

# Aminosubstituierte 2-Azoniaallenyliden-Komplexe des Chroms und Wolframs

Helmut Fischer, David Reindl und Carsten Troll

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560 M727, D-78434 Konstanz (Deutschland)

(Eingegangen den 21. Dezember 1993)

## Abstract

The successive reaction of chromium and tungsten hexacarbonyl,  $(\text{CO})_6\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ), with  $[\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]^-$  and  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  yields the alkylideneamino(ethoxy)carbene complexes  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OEt})\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$  ( $\text{M} = \text{Cr}$  (1),  $\text{W}$  (2);  $\text{R} = \text{NMe}_2$  (a),  $^t\text{Bu}$  (b)). Ethoxide abstraction from 1 and 2 affords 2-azoniaallenylidene complexes,  $\{(\text{CO})_5\text{M}[\text{CNC}(\text{Ph})\text{R}]\}^+\text{BF}_4^-$  (3/4). The complexes 3 and 4 are best described as resonance hybrids of several limiting structures. On the basis of the spectroscopic data of the complexes 3a and 4a the limiting structure of an iminium-substituted isocyanide complex dominates.

## Zusammenfassung

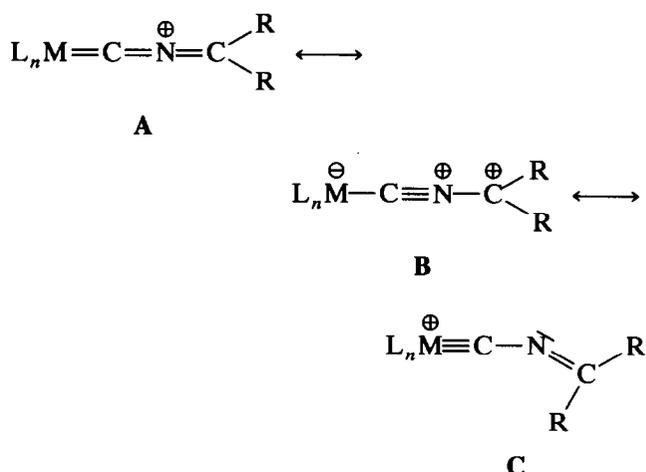
Die sukzessive Reaktion von Hexacarbonylchrom und -wolfram,  $(\text{CO})_6\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ), mit  $[\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]^-$  und  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  gibt Alkylidenamino(ethoxy)carben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OEt})\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$  ( $\text{M} = \text{Cr}$  (1),  $\text{W}$  (2);  $\text{R} = \text{NMe}_2$  (a),  $^t\text{Bu}$  (b)). Durch Ethoxid-Abspaltung aus 1 und 2 erhält man 2-Azoniaallenyliden-Komplexe,  $\{(\text{CO})_5\text{M}[\text{CNC}(\text{Ph})\text{R}]\}^+\text{BF}_4^-$  (3/4). Die Komplexe 3 und 4 werden am besten als Resonanzhybride mehrerer Grenzstrukturen beschrieben, wobei aufgrund der spektroskopischen Daten bei 3a und 4a die Grenzform eines Iminiumsubstituierten Isonitril-Komplexes dominiert.

Key words: Chromium; Tungsten

## 1. Einleitung

Metallakumulene, wie z.B. Allenyliden-Komplexe, werden in letzter Zeit intensiv als potentielle Synthone für die organische Synthese und aufgrund ihrer möglichen Verwendbarkeit für elektro-optische Anwendungen untersucht [1]. 2-Azoniaallenyliden-Komplexe,  $[\text{L}_n\text{M}=\text{C}^1=\text{N}=\text{C}^3\text{R}_2]^+$ , leiten sich von Allenyliden-Komplexen,  $\text{L}_n\text{M}=\text{C}^1=\text{C}^2=\text{C}^3\text{R}_2$ , durch einen formalen isoelektronischen Austausch des zentralen  $\text{C}^2$ -Atoms gegen  $\text{N}^+$  ab [2]. Daraus ergeben sich beträchtliche Konsequenzen hinsichtlich Struktur und Reaktivität des Kumulensystems. Unsere jüngsten Untersuchungen zeigen, daß diese Verbindungen bezüglich Elektronendichteverteilung und Struktur ungewöhnlich flexibel sind [2–5]. Die Bindungsverhältnisse der MCNC-Einheit können über das Metall-

Ligand-Fragment und die Substituenten R in einem weiten Bereich beeinflusst werden. Diese Komplexe lassen sich prinzipiell durch die drei Grenzstrukturen A–C beschreiben.

