

Journal of Organometallic Chemistry, 263 (1984) 201–212
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

**[DIPHENYLMETHYLENAMINO(ORGANYLOXY)CARBEN]- UND
[ALKYLTHIO(DIPHENYLMETHYLENAMINO)CARBEN]-
PENTACARBONYLWOLFRAM-KOMPLEXE DURCH INSERTION VON
RXC≡N (X = O, S) IN DIE WOLFRAM-CARBENKOHLENSTOFF-BINDUNG**

HELMUT FISCHER *, SIEGFRIED ZEUNER, KLAUS ACKERMANN,

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

und ULRICH SCHUBERT

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. Oktober 1983)

Summary

Pentacarbonyl(diphenylcarbene)tungsten reacts with organyl cyanates, $\text{ROC}\equiv\text{N}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \text{Pr}^i$), or alkyl thiocyanates, $\text{R}'\text{SC}\equiv\text{N}$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i$), respectively, inserting the CN group into the tungsten-carbene bond to give pentacarbonyl[diphenylmethylenamino(organyloxy)carbene]tungsten or pentacarbonyl[alkylthio(diphenylmethylenamino)carbene]tungsten complexes, respectively. Apart from these insertion products, other complexes are obtained which correspond to formal substitution of the carbene ligand by $\text{ROC}\equiv\text{N}$ or $\text{R}'\text{SC}\equiv\text{N}$. The new carbene complexes are characterized analytically and spectroscopically and pentacarbonyl[diphenylmethylenamino(ethylthio)carbene]tungsten also by X-ray analysis.

Zusammenfassung

Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram reagiert mit Organylcyanaten, $\text{ROC}\equiv\text{N}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \text{Pr}^i$), bzw. Alkylthiocyanaten, $\text{R}'\text{SC}\equiv\text{N}$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i$), unter Einschlebung der CN-Funktion in die Wolfram-Carbenkohlenstoff-Bindung und Bildung von Pentacarbonyl[diphenylmethylenamino(organyloxy)carben]wolfram- bzw. Pentacarbonyl[alkylthio(diphenylmethylenamino)carben]wolfram-Komplexen. Neben diesen Insertionsprodukten erhält man noch Komplexe, die einer formalen Substitution des Carbenliganden durch $\text{ROC}\equiv\text{N}$ bzw. $\text{R}'\text{SC}\equiv\text{N}$ entsprechen. Die neuen Carben-Komplexe wurden analytisch und spektroskopisch charakterisiert, Pentacarbonyl[diphenylmethylenamino(ethylthio)carben]wolfram zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Elektrophile Carben-Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{M}[\text{CR}^1\text{R}^2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) reagieren mit Dreifachbindungssystemen in ungewöhnlich vielfältiger Weise. So erhält man z.B. bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$:

- (a) mit Diaryl-, Dialkyl- bzw. Alkylacetylenen Tricarbonylnaphthol-Komplexe [1],
- (b) mit Bis(trimethylsilyl)acetylen ein Vinylketon und dessen Tricarbonylchrom-Komplex [2],
- (c) mit Acetylen-carbonsäureethylester in Gegenwart von Alkoholen Vinyletherderivate [3] und
- (d) mit Inaminen [4], Ethoxyacetylen [5] oder Dialkylcyanamiden [6] unter Einschlebung der Mehrfachbindung ($-\text{C}\equiv\text{C}-$ bzw. $-\text{C}\equiv\text{N}$) in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung neue Carben-Komplexe.

Die analoge Wolframverbindung wiederum setzt sich z.B. mit Diphenylacetylen zu 1-Methoxy-2,3-diphenyliden [7] und mit terminalen Alkinen sowie Butin-2 im grossen Überschuss unter Polymerisation zu Polyolefinen [8] um. Pentacarbonyl-[methyl(methoxy)carben]chrom(0) schliesslich reagiert mit Methyl- oder Cyclohexylisonitril zu Ketimin-Komplexen [9].

Aus den kinetischen Untersuchungen einiger dieser Reaktionen [6b,10,11] konnte abgeleitet werden, dass sich diese bezüglich der ersten Reaktionsschritte bzw. des ersten Reaktionsschritts prinzipiell in zwei Gruppen einteilen lassen:

- (1) Dissoziativ bestimmte Reaktionen mit der Abspaltung eines CO-Liganden im ersten Schritt. An die resultierende freie Koordinationsstelle lagert sich dann entweder CO unter Rückbildung des Ausgangskomplexes oder das Mehrfachbindungssystem L unter Bildung von *cis*- $(\text{CO})_4(\text{L})(\text{carben})\text{M}$ -Komplexen an, die dann in schnellen Folgeschritten zum jeweiligen Produkt weiterreagieren.
- (2) Assoziative, bezüglich des Carben-Komplexes grenzorbitalkontrollierte Reaktionen, die durch einen nukleophilen Angriff des Mehrfachbindungssystems am Carbenkohlenstoffatom eingeleitet werden.

