

Preliminary communication

ÜBERFÜHRUNG EINES CARBEN- IN EINEN ISOCYANID-KOMPLEX

HELMUT FISCHER * und SIEGFRIED ZEUNER

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

(Eingegangen den 1. Dezember 1986)

Summary

Pentacarbonyl(diphenylcarbene)tungsten, $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$ (I), reacts with diethylamino(dimethyl)acetonitrile, $\text{Me}_2(\text{Et}_2\text{N})\text{CC}\equiv\text{N}$ (II), to give pentacarbonyl(diphenylmethylisocyanide)tungsten, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}\equiv\text{NC}(\text{H})\text{Ph}_2]$ (III). In the reaction of I with diethylaminoacetonitrile, $\text{H}_2(\text{Et}_2\text{N})\text{CC}\equiv\text{N}$, and dimethylamino(methoxy)acetonitrile, $\text{H}(\text{MeO})(\text{Me}_2\text{N})\text{CC}\equiv\text{N}$, respectively, complex III is also formed in small amounts.

Elektrophile Carben-Komplexe von Chrom und Wolfram, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{CR}_2$, reagieren mit aktivierten Nitrilen, $\text{RC}\equiv\text{N}$, entweder (a) unter Einschiebung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung in die Metall–Carbenkohlenstoff-Bindung zu neuen Carben-Komplexen (z.B. für $\text{R} = \text{NR}_2$, SR , OR) [1] oder (b) unter gekoppelter Einschiebung von " $\text{C}\equiv\text{N}$ " in die $\text{M}=\text{C}$ -Bindung und von CR_2 in die $\text{R}-\text{CN}$ -Bindung (z.B. für $\text{R} = \text{SiMe}_3$, SnBu_3 oder BH_3^-) zu Nitril-Komplexen [2]. Gelegentlich wird auch die Substitution des Carbenliganden durch das Nitril $\text{RC}\equiv\text{N}$ beobachtet [1]. Wie wir nun fanden nimmt die Reaktion von Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram (I) mit aminosubstituierten Acetonitrilen einen anderen und überraschenden Verlauf.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von I in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit Diethylamino(dimethyl)acetonitril (II) (Molverhältnis 1/1), so färbt sich die Lösung innerhalb weniger Minuten unter Erwärmen hellgelb. Aus dem Reaktionsgemisch lässt sich durch Extraktion mit Pentan der farblose, diamagnetische Isocyanid-Komplex III (nach mehrmaligem Umkristallisieren in ca. 35% Ausbeute) isolieren. Der Isocyanid-Ligand enthält die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppierung des Nitrils sowie den ehemaligen Carben-Liganden.



Die gleiche Verbindung III lässt sich auch unter den Produkten der Umsetzungen von I mit $\text{H}_2(\text{Et}_2\text{N})\text{CC}\equiv\text{N}$ oder $\text{H}(\text{MeO})(\text{Me}_2\text{N})\text{CC}\equiv\text{N}$ nachweisen. Ein Ursprung des α -Wasserstoffs von III im Lösungsmittel kann ausgeschlossen werden, da bei

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N₂-gesättigt.

Pentacarbonyl(diphenylmethylisocyanid)wolfram (III). 1.8 g (3.7 mmol) I [7] und 0.52 g (3.7 mmol) Diethylamino(dimethyl)acetonitril (II) [8] in 5 ml CH₂Cl₂ werden bei 0°C 30 min gerührt. Die anfangs tiefrote Lösung färbt sich rasch gelb. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert. Das Solvens der vereinigten Pentanextrakte wird im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal aus wenig Pentan umkristallisiert. Farblose Nadeln. Ausb.: 670 mg (35% bez. auf I). Schmp.: 73°C. Analyse: Gef.: C, 44.25; H, 2.20; N, 2.74; O, 15.33; W, 35.55. C₁₉H₁₁NO₅W ber.: C, 44.13; H, 2.14; N, 2.71; O, 15.47; W, 35.55%; Mol.-Gew. 517.2.

Dank. Wir danken den Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 (a) H. Fischer und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 461; (b) H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3412; (c) H. Fischer und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3683.
- 2 H. Fischer, R. Märkl und S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 17.
- 3 B.L. Ross, J.G. Grasselli, W.M. Ritchey und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1023.
- 4 M.H. Quick und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 160.
- 5 H. Fischer, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 6 H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 303.
- 7 (a) C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2127; (b) E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreissl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 656.
- 8 H.T. Clarke und H.J. Bean, *Org. Synth.*, 11 (1931) 4.