

## ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE

### CXXXIX \*. UMSETZUNG VON BIS{AMINO(ETHOXY)CARBEN}- KOMPLEXEN MIT LEWISSÄUREN UND STRUKTUR VON $\{(CO)_4WBr_3\}\{HC(N^iPr_2)OEt\}$

ERNST OTTO FISCHER\*, RUDOLF REITMEIER, GERHARD MÜLLER und JÜRGEN RIEDE  
*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching  
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 7. Februar 1986)

#### Summary

The reaction of the new bis{amino(ethoxy)carbene} complexes *cis*-(CO)<sub>4</sub>-M{C(NR<sub>2</sub>)OEt}<sub>2</sub> (R = <sup>c</sup>Hex, <sup>i</sup>Pr; M = W, Mo (1-4)) with Lewis acids of boron and aluminium, does not lead to the formation of the expected mononuclear carbene-carbyne or bis-carbyne complexes.

In contrast to their reactivity towards the respective mono-carbene complexes boron trihalides proved to be unsuitable compounds for the removal of the ethoxy groups. The more electrophilic agent aluminium tribromide reacts with 1-4 by ligand substitution and oxidation to give the metal salts  $\{(CO)_4MBr_3\}\{HC(NR_2)OEt\}$  (5-8) with seven-coordinated metal atoms. The latter were also obtained under forced conditions from the respective mono-carbene complexes. Reaction conditions, properties and spectroscopic characterization of the new compounds are reported. The molecular structure of  $\{(CO)_4WBr_3\}\{HC(N^iPr_2)OEt\}$  (6) was determined by X-ray crystallography.

#### Zusammenfassung

Die Umsetzung der neuen Bis{amino(ethoxy)carben}-Komplexe *cis*-(CO)<sub>4</sub>-M{C(NR<sub>2</sub>)OEt}<sub>2</sub> (R = <sup>c</sup>Hex, <sup>i</sup>Pr; M = W, Mo (1-4)) mit Lewissäuren des Bors und Aluminiums führt nicht zu den angestrebten einkernigen Carben-Carbin- oder Biscarbin-Komplexen. Bortrihalogenide erweisen sich im Gegensatz zu ihrer Reaktivität gegenüber den entsprechenden Monocarben-Komplexen als ungeeignet für die Entfernung der Ethoxygruppen.

\* CXXXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Das elektrophilere Agens Aluminiumtribromid reagiert mit 1–4 aber unter Ligandensubstitution und Oxidation zu den siebenfach koordinierten salzartigen Metall-Komplexen  $\{(\text{CO})_4\text{MBr}_3\}^- \{\text{HC}(\text{NR}_2)\text{OEt}\}^+$  (5–8). Die letzteren entstehen unter schärferen Bedingungen auch aus den entsprechenden Monocarben-Vorstufen. Reaktionsbedingungen, Eigenschaften und spektroskopische Daten der neuen Verbindungen werden mitgeteilt. Die Molekülstruktur von  $\{(\text{CO})_4\text{WBr}_3\}\{\text{HC}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{OEt}\}$  (6) wurde röntgenographisch bestimmt.

Biscarben-Komplexe des Fischer-Typs mit Alkoxy substituenten am Carbenkohlenstoffatom wie *cis*- $(\text{CO})_4\text{M}\{\text{C}(\text{NR}_2)\text{OEt}\}_2$  ( $\text{R} = {}^c\text{Hex}, {}^i\text{Pr}$ ;  $\text{M} = \text{W}$ : 1, 2;  $\text{M} = \text{Mo}$ : 3, 4) [2,3] haben wegen ihrer doppelten Reaktionsmöglichkeiten mit Lewissäuren besonderes Interesse gefunden.

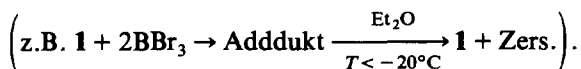
Bei geeigneten Reaktionsbedingungen und in Abhängigkeit vom Einsatzverhältnis waren dabei neutrale Carben-Carbin- oder Biscarbin-Komplexe, wegen des hohen Donorvermögens der Dialkylaminogruppe aber auch kationische Produkte zu erwarten.

Deshalb sollten nun 1–4 analog zu den entsprechenden Monocarben-Verbindungen [3] zunächst mit Borhalogeniden zur Reaktion gebracht werden.

### Präparative Ergebnisse

Werden 1–4 bei tiefen Temperaturen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  jeweils mit  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) versetzt, so tritt beim langsamen Erwärmen bis zur Stabilitätsgrenze der Edukte keine der erwarteten Reaktionen ein.

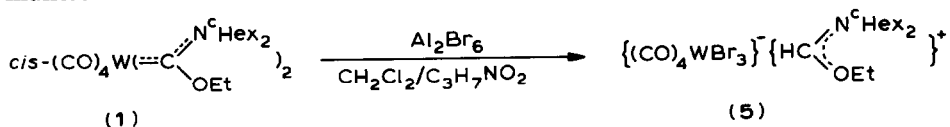
Weder unter differenzierten Bedingungen noch mit wechselnden Mengen der relativ starken Lewissäure  $\text{BBr}_3$  wurde die Bildung von Carbin-Komplexen beobachtet, sondern lediglich die eines Adduktes. Dieses kann mit Pentan als dunkles Öl ausgefällt werden, aus dem sich durch Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  oder Filtrieren über Kieselgel 1–4 teilweise wieder zurückbildet



Mit den stärker aciden Halogeniden des Aluminiums [4] sollte es auch unter schonenden Bedingungen möglich sein über jene labile Zwischenstufe hinauszukommen. Die Umsetzung von 1 mit " $\text{AlX}_3$ " ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verläuft aber wegen der geringen Löslichkeit der Lewissäuren sehr heterogen und führt bei Temperaturen über  $-15^\circ\text{C}$  allmählich zur Abspaltung eines Carben-Liganden und CO-Rekombination. Auch in dem für Aluminiumbromid nicht aber für 1 besseren Solvens Toluol scheint hauptsächlich der entsprechende Monocarben-Komplex zu entstehen.

