

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^[12].

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 rühren. 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 rühren. 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) [(M₂)⁺ - 4F], 395 (18) [M⁺], 135 (100) [C₅Me₅]. Elementaranalyse [16] von C₁₀H₁₅WF₆: 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) [(η⁵-C₅Me₅Et)WCl₄] 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) [C₅Me₅Et]. Elementaranalyse [16] von C₁₁H₁₇WF₆: 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 Erwärmen 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⁺ - 2F]. Elementaranalyse von C₁₄H₂₃WF₆O: 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, orange Lösung im Vakuum auf ca. 30 mL ein. Bei -20 °C erhält man 0.04 g (15%) **4** als orangefarbenen, kristallinen 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⁺ - F]. ¹H-NMR ([D₆]Aceton)/CD₃CN, 250 MHz, TMS): δ = 2.99 (d quint, J(H,F_{axial}) = 1.1 Hz, J(H,F_{axial}) = 0.7 Hz, 15H; C₅Me₅). ¹⁹F-NMR ([D₆]Aceton, 250 MHz, CFCl₃): δ = 102.20 (d quart, ²J(F,F) = 140 Hz, J(W,F) = 10 Hz, J(H,F) = 4.5 Hz, 4F; F_{axial}), 90.80 (quint, ²J(F,F) = 140 Hz, J(W,F) = 62 Hz, 1F; F_{axial}). Elementaranalyse von C₁₀H₁₅WF₆: ber. C 29.0, H 3.6, F 22.9; gef. C 28.9, H 3.7, F 22.7.

5: Nach Abdekantieren der THF-Lösung von den orangenen Kristallen **4** wird die Lösung im Vakuum weiter eingengt. 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 (CDCl₃, 250 MHz, TMS): δ = 2.16 (s, 15H; C₅Me₅). ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 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] C₁₀H₁₅F₆W, *M* = 414.08, orthorhombisch, Raumgruppe *Pna*2₁, *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°, *R*1 = $\sum |F_o - F_c| / \sum F_o$ = 0.075 (*F* > 2σ*F*) und *wR*2 = $(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_c^4)^{1/2}$ = 0.193 (alle Daten) von $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (g_1 \cdot P)^2 + g_2 \cdot P$ 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 MoK_α-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 des Flack-*x*-Parameters [*x* = 0.45(6)] zeigt eine racemische Verzwilligung der Kristallstruktur von **3** an [15]. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge 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^[1] 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

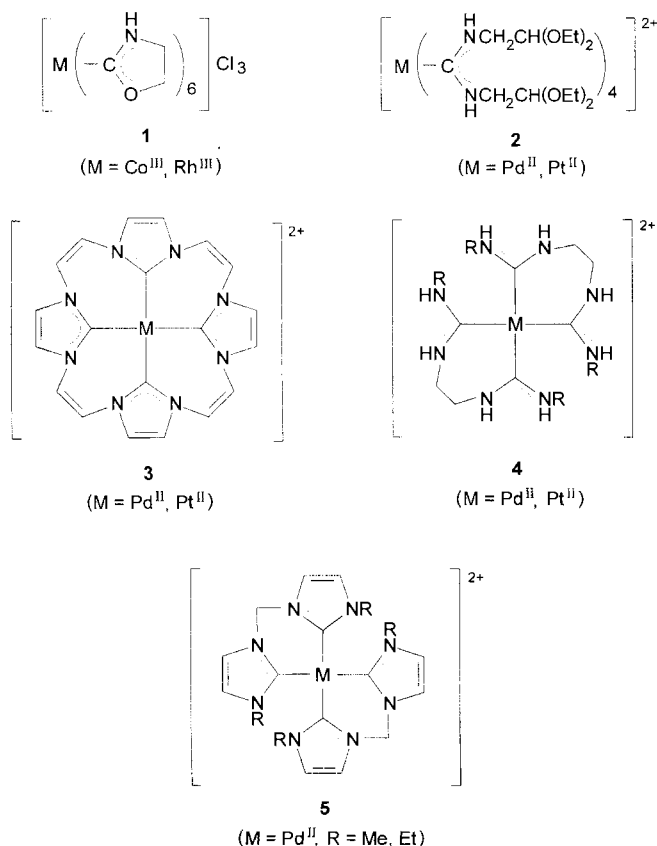
Dr. U. Kernbach
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin

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

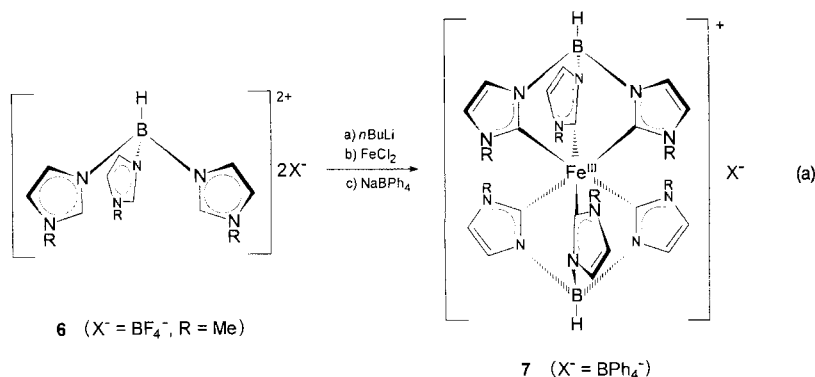
[**] Homoleptische Carbenkomplexe, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert.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

Die ersten Hexacarbenkomplexe **1** hatten wir bereits vor zehn Jahren aus einfachen Metallverbindungen und 2-Hydroxyalkylisocyaniden hergestellt, was sich als höchst effizienter Weg zu homoleptischen Carbenkomplexen^[2] erwies. Der leichte Zugang hauptsächlich zu Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-Komplexen der Nickeltriacide^[3] und ihre unkomplizierte Handhabung regten dazu an, Folgereaktionen am koordinierten Liganden durchzuführen; als besonders attraktives Ziel erschien uns die Ligandenverknüpfung zu C-porphyrinartigen Systemen und zu C-Käfigen (aus Hexacarbenkomplexen), möglicherweise hochstabilen Materialien mit interessanten Eigenschaften. Daß sämtliche in dieser Richtung durchgeführten Versuche erfolglos blieben, führen wir auf die in allen Strukturen vorliegende „falsche“ Konformation der Fünfringheterocyklen zurück, die sich fast senkrecht zur Koordinationsebene des Metalls anordnen.

Selbst die in punkto Funktionalität und Reaktivitätspotential für den achtfachen Ringschluß zu **3** besonders prädestinierte Vorstufe **2** reagiert vermutlich aus dem gleichen Grund nicht im gewünschten Sinne^[4]. Dagegen erwiesen sich die klassische Amin- (hier: Diamin-) Addition an Isocyanidliganden und die Deprotonierung von Bisimidazolium-Salzen in Gegenwart von Palladiumiodid als gangbare Wege zumindest zu den ersten Per-carben-Chelatkomplexen **4** bzw. **5**^[5, 6].



Auf letzterem Weg, d. h. durch Trialkylierung von Tris(imidazolyl)borat zu **6**, anschließende Deprotonierung mit *n*BuLi, Koordination an Fe^{2+} -Ionen und Fällung mit Tetraphenylborat erhielten wir nun den Bis(tricarben)eisenkomplex **7** [Gl. (a)] (siehe Experimentelles). Wie schon im Fall der Komplexe **5**



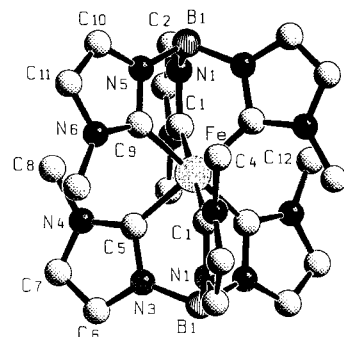
verzichteten wir auf eine Isolierung des intermediären freien Tricarbens^[7].