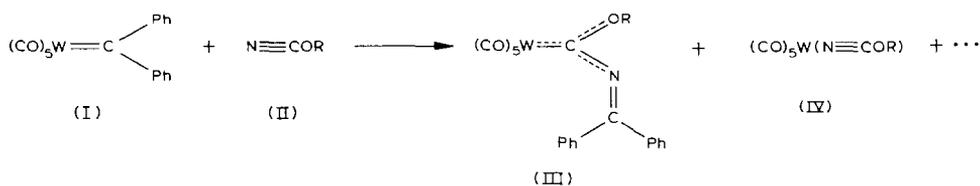
Von Interesse war nun, nach welchem der beiden Wege Carben-Komplexe wie $(\text{CO})_5\text{W}[\text{CPh}_2]$ mit den im Vergleich zu Cyanamiden weniger basischen Organylcyanaten und Alkylthiocyanaten reagieren würden oder ob eventuell beide Wege gleichzeitig beschritten werden. Bereits früher hatten wir gefunden, dass bei der Umsetzung mit Organylisothiocyanaten ausschliesslich das Schwefelatom von $\text{RN}=\text{C}=\text{S}$ in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung unter Bildung von Thioketon-Komplexen eingeschoben wird [12].

Präparative Ergebnisse

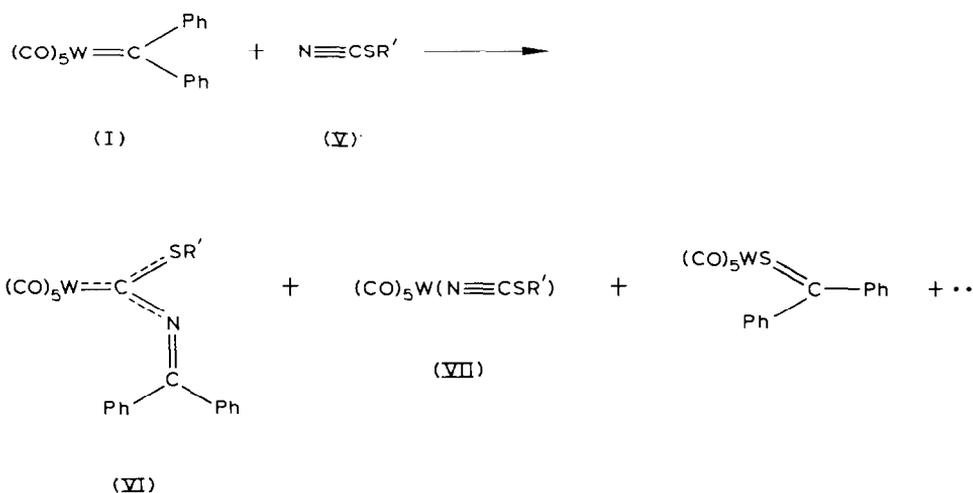
Tiefrot gefärbte Lösungen von Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram (I) in Dichlormethan färben sich in Gegenwart eines vier- bis achtfach-molaren Überschusses der Organylcyanate IIa-IIc bei Raumtemperatur im Verlauf von mehreren Stunden gelbbraun. Die chromatographische Auftrennung des Reaktionsgemenges liefert in 20 bis 35% Ausbeute die Pentacarbonyl[diphenylmethylenamino(organyloxy)carben]wolfram-Komplexe IIIa-IIIc als Produkte der Einschlebung der $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindung von $\text{ROC}\equiv\text{N}$ in die Wolfram-Carbenkohlenstoff-Bindung von I. Ausserdem lässt sich spektroskopisch noch die Bildung geringer Mengen der Pentacarbonyl(organylcyanat)wolfram-Komplexe IVa-IVc [13] nachweisen.

Die Umsetzung von I mit Alkylthiocyanaten (Va-Vc) bei Raumtemperatur im Verhältnis 1/1 in wenig Diethylether (4 bis 5 h) liefert ein Komplex-Gemisch, das

als Hauptbestandteile Pentacarbonyl[alkylthio(diphenylmethylenamino)carben]-wolfram (VIa–VIc) und Pentacarbonyl(alkylthiocyanat)wolfram (VIIa–VIIc) enthält. Daneben erhält man noch geringe Mengen des Thioketon-Komplexes $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{CPh}_2]$, der durch Reaktion von I mit den in Va–Vc als Verunreinigung enthaltenen, zu Va–Vc isomeren Alkylisothiocyanaten $\text{R}'\text{N}=\text{C}=\text{S}$ gebildet wird [12].



(II, III, IV: R = Ph (a), Et (b), Prⁱ (c))



(V, VI, VII: R' = Me (a), Et (b), Prⁱ (c))

Die Komplexe VII wurden mit Ausnahme des bisher noch nicht beschriebenen VIIc, das daher in reiner Form isoliert wurde, nur durch spektroskopischen Vergleich mit bereits früher dargestellten VIIa und VIIb [13] identifiziert. Die relativen Mengen, in denen VI und VII entstehen, sind stark von den Reaktionsbedingungen abhängig: zunehmende Verdünnung der Reaktionslösung, erhöhte Reaktionstemperaturen und lange Reaktionszeiten führen zu einer bevorzugten Bildung von VII gegenüber VI. Ein Überschuss an Organylthiocyanat begünstigt zwar die zu VI führende Insertionsreaktion, erschwert jedoch die Reinigung der Reaktionsprodukte beträchtlich.

Die kristallisierten orangefarbenen (IIIa–IIIc) bzw. gelben Verbindungen (VIa–VIc) sind mit Ausnahme von IIIa bei Raumtemperatur stabil, in unpolaren Solventien wie Hexan gut, in polaren Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , Diethylether, Aceton) sehr gut löslich.

Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum ($\nu(\text{CO})$ -Bereich, Hexan) zeigen die Organyloxy-Komplexe IIIa–IIIc vier, die Alkylthio-Verbindungen VIa–VIc hingegen fünf Absorptionen (Tab. 1). Die für C_{4v} -Symmetrie formal IR-verbotene B_1 -Bande besitzt bei beiden Komplextypen aber nur geringe Intensität. Bei den Verbindungen VIa–VIc ist die E -Bande aufgespalten. Es kann somit auf eine bei III geringfügig, bei VI etwas stärker ausgeprägte Störung der lokalen C_{4v} -Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts geschlossen werden. Die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen wird, mit Ausnahme der A_1 -Schwingung der zum Carbenliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe, durch die Art des RX-Substituenten ($X = \text{O}, \text{S}$) kaum beeinflusst. Im Vergleich zu den analogen Komplexen mit $\text{RX} = \text{R}_2\text{N}$ [6c] sind die Schwingungen der Verbindungen III und VI zu höheren Frequenzen hin verschoben, entsprechend einem geringeren σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis des Carbenliganden.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) beobachtet man bei Raumtemperatur neben den Signalen der Phenylprotonen ein Singulett für die MeS-Gruppe von VIa, ein Dublett und ein Quartett für die Ethylgruppe von IIIb bzw. VIb sowie ein Dublett und ein Heptett für die Isopropylgruppe von IIIc bzw. VIc. Dies lässt auf eine rasche Rotation der RX-Gruppierung um die C(Carben)–X-Bindung schliessen. Beim Pr'O-Komplex findet man auch bis -80°C weder eine Aufspaltung noch eine signifikante Verbreiterung der Signale. Die Barriere für die Rotation um die

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN UND $\nu(\text{CN})$ -SCHWINGUNG DER KOMPLEXE $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{XR})\text{N}=\text{CPh}_2]$ IN cm^{-1}

RX	$\nu(\text{CO})^a$				$\nu(\text{CN})^b$	
	$A_1^{(2)}$	B_1	$A_1^{(1)}$	E		
PhO	2068m	1978w	1929s	1939vs		1640
EtO	2067m	1977w	1927s	1939vs		1680
Pr'O	2066m	1975w	1924s	1937vs		1665
MeS	2066m	1976w	1930m(sh)	1940s(sh)	1936vs	1760
EtS	2066m	1976w	1930m(sh)	1940s(sh)	1936vs	1710
Pr'S	2066m	1976w	1929m(sh)	1940s(sh)	1935vs	1695

^a In Hexan. ^b KBr-Pressling.

TABELLE 2

$^1\text{H-NMR}$ -DATEN DER KOMPLEXE $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{XR})\text{N}=\text{CPh}_2]$ IN CD_3COCD_3 (δ -Werte, i. TMS, Raumtemp.)

RX	C_6H_5	XCH_3	XCH_2	CH_2CH_3	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
PhO	7.65(s,10) 7.33(s,5)					
EtO	7.66(s,10)		4.33(q,2)	1.46(t,3)		
Pr'O	7.70(s,10)				4.90(h,1)	1.46(d,6)
MeS	7.73(s,10)	2.40(s,3)				
EtS	7.73(s,10)		2.91(q,2)	1.21(t,3)		
Pr'S	7.73(s,10)				3.44(h,1)	1.28(d,6)

C(Carben)-O-Bindung ΔG^\ddagger ist somit kleiner als 9 kcal/mol. Für $(CO)_5W[C(OMe)Ph]$ wurde ein ΔG^\ddagger -Wert von 14.6 kcal/mol [14] bestimmt. In VIb ist somit der π -Bindungsanteil an der C(Carben)-O-Bindung deutlich geringer, zurückzuführen auf die im Vergleich zu C_6H_5 besseren Donoreigenschaften von $N=CPh_2$, die zu einer stärkeren Verringerung des Elektronendefizits am Carbenkohlenstoffatom führen.

In den ^{13}C -NMR-Spektren (Aceton- d_6 , $-30^\circ C$, δ -Werte in ppm bezogen auf $O=C(CD_3)_2$) findet man für die Isopropoxyverbindung IIIc Signale bei 221.96 (C(Carben)), 199.85 (CO(*trans*)), 196.95 (CO(*cis*)), 147.17 (CPh_2), 132.79, 131.81, 130.03, 128.40 (C(Aromat)), 76.91 (CMe_2H) und 20.06 (C(Me)), sowie für die Isopropylthioverbindung VIc Peaks bei 239.6 (C(Carben)), 202.15 (CO(*trans*)), 197.27 (CO(*cis*)), 147.91 (CPh_2), 131.57, 130.68, 129.54, 128.97 (C(Aromat)), 40.93 (CMe_2H) und 20.47 (C(Me)). Im Vergleich zum Edukt-Komplex I (C(Carben): δ 358.4 ppm [15]) ist die C(Carben)-Resonanz um mehr als 100 ppm nach höherem Feld verschoben, zurückzuführen auf den Austausch zweier Phenylgruppen durch die wesentlich besseren π -Donorgruppierungen XR und $N=CPh_2$. Sie liegt jedoch im gleichen Bereich wie die C(Carben)-Resonanz von Amino(diphenylmethylamin)carben-Komplexen (z.B. XR = NEt_2 : δ 213.8 ppm [16]).