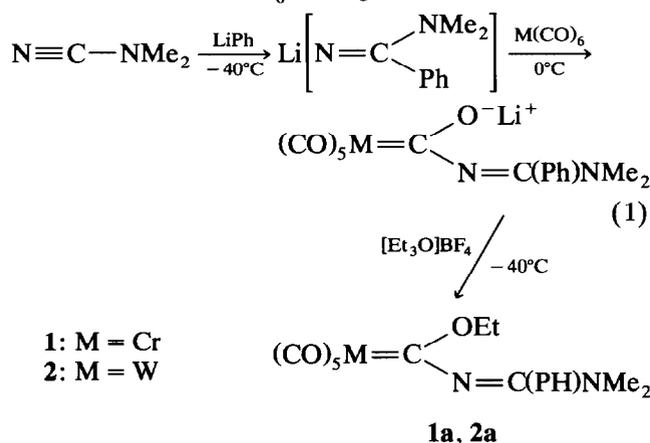


Correspondence to: Prof. Dr. H. Fischer

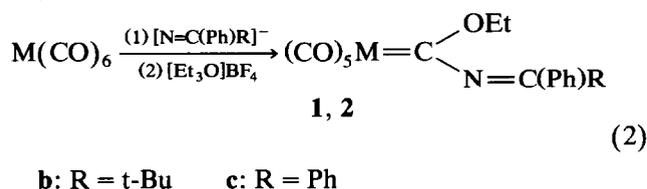
Bisher waren jedoch nur diaryl- und dialkylsubstituierte Komplexe sowie ein an C<sup>3</sup> dichlorsubstituierter Komplex bekannt [3b]. Um den Einfluß von  $\pi$ -Donor-Heteroatomsubstituenten an C<sup>3</sup> auf die Struktur und die Bindungsverhältnisse im MCNC-Fragment zu klären, synthetisierten wir nun C<sup>3</sup>-aminosubstituierte 2-Azoniaallenyliden(pentacarbonyl)-Komplexe und — zum Vergleich — die entsprechenden <sup>t</sup>Butyl(phenyl)-2-azoniaallenyliden-Komplexe.

## 2. Alkylidenamino(ethoxy)carben-Komplexe

Diaryl- und Dialkyl-2-azoniaallenyliden-Komplexe lassen sich durch Alkoxid-Abstraktion aus Alkoxy(alkylidenamino)carben-Komplexen erhalten. Diese wiederum sind durch sukzessive Umsetzung der entsprechenden Metallcarbonyle mit nukleophilen Iminonanionen und einem Alkylierungsmittel (z.B. [Et<sub>3</sub>O]-BF<sub>4</sub>) zugänglich [6]. Diese Reaktionsfolge läßt sich auch auf die Synthese von Amino(phenyl)-2-azoniaallenyliden-Komplexe anwenden: Die Reaktion von (CO)<sub>6</sub>M mit Lithium-N,N-dimethylamidinat und nachfolgend mit [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> ergibt die gelben Komplexe **1a** (M = Cr) und **2a** (M = W) (Gl. 1) mit einer Ausbeute von ca. 40%. Das Amidinat kann bei -40°C *in situ* aus Phenyllithium und Dimethylcyanamid hergestellt werden, muß jedoch wegen der leichten Zersetzlichkeit (Bildung von Benzotrinitril und Dimethylamid!) unterhalb von 0°C mit (CO)<sub>6</sub>M umgesetzt werden.



