Synthese neuer Mono- und Biscarben-Komplexe der VI. Nebengruppe; Röntgenstruktur des ersten Bis[amino(alkoxy)carben]-Komplexes

Synthesis of New Mono- and Bis-Carbene Complexes of Group VIb Elements: Structure of the First Bis[amino(alkoxy)carbene]-Complex

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Mono- and Bis-Carbene Complexes of Cr, Mo, W

The hexacarbonyl compounds of chromium, molybdenum and tungsten react with the highly nucleophilic agent Li N'Pr₂ and in a subsequent alkylation with (Et₃O)BF₄ to give the carbene complexes (CO)₄M[C(N'Pr₂)OEt] (1, 3, 4). In case of W(CO)₆ and Mo(CO)₆ the novel bis-carbene complexes *cis*-(CO)₄M[C(N'Pr₂)OEt]₂ (2, 5) are additionally obtained. Reaction conditions, properties and spectroscopic data of the new compounds are reported. The molecular structure of *cis*-(CO)₄W[C(N'Pr₂)OEt]₂ (4) was determined by X-ray crystallography.

Durch geeignete Substituenten in der Aminogruppe der kationischen Carbin-Komplexe sollte es aber möglich sein, diese Konkurrenzreaktion der reduktiven Dimerisierung gegenüber der gewünschten nucleophilen Addition an das Carbin-Kohlenstoffatom zurückzudrängen. Zwei sperrige Isopropylgruppen am Stickstoffatom schienen uns dafür gut geeignet aufgrund ihres Platzbedarfs, welcher sich im großen Tolman-Winkel widerspiegelt [7] und ihrer elektronenschiebenden Wirkung, die zu einer hohen Taft-Konstante führt [8].

Setzt man Lithiumdiisopropylamid in der beim Lithiumdiethylamid gewohnten Weise [9] mit der äquivalenten Menge an Hexacarbonylwolfram in THF um, so erhält man nach der anschließenden Alkylierung mit Triethyloxoniumsalz ungewöhnlich komplexe Spektren der Reaktionsprodukte. Erst nach aufwendiger chromatographischer Trennung lassen sich zwei verschiedene Produkte nachweisen, der erwartete Monocarbon-Komplex $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{OEt}]$ (1) und die neuartige Biscarbon-Verbindung $\text{cis}-(\text{CO})_4\text{W}[\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{OEt}]_2$ (2).

Komplex **2**, der auch bei einem Unterschuß an Li^iPr_2 entsteht, unterscheidet sich im Laufverhalten und in der Löslichkeit nur wenig von der Monoverbindung **1**. Durch die Erhöhung der Amidzugabe bis auf die doppelte Menge an Carbonylkomponekte kann das Produktverhältnis der Verbindung **2** gegenüber **1** von 1:3 bei äquimolarem Einsatz auf 1:2 gesteigert werden. Wegen der relativ großen Stabilität dieser beiden Carben-Komplexe ist sogar eine nochmalige Umsetzung von deren Produktmischung mit

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. O. Fischer.
0340-5087/84/0500-0668/\$ 01.00/0

Diisopropylamid und $(\text{Et}_3\text{O})\text{BF}_4$ möglich, so daß man schließlich **1** und **2** im Verhältnis 1:1 erhält. Der Monocarben-Komplex **1** wird also in recht guter Ausbeute durch einen weiteren nucleophilen Angriff an einem *cis*-CO-Liganden acyliert und anschließend zum Biscarben-Komplex **2** alkyliert (Gl. (2)). Dies wurde auch in einem gesonderten Versuch nachgewiesen.

An Verbindung **2** ließ sich hingegen bisher kein weiterer Carben-Ligand auf direktem nucleophilen Wege aufbauen.

Wenn man Hexacarbonylchrom in gleicher Weise mit LiN^iPr_2 und $(\text{Et}_3\text{O})\text{BF}_4$ umsetzt, erhält man in hoher Ausbeute nur die Mono-Verbindung $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{OEt}]$ (**3**). Auch ein der Gl. (2) analoger Versuch, **3** nochmals mit dem Diisopropylamid zur Reaktion zu bringen, führt nicht zum entsprechenden Biscarben-Komplex, sondern schließlich zur Zersetzung von **3**.

