

a, M = Mo; b, M = W

kryoskopisch und massenspektroskopisch sichergestellt, ihre Konstitution folgt aus den Daten in Tabelle 1.

Tabelle 1. Charakteristische Daten von 3a, b, 7 und 8.

<p>3a: Fp = 108–110 °C. – ¹H-NMR ([D₈]Toluol, 25/–75 °C): δ = 5.47/5.55 (s, 5H, H₂C₅), 1.60 (s, 18H, H₃C)/1.80 (s, 9H, H₃C), 1.34 (s, 9H, H₃C). – IR (Pentan): νCO₂ = 1947 (vs), νCO_{as} = 1873 (s) cm^{–1}</p> <p>3b: Fp = 125–127 °C. – ¹H-NMR ([D₈]Toluol, 25/–60 °C): δ = 5.13/5.23 (s, 5H, H₂C₅), 1.61 (s, 18H, H₃C)/1.66 (s, 9H, H₃C), 1.24 (s, 9H, H₃C). – ¹³C-NMR (¹H-gekoppelt) (C₆D₆): δ = 231.75 (s, ¹J(¹³C¹⁸³W) = 180.05 Hz, CO), 90.51 (d, ¹J(HC) = 177.64 Hz, C₅H₅), 61.42 (s, CCH₃), 30.67 (q, ¹J(HC) = 123.46 Hz, CCH₃). – IR (Pentan): νCO₂ = 1936 (vs), νCO_{as} = 1861 (s) cm^{–1}</p> <p>7: Fp = 98 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₈]Toluol, 25/–40 °C): δ = 5.04/5.08 (s, 5H, H₂C₅), 1.15 (s, 18H, H₃C)/1.43 (s, 9H, H₃C), 1.12 (s, 9H, H₃C), 0.64/0.53 (s, 2H, H₂C). – IR (C₆H₆): νCO₂ = 1922 (vs), νCO_{as} = 1837 (s)</p> <p>8: Fp = 100–102 °C. – ¹H-NMR (C₆H₆): δ = 4.90 (s, 5H, H₂C₅), 1.49 (s, 9H, H₃C), 1.15 (s, 9H, H₃C). – ¹³C-NMR (¹H-gekoppelt) (C₆D₆): δ = 268.24 (s, CS₂), 244.38 (s, ¹J(¹³C¹⁸³W) = 137.33 Hz, CO), 231.25 (s, ¹J(¹³C¹⁸³W) = 161.75 Hz, CO), 90.64 (d, ¹J(HC) = 179.36 Hz, C₅H₅), 46.59 (s, CCH₃), 42.61 (s, CCH₃), 29.71 (q, ¹J(HC) = 125.91 Hz, CH₃), 29.41 (q, ¹J(HC) = 129.68 Hz, CH₃). – IR (C₆H₆): νCO₂ = 1944 (vs), νCO_{as} = 1863 (s); νC=S = 1075 (m) cm^{–1}</p>
--

Die nach Hoffmann et al. für die *tert*-Butylgruppen am trigonal-planaren Arsenatom voraussagbare „senkrechte“ Orientierung zur Cyclopentadienyl- und M(CO)₂-Ebene^[4] geht aus der Anisochronie der Alkylgruppen hervor. Sie ist im ¹H-NMR-Spektrum von 3a/b unterhalb –48.5/–46 °C nachweisbar, d.h. die Rotation bezüglich der Metall-Arsen-Doppelbindung ist bei Raumtemperatur rasch. ΔG[‡] (224.6/227 K) beträgt 10.9/11.1 kcal/mol. Obwohl in 3a, b diese sterisch ungünstigere Konformation infolge Donor-Acceptororbital-π-Wechselwirkung zwischen den Zentren der Molekülfragmente Cp(CO)₂M⁺ und (tBu)₂As⁺ bevorzugt ist, verläuft die Reaktion 2a, b → 3a, b ungewöhnlich leicht: Für die *tert*-Butylgruppen am sp²-Arsenatom in 3a, b steht ein größerer Raum zur Verfügung als am brückenständigen sp³-Arsenatom der Zweikernverbindungen [Cp(CO)₂M–As(tBu)₂].