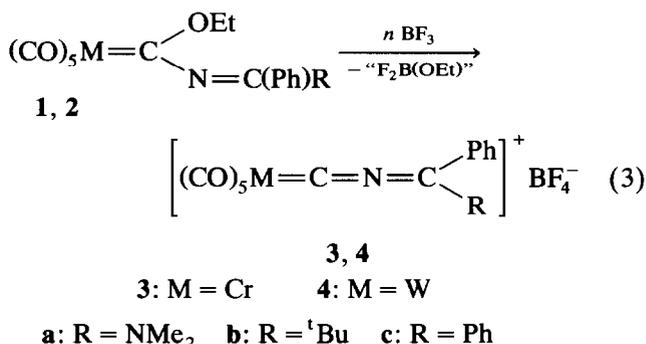
Die entsprechenden Umsetzungen von (CO)<sub>6</sub>M mit Li[N=C(<sup>t</sup>Bu)Ph] (bei -40°C aus <sup>t</sup>BuC≡N und LiPh in Diethylether generierbar) bzw. mit Na[N=C(Ph)<sub>2</sub>] und dann mit [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> liefern die Komplexe **1b**, **1c** und **2b**, **2c** (Gl. 2).



Die Verbindungen **1** und **2** sind bei Raumtemperatur im Festkörper und in Lösung im allgemeinen stabil, **1a** zersetzt sich allerdings bei Raumtemperatur langsam. IR- und UV/Vis-spektroskopisch unterscheiden sich **1** und **2** nur wenig von den von uns schon früher beschriebenen Alkylidenamino(ethoxy)carben-Komplexen [6a]. Die Verbindungen **1c** und **2c** wurden bereits früher hergestellt und charakterisiert [6a].

## 3. 2-Azoniaallenyliden-Komplexe

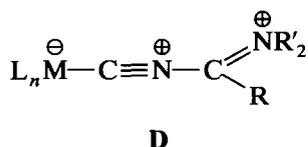
Bereits bei ca. -100°C reagieren die Komplexe **1** und **2** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> spontan mit BF<sub>3</sub>. Die ursprünglich gelben Lösungen färben sich rot und unter Abspaltung des Ethoxy-Substituenten werden die 2-Azoniaallenyliden-Komplexe **3** (M = Cr) und **4** (M = W) gebildet (Gl. 3).



Die bei Raumtemperatur sowohl in kristalliner Form als auch in Lösung stabilen Komplexe **3a** und **4a** lassen sich durch Versetzen der Reaktionslösungen mit Diethylether kristallisieren, wobei überschüssiges, die Kristallisation störendes BF<sub>3</sub> als Etherat gebunden wird. Eine Ether-Adduktbildung, wie bei [Cp(CO)<sub>2</sub>Mn=C=N=CPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, wird nicht beobachtet [4]. Die Verbindungen **3b** und **4b** sind sehr labil. Sie konnten nicht in reiner Form erhalten werden und wurden daher lediglich anhand der analogen Reaktionsabläufe und der IR- und UV/Vis-Spektren identifiziert. Die Komplexe **3c** und **4c** wurden schon früher beschrieben [2].

Die Verbindungen **3** und **4** zeigen in den IR-Spektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich drei Absorptionen. Dies läßt auf eine weitgehend ungestörte C<sub>4v</sub>-Symmetrie des (CO)<sub>5</sub>M-Fragments schließen. In der Reihe **3b**, **3c**, **3a** und **4b**, **4c**, **4a** werden die  $\nu(\text{CO})$ -Banden zunehmend zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Mit steigendem  $\pi$ -Donorvermögen des Substituenten R nimmt also der  $\pi$ -Akzeptorcharakter des Azoniaallenylidenliganden ab. Im Gegensatz zu den  $\nu(\text{CO})$ -Banden findet man die  $\nu(\text{CNC})$ -Absorption mit steigendem  $\pi$ -Donorvermögen von R bei zunehmend *höherer* Energie. Die Lage der CNC-Streckschwingung von **3a** (1937 cm<sup>-1</sup>)

und **4a** ( $1929\text{ cm}^{-1}$ ) entspricht schon fast der beobachteten Bandenlage des elektronenziehend substituierten Isonitril-Komplexes  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{CN}-\text{CN}$  ( $1952\text{ cm}^{-1}$ ) [7]. Folglich nimmt der Anteil der Isonitril-Grenzstruktur **B** (und bei **3a/4a** der von **D**) an der Gesamtbindungsbeschreibung von **3b** über **3c** zu **3a** und von **4b** über **4c** zu **4a** hin zu.