Überraschend handelt es sich bei dem aus roter Lösung auskristallisierten roten Feststoff um ein Salz mit komplexem Kation, also um eine Eisen(III)-Verbindung. Dies wird eindeutig auch durch das magnetische Moment – erwartungsgemäß das eines Low-spin- d^5 -Systems – belegt^[8]. Wir wissen noch nicht, wann und wodurch die Oxidation erfolgt. Zwar wurde im Eisen(II)-Ausgangsmaterial im nachhinein ein Eisen(III)-Anteil von immerhin 2.6 Gew.-% bestimmt, doch vermag dies allein keinesfalls die 25 % Ausbeute an **7** zu erklären.

In jedem Fall erstaunt die Stabilität der metallorganischen 17-Elektronenspezies, noch dazu angesichts des eher reduzierenden Charakters der Reaktionsmischung. Dies könnte jedoch an den außerordentlich guten Donorqualitäten von diheteroatomstabilisierten Carbenliganden liegen, die Metallzentren in höheren Oxidationsstufen als Bindungspartner bevorzugen^[2]. In engem Zusammenhang damit stehen beispielsweise auch die Isolierung des „rein offenkettigen“ Hexakis(2-hydroxyethylisocyanid)eisen(II)-Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_6][\text{BPh}_4]_2$ ^[9] und das Ausbleiben der Cyclisierung der funktionellen Isocyanidliganden im Produkt aus $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und Ethylenoxid – $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4]$ ^[10], d. h. die Nichtexistenz einer Polycarbeneisen(II)-Spezies^[11]. Allerdings existierte bislang auch kein entsprechender Eisen(III)-Komplex.

Die Kristallstrukturanalyse von **7**^[12] ergab ein von sechs Fünfringheterocyklen kugelförmig ummanteltes und sechs sechsgliedrigen Metallacyklen angehörendes Eisenzentrum und damit die gleiche hochsymmetrische Quasi-Käfigstruktur, wie sie zahlreichen Bis[hydrotris(pyrazolyl)borato]metall-Komplexen eigen ist (Abb. 1, Abb. 2)^[11]. Die über zwei kristallographisch unabhängige Komplexkationen^[13] gemittelten Fe-C-Bindungen (1.984 Å) sind um knapp die Radiendifferenz

Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung eines komplexen Kations von **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Fe1-C1 1.987(3), Fe1-C5 1.975(3), Fe1-C9 1.988(4), N1-C1 1.352(3), N1-C2 1.383(4), N1-B1 1.547(4), N2-C1 1.369(3), N2-C3 1.383(4), N2-C4 1.459(4), C2-C3 1.335(4), C5-Fe1-C1 92.22(11), C5-Fe1-C9 87.09(13), C1-Fe1-C9 87.08(14), C1-N1-C2 110.6(2), C1-N1-B1 119.2(3), C2-N1-B1 130.1(3), C1-N2-C3 110.4(2), C1-N2-C4 126.7(3), C3-N2-C4 122.9(3), N1-C1-N2 104.6(2), N1-C1-Fe1 120.4(2), N2-C1-Fe1 135.0(2), C3-C2-N1 107.5(3), C2-C3-N2 106.9(3).



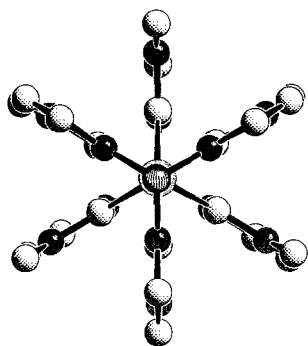
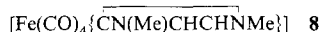


Abb. 2. Blick auf das hochsymmetrische (S_6) Hexacarbonyl-Eisen-Kation von **7** längs der B-Fe-B-Achse.

$r(N_{sp^2}) - r(C_{sp^2})^{[14]}$ länger als die Fe^{III} -N-Bindungen in den „isomeren“ Bis[hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-borato]eisen(III)- PF_6 - (1.964 Å) und -TCNQ-Salzen (TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-chinodimethan) (1.966 Å)^[15] sprechen also für sehr ähnliche Bindungsverhältnisse ohne Metall-Ligand-Mehrfachbindungsanteile. Dieser Befund war zu erwarten, da nach den $Fe-C_{Carben}$ -Bindungslängen in **8** (2.007(5) Å) und **9** (1.951(10) Å)^[16] selbst in Fe^0 -

Carbenkomplexen – bei CO-Konkurrenz – keine nennenswerte Rückbindung zum N,N' -Carbenliganden erfolgt.