Hexacarbonylmolybdän hingegen reagiert mit der Lithiumverbindung analog Gl. (1). Dabei entsteht wie beim schwereren Homologen als Hauptprodukt der einfache Carben-Komplex $(\text{CO})_5\text{Mo}[\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{OEt}]$ (**4**) und als Nebenprodukt die Biscarben-Verbindung *cis*- $(\text{CO})_4\text{Mo}[\text{C}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{OEt}]_2$ (**5**). Bei dieser Umsetzung mit Molybdän läßt sich aber der Produktanteil des Biscarben-Komplexes nicht so leicht steigern wie beim Wolfram. Aufgrund der wesentlich größeren Empfindlichkeit der Verbindungen **4** und **5** führt eine größere Diisopropylamidzugabe (über das optimale Verhältnis $\text{Mo}(\text{CO})_6:\text{LiN}^i\text{Pr}_2$ von 2:3 hinaus) zu teilweiser Zersetzung und zu mehrkernigen Produkten in großer Menge.

Auch der Weg von der Mono- zur Biscarben-Verbindung analog Gl. (2) (bei Wolfram) blieb beim Molybdän erfolglos.

Bei allen diesen Versuchen mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ läßt sich noch ein zweites Nebenprodukt in Form eines orangen Kristallpulvers abtrennen, bei dem es sich nach dem IR-Spektrum um einen mehrkernigen Carben-Komplex handelt; seine Molekülstruktur ist vorerst ungeklärt.

Manche Biscarben-Komplexe $(\text{CO})_4\text{ML}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) lassen sich photochemisch von der thermodynamisch stabileren *cis*-Form in die entsprechende *trans*-Verbindung überführen [10]. Unsere Versuche zur Darstellung der *trans*-Isomeren zu **2** und **5** waren bisher nicht erfolgreich. Nach der Bestrahlung von **2** und **5** in Ether bei -15°C (Bestrahlungsanordnung wie in [10]) konnten lediglich die Monocarben-Komplexe **1** bzw. **4** neben unlöslichen Zersetzungsprodukten isoliert werden.

Die Monocarben-Komplexe **1**, **3** und **4** fallen als hell- bis blaßgelbe (**4**), bei Luftausschluß stabile Kristalle an, die in Pentan nur mäßig, in CH_2Cl_2 , Aceton, Benzol und Ether aber sehr gut löslich sind.

Die Biscarben-Verbindungen **2** und **5** erhält man als zitronengelbe bzw. bräunlichgelbe Kristalle, die sich sehr gut in Solventien wie CH_2Cl_2 und Aceton lösen, weniger gut in Ether und Benzol, schlecht hingegen in Pentan. Nur der Molybdän-Komplex **4** erweist sich als etwas thermolabil und muß in Lösung unter -15°C gehandhabt werden.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der Komplexe **1–5** zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich die Absorptionen (Tab. I), die für quasioctaedrische Moleküle der Struktur $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ (Punktgruppe C_{4v} : A_1^2 , E , A_1^1) und *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ (lokale C_{2v} -Symmetrie: A_1^1 , A_1^2 , B_2 , B_1) mit annähernd rotationssymmetrischen Substituenten erwartet werden. Bei **1**, **3** und **4** stimmen Bandenlage und Intensitätsmuster sehr gut mit denjenigen vergleichbarer Aminocarben-Komplexe $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NR}_2)\text{X}$ [3–5] überein.

Tab. I. IR-Absorptionen der Komplexe **1–5** in cm^{-1} .

Komplex	$\nu(\text{CO})^a$				$\nu(\text{CN})^b$			
1	2064 m		1964 w		1936 sh	1889 s	1926 vs	1489 m
2		1998 m		1902 w				1483 m
3	2054 m		1988 m		1939 sh		1929 vs	1486 m
4	2065 m		1961 m		1940 sh		1932 vs	1491 m
5		1999 m		1893 m		1876 vs	1869 s	1486 m

^a Pentan; ^b KBr.

Komplex	N-CH(CH ₃) ₂ z.E	O-CH ₂ -	OCH ₂ -CH ₃	NCH(CH ₃) ₂ z.E
1	5,38/3,88 (je Sept, 1)	4,73 (Q, 2)	1,60 (T, 3)	1,49/1,39 (je D, 6)
2	5,65/3,79 (je Sept, 1)	4,66 (Q, 2)	1,49 (T, 3)	1,46/1,34 (je D, 6)
3	5,33/3,75 (je Sept, 1)	4,72 (Q, 2)	1,48 (T, 3)	1,43/1,36 (je D, 6)
4	5,32/3,78 (je Sept, 1)	4,64 (Q, 2)	1,47 (T, 3)	1,42/1,34 (je D, 6)
5*	5,52/3,47 (je Sept, 1)	4,45 (Q, 2)	1,32 (T, 3)	1,26/1,18 (je D, 6)

Tab. II. ¹H-chemische Verschiebungen von **1–5** in D₆-Aceton (δ-Werte in ppm rel. CD₃COCD₂H; **5*** in CD₂Cl₂ rel. CDHCl₂).

