

- [19] Die Notwendigkeit Triethylamin zuzusetzen, erscheint zunächst verwunderlich und wurde zufällig entdeckt. Die Reaktion findet in Abwesenheit des Amins nicht statt! Das Stannyloxyderivat **4** ist weniger reaktiv als die Stannyloxyderivate, die routinemäßig zusammen mit Säurechloriden in der Kohlenhydratchemie verwendet werden. Es mag daher die Rolle des Triethylamins sein, das Stannyloxyderivat entweder direkt durch nucleophilen Angriff am Zinn oder indirekt durch die Freisetzung des stannophilien Chlorid-Ions aus dem Säurechlorid zu aktivieren.
- [20] S. Ottens-Hildebrandt, M. Nieger, K. Rissanen, J. Rouvinen, S. Meier, G. Harder, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 777–778.
- [21] H. Adams, F. J. Carver, C. A. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 809–810.
- [22] Die ^1H -NMR-Spektren des Makrocyclus **2** sind in CDCl_3 (aber nicht in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) wegen Selbstaggregation ($K_s = 0.1 \text{ M}^{-1}$) leicht konzentrationsabhängig. Die Verschiebungen aller nicht-amidischen Wasserstoffatome sind jedoch sehr klein ($\Delta\delta < 0.02$). Alle hier diskutierten NMR-Spektren wurden bei einer Konzentration von 5 mM aufgenommen.
- [23] Ein weniger klares, jedoch gleichermaßen faszinierendes Beispiel für lösungsmittelabhängige Translationsisomerie tritt bei einem von Stoddart et al. beschriebenen Catenan auf und wird auf Ionensolvationseffekte zurückgeführt: P. R. Ashton, M. Blower, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, R. Ballardini, M. Ciano, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, C. H. McLean, *New J. Chem.* **1993**, 17, 689.
- [24] I. O. Sutherland, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **1971**, 4, 71.
- [25] Wegen der Symmetrie der Konformation **II** wurde die Rotationsfrequenz in $[\text{D}_2]\text{DMF}$ aus der Verbreiterung der Protonensignale beim Durchgang durch den Catenanhohlraum und nicht über die Koaleszenzmethode bestimmt.
- [26] Kristalldaten von **5**: $\text{C}_{64}\text{H}_{68}\text{O}_{12}\text{N}_2$, $M = 1085.26$, ein klarer Kristallblock der Abmessungen $0.6 \times 0.6 \times 0.58 \text{ mm}$ wurde in Epoxidharz auf eine Glasfaser montiert, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 14.722(2)$, $b = 20.447(2)$, $c = 20.056(3) \text{ \AA}$, $\beta = 105.17(1)$, $V = 5826(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.24 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$; 9358 gemessene Reflexe, 5720 mit $I > 3\sigma(I)$. Rigaku-AFC7S-Diffraktometer, $2\theta_{\text{max.}} = 120.2^\circ$, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $T = 293.2 \text{ K}$. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisationseffekte sowie für Absorption mit DIFABS [27] korrigiert ($\mu = 6.6 \text{ cm}^{-1}$, min max Durchlässigkeit 0.60–1.00). Die Struktur wurde mit 286 Variablen (Reflex, Parameter-Verhältnis 20.0) gelöst und verfeinert (TEXSAN [28]). Der Kristall zerfiel während der Messung bei 19.3%; ein linearer Korrekturfaktor wurde verwendet, um dem Rechnung zu tragen. Im mittleren Bereich der Alkylketten und an O65 und O66 traten leichte Fehlordnungen auf, die nicht immer in diskrete Partialbesetzungen durch Kohlenstoff- oder Sauerstoffatome aufgespalten werden konnten. Alle sechsgliedrigen Ringe wurden als starre, isotrope Körper mit gemeinsamem B -Faktor verfeinert. Alle anderen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden in idealisierten Geometrien platziert. Alle an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der ΔF -Karte lokalisiert und mit verfeinert. Die Fehlordnung im Bereich der Alkylketten und der Zerfall des Kristalls führen zu einem relativ hohen R -Wert von $R = 0.197$ und $R_w = 0.210$ (verfeinert gegen $|F|$) mit einer Restelektronendichte von 0.77 e\AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [27] N. Walker, N. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158.
- [28] TeXsan: Crystal Structure Analysis Package, 1985. Molecular Structure Corporation, 3200A Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381 (USA).
- [29] Mit 1-Penten, nicht Ethanol stabilisiert, siehe [16].