Röntgenstrukturanalyse von VIb

Im Gegensatz zu den meisten Carben-Komplexen des Typs $(CO)_5M[CR^1R^2]$ ($M = Cr, Mo, W$) steht die Carbenebene bei VIb (C(11), W, S, N) nicht auf Lücke sondern ist annähernd koplanar mit der Oktaederebene (C(11), C(12), C(13), C(14) (Fig. 1)). Da die Rotationsbarriere bei $(CO)_5ML$ -Komplexen sehr gering ist [17], dürften sterische Gründe hierfür verantwortlich sein. Das Koordinationsoktaeder am Wolfram zeigt kaum Winkeldeformation. Durch den *trans*-Effekt des Carbenliganden ist der W-C(12)-Abstand zur *trans*-Carbonylgruppe auf 188 pm verkürzt. Der Abstand zu den *cis*-Carbonylgruppen beträgt dagegen im Mittel 199 pm (Tab. 3). Der W-Carbenkohlenstoff-Abstand (220(2) pm) ist erwartungsgemäss [18] länger als in $(CO)_5W[CPh_2]$ (214(2) pm [15]) und liegt in dem für zwei weitere $(CO)_5W$ -Carben-Komplexe mit Heteroatom-Substituenten am Carbenkohlenstoff [19,20] gefundenen Bereich. Der Abstand S-C(11) (176(2) pm) entspricht unter Berücksichtigung der sp^2 -Hybridisierung von C(11) etwa einer Einfachbindung (S-C(sp^3): ca. 181 pm). Das C(2)-Atom der Ethylgruppe liegt jedoch nur um 20 pm von der Carbenebene entfernt. Der grosse Winkel (106°) am Schwefel und der lange S-C(2)-Abstand deuten darauf hin, dass diese Lage für C(2) sterisch ungünstig ist. Dies könnte ein Hinweis sein, dass trotz des C(11)-S-Abstands eine geringe π -Wechselwirkung des Schwefels mit dem Carbenkohlenstoff vorliegt (vgl. [21]). Wesentlich kürzere S-C(Carben)-Abstände als in VIb wurden bei Komplexen beobachtet, bei denen keine weiteren Heteroatome mit dem Schwefel um die π -Wechselwirkung mit dem Carbenkohlenstoff konkurrieren [22]. Der stärkste π -Donor am Carbenkohlenstoff in VIb ist aufgrund der gefundenen C(11)-N-Bindungslänge (128 pm, vgl. [23]) vermutlich die Diphenylmethylaminogruppe. Ein geschlossenes π -System W-C(11)-N-C(1) liegt jedoch nicht vor, da die Diphenylmethylaminobene (N, C(1), C(11)) und die Carbenebene (C(11), W, S, N) nicht koplanar sind, sondern einen Winkel von 62° einschliessen. In dieser Anordnung ist aber eine Überlappung des nichtbindenden Orbitals am Stickstoff mit dem p -Orbital

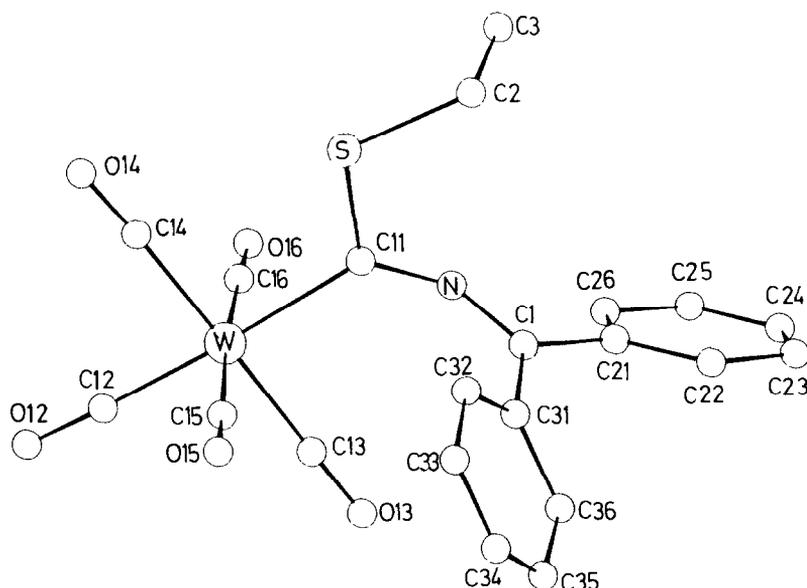


Fig. 1. Ansicht von VIb. Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE ABSTANDE (in pm) UND WINKEL (in Grad) VON VIb

W-C(11)	220(2)	C(11)-W-C(12)	172.3(11)
W-C(12)	188(3)	C(11)-W-C(13)	90.1(9)
W-C(13)	200(2)	C(11)-W-C(14)	90.9(9)
W-C(14)	202(2)	C(11)-W-C(15)	91.7(9)
W-C(15)	196(2)	C(11)-W-C(16)	87.0(9)
W-C(16)	196(2)	W-C(11)-N	127.3(16)
C(11)-S	176(2)	W-C(11)-S	118.0(11)
S-C(2)	187(2)	N-C(11)-S	114.7(17)
C(11)-N	128(3)	C(11)-N-C(1)	149.4(20)
N-C(11)	128(3)	C(11)-S-C(2)	106.3(11)

von C(11) möglich. Zusätzlich ist der Winkel am Stickstoff stark aufweitet (149°). Dies zeigt eine partielle Umhybridisierung des Stickstoffs von sp^2 nach sp an, die die Überlappung der genannten Orbitale noch verbessern sollte. Ähnliche Bindungsverhältnisse wurden in $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{NMe}_2)\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{OMe}]$ [6c] beobachtet. Dort wurde jedoch am Stickstoffatom ein kleinerer Winkel (134.6°) gefunden, was dort, bedingt durch den guten Donorsubstituenten NMe_2 , auf eine schlechtere $n_\pi-p_\pi$ -Überlappung schliessen liess.