Aufschlußreich ist schließlich ein Vergleich der Bindungslängen in den unterschiedlichen Fünfringheterocyclen der beiden tripod-Ligandentypen Tris(pyrazolyl)borat und Tris(dihydroimidazol-2-yliden)borat. Während sie im Pyrazolring trotz des Vorliegens von drei verschiedenen Elementkombinationen (NN, CN, CC) sehr ähnlich sind (1.37 ± 0.02 Å), tritt im carbenoiden Imidazol die schon häufiger beobachtete Tendenz zur Trennung in zwei mehr lokalisierte, durch kurze C_{Carben} -N-Bindungen (Mittelwert 1.358 Å) und eine C-C-Doppelbindung (1.332 Å) gekennzeichnete π -Systeme auf, die von zwei längeren C-N-Bindungen (1.383 Å) zusammengehalten werden^[5, 6, 17]. Wir haben dieses meist noch ausgeprägtere Strukturphänomen als „Heterocyclenaktivierung“ beschrieben und tatsächlich vor kurzem eine chemische Konsequenz entdeckt^[18] – die Epoxidierung der isolierten C-C-Doppelbindung carbenoider 4-Aminoimidazole bei der oxidativen Ligandenabspaltung mit $KMnO_4/Fe^{3+}$ -Ionen.

Die unkomplizierte Herstellung, die große Ähnlichkeit mit Cyclopentadienyl und die offensichtliche Stabilität seiner Metallverbindungen sind Grund genug, um dem dreizähligen C,C',C'' -Liganden in **7**, seiner metallorganischen und seiner Koordinationschemie eine glänzende Zukunft zu prophezeien. Nach den jüngsten, überaus positiven Erfahrungen mit „Arduengo-Carbenen“^[19] dürfte vor allem sein Einsatz in der homogenen Katalyse etwa an Stelle von Triphosphanen neue Chancen eröffnen.

Experimentelles

6: Eine Suspension von 1.28 g (5.08 mmol) Kalium-hydrotris(imidazolyl)borat [**20**] in 50 mL Dichlormethan wird bei 0 °C mit 2.25 g (15.24 mmol) Trimethyl-oxoniumtetrafluoroborat versetzt. Es wird 24 h bei 25 °C gerührt, filtriert und der resultierende Feststoff mehrmals mit wenig Ethanol und anschließend mit Diethylether gewaschen. Nach der Trocknung im Hochvakuum erhält man **6** (1.55 g, 71 %) als farblores hygroskopisches Pulver. – 1H -NMR (250 MHz, $[D_6]DMSO$, 25 °C, TMS): δ = 3.80 (s, 3H, Me), 7.55 (s, 1H, CH), 7.75 (s, 1H, CH), 8.80 (s, 1H, CH); ^{13}C -NMR (62 MHz, $[D_6]DMSO$): δ = 35.3, 123.1, 124.6, 139.4; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3075, 2487, 1570, 1271, 1033 cm^{-1} ; MS (FAB (Positiv-Ionen-Modus), Xe, DMSO, 3-Nitrobenzylalkohol): m/z (%) = 345 (100) [$M^+ - BF_4^-$], 257 (66) [$M^+ - 2BF_4^- - H^+$]; Elementaranalyse: ber. (für $C_{12}H_{19}B_3FeN_6$): C 33.32, H 4.43, N 19.44; gef. C 31.20, H 4.65, N 18.01 %.