Synthese und Struktur des ersten Cyclopentadienyl(halogeno)metall(vi)-Komplexes der Chromtriade – $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WF}_5]^{**}$

Katrin Köhler, Axel Herzog, Alexander Steiner und Herbert W. Roesky*

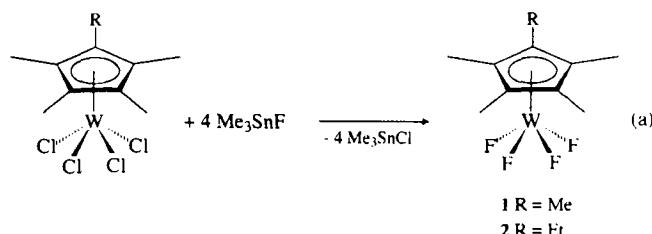
Professor Marianne Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Entwicklung von Übergangsmetall-Komplexen mit einem Cyclopentadienyl- und Halogenoliganden ist von großem Interesse, da diese Verbindungen als gut zugängliche Ausgangsmaterialien in der Synthese einer Vielzahl von Organometall-Verbindungen mit Metallen sowohl in niedrigen als auch in hohen Oxidationsstufen eingesetzt werden können^[1]. Seit der Entdeckung der Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Metallchloride $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_4]$ ^[2] und $[\text{Cp}^*\text{WCl}_4]$ ^[3] ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) konnten viele Monocyclopentadienyl-Verbindungen von Molybdän und Wolfram hergestellt werden, in denen die Metallatome in den formalen Oxidationsstufen +III und +V vorliegen. Erst kürzlich gelang die Synthese von Verbindungen mit Molybdän in der bisher wenig beachteten Oxidationsstufe +IV^[4–6].

Wir berichten nun über die Synthesen der ersten fluorierten Pentamethylcyclopentadienyl-Wolframkomplexe $[\text{Cp}^*\text{WF}_4]$ **1**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{WF}_4]$ **2**, $[\text{Cp}^*\text{WF}_4(\text{thf})]$ **3** und $[\text{Cp}^*\text{WF}_5]$ **4** sowie über die Struktur des Wolfram(vi)-Fluorids im Kristall.

Im Rahmen unserer Untersuchungen von Cyclopentadienyl-(fluoro)-Übergangsmetallkomplexen konnten wir zeigen, daß die Verwendung von Trimethylzinnfluorid^[7] als metathetisch wirkendes Fluorierungsmittel sowohl die Herstellung von Organometallfluoriden der 4. Gruppe $[\text{Cp}^*\text{MF}_3]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) als auch die Synthese von Hauptgruppenelementfluoriden wie PF_3 oder SOF_2 ermöglicht^[8]. Hier kann nun gezeigt werden, daß durch den Einsatz dieses Fluorierungsreagens auch die Synthese von völlig neuen Cyclopentadienylfluoriden der 6. Gruppe möglich ist.

Die Umsetzung der Tetrachloro-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{WCl}_4]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) mit Trimethylzinnfluorid im Molverhältnis 1:4 führt zu den Fluoriden $[\text{Cp}^*\text{WF}_4]$ **1** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{WF}_4]$ **2** [Gl. (a)]. Das bei den Reaktionen entstehende Trimethylzinnchlorid kann durch Sublimation im Vakuum leicht von den Produkten abgetrennt und mit wässriger KF -Lösung erneut in das entsprechende Me_3SnF überführt werden. Beide Verbindungen **1** und **2** fallen bei der Reaktion als beige Feststoffe mit einem Schmelzpunkt oberhalb 300 °C an.