Die beiden Isopropylgruppen am Stickstoff führen also zu keiner signifikanten Veränderung im σ-Donor/π-Akzeptor-Verhältnis des Carben-Liganden. Durch die sperrige Carben-Gruppierung ist auch die formal IR-verbotene B₁-Schwingung (1961 bis 1988 cm⁻¹) gut zu beobachten, nicht jedoch die Aufspaltung der doppelt entarteten E-Bande.

Der Ersatz eines weiteren CO-Liganden durch einen zweiten Diisopropylamino(ethoxy)carben-Liganden führt zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Lage der übrigen Carbonylbanden. Diese Gruppe übertrifft dabei sogar manche Phosphinliganden in ihrer σ-Donor-Wirkung, wie der Vergleich der entsprechenden CO-Absorptionen zeigt [11]. Die beobachtete Anzahl von Banden läßt auf eine *cis*-Anordnung der beiden Carben-Liganden schließen. Die im Vergleich zum freien Amin (1180 cm⁻¹) recht hohe Lage der C(Carben)-N-Streckschwingung von **1–5** deutet auf einen beträchtlichen π-Anteil dieser Bindungen hin.

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten für die Verbindungen **1–5** sind in Tab. II zusammengestellt. Infolge des hohen Doppelbindungsanteils der C(Carben)-N'Pr₂-Bindung (vgl. IR-Daten, Röntgenstruktur von **2**) ist die Rotation um diese Bindung bereits bei Raumtemperatur stark behindert, so daß wie bei anderen substituierten Aminocarben-Komplexen E/Z-Isomerie beobachtet wird. Durch die an-

isotropen Einflüsse der benachbarten Liganden kommt es zur Aufspaltung der N-Isopropylgruppensignale im NMR-Spektrum. Gegenüber dem freien Amin (δCH = 2,86 und δCH₃ = 0,96 ppm in [D₆]-Aceton) sind diese Signale außerdem deutlich zu tieferem Feld verschoben.

Das Carben-Fragment hat also eine stark entschirmende Wirkung (1,6 bis 1,8 ppm bei der CH-Gruppe) auf die Protonen der Isopropylaminogruppe.

Im übrigen sind keine signifikanten Unterschiede zwischen Chrom, Molybdän und Wolfram festzustellen, was den Einfluß des Metallatoms auf die Größe der chemischen Verschiebungen anbelangt. Auch beim Vergleich der Spektren von Mono- und Biscarben-Verbindungen desselben Zentralmetalls ergeben sich keine bedeutenden Unterschiede im Protonenbereich.

In den ¹³C-NMR-Spektren von **1–5** beobachtet man wieder die paarweise Aufspaltung der nicht-äquivalenten N-Isopropylgruppen (protonenentkoppelte ¹³C-NMR-Daten in Tab. III). Dabei sind die Signale der NCH-Gruppe wegen der p_π-p_π-Wechselwirkung zwischen C(Carben)- und N-Atom gegenüber dem freien Diisopropylamin (δ-CH< = 45,3 ppm [12]) nach tieferem Feld verschoben. Während die chemischen Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome von **1, 3** und **4** recht gut mit denjenigen anderer Pentacarbonyl[amino-(alkoxy)car-

Tab. III. ¹³C{¹H}-NMR-Daten der Komplexe **1–5** (in ^a[D₆]-Aceton).