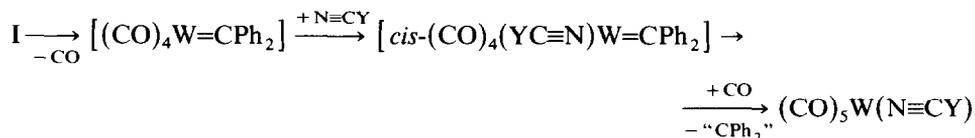
Diskussion

Die Umsetzung von Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram (I) mit Organyl-cyanaten und Alkylthiocyanaten liefert in mittleren Ausbeuten neue Carben-Kom-

plexe, in denen die CN-Funktion von $\text{ROC}\equiv\text{N}$ bzw. $\text{R}'\text{SC}\equiv\text{N}$ in die Wolfram–Carbenkohlenstoff-Bindung eingeschoben ist. Diese Ergebnisse die denjenigen entsprechen, die bereits bei der Reaktion von I mit Dimethylcyanamid, $\text{Me}_2\text{NC}\equiv\text{N}$, erhalten wurden [6], zeigen, dass es sich bei der Insertion polarer Dreifachbindungen ($-\text{C}\equiv\text{C}-$ bzw. $-\text{C}\equiv\text{N}$) in die $\text{M}=\text{C}$ -Bindung von Carben-Komplexen um ein allgemeines und breiter anwendbares Reaktionsprinzip handelt.

Qualitativ beobachtet man bei der Reaktion von I mit $\text{ROC}\equiv\text{N}$ und $\text{R}'\text{SC}\equiv\text{N}$ eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Basizität der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe [24] und zunehmender Verdünnung der Reaktionslösung. Aus den kinetischen Untersuchungen der ähnlichen Reaktion von I und verwandter Komplexe mit dem basischeren $\text{Me}_2\text{NC}\equiv\text{N}$ konnte ein assoziativer Reaktionsweg mit einem nukleophilen Angriff des Cyanamids am Carbenkohlenstoffatom im ersten Reaktionsschritt abgeleitet werden. Diese Reaktion verläuft jedoch deutlich rascher und ist bei Verwendung von Dimethylcyanamid im geringen Überschuss quantitativ. Nach einem ähnlichen Mechanismus dürfte auch die zu den Insertionsprodukten III bzw. VI führende Reaktion von I mit II bzw. V ablaufen.

Ausser den Insertionsverbindungen lassen sich bei diesen Reaktionen noch Produkte nachweisen, die einer formalen Substitution des Carbenliganden in I durch Organylcyanat bzw. Alkylthiocyanat entsprechen. Die Abhängigkeit der relativen Ausbeuten an Insertions- und Substitutionsprodukt von den Reaktionsbedingungen (erhöhte Temperaturen sowie eine geringe Konzentration der Reaktionspartner I und II bzw. V und der damit erforderlichen längeren Reaktionsdauer erhöhen die Ausbeuten der Substitutionsprodukte IV bzw. VII relativ zu den Insertionsprodukten) deutet darauf hin, dass diese Substitutionsverbindungen über einen alternativen, dissoziativen Mechanismus gebildet werden. Die Frage, ob IV und VII durch direkte Substitution des Carbenliganden in I durch II und V (Weg a) oder über die Sequenz (Weg b):



(Y = OR, SR')

gebildet werden, lässt sich im Augenblick nicht eindeutig beantworten. Ein Austausch des Carbenliganden in den Insertionsprodukten III bzw. VI durch II bzw. V scheidet aus, da unter den Reaktionsbedingungen III und VI stabil sind. Die Tatsache, dass sich bei der Reaktion von I mit Vb IR-spektroskopisch die Bildung geringer Mengen eines Tetracarbonyl-Komplexes beobachten lässt, dessen Konzentration jedoch im Verlauf der Umsetzung wieder abnimmt, lässt den Weg b als wahrscheinlicher erscheinen.

Die Bildungen der Insertions- und der Substitutionsprodukte sind somit als Konkurrenzreaktionen zu betrachten, die über verschiedene Reaktionswege (dissoziativ bzw. assoziativ) ablaufen. Daher sind die relativen Produktausbeuten auch durch die Wahl der Reaktionsbedingungen in beschränktem Mass steuerbar. Bei Verwendung von noch schwächer basischen Nitrilen als II und V sollten allerdings im wesentlichen nur noch Substitutionsprodukte erhalten werden.