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. K. Köhler, Dr. A. Herzog, Dr. A. Steiner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551, 39-3373

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert. Dr. D. Marhs, MPI für Biophysikalische Chemie, Göttingen, danken wir für die Aufnahme der ESR-Spektren.

In den IR-Spektren von **1** und **2** fehlen die für Wolfram-Chlor-Schwingungen charakteristischen Banden bei 300 bis 400 cm⁻¹. Stattdessen treten sehr starke Absorptionsbanden (576 cm⁻¹: **1** und 572 cm⁻¹: **2**) auf, die sich Wolfram-Fluor-Schwingungen zuordnen lassen. Das ESR-Signal des Feststoffs **1**, detektiert bei Raumtemperatur, weist einen *g*-Wert von 1.82 auf^[9]. Für die analoge Chlorverbindung [Cp*WCl₄]₂ wurde ein vergleichbares ESR-Signal gefunden^[3]. Die für eine paramagnetische Verbindung untypische Farbe von Komplex **1** deutet darauf hin, daß mindestens ein Dimer vorliegt, wodurch eine intermolekulare Kopplung der ungepaarten Elektronen erfolgt. Als Hinweis darauf kann der allerdings sehr intensitätsschwache Peak (korrekte Isotopenverteilung) für [M₂]⁺ abzüglich vier Fluoratome im EI-Massenspektrum von **1** dienen. Die weitere Charakterisierung durch Elementaranalyse bestätigt das Vorliegen der beiden Verbindungen.

Die Komplexe **1** und **2** sind in *n*-Hexan und Toluol unlöslich, können aber aus THF als violette Feststoffe umkristallisiert werden. Jener, der von **1** erhalten wird, kann mit Massenspektrometrie und Elementaranalyse als dessen THF-Addukt [Cp*WF₄(thf)] **3** charakterisiert werden. Es darf angenommen werden, daß **3** als monomerer d¹-Komplex vorliegt und dessen Farbe durch den nicht gekoppelten Spin des Elektrons bestimmt wird. Das ESR-Spektrum von festem **3**, aufgenommen bei Raumtemperatur, weist einen *g*-Wert von 1.82 auf^[9]. Dagegen zeigt der Komplex [Cp*WCl₄(PMe₃)₂] wie das Lewis-Basen-freie Chlorid einen *g*-Faktor von ca. 1.9^[3].

Um die Hydrolyseempfindlichkeit der Komplexe zu untersuchen, wurde eine Lösung von **1** in THF der Luft ausgesetzt. Die tiefviolette Lösung färbt sich innerhalb von zwölf Stunden orange. Langsames Abkondensieren des Lösungsmittels liefert orangefarbene Kristalle, die mit einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[10] als Wolfram(vi)-Komplex [Cp*WF₅] **4** identifiziert werden konnten.