Die Bedeutung der Grenzform **D** bei **3a** und **4a** wird auch durch die NMR-Spektren unterstrichen:

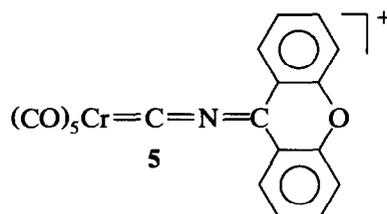
(a) Ähnlich wie die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz des  $\text{C}(\text{=O})$ -Atoms beim Wechsel von  $\text{Me}-\text{C}(\text{=O})\text{Ph}$  zu  $\text{Me}_2\text{N}-\text{C}(\text{=O})\text{Ph}$  [8] wird auch der Peak des  $\text{C}^3$ -Atoms im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beim Wechsel von den Diphenyl- zu den Dimethylamino(phenyl)-substituierten 2-Azoniaallenyliden-Komplexen (**3/4c** → **3/4a**) *Tieffeld*-verschoben. Beim Austausch von  $\text{R}=\text{Ph}$  durch  $\text{NMe}_2$  in  $\text{R}(\text{H})\text{C}=\text{CH}_2$  beobachtet man hingegen einen Hochfeldshift [8].

(b) Die beiden N-Methyl-Gruppen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3a** und **4a** sind magnetisch nicht äquivalent. Man beobachtet zwei Singulets der relativen Intensität 3. Im Gegensatz dazu ergeben die beiden N-Methyl-Gruppen in den Alkylidenaminocarben-Komplexen **1a** und **2a** jeweils ein Singulett der Intensität 6.

Aufschlußreich sind auch die UV/Vis-Spektren. Die langwelligste, einem MLCT-Übergang zuzuordnende Absorption liegt sowohl bei den Chrom- als auch bei den Wolfram-Verbindungen in der Reihe **3/4c**, **4b**, **4a** bei zunehmend höherer Energie:  $\lambda = 704\text{ nm}$  (**3c**),  $605\text{ nm}$  (**3b**),  $446\text{ nm}$  (**3a**) und  $646\text{ nm}$  (**4c**),  $560\text{ nm}$  (**4b**),  $438\text{ nm}$  (**4a**). Diese Reihe spiegelt den abnehmenden Akzeptorcharakter des 2-Azoniaallenylidenliganden beim Wechsel von  $\text{R}=\text{tBu}$  über  $\text{Ph}$  zu  $\text{NMe}_2$  hin wider und weist ebenfalls auf die steigende Bedeutung der Isonitril-Grenzstruktur **B** (bzw. **D**) hin. Isonitril-Komplexe sind typischerweise farblos.

Diese spektroskopischen Befunde lassen auf eine sehr kurze  $\text{C}^1-\text{N}$ - und eine vergleichsweise lange  $\text{N}-\text{C}^3$ -Bindung schließen. Diese Folgerung wird tendenziell durch das Ergebnis der an **3a** durchgeführten Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Danach ist der  $\text{C}^1-\text{N}$ -Abstand in **3a** kürzer als der im Komplex **5** [2], in dem ein ausgedehntes konjugiertes  $\pi$ -System vorliegt, und vergleichbar dem in  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$  [7]. Die  $\text{N}-\text{C}^3$ -Bindung in **3a** ist hingegen geringfügig länger als die in **5** und wesentlich länger als in  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ . Wegen der schlechten Qualität der Kristalle von

**3a** muß jedoch auf eine detaillierte Diskussion der Abstände und Winkel von **3a** verzichtet werden.



Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß **3a** und **4a** zwar als Resonanzhybride der Grenzstrukturen **A–D** zu betrachten sind, die Formen **C** und **D** jedoch stark dominieren.

#### 4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre ( $\text{N}_2$  oder Argon) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet ( $\text{Na}$ ,  $\text{CaH}_2$ ) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Baker Nr. 70241) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. Die verwendeten Chemikalien waren handelsüblich.