In der für beide Komponenten optimalen Lösungsmittelkombination  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Nitropropan (1/1) ist die Umsetzung von 1 mit zwei Äquivalenten Aluminiumtribromid schliesslich homogen und in reproduzierbarer Weise durchzuführen. Bei  $-30^\circ\text{C}$  verfärbt sich die Reaktionsmischung allmählich nach Rotbraun, während gleichzeitig im IR-Spektrum drei intensive neue CO-Banden anstelle der des Edukts erscheinen. Aus der filtrierten Reaktionslösung lässt sich durch Umkristallisation oder Chromatographie eine stabile salzartige Verbindung

isolieren, die anhand der spektroskopischen und analytischen Daten als *N,N*-Dicyclohexylethoxymethyleniminium-tribromotetracarbonylwolframat(II) (5) formuliert werden kann.



Nach Untersuchungen in den teildeutierten Lösungsmittelkombinationen  $\text{CD}_2\text{-Cl}_2/\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$  und  $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  scheint das Proton am  $sp^2$ -Kohlenstoffatom des aus dem abgespaltenen Carben-Liganden entstandenen Iminium-Kations nicht vom Lösungsmittel zu stammen.

Neben dem Hauptprodukt 5 ist in der Reaktionslösung auch noch der Monocarben-Komplex  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{N}^{\text{cHex}}_2)\text{OEt}$  nachweisbar. Die relative Menge dieses einfachen Spaltungs- und Rekombinationsproduktes nimmt bei Erhöhung des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Anteils an der Solvensmischung stark zu; in reinem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entsteht nur noch wenig 5.

Der isopropylsubstituierte Wolfram-Biscarben-Komplex 2 reagiert wie die homologen Verbindungen des Molybdäns (3, 4) in gleicher Weise mit Aluminiumtribromid zum entsprechenden siebenfach koordinierten Metallat(II). Da 3 und 4 selbst weniger gut zugänglich sind, wurden parallel dazu auch  $(\text{CO})_5\text{MoC}(\text{NR}_2)\text{OEt}$  ( $\text{R} = \text{cHex}, \text{iPr}$ ) eingesetzt. Diese können ebenso wie die Monocarben-Komplexe des Wolframs, bei etwas höheren Temperaturen als 1–4, aber unter sonst gleichen Bedingungen, in die jeweiligen Komplexsalze  $\{(\text{CO})_4\text{MBr}_3\}\{\text{HC}(\text{NR}_2)\text{OEt}\}$  ( $\text{R} = \text{cHex}, \text{iPr}$ ;  $\text{M} = \text{W}$ : 5, 6;  $\text{M} = \text{Mo}$ : 7, 8) überführt werden.

Beim Chrom sind dagegen keine solchen Oxidationsprodukte festzustellen. Wird  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{N}^{\text{cHex}}_2)\text{OEt}$  unter sonst gleichen Bedingungen mit  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  umgesetzt, so findet nach dem IR-Spektrum hauptsächlich die normale Lewissäurereaktion (d.h. wie mit  $\text{BBr}_3$  Abstraktion der Ethoxygruppe [3]) statt, welche bei den schwereren Homologen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Neben vielen Zersetzungsprodukten (z.B.  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $(\text{CO})_5\text{CrCN}^{\text{cHex}}$ ) beobachtet man hier die Bildung einer weiteren salzartigen Verbindung, bei der es sich nach den spektroskopischen Daten um den durch Carben-Ligandensubstitution entstehenden Chrom(0)-Komplex  $\{(\text{CO})_5\text{CrBr}\}^- \{\text{HC}(\text{N}^{\text{cHex}}_2)\text{OEt}\}^+$  (9) handelt.

9 zeigt schon bei seiner Entstehung eine wesentlich grössere Empfindlichkeit als die stabilen Tribromoverbindungen des Wolframs und Molybdäns 5–8. Diese diamagnetischen gelben Substanzen erweisen sich – entgegen den Stabilitätsuntersuchungen an durch Halogenoxidation dargestellten Tetracarbonyltrihalogenomolybdaten und -wolframat[en] [5] – sogar an feuchter Luft (Hydrolyseversuche) als recht beständig. Sie lösen sich gut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Aceton und Nitroverbindungen, schlecht hingegen in  $\text{Et}_2\text{O}$  und unpolaren Solventien.