TABELLE 4

ATOM- UND TEMPERATURPARAMETER VON VIb

Atom	x/a	y/b	z/c	B
W	0.1628(1)	0.3613(1)	0.2871(1)	
S	-0.1426(6)	0.3100(6)	0.0835(4)	
C(11)	-0.094(2)	0.269(2)	0.204(2)	
C(12)	0.389(3)	0.436(3)	0.340(3)	
C(13)	0.105(3)	0.250(2)	0.396(2)	
C(14)	0.225(3)	0.477(2)	0.179(2)	
C(15)	0.211(2)	0.200(2)	0.213(2)	
C(16)	0.104(3)	0.512(2)	0.369(2)	
N	-0.216(2)	0.184(2)	0.233(1)	
O(12)	0.528(2)	0.502(2)	0.388(1)	
O(13)	0.070(2)	0.185(2)	0.459(1)	
O(14)	0.267(2)	0.550(2)	0.123(1)	
O(15)	0.238(2)	0.105(2)	0.160(1)	
O(16)	0.070(2)	0.599(2)	0.420(1)	
C(1)	-0.286(2)	0.063(2)	0.256(2)	
C(2)	0.629(2)	0.232(2)	0.043(2)	
C(3)	0.549(3)	0.327(3)	0.080(2)	
C(21)	-0.426(2)	0.039(2)	0.307(1)	
C(22)	-0.557(2)	-0.094(2)	0.288(1)	3.9(4)
C(23)	-0.689(3)	-0.113(2)	0.335(2)	5.7(5)
C(24)	-0.680(3)	0.006(2)	0.411(2)	5.2(5)
C(25)	-0.557(3)	0.137(2)	0.433(2)	5.5(5)
C(26)	-0.427(2)	0.158(2)	0.385(2)	4.4(4)
C(31)	-0.231(2)	-0.060(2)	0.213(2)	
C(32)	-0.174(2)	-0.071(2)	0.123(2)	4.4(4)
C(33)	-0.115(3)	-0.183(2)	0.088(2)	6.0(5)
C(34)	-0.119(3)	-0.276(3)	0.150(2)	7.4(6)
C(35)	-0.171(3)	-0.270(2)	0.236(2)	5.9(5)
C(36)	-0.237(3)	-0.162(2)	0.273(2)	5.5(5)
H(23)	-0.75364(0)	-0.05414(0)	0.34543(0)	8.0
H(25)	-0.55697(0)	0.22037(0)	0.48385(0)	8.0
H(26)	-0.33526(0)	0.24961(0)	0.39830(0)	8.0
H(32)	-0.16546(0)	0.00093(0)	0.08052(0)	8.0
H(33)	-0.07742(0)	-0.19402(0)	0.02258(0)	8.0
H(34)	-0.07248(0)	-0.35229(0)	0.12708(0)	8.0
H(35)	-0.16903(0)	-0.34319(0)	0.27660(0)	8.0
H(36)	-0.27828(0)	-0.15813(0)	0.33506(0)	8.0
H(22)	-0.55246(0)	-0.18605(0)	0.23591(0)	8.0
H(24)	-0.76830(0)	0.00179(0)	0.45183(0)	8.0
HH21	0.67663(0)	0.23667(0)	-0.01844(0)	8.0
HH22	0.67773(0)	0.17918(0)	0.08230(0)	8.0
HH31	0.61595(0)	0.42750(0)	0.08157(0)	8.0
HH32	0.55121(0)	0.33057(0)	0.15674(0)	8.0
HH33	0.44766(0)	0.30225(0)	0.04644(0)	8.0

(fortgesetzt)

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel

TABELLE 4 (Fortsetzung)

<i>Anisotrope Temperaturparameter^a</i>						
Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
W	3.53(4)	3.53(4)	4.05(4)	1.36(3)	1.37(3)	1.42(3)
S	4.6(3)	5.1(3)	4.8(3)	1.6(2)	1.6(2)	2.6(2)
C(11)	3.3(10)	4.1(11)	7.7(15)	2.9(9)	2.3(10)	3.1(10)
C(12)	2.4(11)	7.6(15)	26.4(36)	3.6(11)	7.9(17)	13.0(20)
C(13)	5.6(12)	5.7(12)	5.8(14)	3.4(10)	3.8(11)	3.6(11)
C(14)	5.9(13)	3.3(10)	6.4(15)	1.6(9)	3.0(11)	1.3(10)
C(15)	3.8(11)	3.3(10)	9.2(18)	2.2(9)	1.8(11)	1.3(11)
C(16)	5.8(13)	3.4(11)	6.3(15)	2.6(10)	2.7(11)	1.7(10)
N	4.5(9)	5.0(9)	2.8(8)	1.9(8)	-2.1(7)	1.0(7)
O(12)	5.6(9)	9.5(11)	5.0(9)	0.9(8)	1.2(8)	1.1(8)
O(13)	9.4(12)	7.9(10)	7.4(11)	5.6(9)	4.6(9)	3.2(9)
O(14)	7.9(10)	5.8(9)	6.1(10)	-0.4(8)	0.7(8)	3.0(8)
O(15)	5.2(8)	6.0(9)	6.6(10)	1.7(7)	2.0(7)	1.5(8)
O(16)	10.4(13)	6.2(10)	8.4(12)	4.3(9)	4.6(10)	2.2(9)
C(1)	3.2(9)	2.8(9)	4.7(11)	-0.2(7)	0.4(8)	2.3(8)
C(2)	2.8(10)	7.9(14)	5.9(13)	0.9(10)	0.6(9)	3.9(11)
C(3)	5.2(14)	10.3(16)	10.1(18)	1.8(12)	0.6(13)	1.5(14)
C(21)	2.6(9)	4.0(9)	3.5(10)	-0.1(7)	0.4(7)	2.3(8)
C(31)	4.2(10)	5.1(11)	4.0(11)	1.6(9)	2.7(9)	2.5(9)

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

(Nr.60, 0.062–0.2 mm, Fa. Merck) N_2 -gesättigt. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte unter N_2 in abgeschlossenen Kapillaren; die Werte sind unkorrigiert. 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: Jeol FX 60. Massenspektren: Varian MAT 311A.