##### 4.1. Pentacarbonyl{[dimethylamino(phenyl)methylideneamino](ethoxy)carben}chrom (**1a**)

Zu einer frisch dargestellten Lösung von 20 mmol Phenyllithium in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  tropft man bei  $-40^\circ\text{C}$  2.0 ml (20 mmol) Dimethylcyanamid, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach langsamem Erwärmen auf  $0^\circ\text{C}$  gibt man 3.3 g (15 mmol)  $(\text{CO})_6\text{Cr}$  zu und läßt noch 1 h bei Raumtemperatur rühren bis das Metallcarbonyl in Lösung gegangen ist. Das Lösungsmittel wird *im Vak.* abgezogen und der trockene Rückstand bei  $-40^\circ\text{C}$  mit 4.7 g (25 mmol)  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel bei  $-20^\circ\text{C}$  mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) und Kristallisation aus 30 ml Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10:1) erhält man **1a** in Form gelber Kristalle, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen. Ausb. 2.5 g (42% bez. auf  $(\text{CO})_6\text{Cr}$ ). Schmp.:  $26^\circ\text{C}$ . IR ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\nu(\text{CO}) = 2053\text{ w}$ ,  $1970\text{ w}$ ,  $1931\text{ vs}$ ,  $1919\text{ s}$ ,  $1899\text{ m cm}^{-1}$ . IR (KBr):  $\nu(\text{CN}) = 1609\text{ m cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur):  $\delta = 7.5$  (m, 5H, Ph); 4.12 (q,  $J = 7.1\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 3.21 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.38 (t,  $J = 7.1\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-35^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 233.9$  (Carben-C); 223.2 (*trans*-CO); 217.7 (*cis*-CO); 160.4 (N=C); 132.7, 131.8, 129.4, 128.7 (Ph); 64.5 ( $\text{OCH}_2$ ); 41.6 ( $\text{NCH}_3$ ); 38.8 ( $\text{NCH}_3$ ); 14.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). MS (EI):  $m/z$  (%) = 396 (1) [ $\text{M}^+$ ]; 256 (5) [ $\text{M}^+ - 5\text{ CO}$ ]; 52 (100) [ $\text{Cr}^+$ ]. Analyse Gef.: C, 51.51; H, 3.99; N, 7.11.  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{CrN}_2\text{O}_6$  ber.: C 51.52, H 4.07, N 7.07%; Mol.-Gew. 396.3.

#### 4.2. Pentacarbonyl[*dimethylamino(phenyl)methylenamino*](ethoxy)carben}wolfram (2a)

Die Darstellung von **2a** erfolgt analog der von **1a** aus 3.6 g (10 mmol) (CO)<sub>6</sub>W. Man erhält gelbe Kristalle. Ausb. 2.1 g (40% bez. auf (CO)<sub>6</sub>W). Schmp.: 37°C. IR (Et<sub>2</sub>O):  $\nu(\text{CO}) = 2059 \text{ w}, 1975 \text{ w}, 1934 \text{ vs}, 1923 \text{ s}, 1905 \text{ m cm}^{-1}$ . IR (KBr):  $\nu(\text{CN}) = 1590 \text{ m cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur):  $\delta = 7.45 \text{ (m, 5H, Ph)}$ ; 4.10 (q,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, OCH<sub>2</sub>); 3.21 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.38 (t,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur):  $\delta = 216.9 \text{ (} J_{\text{WC}} = 97 \text{ Hz, Carben-C)}$ ; 203.6 ( $J_{\text{WC}} = 83 \text{ Hz, trans-CO}$ ); 199.0 ( $J_{\text{WC}} = 128 \text{ Hz, cis-CO}$ ); 162.2 (N=C); 132.8, 131.9, 129.2, 128.9 (Ph); 64.0 (OCH<sub>2</sub>); 40.6 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, breit); 14.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Analyse Gef.: C, 38.73; H, 3.09; N, 5.32. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>W ber.: C, 38.66; H, 3.05; N, 5.30%; Mol.-Gew. 528.2.