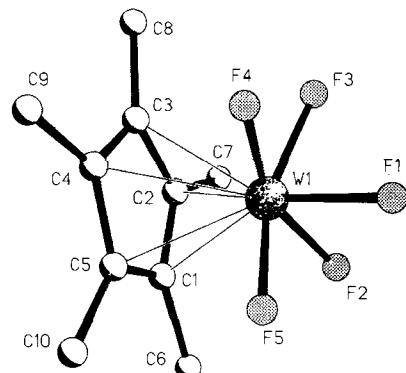


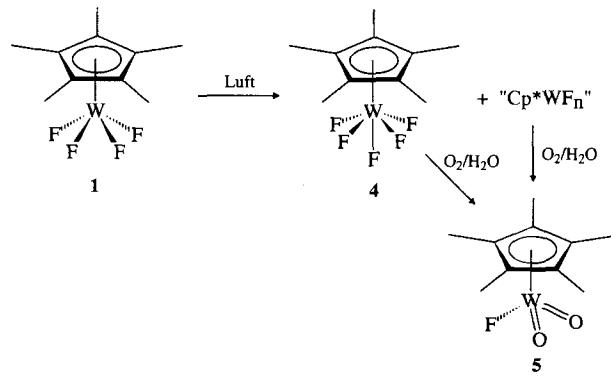
Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [°]: W(1)-F(1) 192.5(1), W(1)-F(2) 187.0(2), W(1)-F(3) 190.0(2), W(1)-F(4) 187.0(2), W(1)-F(5) 191.0(2), F(2)-W(1)-F(5) 90.7(1), F(2)-W(1)-F(1) 83.2(8), F(3)-W(1)-F(1) 87.1(7), F(4)-W(1)-F(3) 86.1(1), F(2)-W(1)-F(4) 156.6(9), F(3)-W(1)-F(5) 158.8(9), F(2)-W(1)-F(3) 86.0(9), F(4)-W(1)-F(5) 88.8(1), F(4)-W(1)-F(1) 74.4(8), F(5)-W(1)-F(1) 71.6(9).

Die Verbindung **4** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna2*₁. Das Wolframatom in dem monomer vorliegenden Komplex ist von einem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden und fünf Fluoratomen quadratisch-bipyramidal (verzerrt oktaedrisch) umgeben, wobei das Zentrum des Cp-Ligan- den als eine Pyramiden spitze betrachtet wird. Die quadratische Grundfläche um das Metallzentrum wird aus den vier Fluoratomen F2, F3, F4 und F5 gebildet. Die Winkel zwischen diesen Atomen betragen im Mittel 87.9°, d. h. die Abweichung von der

360°-Winkelsumme im Quadrat beträgt lediglich 8.4°. Die Bindungswinkel zwischen den gegenüberliegenden Fluoratomen (F2-W1-F4 156.6° und F3-W1-F5 158.5°) zeigen, daß das Wolframatom nicht in der Ebene der quadratischen Grundfläche liegt, sondern etwas aus dieser herausgehoben ist. Im idealen Oktaeder sollte die Grundfläche senkrecht zu dem fünften Fluoratom F5 stehen. Die gefundenen Winkel betragen im Mittel jedoch 75.6°, was eine Verzerrung des Oktaeders anzeigen. Die Wolfram-Fluor-Abstände betragen im Mittel 189.5 pm und sind damit gut vergleichbar mit Bindungslängen in der Verbindung [F₄W{NS(O)Me₂}₂]^[11] (Mittelwert der W-F-Bindungen 190.5 pm).

Nach Kristallisation von **4** aus THF ist das erneute Lösen der Verbindung in diesem Solvens nicht mehr möglich. **4** löst sich jedoch gut in Aceton, so daß die NMR-Spektren in deuteriertem Aceton oder einem Aceton/Acetonitril-Gemisch aufgenommen wurden. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von **4** bestätigt das Vorliegen nichtäquivalenter Fluoratome. Im Gegensatz zu [Cp*WMe₅], bei dem bei Raumtemperatur ein schneller Austausch der Methyl-Gruppen beobachtet wird^[3], läßt sich für **4** bei Raumtemperatur das Signal für die vier äquatorialen Fluoratome als Dublett bei δ = 102.20, und das entsprechende Signal des axialen Fluoratoms als Quintett bei δ = 90.80 detektieren. Beide Signale liegen damit in dem chemischen Verschiebungsbereich, in dem die Resonanzsignale für terminal gebundene Fluoratome an Übergangsmetallen erwartet werden^[8]. Im ¹H-NMR-Spektrum von **4** findet man das Signal für die Protonen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden bei δ = 2.99. Das Auftreten des Signals als Dublett vom Quintett läßt sich durch das Vorhandensein von H-F-Raumkopplungen erklären. Ungewöhnlich ist die Tieffeldverschiebung des Signals, im Vergleich zu Protonenresonanzsignalen anderer Cp*-substituierter Komplexe. Eine entsprechende Entschirmung der Wasserstoffatome kann man den stark elektronenziehenden Effekten der WF₅-Einheit zuschreiben.