Die Beanspruchung des nichtbindenden Arsen-Elektronenpaares von 2a, b in der MAs-Doppelbindung von 3a, b wird durch die Inaktivität gegenüber Mel

angezeigt. 3b bildet mit HCl in Ether *trans*-Cp(CO)₂[ClAs(tBu)₂]W–H^[2a]. Rasche Reaktion ist mit den Nucleophilen Me₃P und tBuNC zu beobachten, die sich stereospezifisch *trans* zum Arsenliganden addieren; es entstehen 4 bzw. 5^[1,5a]. Die „Doppelbindungsaktivität“ von 3b äußert sich vor allem in der Umsetzung mit Schwefel zu 6 und mit Diazomethan zu 7, die einen völlig neuartigen Zugang zu dreigliedrigen Metallacyclen eröffnet^[5b].

Wie die [2+2]-Cycloaddition von CS₂ zu 8 zeigt, läßt sich dieses Reaktionsprinzip auch zur Gewinnung größerer Heterocyklen nutzen. 6 und 7 zeichnet dynamisches Verhalten aus, das auf eine olefinartige Rotation des η²-gebundenen Liganden (tBu)₂As=S bzw. (tBu)₂As–CH₂ zurückzuführen ist [ΔG[‡] (286/248 K) = 15.4/12.4 kcal/mol].

Eingegangen am 25. Januar,
in veränderter Fassung am 1. März 1983 [Z 249]

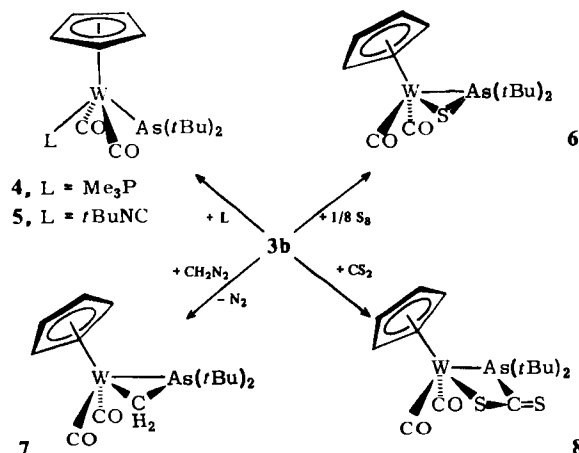
- [1] M. Luksza, K. Fiederling, U. Wanka, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C1.
- [2] a) W. Malisch, M. Kuhn, W. Albert, H. Rößner, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3318; b) P. Panster, W. Malisch, *ibid.* 109 (1976) 3842; c) W. Malisch, M. Luksza, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1580.
- [3] a) M–As-Einheiten mit partiellem π-Bindungscharakter sind in einigen Zwei- und Dreikernkomplexen mit trigonal-planarem Arsen enthalten, vgl. G. Huttner, B. Sigwarth, J. von Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2035; J. von Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili, G. Huttner, *ibid.* 114 (1981) 1392; b) eine M=P-Doppelbindung wurde in Cp(CO)₂Mo=P–N(Me)–CH₂–CH₂–N(Me) nachgewiesen: L. D. Hutchins, R. T. Paine, C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4521.
- [4] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 585; B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *ibid.* 101 (1979) 592.
- [5] a) W. Malisch, H. Rößner, K. Keller, R. Janta, *J. Organomet. Chem.* 133 (1977) C21; b) A. Meyer, A. Hartl, W. Malisch, *Chem. Ber.* 116 (1983) 348.

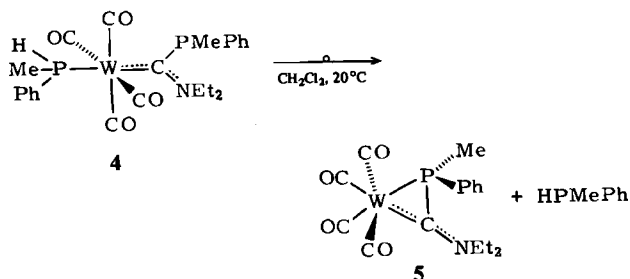
Synthese und Struktur von (CO)₅W[C(NEt₂)PMePh], einem neuartigen cyclischen Carben-Komplex^[1]