Komplex	bei -20 °C und ^b [D ₆]-Benzol bei R.T., δ-Werte in ppm rel. CD ₃ COCD ₃ = 205,2 bzw. C ₆ D ₆ = 128,0)						
	C(Carben)	CO _{tr}	CO _{cis}	O-CH ₂ -	NCH< z.E	NCH(CH ₃) ₂ z.E	OCH ₂ CH ₃
1	a	228,1	201,0	197,6	72,6	59,6; 49,7	21,2; 19,4
	b	229,5	201,3	198,3	73,0	59,7; 49,9	21,8; 20,1
2	a	234,2	208,6	203,5	70,8	57,8; 48,1	17,2; 14,1
	b	237,1	209,6	205,1	71,6	58,6; 48,8	21,6; 20,2
3	a	241,1	221,7	216,7	70,0	56,9; 50,2	21,1; 19,2
4	a	234,9	211,7	206,9	70,7	56,6; 48,8	20,4; 18,6
5	a	240,8	217,5	209,2	69,7	56,5; 47,8	18,8; 14,1

Tab. IV. Massenspektrometrische Abspaltungen (*m/e*-Werte).

	M ⁺	M-CO	M-2CO	M-3CO	M-4CO	M-5CO	M-L	rel. intensiv	
1	481	453	425	<u>397</u>	369	341	324	353 (397- ¹³ C ₃ H ₈)	423 (M-CO-C ₂ H ₆)
2	610	582	554	<u>526</u>	498		453	<u>455</u> (498- ¹³ C ₃ H ₇)	386 (455-CN ¹³ C ₃ H ₇)
3	349	321	293	265	237	<u>209</u>		180 (209-C ₂ H ₆)	150 (180-C ₂ H ₆)
4	395	367	339	311	283	<u>255</u>	238	<u>281</u> (311-C ₂ H ₆)	253 (281-CO)
5	524	496	468	440	412		367	<u>283</u> (440-L)	210 (M-2L)

L = Carbenligand [C(NⁱPr₂)OEt]; Basispeaks unterstrichen.

ben]-Komplexe übereinstimmen, verursacht die Einführung einer zweiten Carbenfunktion in **2** und **5** eine signifikante Entschirmung dieser Kohlenstoffatome. Ebenso tritt, in Übereinstimmung mit Untersuchungen an Komplexen mit chelatisierenden Biscarben-Liganden [21], eine Tieffeldverschiebung für die Signale der CO-Gruppen auf.

Aus der Tatsache, daß zwei verschiedene (*cis* und *trans*, in etwa gleiche Intensität) CO-Signale im ¹³C-NMR-Spektrum von **2** und **5** erscheinen, läßt sich zwingend eine *cis*-Anordnung der Carben-Liganden in diesen beiden Verbindungen ableiten (vgl. IR, Röntgenstruktur).

Die massenspektrometrischen Ergebnisse stimmen überein mit den aufgrund der übrigen spektroskopischen und analytischen Daten postulierten Strukturen von **1–5**.

Bei allen Spektren beobachtet man, ausgehend vom Molekülion, die sukzessive Abspaltung der CO-Liganden gefolgt von Eliminierungen in den Carben-Gruppierungen (Tab. IV). Zum Teil erfolgt die CO-Fragmentierung aber erst nach der Abspaltung des Carben-Liganden (bei **2**, **5** auch M-2L; *m/e* = 296 bzw. 210).

Durch die Benutzung metastabiler Peaks konnten für **1**, **2** und **3** Fragmentierungsreihen ermittelt werden. Der Biscarben-Komplex **2** spaltet zum Beispiel nach der vollständigen Entfernung der vier Carbonyl-Liganden entweder zunächst eine Ethyl- und dann eine CO-Gruppe (*m/e* = 498 → 469 → 441) oder zuerst eine Isopropylgruppe (*m/e* = 498 → 455 Basispeak) und anschließend Isopropylisonitril (*m/e* = 386) ab. Die weitere Fragmentierung dieser Bruchstücke ließ sich wegen der komplexen Signalüberlagerung durch zusätzliche Wasserstoffabspaltungen nicht mehr zweifelsfrei ermitteln.

Die Röntgenstruktur von **2** zeigt große Ähnlichkeit zu der Struktur des in [13] beschriebenen Biscarben-Komplexes *cis*-Bis(1.3-dimethyl-4-imidazo-

lin-yliden)tetracarbonylchrom. Die dort ausführlich diskutierten Molekülorbitalüberlegungen treffen auch bei **2** sinngemäß zu.

Abb. Molekülstruktur von **2**.