## Spektroskopische Untersuchungen

### IR-Spektren

Die IR-Spektren der anionischen Komplexe 5–8 (Tab. 1) weisen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  drei intensive Absorptionen auf, deren mittlere aus der Überlagerung zweier Einzelbanden resultiert. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen 1–4

TABELLE 1

IR-DATEN DER IONISCHEN KOMPLEXE 5-9 (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Komplex	$\nu(\text{CO})$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$			$\nu(\text{CN})$ (KBr)	
5	2091m	2021sh	2010s	1936m(br)	1673m
6	2090m	2019sh	2009s	1937m(br)	1672m
7	2096m	2029s	2023sh	1953m(br)	1671m
8	2093m		2018s(br)	1949m(br)	
9	2057w		1926vs(br)	1865m(br)	1667m <sup>a</sup>

<sup>a</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (wie bei 5-9 geringe Schwächung der C-N-Bindung gegenüber KBr).

sind einander entsprechende Banden infolge der höheren Oxidationsstufen der Zentralmetalle beträchtlich zu höheren Wellenzahlen verschoben. Ebenso liegen die C-NR<sub>2</sub>-Streckschwingungen der Iminium-Kationen um ca. 200  $\text{cm}^{-1}$  höher als die der koordinierten Carben-Gruppierungen und damit im für Iminiumsalze üblichen Bereich [6]. Dies gilt auch für die innerhalb des Lösungsmittelleffekts gleiche C-N-Bande des Kations von 9.

Die bei der Reaktion von 1 mit  $\text{BBr}_3$  erwähnte reversible Bildung eines Adduktes (IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2044 m, 1944vs, br) führt zu einer deutlichen Verschiebung der CO-Banden zu höherer Energie.

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

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 5-9 (Tab. 2) sind mit denen der Ausgangsverbindungen vergleichbar. Die dort beobachtete Signalaufspaltung durch *E*, *Z*-Isomerie bezüglich der C=N-Doppelbindung tritt in abgeschwächter Form auch hier auf.

Die zusätzlich zu den Resonanzen der Edukte auftretenden, stark entschirmten Singulettsignale liegen mit ihren  $\delta$ -Werten in dem für olefinische H-Atome von Iminiumionen erwarteten Bereich [7].

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER IONISCHEN KOMPLEXE 5-9 (in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>,  $\delta$ -Werte in ppm bez. auf  $\text{CDHCl}_2$ )

	HC=	OCH <sub>2</sub>	NCH <sub>Z,E</sub>	NCH(CH <sub>3(2)</sub> ) <sub>2(5)</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
5	9.03(S,1)	4.94(Q,2)	4.28-3.43(M,2)	2.32-0.86(M,10)	1.53(T,3)
6	9.08(S,1)	4.94(Q,2)	4.42;3.98(je H1)	1.48;1.41(je D 6)	1.54 (T,3)
7	9.06(S,1)	4.95(Q,2)	4.25-3.33(M,2)	2.32-0.83(M,10)	1.49(T,3)
8	9.07(S,1)	4.93(Q,2)	4.41;3.95(je H1)	1.45;1.39(je D 6)	1.51(T,3)
9 <sup>a</sup>	ca. 9.0(S,1)	4.9(Q,2)	4.5-3.0(M,2)	2.7-0.5(M,10)	1.5(T,3)

<sup>a</sup> Linienerweiterungen durch paramagnetische Spuren (teilw. Zers.).

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

Die durch Lewisäuren induzierte Abspaltung der Aminocarben-Liganden bzw. ihre Protonierung zu den Iminium-Kationen von 5-7 führt in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tab. 3) zu einer starken diamagnetischen Abschirmung der *sp*<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatome und damit zu einer Hochfeldverschiebung ihrer Signale um ca. 70 ppm. Gleichzeitig werden die Resonanzen der an N und O

TABELLE 3

<sup>13</sup>C-NMR-DATEN DER KOMPLEXE 5–7 (in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –10°C, δ-Werte in ppm rel. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 53.7) <sup>a</sup>

	CO	HCNR <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub>	NCH <sub>Z,E</sub>	NCH(CH <sub>2(3)</sub> ) <sub>5(2)</sub> Z,E	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
5	205.2	166.1	77.5	63.7;59.7	31.9;29.2 25.6;25.2 24.9;24.7	15.3
6	205.0	165.8	77.3	57.3;LM	20.9;19.3	15.1
7	210.9	166.2	77.5	63.2;58.6	31.5;28.5 24.9br 24.5br	15.3

<sup>a</sup> Jeweils Cracac<sub>3</sub> zugesetzt.

gebundenen Alkylkohlenstoffatome infolge der Positivierung jener Heteroatome (hoher Doppelbindungsanteil zum vormaligen Carbenkohlenstoff; vgl. Struktur von **6**) etwas zu tieferem Feld verschoben. Da der Einfluss der Metallfragmente lediglich auf äusserst schwache Anion-Kation-Wechselwirkungen beschränkt ist, findet man für die Ethoxymethyleniminiumionen in 5–7 praktisch identische Spektren.

Ebenso zeigen die Anionen in 5 und 6 innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Resonanzen, während der etwas höhere Wert bei 7 metallbedingt sein dürfte. Das Auftreten eines einzigen CO-Signals dieser siebenfach koordinierten Komplexe macht eine rasche Umwandlung der verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten untereinander wahrscheinlich. Sie könnte über eine pentagonale Bipyramide verlaufen. Die röntgenographisch gesicherte C<sub>3v</sub>-Struktur dieser {(CO)<sub>4</sub>MBr<sub>3</sub>}-Anionen erweist sich in Lösung also wiederum als fluktuierend, wie es bei höher koordinierten Verbindungen häufig zu beobachten ist [8].