Von Ernst Otto Fischer*, Rudolf Reitmeier und Klaus Ackermann

Durch Addition anionischer Nucleophile X[–] an das Carbin-Kohlenstoffatom der kationischen Aminocarbin-Komplexe in den Verbindungen [(CO)₅MCNEt₂][BF₄] (M=Cr, W) gelingt die Synthese zahlreicher neutraler Aminocarbin-Komplexe [(CO)₅M[C(NEt₂)X]], die auf direktem Wege meist nicht zugänglich sind^[2,3]. Werden die Carbin-Komplexe aber mit reduzierenden Nucleophilen wie R₂E[–] (R=Alkyl, Aryl; E=Element der 5. Hauptgruppe) umgesetzt, so entstehen zum Teil andersartige Produkte, z.B. durch reduktive C_αC_β-Verknüpfung zweier Carbin-Fragmente die μ-Bis(aminocarbin)-Komplexe [(CO)₅MCNEt₂]₂^[4,5]. Mit sehr stark reduzierenden Nucleophilen kann diese reduktive Dimerisierung zur dominierenden Konkurrenzreaktion gegenüber der Addition des Nucleophils werden. So erhält man bei der Umsetzung von [(CO)₅WCNEt₂][BF₄] 1 mit Kalium-methylphenylphosphid als Hauptprodukt den Biscarbin-Komplex [(CO)₅WCNEt₂]₂ 2; als Nebenprodukte lassen sich auch das einkernige Addukt [(CO)₅W[C(NEt₂)PMePh]] 3 und der *trans*-Carbin-Phosphan-Komplex 4 isolieren^[5]. Letzterer zeigt die bemerkenswerte Eigenschaft, sich beim Erwärmen in Lösung unter Abspaltung des Phosphanliganden spontan zum neuartigen cyclischen Carben-Komplex 5 umzuwandeln.

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, R. Reitmeier, Dr. K. Ackermann
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching





Komplex 5, dessen Struktur spektroskopisch sowie röntgenographisch bewiesen wurde, ist eine der wenigen Verbindungen, in denen ein Carbenligand Bestandteil eines dreigliedrigen, noch ein weiteres Hauptgruppenelement enthaltenden Metallacyclus ist^[9].

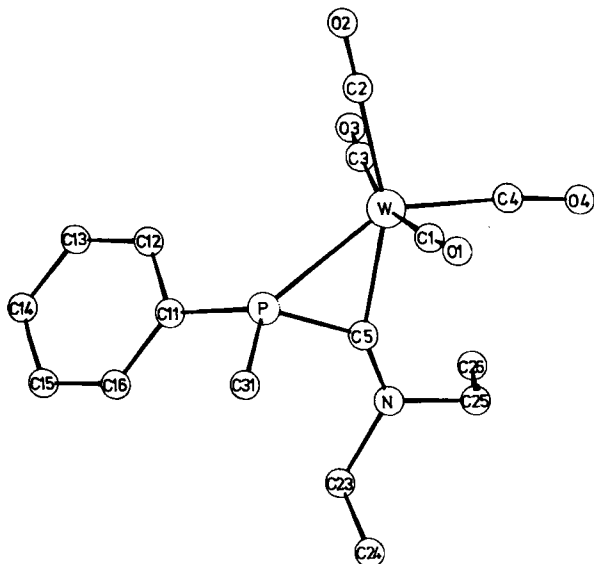


Fig. 1. Molekülstruktur von Tetracarbonyl[η^2 -diethylamino(methylphenylphosphino)carben]wolfram 5 im Kristall.

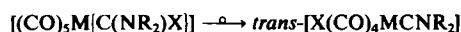
Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] mit Standardabweichungen

W-P	246.5(3)	W-C5	210.8(10)
P-C5	180.7(10)	N-C5	127.7(12)
P-W-C5	45.7(3)	C5-P-C11	114.1(5)
W-P-C5	56.7(3)	C5-P-C31	109.6(5)
W-P-C11	127.4(3)	W-C5-P	77.6(4)
W-P-C31	126.4(4)	N-C5-P	133.5(8)
C11-P-C31	105.9(5)	N-C5-W	148.7(8)

