

## 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.

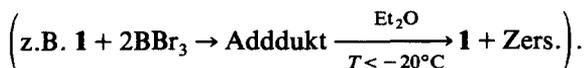
Bei geeigneten Reaktionsbedingungen und in Abhängigkeit vom Einsatzverhältnis waren dabei neutrale Carben-Carbin- oder Biscarbin-Komplexe, wegen des hohen Donorvermögens der Dialkylaminogruppe aber auch kationische Produkte zu erwarten.

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.

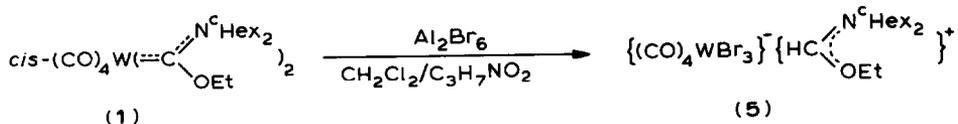
Weder unter differenzierten Bedingungen noch mit wechselnden Mengen der relativ starken Lewissäure  $\text{BBr}_3$  wurde die Bildung von Carbin-Komplexen beobachtet, sondern lediglich die eines Adduktes. Dieses kann mit Pentan als dunkles Öl ausgefällt werden, aus dem sich durch Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  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-tribromotetracarbonylwolfram(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 -wolframaten [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

$^{13}\text{C}$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE 5–7 (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-10^\circ\text{C}$ ,  $\delta$ -Werte in ppm rel.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.7$ )<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)Z,E</sub> | 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<br>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<br>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  $C_{3v}$ -Struktur dieser  $\{(\text{CO})_4\text{MBr}_3\}$ -Anionen erweist sich in Lösung also wiederum als fluktuierend, wie es bei höher koordinierten Verbindungen häufig zu beobachten ist [8].

### Kristall- und Molekülstruktur von $\{(\text{CO})_4\text{WBr}_3\}\{\text{HC}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{OEt}\}$ (**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  $\{(\text{CO})_4\text{WBr}_3\}^-$  (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  $3m$  ( $C_{3v}$ ), 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  $3m$  ( $C_{3v}$ )-Molekülsymmetrie bei kristallographischer Spiegelsymmetrie gefunden wurde. Auch die Bindungsabstände und -winkel sind in beiden Salzen direkt vergleichbar.

Die Strukturparameter des  $\{\text{HC}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{OEt}\}^+$ -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

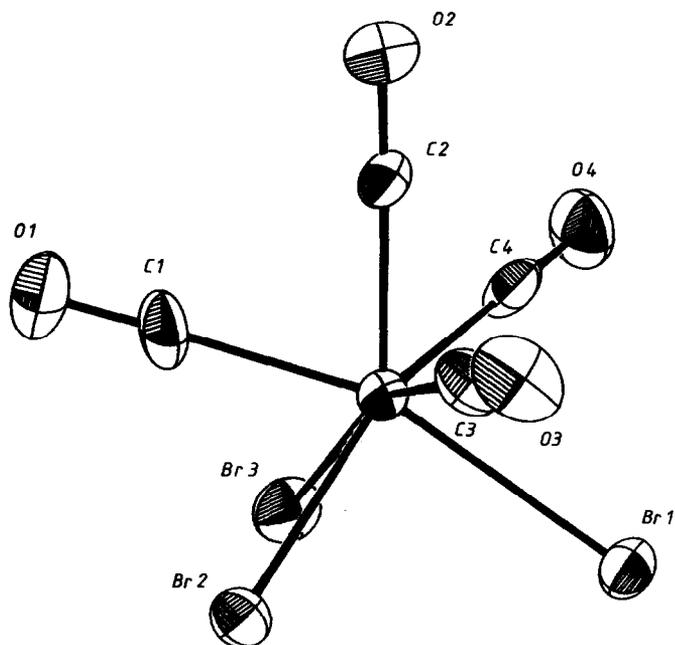


Fig. 1. Struktur von  $\{(\text{CO})_4\text{WBr}_3\}^-$  im Kristall mit der verwendeten Atomnummerierung (ORTEP, die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder).

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 Atomnummerierung)

|               |          |              |          |
|---------------|----------|--------------|----------|
| 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) |              |          |

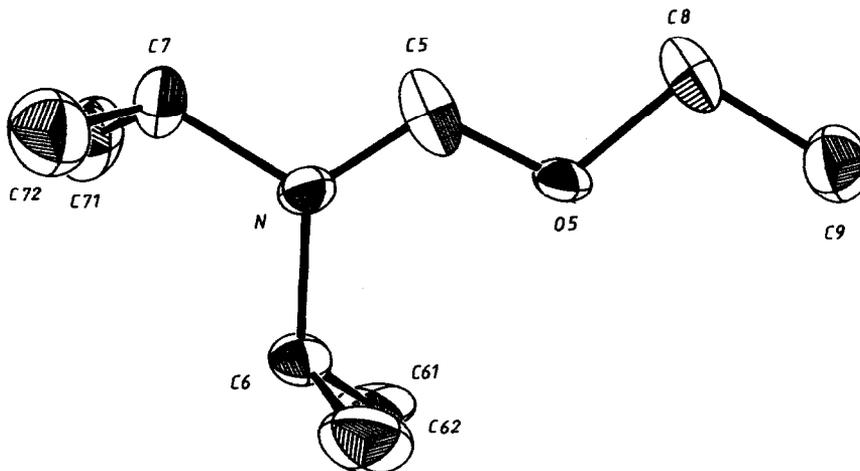


Fig. 2. Struktur von  $(\text{HC}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{OEt})^+$  im Kristall (ORTEP, 50%).

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  $\text{C--O}$  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  $\text{N}$ ,  $\text{C}(5)$ ,  $\text{O}(5)$  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  $=\text{C--O}$  Bindung, sowie ein Valenzwinkel von  $120.3(4)^\circ$  an  $\text{O}$  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 Monocarbonyl-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*-Bromocarbonyl-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 Trockeneistemperatur 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 ( $h = +7$ ,  $k = +14$ ,  $l = \pm 20$ ,  $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max.}} = 0.572 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\omega$  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. Mättem, *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.