Nach Abfiltrieren der orangefarbenen Kristalle und Einengen der THF-Lösung wird als Hauptprodukt ein gelber Feststoff erhalten, der als Cyclopentadienyl-substituiertes Oxofluorid [Cp*WO₂F] **5** charakterisiert werden konnte. Das im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **5** erscheinende Singulett bei δ = -153.9



deutet auf das Vorliegen verbrückender Fluoratome hin. Auch im Massenspektrum der Verbindung findet man neben dem Molekülpeak von **5** noch schwerere Fragmente, die auf einen mehrkernigen Komplex hindeuten. Betrachtet man das IR-Spektrum der Verbindung, so findet man neben einer starken Absorptionsbande bei 578 cm⁻¹, die der Wolfram-Fluor-Schwingung zugeordnet werden kann, Absorptionen im Bereich von 933 bis 875 cm⁻¹, die das Vorhandensein von W=O-Gruppen bestätigen.

Die bei Luftkontakt von **1** auftretende Disproportionierungsreaktion lässt sich als erster Schritt der Hydrolyse des Wolfram(v)-Fluorids **1** verstehen. Eine gleichzeitig gebildete Spezies in niedriger Oxidationsstufe konnte nicht nachgewiesen werden, da sie vermutlich in Gegenwart von Luftsauerstoff sofort in die entsprechende Oxowolfram(vi)-Verbindung **5** übergeht. **4** ist an Luft nur begrenzte Zeit haltbar und hydrolysiert weiter zu **5**. Dieser zunächst ungewöhnlich erscheinende „Hydrolysestart“ konnte von uns auch in anderen Systemen beobachtet werden, z.B. bei der einsetzenden Hydrolyse von Imidowolfram(v)-Komplexen^[1,2].

Experimentelles

1 (Variante a): 5.35 g (11.6 mmol) [Cp*WCl₄] und 8.45 g (46.4 mmol) frisch sublimiertes Me₃SnF werden als Feststoffe zusammengegeben. Nach Zugabe von 60 mL Toluol lässt man die zunächst orange Suspension 5 d lang bei Raumtemperatur röhren. Während dieser Zeit tritt ein Farbwechsel nach dunkelgelb ein. Nach Abfiltrieren des Feststoffs wird Toluol und das bei der Reaktion entstandene Me₃SnCl im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird dreimal mit jeweils 30 mL *n*-Hexan gewaschen. Nach Entfernen von *n*-Hexan wird der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält 3.94 g (86%) **1** als beiges Pulver mit einem Schmelzpunkt oberhalb 300 °C.

1 (Variante b): 5.35 g (11.6 mmol) [Cp*WCl₄] und 8.45 g (46.4 mmol) frisch sublimiertes Me₃SnF werden als Feststoffe zusammengegeben. Nach Zugabe von 60 mL Dichlormethan lässt man die Suspension 8 h lang bei Raumtemperatur röhren. Das Lösungsmittel und das bei der Reaktion entstandene Me₃SnCl werden im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mit jeweils 30 mL Toluol und *n*-Hexan gewaschen und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Man erhält 4.10 g (89.5%) **1**. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 1261, 1192, 1078, 1021, 802, 650, 576 (W-F), 477 cm⁻¹. MS (70 eV): *m/z* (%): 702 (3) [M_2^+] – 4F], 395 (18) [M^+], 135 (100) [C₃Me₃]. Elementaranalyse [16] von C₁₀H₁₅WF₄: ber. C 30.4, H 3.8, F 19.3; gef. C 31.1, H 3.9, F 19.6.