Für die leichte Verzerrung des Oktaeders um das Zentralatom dürfte die große Raumbeanspruchung der Ethoxy- und Diisopropylaminogruppen verantwortlich sein. Die Carbenebenen (W, C5, N5, O5 bzw. W, C6, N6, O6) stehen auf Lücke zu den jeweiligen *cis*-Liganden. Wie in anderen Alkoxyaminocarben-Komplexen sind auch hier die geometrischen Bedingungen für eine optimale Überlappung

W–C1	204,5(10)	W–C2	198,9(9)	W–C3	202,0(12)
W–C4	199,9(10)	W–C5	230,0(9)	W–C6	230,4(10)
O5–C5	136,1(14)	C5–N5	133,9(13)	C6–O6	135,4(11)
C6–N6	134,0(12)	gemittelte C–O-Abstände der Carbonylliganden: 115 pm;			
		gemittelte N–C(Isopropyl)-Abstände: 150 pm			
C1, W, C3	168,3(4)	C2, W, C4	85,9(4)	C5, W, C6	90,1(3)
W, C5, O5	125,0(7)	W, C5, N5	128,4(7)	O5, C5, N5	106,6(8)
W, C6, O6	124,7(6)	W, C6, N6	128,7(7)	O6, C6, N6	106,6(8)

Tab. V. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] von **2**.

besetzter Orbitale der Stickstoff- und Sauerstoffatome mit dem unbesetzten Orbital der Carbenkohlenstoffatome gegeben: C51 bzw. C61 liegen annähernd in den entsprechenden Carbenebenen, die Stickstoffatome sind eben koordiniert und Aminoebenen und Carbenebenen sind jeweils koplanar.

Die C-(Carben)–N-Abstände liegen im für Alkoxyaminocarben-Komplexe üblichen Bereich (s. a. Lit. entsprechender Chromverbindungen [14]), sind aber deutlich kürzer als die Abstände der an diese Stickstoffatome einfach gebundenen Isopropylkohlenstoffatome C53, C54 bzw. C63, C64.

Diskussion

Aufgrund der verglichen mit Diethylamid größeren Basizität [15] und der dementsprechend höheren Nucleophilie des Diisopropylamids erhält man bei seiner Umsetzung mit den Metallocarbonylverbindungen der VI. Nebengruppe, nach anschließender Alkylierung, nicht nur bessere Gesamtausbeuten an Carben-Komplexen, sondern bei Molybdän und Wolfram zusätzlich die Biscarben-Verbindungen *cis*-(CO)₄M[C(NⁱPr₂)OEt]₂. **2** und **5** sind unseres Wissens die ersten Bis-amino(alkoxy)carben-Komplexe und zudem auf diesem Weg der Umwandlung von Carbonylliganden in recht guten Ausbeuten zugänglich.

Bisher ist, was die Nucleophile der V. Hauptgruppe angeht, nur mit Dimethylphosphid eine vergleichbare Reaktion nachgewiesen, die in sehr geringer Ausbeute zu *cis*-Bis[ethoxy(dimethylphosphino)carben]tetracarbonyl-chrom und -wolfram führte [16]. Jene Biscarben-Komplexe, die durch thermische oder photochemische Disproportionierung von Monocarben-Komplexen mit heterocyclischen Carben-Liganden [10, 13] oder Spaltung von elektronenreichen Olefinen in Gegenwart von Metallverbindungen [17, 18] entstehen, werden hier nicht diskutiert, weil sie nicht durch nucleophilen Angriff auf eine

bereits koordinierte Carbonylgruppe gebildet werden, sondern durch deren Substitution. Durch den Einsatz von *o*-Dilithiumbenzol und 1,2-Dilithium-1,2-diphenylethan waren bereits ähnliche Verbindungen von VIb-Metallen dargestellt worden, aber mit chelatisierenden Biscarben-Liganden [19, 20]. Biscarbenverbindungen auf dem Weg Carbanion-Carboniumion-Addition galten lange Zeit als nicht zugänglich, da ein Monocarben-Komplex mit Nucleophilen nicht unter Angriff eines Carbonylkohlenstoffatoms, sondern des in der Regel elektrophileren Carbenkohlenstoffatoms reagiert. Im Fall des Diisopropylamids wird jedoch nach der primären Bildung des Carbamoylpentacarbonylmetallates bzw. auf der Stufe des Monocarben-Komplexes (nur bei Wolfram; die entsprechende Molybdänverbindung **4** ist anscheinend zu labil) ein weiteres Carbonylkohlenstoffatom nucleophil angegriffen. Eine ähnliche Umwandlung eines Pentacarbonylcarben-Komplexes in eine allerdings „gemischte“ Biscarben-Verbindung ist bisher nur bei der Reaktion von (CO)₅Cr[C(NMeCH₂)₂] mit Methyllithium und CH₃OSO₂F veröffentlicht [18]. Nur solche sperrigen und elektronenschiebenden Substituenten am Carbenkohlenstoffatom wie die Diisopropylaminogruppe (vgl. große Werte des Tolman-Winkels [7] und der Taft-Konstanten [8] für die Isopropylgruppe) oder der Heterocyclus des zitierten Chrom-Komplexes scheinen die sterischen und elektronischen Voraussetzungen für den weiteren Angriff eines Nucleophils an einem zweiten Carbonylkohlenstoffatom zu erfüllen. Mehr als zwei Carben-Liganden konnten aber bisher nach dieser bei uns entwickelten Methode nicht am Metall aufgebaut werden.