### Kristall- und Molekülstruktur von {(CO)<sub>4</sub>WBr<sub>3</sub>}{HC(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)OEt} (**6**)

Die Strukturbestimmung von **6** ergibt das Vorliegen diskreter Anionen und Kationen im Kristall. Der kürzeste Abstand zwischen Anion und Kation beträgt 3.39 Å (Br(1)–C(5)).

Das Wolframat(II)-Anion {(CO)<sub>4</sub>WBr<sub>3</sub>}<sup>–</sup> (Fig. 1, Tab. 4) besitzt eine verzerrt trigonal antiprismatische Struktur, bei der zusätzlich eine Carbonylgruppe (C(2)–O(2)) über der von den drei anderen CO-Gruppen gebildeten Dreiecksfläche angeordnet ist. Die zweite Basisfläche des Antiprismas wird von den drei Bromatomen gebildet. Obwohl das Anion keine kristallographisch bedingte Symmetrie aufweist, entspricht sie innerhalb der Fehlergrenzen 3*m* (C<sub>3v</sub>), wobei die apikale Carbonylgruppe C(2)–O(2) auf der dreizähligen Achse liegt. Die gefundene Anion-Geometrie ist damit nahezu identisch mit der in seinem Tetraethylammonium-Salz [9], wo annähernd eine 3*m* (C<sub>3v</sub>)-Molekülsymmetrie bei kristallographischer Spiegelsymmetrie gefunden wurde. Auch die Bindungsabstände und -winkel sind in beiden Salzen direkt vergleichbar.

Die Strukturparameter des {HC(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)OEt}<sup>+</sup>-Kations (Fig. 2, Tab. 5) entsprechen den Erwartungswerten einer Iminium-Struktur. So ist das N-Atom nahezu planar konfiguriert und der Abstand N=C liegt mit 1.293(9) Å im Bereich einer Doppelbindung. Darüberhinaus liegt auch O(5) und sogar das daran gebundene Methylen-C-Atom C(8) noch annähernd in dieser Ebene. Letzteres deutet auf eine mögliche Beteiligung des Sauerstoffatoms am ungesättigten System hin. Dies wird

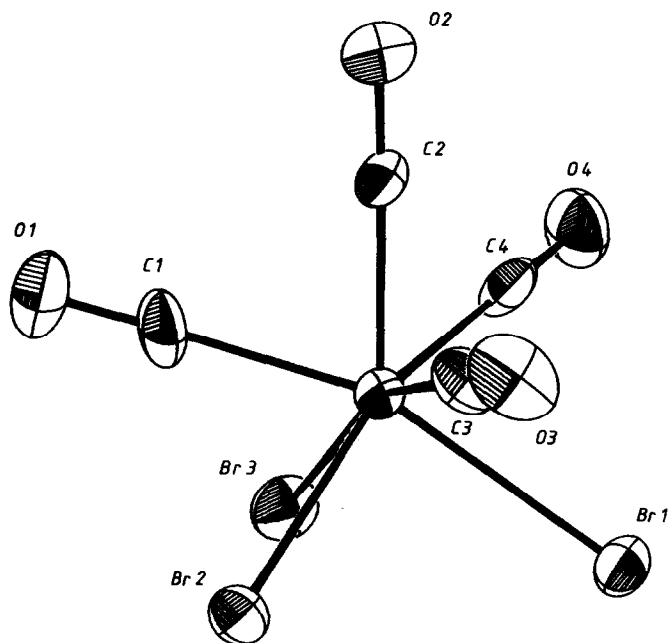


Fig. 1. Struktur von  $\{(\text{CO})_4\text{WBr}_3\}^-$  im Kristall mit der verwendeten Atomnumerierung (ORTEP, die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder).

TABELLE 4

BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) IM  $\{(\text{CO})_4\text{WBr}_3\}^-$ -ANION VON 6 (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern. Siehe Fig. 1. für die verwendete Atomnumerierung)

W-Br(1)	2.648(1)	W-C(1)	2.02(1)
W-Br(2)	2.651(1)	W-C(2)	1.96(1)
W-Br(3)	2.653(1)	W-C(3)	2.04(1)
		W-C(4)	2.03(1)
C(1)-O(1)	1.13(1)	W-C(1)-O(1)	179.0(8)
C(2)-O(2)	1.16(1)	W-C(2)-O(2)	178.2(8)
C(3)-O(3)	1.13(1)	W-C(3)-O(3)	178.3(8)
C(4)-O(4)	1.15(1)	W-C(4)-O(4)	177.9(7)
Br(1)-W-Br(2)	88.9(1)	Br(1)-W-C(1)	160.6(3)
Br(1)-W-Br(3)	89.6(1)	Br(1)-W-C(3)	77.0(3)
Br(2)-W-Br(3)	88.6(1)	Br(1)-W-C(4)	77.0(2)
C(1)-W-C(3)	111.3(4)	Br(2)-W-C(1)	76.5(2)
C(1)-W-C(4)	113.1(3)	Br(2)-W-C(3)	77.3(2)
C(3)-W-C(4)	113.5(3)	Br(2)-W-C(4)	159.1(3)
C(2)-W-C(1)	74.7(4)	Br(3)-W-C(1)	77.6(3)
C(2)-W-C(3)	73.8(3)	Br(3)-W-C(3)	160.6(3)
C(2)-W-C(4)	73.4(3)	Br(3)-W-C(4)	76.2(2)
C(2)-W-Br(1)	124.7(2)		
C(2)-W-Br(2)	127.5(2)		
C(2)-W-Br(3)	125.6(2)		