2: Die Herstellung erfolgt analog zu der von **1**, Variante a) oder b). 3.20 g (7.8 mmol) [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{WCl}_4$] und 5.73 g (31.2 mmol) Me₃SnF ergeben 2.55 g (80%) bzw. 2.82 g (88%) **2** als beigen Feststoff mit einem Schmelzpunkt oberhalb 300 °C. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 1261, 1191, 1095, 1050, 1029, 801, 722, 572 (W-F) cm⁻¹. MS (70 eV): *m/z* (%): 409 (38) [M^+], 149 (100) [C₃Me₄Et]. Elementaranalyse [16] von C₁₁H₁₇WF₄: ber. C 32.3, H 4.2, F 18.6; gef. C 31.1, H 4.3, F 19.0.

3: 2.00 g (5.1 mmol) **1** werden 40 mL THF unter Erwärmung gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Einengen der Lösung kristallisieren 2.20 g (93%) **3** in Form violetter Kristalle, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Schmelzpunkt 205 °C. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2610, 1074, 1026, 875, 573, 540 cm⁻¹. MS (70 eV): *m/z* (%): 395 (18) [M^+], 357 (100) [$M^+ - 2\text{F}$]. Elementaranalyse von C₁₄H₂₃WF₄O: ber. C 36.0, H 5.0, F 16.3; gef. C 35.3, H 5.0, F 16.1.

4: 0.50 g (1.2 mmol) **1** werden in 50 mL THF gelöst. Die violette Lösung wird 12 h lang der Luft ausgesetzt, wobei die Farbe der Lösung in ein Orange übergeht. Man engt die klare, orangefarbene, kristalline Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 212 °C. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 1262, 1169, 1155, 1079, 966, 802, 655, 641, 584 (W-F), 544 cm⁻¹. MS (70 eV): *m/z* (%): 414 (2) [M^+], 395 (100) [$M^+ - \text{F}$]. ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{CD}_3\text{CN}$, 250 MHz, TMS): δ = 2.99 (d, quint, J(H,F_{equatorial}) = 1.1 Hz, J(H,F_{axial}) = 0.7 Hz, 15H; C₅Me₅). ¹⁹F-NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 250 MHz, CFCl₃): δ = 102.20 (d, quart, J(F,F) = 140 Hz, J(W,F) = 10 Hz, J(H,F) = 4.5 Hz, 4F; F_{equatorial}), 90.80 (quint, J(F,F) = 140 Hz, J(W,F) = 62 Hz, 1F; F_{axial}). Elementaranalyse von C₁₀H₁₅WF₅: ber. C 29.0, H 3.6, F 22.9; gef. C 28.9, H 3.7, F 22.7.

5: Nach Abdankieren der THF-Lösung von den orangefarbenen Kristallen **4** wird die Lösung im Vakuum weiter eingengegnet. Dabei fällt **5** in Form eines hellgelben Feststoffs aus, der durch Filtration abgetrennt und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 0.15 g (62%) **5** als hellgelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 168 °C. IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 1262, 1169, 1032, 933 (W=O), 875, 761, 578 (W-F), 481, 448, 423, 370, 312 cm⁻¹. MS (70 eV): *m/z* (%): 370 (100) [M^+]. ¹H-NMR (CDCl_3 , 250 MHz, TMS): δ = 2.16 (s, 15H; C₅Me₅). ¹⁹F-NMR (CDCl_3 , 250 MHz, CFCl₃): δ = -153.9 (s, 1F). Elementaranalyse [16] von C₁₀H₁₅WO₂F: ber. C 32.4, H 4.0, F 5.1; gef. C 31.2, H 3.9, F 5.4.

Eingegangen am 24. März,
veränderte Fassung am 8. November 1995 [Z 7830]

Stichworte: Fluorverbindungen · Komplexe mit Halogenliganden · Komplexe mit Kohlenstoffliganden · Strukturaufklärung

- [1] R. Poli, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 509.
- [2] R. C. Murray, L. Blum, A. H. Liu, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, *4*, 953.
- [3] A. H. Liu, R. C. Murray, J. C. Dewan, B. D. Santarsiero, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4282.
- [4] J. C. Gordon, V. Lee, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4460.