Durch die Umlagerung der thermodynamisch recht stabilen *cis*-Biscarben-Komplexe (günstigere *trans*-Anordnung von Carben-Donor- und CO-Akzeptor-Liganden, „push and pull“-Effekt [10]) in ihre weniger stabilen *trans*-Isomeren sollten diese für weitere Reaktionen aktiviert werden. Auf diese Weise

wäre es vielleicht möglich, noch weitere CO- in Carben-Liganden umzuwandeln und damit Triscarben-Komplexe zu synthetisieren. Aus jenen *trans*-Verbindungen könnten durch Umsetzung mit Lewisäuren wie BX_3 auch sehr interessante und neuartige, einkernige Carben-Carbin- oder sogar Biscarbin-Komplexe entstehen, deren Synthese uns bisher nicht gelungen ist. Unsere ersten Versuche zur *cis-trans*-Isomerisierung von **2** und **5** haben gezeigt, daß der Diisopropylamino(ethoxy)carben-Ligand photochemisch sehr labil ist, daß seine Abspaltung aber anscheinend irreversibel verläuft.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N_2 -gesättigt. Das zur Chromatographie benutzte Kieselgel (Nr. 60, 0,063–0,2 mm, Fa. Merck) war acht Stunden im Hochvakuum getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert.

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Modell 283b.

1H -NMR-Spektren: Jeol JNM-PMX 60, bzw. Jeol C 60 HL mit Kühleinrichtung.

^{13}C -NMR-Spektren: Jeol FX 60 mit Kühleinrichtung.

Massenspektren: Varian MAT 311 A.

1. Pentacarbonyl[diisopropylamino(ethoxy)carben]wolfram (**1**) und *cis*-Tetracarbonylbis[diisopropylamino(ethoxy)carben]wolfram (**2**)

a) Zu einer Suspension von 7,04 g (20 mmol) $W(CO)_6$ in 300 ml THF wird bei $-20^\circ C$ die doppelte Menge an LiN^iPr_2 (hergestellt aus 4,04 g HN^iPr_2 und der äquimolaren Menge an *n*-Butyllithiumlösung), gelöst in 100 ml THF, zugetropft. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur wird die nun orange gefärbte Lösung im Hochvakuum auf ca. 50 ml eingeeengt, die gebildeten Acylmetallate werden mit 500 ml vorgekühltem Pentan als gelber Feststoff gefällt und nochmals mit der gleichen Menge Pentan gewaschen. Das getrocknete Salz nimmt man in 200 ml auf $-25^\circ C$ vorgekühltem CH_2Cl_2 auf und versetzt es bei dieser Temperatur portionsweise mit 11,4 g (60 mmol, Überschuß) $(Et_3O)BF_4$. Nach 1 h Rühren werden 100 ml Pentan zur Ausfällung der salzartigen Nebenprodukte zugegeben, man frittet die Lösung über Kieselgel (10-cm-Bett). Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mehrmals bei $-25^\circ C$ einer säu-

lenchromatographischen Trennung an Kieselgel (65 cm Füllhöhe; $d = 4$ cm) unterworfen.

Mit dem Laufmittel Pentan/ CH_2Cl_2 (3:1) eluiert man eine gelbe Zone, aus der nach Entfernung des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Methylenchlorid/Pentan blaßgelbe Kristalle von **1** gewonnen werden. Schmp. = $109^\circ C$.

Ausbeute: 4,2 g (43,6% bez. auf $W(CO)_6$).

$C_{14}H_{19}NO_6W$ (481,16; MS gef. 481 bez. auf ^{184}W)

Ber. C 34,95 H 3,98 N 2,91 O 19,95 W 38,21,

Gef. C 34,91 H 3,94 N 2,90 O 20,03 W 38,31.