Der Komplex I [15,25] sowie $\text{PhOC}\equiv\text{N}$ [26], $\text{EtOC}\equiv\text{N}$ [27], $\text{Pr}'\text{OC}\equiv\text{N}$ [28] und $\text{Pr}'\text{SC}\equiv\text{N}$ [29] wurden nach Literaturangaben dargestellt, $\text{MeSC}\equiv\text{N}$ und $\text{EtSC}\equiv\text{N}$ waren handelsübliche Produkte (Fa. Fluka).

1. *Pentacarbonyl[diphenylmethylenamino(phenoxy)carben]wolfram (IIIa)*

Eine Lösung von 0.98 g (2 mmol) I und 0.95 g (8 mmol) IIa in 1 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch bei -20°C mit Pentan/Diethylether (10/1) an Kieselgel chromatographiert. Die vorauslaufende rote Zone enthält geringe Mengen an unumgesetztem I, die zweite orangefarbene Zone den Komplex IIIa. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird aus Pentan umkristallisiert. Man erhält IIIa in Form orangeroter Kristalle. Ausb.: 150 mg (12% bez. auf I). Schmp. $58\text{--}60^\circ\text{C}$ (Zers.). Analyse: Gef.: C, 48.88; H, 2.46; O, 15.70. $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{NO}_6\text{W}$ ber.: C, 49.29; H, 2.48; O, 15.76%. Mol.-Gew. 609.25.

2. *Pentacarbonyl[diphenylmethylenamino(ethoxy)carben]wolfram (IIIb)*

Darstellung (Reaktionszeit: 2 h) und Reinigung analog 1. Orangerote Kristalle. Ausb.: 360 mg (32% bez. auf I). Schmp. 108°C . Analyse: Gef.: C, 44.81; H, 2.67; N,

2.49; O, 17.22; W, 32.94. $C_{21}H_{15}NO_6W$ ber.: C, 44.94; H, 2.69; N, 2.50; O, 17.11; W, 32.76%. Mol.Gew. 561.21.

3. *Pentacarbonyl[diphenylmethylenamino(isopropoxy)carben]wolfram (IIIc)*

Darstellung (Reaktionszeit: 2 h) und Reinigung analog 1. Orangerote Kristalle. Ausb.: 220 mg (19% bez. auf I). Schmp. 128°C. Analyse: Gef.: C, 45.65; H, 2.92; N, 2.51; O, 16.69; W, 31.98. $C_{22}H_{17}NO_6W$ ber.: C, 45.94; H, 2.98; N, 2.43; O, 16.69; W, 31.96%. Mol.-Gew. 575.24.

4. *Pentacarbonyl[diphenylmethylenamino(methylthio)carben]wolfram (VIa)*

Eine Lösung aus 0.98 g (2 mmol) I und 0.15 g (2 mmol) Va in 1.5 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur 5 h gerührt. Die ursprünglich tiefrote Lösung färbt sich dabei gelbbraun. Sie wird anschliessend bei 0°C an Kieselgel zunächst mit Pentan und dann mit Pentan/ CH_2Cl_2 (25/1) chromatographiert. Die vorauslaufenden beiden Zonen (gelb und violett) werden verworfen, die nachfolgende gelborange Zone wird so lange in mehreren Anteilen eluiert, bis sich IR-spektroskopisch das Auftreten des Methylcyanat-Komplexes (VIIa) feststellen lässt. Die so gewonnene Lösung wird im Ölpumpenvakuum zur Trockne gebracht und der gelborange Rückstand noch dreimal aus Pentan umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Ausb.: 250 mg (22% bez. auf I). Schmp. 101°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 42.79; H, 2.54; N, 2.42; O, 14.25; W, 32.44; Mol.-Gew.: 563 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{184}W). $C_{20}H_{13}NO_5SW$ ber.: C, 42.65; H, 2.33; N, 2.49; O, 14.20; W, 32.64%. Mol.-Gew. 563.25.

5. *Pentacarbonyl[diphenylmethylenamino(ethylthio)carben]wolfram (VIb)*

Darstellung und Reinigung analog 4. Orangerote Kristalle. Ausb.: 290 mg (25% bez. auf I). Schmp. 49°C. Analyse: Gef.: C, 43.51; H, 2.67; N, 2.46; O, 13.83; W, 32.10; Mol.-Gew.: 577 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{184}W). $C_{21}H_{15}NO_5SW$ ber.: C, 43.69; H, 2.62; N, 2.43; O, 13.86; W, 31.85%; Mol.-Gew. 577.27.