- [5] F. Abugideiri, G. A. Brewer, J. U. Desai, J. C. Gordon, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3745.
- [6] J. U. Desai, J. C. Gordon, H.-B. Kraatz, B. E. Owens-Waltermire, R. Poli, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1486.
- [7] E. Krause, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, *51*, 1447.
- [8] A. Herzog, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemeyer, F. Pauer, *Organometallics* **1994**, *13*, 1251; H. W. Roesky, A. Herzog, F.-Q. Liu, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *71*, 161; H. W. Roesky, A. Herzog, K. Keller, Z. *Naturforsch. B* **1994**, *49*, 981.
- [9] Die ESR-Spektren wurden auf einem Varian-Century(Line-Series-9-GHz)-X-Band-Spektrometer bei einer Betriebsfrequenz von 9.108 GHz aufgenommen.
- [10] C₁₀H₁₅WF₅, *M* = 414.08, orthorhombisch, Raumgruppe *Pna2*₁, *a* = 1154.1(3), *b* = 761.2(2), *c* = 1341.3(3) pm, *V* = 1.1783(5) nm³, *Z* = 4, ρ = 2.334 Mg m⁻³, μ = 9.838 mm⁻¹, 4042 gemessene, 1535 unabhängige Reflexe, 1533 gingen in die Verfeinerung ein, $2\theta_{\max}$ = 45°, $R1$ = $\sum|F_o - F_c|/\sum F_o$ = 0.075 ($F > 2\sigma F$) und $wR2$ = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2}$ = 0.193 (alle Daten) von $w^{-1} = \delta^2(F_o^2) + (g_1 \cdot P^2) + g_2 \cdot P$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ und $g_1 = 0.103$, $g_2 = 33.87$, max. Restelektronendichte: 1.8×10^3 e nm⁻³. Die Daten der oben diskutierten Struktur wurden auf einem Stoe-Siemens-Diffraktometer gesammelt. Die Intensitäten wurden mit graphitmonochromatisierter Mo_K-Strahlung (λ = 71.073 pm) bei 293(2) K gesammelt. Alle Daten wurden semiempirisch absorptionskorrigiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-90) [13] gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop gegen (F^2) [14] verfeinert. Die Verfeinerung der Flack-x-Parameters [x = 0.45(6)] zeigt eine racemische Verwirrung der Kristallstruktur von **3** an [15]. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturerforschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] H. W. Roesky, M. Scholz, F. Edelmann, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1881.
- [12] K. Köhler, H. W. Roesky, A. Herzog, H. Gornitzka, A. Steiner, I. Usón, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [13] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstruktur-Verfeinerung, 1993, Universität Göttingen.
- [15] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876.
- [16] Aufgrund unvollständiger Verbrennung (Wolframcarbid-Bildung) konnten keine adäquaten Kohlenstoff-Werte erhalten werden.

Ein Triscarben-Chelatligand und sein Hexacarbeneisenkomplex**

Ulrich Kernbach, Matthias Ramm, Peter Luger und Wolf P. Fehlhammer*

Professor Henri Brunner zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir berichten hier über einen Triscarben-Liganden, der die Topologie des Trofimenkoschen Tris(pyrazolyl)borats^[11] und damit ideale Voraussetzungen für die Synthese neuer chelatartiger Poly- und Percarbenkomplexe besitzt, und stellen den ersten Hexacarbeneisenkomplex mit diesem Liganden vor.

[*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer
Deutsches Museum
D-80306 München
Telefax: Int. + 89/2179-425
E-mail: KDQ01AF@SUNMAIL.LRZ-MUENCHEN.DE

Dr. U. Kernbach
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin

Prof. Dr. P. Luger, Dr. M. Ramm
Institut für Kristallographie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin

[**] Homoleptische Carbenkomplexe, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert. – 6. Mitteilung: [6].