#### 4.3. {[<sup>1</sup>Butyl(phenyl)methylenamino](ethoxy)carben}-pentacarbonylchrom (1b)

Zu einer Lösung von 2.1 ml (20 mmol) Brombenzol in 50 ml Diethylether werden bei -80°C 13.2 ml (20 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) getropft. Nach 15 min. Rühren bei Raumtemperatur gibt man bei -40°C 2.2 ml (29 mmol) Trimethylacetnitril zu. Die Lösung färbt sich tiefgelb. Man rührt noch 30 min. bei Raumtemperatur, fügt 3.3 g (15 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub> zu und rührt so lange, bis Cr(CO)<sub>6</sub> in Lösung gegangen ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels *im Vak.* alkyliert man bei 0°C durch Zugabe von 4.7 g (25 mmol) [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub>, gelöst in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Chromatographie bei -20°C an Kieselgel mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) und Kristallisieren aus 100 ml Pentan liefert **1b** in Form gelber Kristalle. Ausb. 4.2 g (69% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). Schmp.: 54°C. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO}) = 2059 \text{ m}, 1979 \text{ w}, 1938 \text{ vs}, 1922 \text{ s cm}^{-1}$ . IR (KBr):  $\nu(\text{CN}) = 1723 \text{ w, br cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, -10°C):  $\delta = 7.5 \text{ (m, 5H, Ph)}$ ; 3.95 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>); 1.43 (t,  $J = 6.9 \text{ Hz}$ , 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.40 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, -10°C):  $\delta = 229.3 \text{ (Carben-C)}$ ; 222.8 (*trans*-CO); 217.1 (*cis*-CO); 154.1 (N=C); 134.2, 130.7, 128.7, 127.7 (Ph); 67.4 (OCH<sub>2</sub>); 39.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 28.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 14.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Analyse Gef.: C, 55.74; H, 4.75; N, 3.59. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>CrNO<sub>6</sub> ber.: C, 55.75; H, 4.68; N, 3.42%; Mol.-Gew. 409.3.

#### 4.4. {[<sup>1</sup>Butyl(phenyl)methylenamino](ethoxy)carben}-pentacarbonylwolfram (2b)

Die Synthese von **2b** erfolgt analog der von **1b**. Ausb. 2.4 g (44% bez. auf W(CO)<sub>6</sub>). Schmp.: 59°C. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO}) = 2066 \text{ m}, 1975 \text{ w}, 1937 \text{ vs}, 1918 \text{ m cm}^{-1}$ . IR (KBr):  $\nu(\text{CN}) = 1733 \text{ w, br cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, -10°C):  $\delta = 7.5 \text{ (m, 5H, Ph)}$ ; 3.93 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>); 1.44 (t,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ , 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.40 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur):

$\delta = 211.4 \text{ (} J_{\text{WC}} = 97 \text{ Hz, Carben-C)}$ ; 203.1 ( $J_{\text{WC}} = 136 \text{ Hz, trans-CO}$ ); 198.1 ( $J_{\text{WC}} = 127 \text{ Hz, cis-CO}$ ); 155.1 (N=C); 134.0, 130.7, 128.7, 127.7 (Ph); 67.3 (OCH<sub>2</sub>); 39.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 28.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 14.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Analyse Gef.: C, 42.04, H, 3.56; N, 2.63. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub>W ber.: C, 42.15; H, 3.54; N, 2.59%; Mol.-Gew. 541.2.

#### 4.5. Pentacarbonyl[3-dimethylamino(3-phenyl)-2-azoniaallenyliden]chrom-tetrafluoroborat (3a)

In eine Lösung von 1.8 g (4.5 mmol) **1a** in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> leitet man bei -100°C 1 min. lang BF<sub>3</sub>-Gas ein. Die Lösung färbt sich augenblicklich rot. Der Überschuss an BF<sub>3</sub> wird *im Vak.* (5 min. bei -60°C) entfernt und die rote Lösung mit 100 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet. Bei -40°C kristallisieren an der Grenzschicht im Verlauf von 2 Tagen orange-rote Kristallplättchen, welche nach Dekantieren in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und nochmals durch Überschichten mit 100 ml Et<sub>2</sub>O kristallisiert werden. Ausb. 1.7 g (87% bez. auf **1a**). Schmp.: 94°C. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO}) = 2111 \text{ w}, 2030 \text{ w, sh}, 1993 \text{ vs cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C=N=C}) = 1937 \text{ m, br cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur):  $\delta = 7.9\text{--}7.5 \text{ (m, 5H, Ph)}$ ; 3.85 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>); 3.62 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 273 K):  $\delta = 215.2 \text{ (trans-CO)}$ ; 211.2 (C<sup>1</sup>); 210.9 (*cis*-CO); 153.9 (C<sup>3</sup>); 134.1, 129.4, 129.1, 128.8 (Ph); 45.0, 44.3 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). MS (FAB, NBOH-Matrix):  $m/z \text{ (\%)} = 351 \text{ (91) [M}^+ - \text{BF}_4\text{]}$ ; 323 (100) [351 - CO]; UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}} \text{ (log } \epsilon) = 446 \text{ (3.95)}$ . Analyse Gef.: C, 39.84; H, 2.52; N, 6.10. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>BCrF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> × 0.33 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ber.: C, 39.49; H, 2.52; N, 6.01%; Mol.-Gew. 466.4.