Mit dem Laufmittel Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1) erhält man ein gelboranges Eluat, aus dem der Komplex **2** nach Entfernen des Solvens und Umkristallisation (Ether/ CH_2Cl_2) in Form von zitronengelben, quaderförmigen Kristallen vom Schmp. $152^\circ C$ anfällt.

Ausbeute: 2,6 g (21,3% bez. auf $W(CO)_6$).

$C_{22}H_{38}N_2O_6W$ (610,4; MS gef. 610 bez. auf ^{184}W)

Ber. C 43,29 H 6,27 N 4,59 O 15,73 W 30,12,

Gef. C 43,17 H 6,09 N 4,53 O 15,85 W 30,16.

b) Zu einer Lösung von 2,4 g (5 mmol) **1** (bzw. dem Gemisch aus **1** und **2** von 1 a vor der Trennung) in 200 ml THF wird bei $-20^\circ C$ die äquivalente Menge an LiN^iPr_2 , gelöst in 50 ml THF, zugegeben. Nach der Alkylierung und Trennung analog 1 a erhält man ca. 0,8 g des Bis-Komplexes **2**, was einer Umwandlungsrate der Verbindung **1** in **2** von 26,2% entspricht (beim Gemisch von 1 a ist auf analoge Weise ein Anteil von ca. 31% an **2** zu erreichen).

2. Pentacarbonyl[diisopropylamino(ethoxy)carben]chrom (**3**)

Zu einer Suspension von 4,4 g (20 mmol) $Cr(CO)_6$ in 300 ml THF tropft man bei $-10^\circ C$ langsam die äquivalente Menge an LiN^iPr_2 , gelöst in 100 ml THF. Das sich bildende dunkelrote Acylmetallat wird noch 30 min weitergerührt, dann – wie in 1 a beschrieben – gewaschen, alkyliert (30 mmol $(Et_3O)BF_4$) und der allein entstandene Carben-Komplex **3** durch Säulenchromatographie (Laufmittel Pentan/ CH_2Cl_2 = 2:1) gereinigt. Aus Ether/Pentan fällt **3** als blasses, hellgelbes Kristallpulver mit Schmp. $98^\circ C$ an.

Ausbeute: 5,3 g (75,9% bez. auf $Cr(CO)_6$).

$C_{14}H_{19}NO_6Cr$ (349,3; MS gef. 349 bez. auf ^{52}Cr)

Ber. C 48,14 H 5,48 N 4,01 O 27,48 Cr 14,89,

Gef. C 48,07 H 5,43 N 3,96 O 27,49 Cr 14,68.

3. Pentacarbonyl[diisopropylamino(ethoxy)carben]molybdän (**4**) und *cis*-Tetracarbonylbis[diisopropylamino(ethoxy)carben]molybdän (**5**)

5,28 g (20 mmol) $Mo(CO)_6$ werden analog 1 a mit 30 mmol LiN^iPr_2 und schließlich 45 mmol $(Et_3O)BF_4$

umgesetzt und die Produkte chromatographisch getrennt.

Mit Pentan/CH₂Cl₂ (5:1) eluiert man eine farblose erste Fraktion, aus der nach Abzug des Lösungsmittels mit Ether/Pentan blasse, fast farblose Kristalle des Monocarben-Komplexes **4** gewonnen werden. Schmp. 92 °C.

Ausbeute: 2,5 g (31,8% bez. auf Mo(CO)₆).

C₁₄H₁₉NO₆Mo (393,24; MS gef. 395 bez. auf ⁹⁸Mo)
Ber. C 42,76 H 4,87 N 3,56 O 24,41 Mo 24,40,
Gef. C 42,47 H 4,79 N 3,60 O 24,58 Mo 24,01.

In der zweiten, orangen Zone (Pentan/CH₂Cl₂ = 2:1) eluiert man den im Vergleich zu **2** deutlich thermolabileren Biscarben-Komplex **5**, der aus Ether/CH₂Cl₂ umkristallisiert in bräunlichgelben Kristallen anfällt. Schmp. >115 °C (Zers.).

Ausbeute: 1,2 g (11,5% bez. auf Mo(CO)₆).