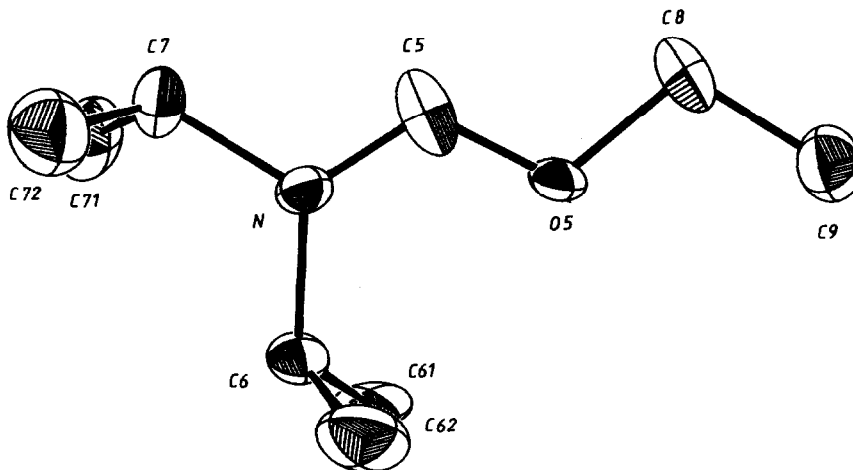


Fig. 2. Struktur von  $(\text{HC}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{OEt})^+$  im Kristall (ORTEP, 50%).

durch den Abstand  $\text{C}(5)\text{--O}(5)$  1.32(1) Å unterstrichen, der deutlich kürzer ist, als der z.B. in Ethern beobachtete C–O Einfachbindungsabstand. Das H-Atom des im Kation protonierten ehemaligen Carben-C-Atoms  $\text{C}(5)$  konnte mit hinreichender Genauigkeit Differenzsynthesen entnommen werden, wurde aber nicht verfeinert. Es ergänzt die Substituenten-Geometrie an  $\text{C}(5)$  und liegt ebenfalls in der durch N,  $\text{C}(5)$ ,  $\text{O}(5)$  definierten Ebene.

Vergleichswerte für die Kationen-Geometrie wurden an  $[\text{Me}_2\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{OEt}]^+ \text{BF}_4^-$ , ( $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CPh}$ ) erarbeitet [10]. Die dort gefundene Molekülstruktur ist durch kristallographische Spiegelsymmetrie gekennzeichnet, bei der alle Atome des Kations auf der Spiegelebene zu liegen kommen. Allerdings deuten im Vergleich zu **6** ein etwas längerer  $\text{N}=\text{C}$  Doppelbindungsabstand verbunden mit einer kürzeren  $=\text{C}\text{--O}$  Bindung, sowie ein Valenzwinkel von  $120.3(4)^\circ$  an O eine grössere Doppelbindungsdelokalisation an. Diese dürfte durch das delokalisierte  $\pi$ -System des Rests  $\text{R} = \text{C}\equiv\text{CPh}$  in  $[\text{Me}_2\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{OEt}]^+ \text{BF}_4^-$  bedingt sein.

TABELLE 5

WICHTIGE ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL ( $^\circ$ ) IM  $(\text{HC}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{OEt})^+$ -KATION VON **6** (Atomnumerierung wie in Fig. 2)

$\text{C}(5)\text{--N}$	1.293(9)	$\text{N--C}(5)\text{--O}(5)$	120.3(9)
$\text{C}(5)\text{--O}(5)$	1.32(1)	$\text{C}(5)\text{--N--C}(6)$	124.8(7)
$\text{N--C}(6)$	1.50(1)	$\text{C}(5)\text{--N--C}(7)$	115.8(8)
$\text{N--C}(7)$	1.51(1)	$\text{C}(5)\text{--O}(5)\text{--C}(8)$	113.1(7)
$\text{C}(6)\text{--C}(61)$	1.52(1)	$\text{O}(5)\text{--C}(8)\text{--C}(9)$	107.8(8)
$\text{C}(6)\text{--C}(62)$	1.50(1)	$\text{N--C}(6)\text{--C}(61)$	110.0(7)
$\text{C}(7)\text{--C}(71)$	1.51(1)	$\text{N--C}(6)\text{--C}(62)$	110.9(7)
$\text{C}(7)\text{--C}(72)$	1.51(1)	$\text{N--C}(7)\text{--C}(71)$	109.8(8)
$\text{O}(5)\text{--C}(8)$	1.480(9)	$\text{N--C}(7)\text{--C}(72)$	109.4(7)
$\text{C}(8)\text{--C}(9)$	1.49(1)	$\text{C}(6)\text{--N--C}(7)$	119.3(6)

## Diskussion

Die neuen Biscarbenverbindungen 1–4 konnten mit den verwendeten Lewissäuren der III. Hauptgruppe nicht wie geplant in Carben-Carbin- oder Biscarbin-Komplexe überführt werden. Offensichtlich ist die Elektrophilie der Borhalogenide hierzu zu gering, so dass die Reaktion – anders als bei den Umsetzungen der entsprechenden Monocarben-Komplexe – auf der Stufe der Addukte stehenbleibt.