Mit 5 wurde erstmals der Typ eines möglichen Übergangszustandes bei der Carben-Carbin-Umlagerung durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert. Die Gruppe PMePh hat zwar keine Wanderung vollzogen, ist also noch an das Carben-Kohlenstoffatom C5 gebunden, ihre Koordination an das Metallatom und die Eliminierung des *trans*-Liganden sind aber bereits erfolgt. Die Abstände im Dreiring unterscheiden sich nicht wesentlich von entsprechenden Atomabständen in spannungsfreien Verbindungen. In der Dreiringebene liegen zwei Carbonylliganden sowie die Atome N, C23, C25 der Aminogruppe. Dadurch ist eine gute Überlappung der zur π -Wechselwirkung geeigneten Orbitale des Metall- und des Stickstoffatoms gewährleistet. Der sehr kurze C5-N-Abstand läßt die Aminogruppe als den wichtigsten Donor in der Konkurrenz um das leere p-Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms erscheinen, doch ist auch die C5-W-Bindungslänge im Vergleich zu anderen Wolfram-Carben-Komplexen relativ kurz. Interessant ist auch die Koordination des Phosphoratoms: Zum einen erkennt man noch die Tetraederwinkel

zu C5, C11 und C31 des Ausgangskomplexes, zum anderen umgeben C31, C11 und W das P-Atom annähernd trigonal-planar.

Metallacyclische Carben-Komplexe wie 5 sind potentielle Zwischenstufen der Carben-Carbin-Umlagerung^[3]



deren Mechanismus noch untersucht wird.

Eingegangen am 13. Januar 1983 [Z 240]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:

Angew. Chem. Suppl. 1983, 488-500

CAS-Registry-Nummern:

4: 85369-50-2/5: 85354-87-6.

[1] Übergangsmetall-Carben-Komplexe, 129. Mitteilung. - 128. Mitteilung: E. O. Fischer, P. Rustemeyer, O. Orama, D. Neugebauer, U. Schubert, J. Organomet. Chem., im Druck.

[2] E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, U. Schubert, K. Ackermann, Chem. Ber. 115 (1982) 3141 und zit. Lit.

[3] H. Fischer, E. O. Fischer, R. Cai, D. Himmelreich, Chem. Ber., im Druck, und zit. Lit.

[4] E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, D. Neugebauer, Angew. Chem. 94 (1982) 451; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) 444; Angew. Chem. Suppl. 1982, 1036-1049.

[5] E. O. Fischer, R. Reitmeyer, Z. Naturforsch. B, im Druck.

[9] Vgl. F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. C. Nájjar, Organometallics 1 (1982) 1640.

GaGeTe, eine neue Defekt-Tetraederstruktur

Von Dieter Fenske und Hans Georg von Schnering*

Professor Harald Schäfer zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei systematischen Versuchen zur Herstellung ternärer Quasi-(III-V)-phasen entstand GaGeTe^[1], das gleichzeitig von Kra et al.^[2] als die einzige stabile Verbindung im ternären System Ga-Ge-Te erkannt wurde. GaGeTe bildet sich aus den Elementen als mattgraue hexagonale Kristalle, die ähnlich wie Graphit parallel zur hexagonalen Basis leicht spaltbar sind (Quarzampulle; Aufschmelzen bei 1150 K; GaGeTe kristallisiert peritektisch bei 1073 K). Die Verbindung ist gegen Wasser, Luft und Natronlauge (25proz.) beständig, in kalter Salzsäure (10proz.) treten nach mehreren Tagen farblose kristalline Reaktionsprodukte an den Spaltflächen auf. GaGeTe ist ein Halbleiter mit $\Delta E = 1.1$ eV^[3]. Die Elektronenbilanz (VEC=4.33) und

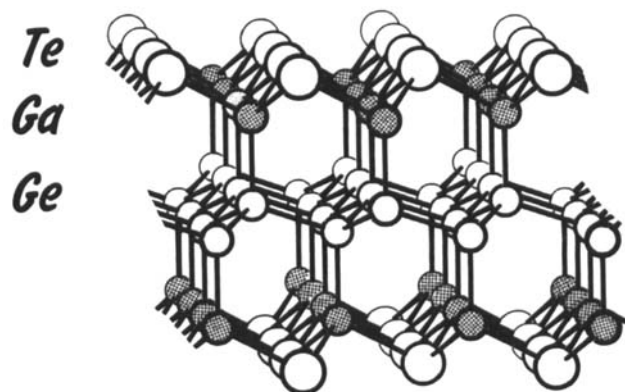


Fig. 1. Zweidimensionale Struktureinheit von GaGeTe. Abstände [Å]: Ge-Ge 2.461, Ge-Ga 2.440, Ga-Te 2.656; Winkel [°]: Ge-Ge-Ge 110.7, Ge-Ge-Ga 108.3, Ge-Ga-Te 118.3, Te-Ga-Te 99.3, Ga-Te-Ga 99.3 [5].

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße Geb. Nr. 3045, D-7500 Karlsruhe