C₂₂H₃₈N₂O₆Mo (522,49; MS gef. 524 bez. auf ⁹⁸Mo)
Ber. C 50,57 H 7,33 N 5,36 O 18,37 Mo 18,36,
Gef. C 50,36 H 7,07 N 5,28 O 18,33 Mo 18,05.

Von einer dritten Fraktion läßt sich nach Entfernung des Solvens durch Kristallisation aus Pentan/CH₂Cl₂ ein oranger, feinkristalliner Feststoff erhalten, dessen Struktur vorerst nicht geklärt ist.

4. Röntgenstrukturanalyse von **2**

2 kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/c mit 4 Molekülen pro Elementarzelle; die Gitterkonstanten sind *a*: 934,4(2), *b*: 1510,2(3), *c*: 1944,8(4) pm; *β*: 99,05(2)°, *V*: 2710 × 10⁶ pm³; mit Mo-K α -Strahlung (λ : 71,069 pm) wurden im Bereich 2 ≤ 2 θ ≤ 48° im ω -

scan-Modus 4350 Reflexe gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur, basierend auf ψ -scan-Messungen, wurde durchgeführt. Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur, Entfernung systematisch abwesender und Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe wurden 3404 Strukturaktoren mit $|F_o| > 4,5\sigma(F_o)$ erhalten. Die Lösung der Struktur gelang mit der Patterson-Methode. Außer den Methylkohlenstoffatomen wurden alle Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert; Methyl-H-Atome wurden bei den Rechnungen völlig außer acht gelassen. Die übrigen H-Atome (deren Positionen entsprechend idealer Molekülgeometrie berechnet worden waren) wurden bei den *F_c*-Berechnungen berücksichtigt, aber nicht verfeinert. Die Endverfeinerung mit 230 Parametern führte zu den Übereinstimmungswerten *R* = 4,4% und *R_w* = 4,8%.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie – Physik – Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50667, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wir danken den Herren Dipl.-Chem. J. K. R. Wanner, W. J. Sieber und Dr. R. Märkl für die Aufnahme der Tieftemperatur-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl und Herrn B. Grimberger für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn J. Riede für die diffraktometrischen Messungen sowie Herrn M. Barth und Fräulein U. Graf für die elementaranalytischen Bestimmungen.

- [1] CXXXIII. Mitteilung: E. O. Fischer, J. Schneider und K. Ackermann, Z. Naturforsch. **39b**, 000 (1984).
- [2] E. O. Fischer, Pure Appl. Chem. **24**, 407 (1970); **30**, 353 (1972); Angew. Chem. **86**, 651 (1974).
- [3] E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, U. Schubert und K. Ackermann, Chem. Ber. **115**, 3141 (1982) und dort zit. Lit.
- [4] H. Fischer, E. O. Fischer, R. Cai und D. Himmelreich, Chem. Ber. **116**, 1009 (1983) und dort zit. Lit.
- [5] E. O. Fischer und R. Reitmeier, Z. Naturforsch. **38b**, 582 (1983).
- [6] E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich und D. Neugebauer, Angew. Chem. **94**, 451 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 444 (1982).
- [7] C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2956 (1970).
- [8] A. Allerhand und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **85**, 866 (1963).
- [9] E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, W. Kalbfus und E. Winkler, J. Organomet. Chem. **65**, C 53 (1974).
- [10] K. Öfele, E. Roos und M. Herberhold, Z. Naturforsch. **31b**, 1070 (1976) und dort zit. Lit.
- [11] E. O. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. **107**, 657 (1974).
- [12] H. Eggert und C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3710 (1973).
- [13] K. Ackermann, P. Hofmann, F. H. Köhler, H. Kratzer, H. Krist, K. Öfele und H. R. Schmidt, Z. Naturforsch. **38b**, 1313 (1983).
- [14] E. O. Fischer, R. B. A. Pardy und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **141**, C 17 (1977).
- [15] C. Chevrot und J. Perichon, Bull. Soc. Chim. Fr. **44**, 421 (1977).
- [16] E. O. Fischer, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. W. Meineke, Chem. Ber. **105**, 2558 (1972).
- [17] M. F. Lappert und P. L. Pye, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1272.
- [18] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert und P. L. Pye, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 2160.
- [19] E. O. Fischer, W. Röhl, U. Schubert und K. Ackermann, Angew. Chem. **93**, 582 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 610 (1981).
- [20] E. O. Fischer, W. Röhl, N. Hoa Tran Huy und K. Ackermann, Chem. Ber. **115**, 2951 (1982).