Bei den erforderlichen milden Bedingungen reagiert auch die sehr starke Lewissäure  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  wegen der niedrigen effektiven Konzentration an reaktionsfähigen Molekülen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Toluol recht träge und führt schließlich zur Abspaltung eines Carben-Liganden.

In der für beide Komponenten geeigneteren Lösungsmittelkombination Nitropropan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entstehen auch bei tiefen Temperaturen durch Oxidation und Ligandensubstitution hauptsächlich die komplexen Salze 5–8. Diese Ethoxymethyleniminium-tribromotetracarbonylmetallate(II) sind unter etwas schärferen Bedingungen auch aus den 1–4 entsprechenden Monocarbenverbindungen zugänglich.

Die Koordination des zweiten Dialkylamino(ethoxy)carben-Liganden erweist sich also wiederum als labil gegenüber der einer CO-Gruppe (vgl. Bestrahlungsversuche) [2]. Durch die  $\pi$ -Anteile der Carbenkohlenstoff–Sauerstoff-Bindung [2] ist die Ethoxygruppe ebenso wie bei den Verbindungen mit chelatisierenden Biscarben-Gruppierungen [11] durch Lewissäuren nur sehr schwer zu entfernen, so dass die durch die Heteroatome stabilisierten, vergleichsweise schwach ans Zentralmetall koordinierten Carben-Liganden leicht als Ganzes abgespalten werden. Diese Fragmente findet man in protonierter Form als Gegenkationen der Metallate 5–9 teilweise wieder. Die Bildung der stabilen Iminium-Ionen, die formal *N*-alkylierten Iminoestern (bzw. Imidaten) [12] entsprechen, könnte durch Einwirkung von HBr (in Spuren) – analog zur Darstellung von Iminium-halogenopentacarbonylmetallaten aus Alkyl(amino)carbenverbindungen und HX ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [7] – eingeleitet werden. Auch bei Biscarben-Komplexen des Wolframs mit heterocyclischen Substituenten wird durch  $\text{Br}_2$ -Oxidation ein Ligand protoniert, während durch HBr-Einwirkung beide in Gegenkationen umgewandelt werden [13]. Die Acidität des Methylenwasserstoffs in den Iminiumsalzen 5–9 sollte nun wiederum eine Addition der vormaligen Carben-Fragmente an elektrophile Zentren ermöglichen.

Die siebenfach koordinierten stereochemisch nicht-starren Metallate in 5–8 sind auch durch oxidative Addition von elementaren Halogenen an geeignete Carbonylvorstufen zugänglich [5,13]. Obwohl die oxidierende Wirkung des Systems  $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  z.B. bei Ein-Elektronen-Übergängen (SET) [14] seit langem bekannt ist, erscheint die hier beschriebene Spaltungsreaktion der Dialkylaminocarben-Komplexe mit Aluminiumtribromid ungewöhnlich. Im Ionisierungspotential recht ähnliche Verbindungen mit cyclischen Diaminocarben-Liganden lassen sich nämlich durch Ferroceniumsalze oder mit dem ebenfalls SET-aktiven  $\text{AgBF}_4$  zu paramagnetischen kationischen Carben-Komplexen oxidieren [15,16].

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutz mit getrockneten ( $\text{CaH}_2$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , Na/Pb bzw. Na) und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt; die Werte sind unkor-



rigiert. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert.

*1 N,N-Dicyclohexylethoxymethyleniminium- und N,N-Diisopropylethoxymethyleniminium-tribromotetracarbonylwolframat(II) (5,6)*

Zu 3.85 g **1** bzw. 3.05 g **2** (je 5 mmol), gelöst in 100 ml n-Nitropropan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1), werden bei -50°C portionsweise 2.67 g (10 mmol) "AlBr<sub>3</sub>" zugegeben. Die anfangs bräunlichen Suspensionen verfärben sich beim langsamen Erwärmen auf -15°C allmählich nach Orangerot. Nach 3 h Rühren bei dieser Temperatur wird über Kieselgel (5 cm SiO<sub>2</sub>, -25°C) gefrittet und das Solvens i. Vak. entfernt. Aus dem öligen Rückstand erhält man **5** bzw. **6** mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O und durch Säulenchromatographie (Laufmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O = 2/1) als feine gelbe Kristalle.

Diese salzartigen Verbindungen können bei höheren Reaktionstemperaturen (-10 bis +10°C, 5 h), aber sonst gleichen Bedingungen auch aus den Monocarben-Komplexen (CO)<sub>5</sub>WC(NR<sub>2</sub>)OEt hergestellt werden. Fp. > 110°C (Zers.)

Ausbeute: 1.9 g **5** und 1.5 g **6** (49.1 bzw. 43.2% bez. **1**, **2**). Gef.: C, 29.51; H, 3.64; Br, 30.93; N, 1.85; O, 10.65; W, 23.41. C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>W (773.99) ber.: C, 29.48; H, 3.65; Br, 30.97; N, 1.81; O, 10.34; W, 23.75%.

Gef.: C, 22.85; H, 2.94; Br, 34.28; N, 2.14; O, 11.56; W, 26.61. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>W (693.87) ber.: C, 22.50; H, 2.91; Br, 34.55; N, 2.02; O, 11.53; W, 26.50%.