#### 4.6. Pentacarbonyl[3-dimethylamino(3-phenyl)-2-azoniaallenyliden]wolfram-tetrafluoroborat (4a)

Die Darstellung und Isolierung von **4a** analog der von **3a**, ausgehend von 0.65 g (1.2 mmol) **2a**, orange-rote Kristallplättchen. Ausb. 0.59 g (87% bez. auf **1b**). Schmp.: 88°C. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO}) = 2117 \text{ w}, 2027 \text{ w}, 1990 \text{ vs cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CNC}) = 1929 \text{ m, br cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur):  $\delta = 7.8\text{--}7.5 \text{ (m, 5H, Ph)}$ ; 3.80 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>); 3.58 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur):  $\delta = 196.1 \text{ (d, } J_{\text{WC}} = 143 \text{ Hz, trans-CO)}$ ; 191.7 (d,  $J_{\text{WC}} = 113 \text{ Hz, C}^1$ ); 191.1 (d,  $J_{\text{WC}} = 127 \text{ Hz, cis-CO}$ ); 155.3 (C<sup>3</sup>); 134.1, 129.6, 128.7 (Ph); 45.2 (NCH<sub>3</sub>); 44.4 (NCH<sub>3</sub>); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}} \text{ (log } \epsilon) = 438 \text{ (4.30)}$ . Analyse Gef.: C, 31.32; H, 2.03; N, 4.87. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ber.: C, 31.61; H, 1.95; N, 4.92%. Mol.-Gew. 569.9.

#### 4.7. [3-Butyl(3-phenyl)-2-azoniaallenyliden]pentacarbonylchrom- (3b) und -wolfram-tetrafluoroborat (4b)

Die Komplexe **3b** und **4b** werden analog **3a** erzeugt,

sie sind jedoch sehr labil. Bisher konnten sie nicht in reiner Form erhalten werden.

**3b:** IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO}) = 2112$  vs, 2037 m, sh, 2014 s cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{CNC}) = 1865$  cm<sup>-1</sup>. UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 605$  nm.

**4b:** IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO}) = 2122$  s, 2029 s, sh, 2005 vs cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{CNC}) = 1857$  cm<sup>-1</sup>. UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 560$  nm.

### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung der Untersuchungen.

### Literatur

- (a) H.S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.*, 5 (1991) 349; (b) M.H. Chisholm, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 690; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 30 (1991) 673; (c) N. Pirio, D. Touchard, P.H. Dixneuf, M. Fettouhi und L. Ouahab, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 664; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 31 (1992) 651.
- (a) H. Fischer, F. Seitz und J. Riede, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 537; (b) H. Fischer, F. Seitz und J. Riede, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2080.
- (a) H. Fischer, F. Seitz, J. Riede und J. Vogel, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 131; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 24 (1985) 121; (b) F. Seitz, H. Fischer, J. Riede und J. Vogel, *Organometallics*, 5 (1986) 2187.
- H. Fischer, D. Reindl, J. Hofmann und C. Troll, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, T. Schöttle und W. Kaim, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 753; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 25 (1986) 744.
- (a) F. Seitz, H. Fischer und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 87; (b) M.J. Doyle, M.F. Lappert, G.M. McLaughlin und J. McMeeking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1494.
- G. Christian, H. Stolzenberg und W.P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 184.
- H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.