6. *Pentacarbonyl[diphenylmethylamino(isopropylthio)carben]wolfram (VIc) und Pentacarbonyl(isopropylthiocyanat)wolfram (VIIc)*

Darstellung und Reinigung analog 4. Nach Abtrennen der VIc enthaltenden Fraktion wird die nachfolgende gelbe, VIIc enthaltende Zone ebenfalls eluiert und getrennt aufgefangen. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum werden die Rückstände noch mehrmals aus Pentan umkristallisiert. VIc: Gelborange Kristalle. Ausb.: 420 mg (35% bez. auf I). Schmp. 72°C. Analyse: Gef.: C, 44.61; H, 2.89; N, 2.39; O, 13.41; S, 5.86; W, 31.07. $C_{22}H_{17}NO_5SW$ ber.: C, 44.69; H, 2.90; N, 2.37; O, 13.53; S, 5.42; W, 31.09%; Mol. Gew. 591.30. VIIc: Zitronenfarbene Kristalle. Ausb.: 160 mg (19% bez. auf I). Schmp. 64°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 25.78; H, 1.84; N, 3.25; O, 18.78; W, 43.42. $C_9H_7NO_5SW$ ber.: C, 25.43; H, 1.66; N, 3.30; O, 18.82; W, 43.25%; Mol.-Gew. 425.07.

7. Röntgenstrukturanalyse von VIb

$C_{20}H_{15}NO_5W$ (565.3). Triklin, $P\bar{1}$, a 881.1(6), b 1008.2(7), c 1330.7(12) pm, α 99.61(6), β 97.61(7), γ 109.15(6)°, V 1079 × 10⁶ pm³, $Z = 2$, ρ (ber.) 1.73 g/cm³.

Auf einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer wurden 3384 unabhängige Reflexe (Mo- K_α -Strahlung, λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator, ω -scan) im Bereich 2° ≤

$2\theta \leq 48^\circ$ gemessen. Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 2664 Strukturaktoren ($F_o \geq 3.92 \sigma (F_o)$) erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratom-Methode. Ein Teil der Wasserstoffatome wurde nach idealer Geometrie berechnet. Die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome bei konstanten Wasserstoffatom-Parametern konvergierte gegen $R = 0.077$ und $R_w = 0.075$. Die abschliessenden Atom-Parameter sind in Tab. 4, die wichtigsten Abstände und Winkel in Tab. 3 wiedergegeben.

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 Dr. F.R. Kreissl sind wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. R. Märkl für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren, Herrn M. Barth und Frl. U. Graf für die Durchführung der Elementaranalysen sowie Herrn J. Riede für die Intensitätsmessungen bei der Röntgenstrukturanalyse sehr verbunden.

Literatur

- 1 Vgl. z.B. (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 644; (b) K.H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2033; (c) K.H. Dötz und R. Dietz, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1555; (d) K.H. Dötz und I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C4; (e) W.D. Wulff, P.-Ch. Tang und J.S. McCallum, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7677; (f) K.H. Dötz, J. Muhlemeister, U. Schubert und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 187.
- 2 (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 954; (b) K.H. Dötz und B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1449.
- 3 A. Yamashita und T.A. Scahill, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 3765.
- 4 (a) K.H. Dötz und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 99 (1975) 309; (b) K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 78.
- 5 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7282.
- 6 (a) H. Fischer und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 461; (b) H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 303; (c) H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3412; (d) H. Fischer und R. Märkl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 H.C. Foley, L.M. Strubinger, T.S. Targos und G.L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3064.
- 8 T.J. Katz und S.J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 422.
- 9 (a) R. Aumann und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 954; (b) C.G. Kreiter und R. Aumann, *ibid.*, 111 (1978) 1223.
- 10 H. Fischer, J. Mühlemeister, R. Märkl und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1355.
- 11 H. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 193.
- 12 (a) H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) 241; (b) H. Fischer und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1349.
- 13 M.H. Quick und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 160.
- 14 C.G. Kreiter und E.O. Fischer, *XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Vol. 6, Butterworths, London 1971, S. 151.
- 15 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2127.
- 16 H. Fischer und R. Märkl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17 U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B.E.R. Schilling, H. Fischer und A. Motsch, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3349.
- 18 U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 185 (1980) 373.
- 19 J.-C. Daran und Y. Jeannin, *Acta Cryst. B*, 36 (1980) 1392.
- 20 E.O. Fischer, F.J. Gammel, J.O. Besenhard, A. Frank und D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 261.

- 21 E.O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert und B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3209.
- 22 (a) H.G. Raubenheimer, E.O. Fischer, U. Schubert, C. Kruger und Y.-H. Tsai, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 1055; (b) R.J. Hoare und O.S. Mills, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 653; (c) G. Bombieri, F. Faraone, G. Bruno und G. Faraone, *J. Organomet. Chem.*, 188 (1980) 379.
- 23 E.O. Fischer, R.B.A. Pardy und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 181 (1979) 37.
- 24 D. Martin, W. Brause und R. Radeaglia, *J. Prakt. Chem.*, 312 (1970) 797.
- 25 E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreissl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 656.
- 26 D. Martin, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2689.
- 27 K.A. Jensen und A. Holm, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 826.
- 28 K.A. Jensen, M. Due und A. Holm, *Acta Chem. Scand.*, 19 (1965) 438.
- 29 R.L. Shriner, *Org. Synth.*, 11 (1931) 92.