*2. N,N-Dicyclohexylethoxymethyleniminium- und N,N-Diisopropylethoxymethyleniminium-tribromotetracarbonylmolybdat(II) (7, 8)*

1.7 g **3** oder 1.2 g (CO)<sub>5</sub>MoC(N<sup>°</sup>Hex<sub>2</sub>)OEt (je 2.5 mmol) bzw. 0.4 g (CO)<sub>5</sub>MoC(N<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>)OEt (1 mmol oder auch **4**) werden analog zu 1. mit der doppelten molaren Menge an Aluminiumtribromid umgesetzt. Abweichend davon wird jeweils noch 1 h bei R.T. gerührt. Nach entsprechender Aufarbeitung isoliert man die salzartigen Molybdänverbindungen **7** und **8** (letztere wurde infolge der geringen Menge nur spektroskopisch charakterisiert), die aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (1/2) als gelbe Kristalle anfallen. Fp. > 100°C (Zers.); Ausbeute: 0.7 g **7** (40,8% bez. **3**; bei (CO)<sub>5</sub>MoC(N<sup>°</sup>Hex<sub>2</sub>)OEt etwas niedriger); ca. 0.2 g **8** (33% bez. (CO)<sub>5</sub>MoC(N<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>)OEt).

Gef.: C, 33.09; H, 4.08; Br, 34.62; N, 2.09; O, 11.58; Mo, 13.68. C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>Mo (686.08) ber.: C, 33.26; H, 4.11; Br, 34.94; N, 2.04; O, 11.66; Mo, 13.98%.

*3. N,N-Dicyclohexylethoxymethyleniminium-bromopentacarbonylchromat (9)*

In Analogie zu 1. wird eine Lösung von 2.15 g (5 mmol) (CO)<sub>5</sub>CrC(N<sup>°</sup>Hex<sub>2</sub>)OEt in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> (1/1) bei -20°C mit der doppelten stöchiometrischen Menge an frisch sublimiertem Aluminiumtribromid versetzt. Sofort schlägt die Farbe der Lösung von Gelb nach Dunkelrot um. Nach 4 h Rühren bei -5°C filtriert man die dann dunkelbraun gefärbte Reaktionsmischung über Kieselgel (2 cm-Bett, -25°C) und entfernt das Solvens i. Vak.. Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lässt sich mit Et<sub>2</sub>O ein salzartiger Komplex ausfällen, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten um das Spaltungsprodukt **9** handelt. Durch wiederholtes Umfällen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O wird **9** als bräunlichgelbes Kristallpulver gewonnen, das wegen seiner geringen Stabilität und der Nebenprodukte (*trans*-Bromocarbin-Komplexe, Cr(CO)<sub>6</sub>, Zers.) bisher nicht in analytisch reiner Form erhalten wurde. Ausbeute: ca. 0.5 g (20.2%). C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>BrCrNO<sub>6</sub> (494.22)

Strukturbestimmung von  $6 \cdot 1\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

*Kristalldaten:*  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Br}_3\text{NO}_5\text{W} \cdot 1\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M = 778.8$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a$  10.538(3),  $b$  12.969(3),  $c$  17.805 (4) Å,  $\beta$  95.11(2)°,  $V$  2423.69 Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber}}$  2.134 g cm<sup>-3</sup> für  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$  100.1 cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1464$ ,  $T = -35^\circ\text{C}$ .

Ein geeigneter Einkristall von  $6 \cdot 1\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Kristalldimensionen ca.  $0.3 \times 0.4 \times 0.5$  mm<sup>3</sup>, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) wurde unter Argon bei Trockeneisttemperatur in eine Lindemann Glaskapillare eingeschmolzen. Diffraktometermessungen ergaben monokline Symmetrie, die durch Achsenphotos und reduzierte Zellen-Berechnungen bestätigt wurde. Zentrierung von 15 Reflexen mit grossen Bragg-Winkeln diente als Basis für die Bestimmung der genauen Zellkonstanten. Die integrierten Intensitäten von 3413 Reflexen wurden auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer vermessen ( $h = +7$ ,  $k = +14$ ,  $l = \pm 20$ ,  $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max.}} = 0.572$  Å<sup>-1</sup>,  $\omega$  scans,  $\Delta\omega = 1^\circ$ , scan-Geschwindigkeit 0.9–29.3 °/min, Syntex P2<sub>1</sub>). Die unvollständige Messung der  $a$ -Achse ( $h_{\text{max.}} = +7$ ) resultierte aus Kristallinstabilitäten, die eine Absorptionskorrektur für die restlichen Daten unmöglich machten. Da jedoch der korrigierte Datensatz von guter Qualität und auch das Reflex/Parameter-Verhältnis günstig waren (s.u.) wurde auf eine Neumessung verzichtet. Nach Lp- und Ab-

