

## $[(\text{SCN})_3(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}\equiv\text{NEt}_2]^{2-} \cdot 2[\text{NEt}_4]^+$ , DER ERSTE DIANIONISCHE ÜBERGANGSMETALLCARBIN-KOMPLEX \*

E.O. FISCHER und D. WITTMANN

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

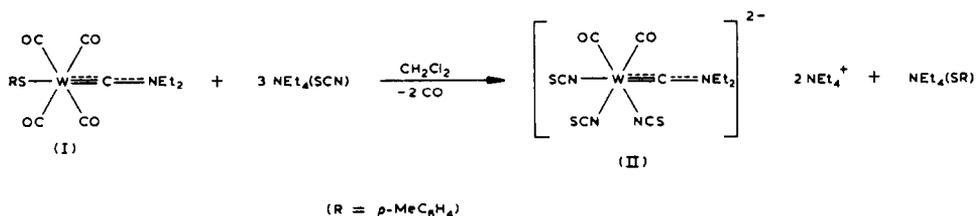
(Eingegangen den 14. August 1984)

### Summary

The reaction of *trans*-(*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)(CO)<sub>4</sub>W≡C≡NEt<sub>2</sub> with NEt<sub>4</sub>(SCN) affords  $[(\text{SCN})_3(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}\equiv\text{NEt}_2]^{2-} \cdot 2[\text{NEt}_4]^+$ , which represents the first dianionic carbyne complex of a transition metal. It has been characterized by IR, <sup>1</sup>H NM, <sup>13</sup>C NMR spectroscopy and elemental analyses.

Der neutrale Carbin-Komplex *trans*-PhS(CO)<sub>4</sub>W≡C≡NEt<sub>2</sub> eliminiert unter schonenden Bedingungen eine CO-Gruppe und dimerisiert zum verbrückten Biscarbin-Komplex (μ-PhS)<sub>2</sub>[(CO)<sub>3</sub>W≡C≡NEt<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [1]. Durch Zugabe des Thiocyanations sollte diese Verbrückungsreaktion unterdrückt werden zugunsten der Bildung eines anionischen Carbin-Komplexes des Types *mer*-[PhS(CO)<sub>3</sub>(SCN)W≡C≡NEt<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Über einen von uns auf anderem Wege erhaltenen zweikernigen Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse haben wir vor kurzem berichtet [2].

Überraschenderweise bleibt bei der Umsetzung von *trans*-(*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)(CO)<sub>4</sub>W≡C≡NEt<sub>2</sub> (I) mit NEt<sub>4</sub>(SCN) die Reaktion nicht auf der Stufe eines monoanionischen Carbin-Komplexes stehen, sondern es bildet sich durch Substitution zweier CO-Gruppen und des *trans*-(*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S)-Liganden der erste dianionische Übergangsmetallcarbin-Komplex (II).



Der Komplex II ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>CN gut, in Et<sub>2</sub>O und Pentan nicht

\* Herrn Professor Oleg Reutov zu seinem 65. Geburtstag am 5. September 1985 gewidmet.

löslich. Er ist im Gegensatz zur Ausgangsverbindung I sowohl in Lösung als auch in Substanz bei Raumtemperatur handhabbar.

Im IR-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) von II findet man die für eine *cis*-Dicarbonylstruktur erwarteten zwei Banden bei 1923 und 1813  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ). Die Absorptionen der SCN-Liganden ( $\nu(\text{CN})$ ) bei 2100 und 2083  $\text{cm}^{-1}$  legen eine Bindung über das Stickstoffatom an das Zentralmetall nahe [3].

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , chemische Verschiebungen rel.  $\text{CDHCl}_2$ ) zeigt jeweils ein Quartett für die Methylenprotonen des Tetraethylammoniumions bei  $\delta$  3.43 ppm (16H) und der Diethylaminogruppe bei 3.23 ppm (4H). Die Signale der Methylprotonen beider Gruppen überlagern sich zu einem Multipllett zwischen  $\delta$  1.60 und 1.17 ppm (30H).

Im  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-10^\circ\text{C}$ , chemische Verschiebungen rel.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) beobachtet man Signale des Carbin-kohlenstoffatoms bei 249.4 ppm, der identischen CO-Gruppen bei 225.4 ppm sowie der Thiocyanatliganden bei 137.0 ( $\text{SCN}_{\text{trans}}$ ) und 135.3 ppm ( $\text{SCN}_{\text{cis}}$ ). Die Kohlenstoffatome der Diethylaminogruppe erscheinen bei 45.9 ( $\text{CH}_2$ ) und 15.8 ppm ( $\text{CH}_3$ ), die des Tetraethylammoniumions bei 53.7 ( $\text{CH}_2$ ) und 9.0 ppm ( $\text{CH}_3$ ).

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln und unter Schutzgasatmosphäre ( $\text{N}_2$ ) durchgeführt.

Die Darstellung und Aufarbeitung von I erfolgte nach Literaturvorschrift für die homologe Verbindung *trans*- $\text{PhS}(\text{CO})_4\text{WCNEt}_2$  [4]. Zitronengelbe Kristalle, Zers. bei Raumtemperatur, Ausbeute ca. 50%. Gef.: C, 37.88; H, 3.43; N, 2.81; O, 12.68; W, 36.45; S, 6.17.  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{SW}$  (503.23) ber.: C, 38.19; H, 3.41; N, 2.78; O, 12.72; W, 36.53; S, 6.37%.

Darstellung von II. In eine Lösung von 1.50 g (7.96 mmol)  $\text{NEt}_4(\text{SCN})$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur trägt man portionsweise 2.20 g (4.37 mmol) des gekühlten Carbin-Komplexes I ein. Dieser löst sich unter starker Gasentwicklung und Orangefärbung auf. Nach ca. 30 min fällt man mit 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  einen orangen Niederschlag, aus dem sich durch mehrfaches Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (10/1; Raumtemperatur bis  $-78^\circ\text{C}$ ) ein gelbes, analysenreines Kristallpulver von II gewinnen lässt, das bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0.9 g (27% bezogen auf I. Gef.: C, 40.90; H, 6.68; N, 10.65; O, 4.51; S, 12.48; W, 24.15.  $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_3\text{W}$  (758.77) ber.: C, 41.16; H, 6.64; N, 11.08; O, 4.22; S, 12.68; W, 24.23%.

### Literatur

- 1 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann und D. Neugebauer, Chem. Ber., 115 (1982) 3152.
- 2 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und U. Thewalt, Angew. Chem., im Druck.
- 3 K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd Ed., J. Wiley & Sons, New York, 1978.
- 4 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, U. Schubert und K. Ackermann, Chem. Ber., 115 (1982) 3141.