H.D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4527.
- 27 H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.*, 147 (1936/37) 257.