TABELLE 6

FRAKTIONELLE ATOMKOORDINATEN UND ÄQUIVALENTE ISOTROPE THERMISCHE PARAMETER FÜR  $6$ . ( $U(\text{eq.}) = (U_1U_2U_3)^{1/3}$ ,  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_3$  sind die Eigenwerte der  $U_i$ -Matrix. Standardabweichungen in Klammern)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U(\text{eq.})$
W	0.3720(1)	0.1888(1)	0.0613(1)	0.022
Br(1)	0.6026(1)	0.1462(1)	0.0217(1)	0.030
Br(2)	0.3898(1)	0.3743(1)	0.0006(1)	0.031
Br(3)	0.4756(1)	0.2652(1)	0.1908(1)	0.034
C(1)	0.2251(11)	0.2671(6)	0.0999(5)	0.032
O(1)	0.1438(6)	0.3119(5)	0.1208(3)	0.045
C(2)	0.2264(10)	0.0941(6)	0.0497(4)	0.028
O(2)	0.1382(6)	0.0402(5)	0.0431(3)	0.046
C(3)	0.3398(9)	0.1595(6)	-0.0515(5)	0.033
O(3)	0.3244(6)	0.1449(5)	-0.1140(3)	0.046
C(4)	0.4223(9)	0.0621(6)	0.1235(5)	0.029
O(4)	0.4508(6)	-0.0078(4)	0.1606(3)	0.041
C(5)	0.7365(10)	0.3728(6)	-0.0237(4)	0.027
O(5)	0.8174(5)	0.3663(4)	0.0370(3)	0.024
N	0.7737(6)	0.3533(5)	-0.0895(3)	0.025
C(6)	0.9042(9)	0.3153(6)	-0.1035(4)	0.028
C(61)	1.0035(9)	0.3962(8)	-0.0786(6)	0.035
C(62)	0.9302(10)	0.2116(6)	-0.0674(5)	0.046
C(7)	0.6739(9)	0.3655(6)	-0.1553(4)	0.036
C(71)	0.7170(11)	0.4456(8)	-0.2094(5)	0.050
C(72)	0.6474(11)	0.2617(8)	-0.1923(5)	0.053
C(8)	0.7576(10)	0.3866(6)	0.1076(4)	0.036
C(9)	0.8500(10)	0.3557(6)	0.1718(5)	0.042
C(10)	0.7748(11)	0.0754(9)	0.2001(5)	0.052
Cl(1)	0.8212(3)	0.1171(2)	0.2924(1)	0.051
Cl(2)	0.9059(3)	0.0564(2)	0.1467(2)	0.066

sorptionskorrekturen (empirisch, auf der Basis von  $\psi$  scans von drei Reflexen), sowie Mitteln der äquivalenten Daten verblieben 2999 unabhängige Struktur-faktoren von denen 476 mit  $F_0 \leq 4.0 \sigma (F_0)$  als "unbeobachtet" eingestuft und nicht für die folgenden Rechnungen herangezogen wurden.

Die Strukturlösung erfolgte durch Patterson-Methoden, darauffolgende Differenz-Fourier-Synthesen komplettierten die Struktur einschliesslich eines Moleküls  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach anisotroper Verfeinerung aller Nicht-H-Atome konnten 6 der insgesamt 22 H-Atome einer Differenz-Synthese entnommen werden. Mit Ausnahme der H-Atome an  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden alle anderen nach idealisierter Geometrie berechnet. Dabei dienten gefundene H-Atome zur Festlegung der Konformation aller Methylgruppen. In den abschliessenden Verfeinerungszyklen wurden die H-Atome konstant gehalten.  $R = R_w = 0.031$  mit  $w = k/\sigma^2 (F_0)$ ,  $k = 2.1$  im letzten Zyklus für 235 verfeinerte Parameter und 2519 Struktur-faktoren (SHELX 76). 4 Struktur-faktoren mit ungewöhnlich grossen  $F_0/F_c$ -Differenzen wurden dabei in den abschliessenden Zyklen nicht mitberücksichtigt. Eine abschliessende Differenz-Synthese ergab Maxima und Minima von  $+0.77$  und  $-0.72 \text{ e}/\text{Å}^3$ . Tabelle 6 enthält die Koordinaten der verfeinerten Atome mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren. Zusätzliche Strukturdaten, sowie Tabellen der anisotropen  $T$ -Faktoren, H-Atom-Koordinaten und beobachteten und berechneten Struktur-faktoren wurden hinterlegt [17].

## Literatur

- 1 CXXXVIII. Mitteilung: E.O. Fischer und M. Böck, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 279.
- 2 E.O. Fischer, R. Reitmeier und K. Ackermann, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 668.
- 3 R. Reitmeier, Dissertation, TU München 1985.
- 4 G.A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. I (chapter IV) New York: Interscience Publ., 1963.
- 5 J.A. Bowden und R. Colton, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 2657 und dort zitierte Literatur.
- 6 E.-U. Würthwein, R. Kupfer und C. Kaliba, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 247; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 252.
- 7 E.O. Fischer, K.R. Schmid, W. Kalbfus und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3893.
- 8 F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl. Verlag Chemie, Stuttgart, 1982, S. 53.
- 9 M.G.B. Drew und A.P. Wolters, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 457.
- 10 M. van Meerssche, G. Germain und J.P. Declercq, *Acta Crystallogr., Section B*, 33 (1977) 1622.
- 11 E.O. Fischer, W. Röhl, N.H. Tran Huy und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2951.
- 12 D.G. Neilson in S. Patai, (Hrsg.) *The Chemistry of Amidines and Imidates*, J. Wiley & Sons, New York, 1975, S. 385f.
- 13 M.F. Lappert und P.L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1283.
- 14 H. Bock, G. Brähler, G. Fritz und E. Mätem, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 765; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 669.
- 15 K. Ackermann, P. Hofmann, F.H. Köhler, H. Kratzer, H. Krist, K. Öfele und H.R. Schmidt, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1313.
- 16 M.F. Lappert, R.W. McCabe, J.J. MacQuitty, P.L. Pye und P.I. Riley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1980) 90.
- 17 Weitere Einzelheiten zur Strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51463, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.