7: Zu einer Suspension von **6** (1.39 g, 3.21 mmol) in THF (100 mL) gibt man bei –78 °C eine Lösung von $nBuLi$ in *n*-Hexan (1.60 mL, 6.02 mmol, 9.63 mmol) (Argonatmosphäre). Diese Reaktionsmischung wird 30 min bei 0 °C gerührt, wieder auf –78 °C abgekühlt und mit 0.20 g (1.60 mmol) wasserfreiem $FeCl_2$ (Fluka) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die zuerst schmutzig-grüne, später rote

Suspension noch 1 d gerührt, dann wird der rote Feststoff auf einer D4-Fritte gesammelt und mit wenig THF und Diethylether gewaschen. Der Filtrückstand wird in 20 mL Methanol gelöst und mit einer gesättigten Lösung (5.0 mL) von Natriumtetraphenylborat in Methanol versetzt. Es fällt sofort das bordeauxrote Komplexsalz **7** (0.35 g, 25%) aus, das aus Dichlormethan umkristallisiert wird. Schmp. 305–307 °C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3122, 3053, 2983, 2945, 2463, 1197, 731, 705 cm^{-1} ; MS (FAB (Positiv-Ionen-Modus), Xe, DMSO, 3-Nitrobenzylalkohol): m/z (%) = 566 (100) [$Fe(C-tripod)^+$], 311 (43) [$Fe(C-tripod)^+$]; Elementaranalyse: ber. (für $C_{48}H_{52}B_3FeN_{12}$): C 65.05, H 5.92, N 18.98; gef. C 63.91, H 5.89, N 18.35 %.

Die Aufarbeitung des roten Filtrats durch Einengen und säulenchromatographische Auftrennung erbrachte kein weiteres definiertes Produkt.

Eingegangen am 10. Juli 1995 [Z 8187]

Stichworte: Carbenkomplexe · Eisenverbindungen · Triscarben-Chelatliganden

- [1] S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 115.
- [2] U. Plaia, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2171–2172.
- [3] a) K. Bartel, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 588–589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 599–600; b) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl, A. T. Liu, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2235–2254.
- [4] T. Bliß, Dissertation, Freie Universität Berlin, **1991**.
- [5] W. P. Fehlhammer, T. Bliß, W. Sperber, J. Fuchs, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 494–500.
- [6] W. P. Fehlhammer, T. Bliß, U. Kernbach, I. Brüdgan, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 149–153.
- [7] Ein stabiles Triscarben mit drei benzolständigen (Imidazol-2-yliden-1-yl)methyl-Funktionen wurde vor kurzem beschrieben: H. V. R. Dias, W. Jin, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1365–1366.
- [8] Magnetisches Moment $\mu(298.3 K) = 2.086 \mu_B$. Wir danken Dr. Frank Hintermaier (Arbeitskreis Prof. W. Beck, Universität München) für die Messung.
- [9] U. Plaia, Dissertation, Freie Universität Berlin, **1986**.
- [10] Im Gegensatz dazu reagieren die meisten Cyanokomplexe, z.B. $[Pt(CN)_4]^{2-}$ oder $[Au(CN)_2]^-$, zu den entsprechenden Oxazolidin-2-yliden(carben)-Spezies: W. Weigand, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 328.
- [11] Die Coexistenz von cyclisiert carbenartigen, carbanionischen und offenkettigen 2-Hydroxyisocyanid-Formen A ist ein hübsches Beispiel dafür, wie sich $[Fe^II CP(CNC_6H_4-2-O)(CNC_6H_4-2-OH)(C N(H)C_6H_4-2-O)] \quad A$ eine Ligandensphäre den elektronischen Verhältnissen am Metall optimal anpassen sucht: F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 569.
- [12] Strukturanalyse von **7**: $C_{48}H_{52}B_3FeN_{12}$, $M_r = 885.4$; $a = 19.336(3)$, $b = 21.878(2)$, $c = 10.823(2)$ Å, $\beta = 90.31(1)^\circ$, $V = 4578.4(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc.}} = 1.284$ g cm^{-3} , $\mu = 3.081$ mm⁻¹, monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14), STOE-AED-Diffraktometer, $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54178$ Å), ω -2 θ -Scan, 9721 gemessene Reflexe, davon waren 4666 unabhängig und 3386 beobachtet [$F > 4\sigma(F)$], Direkte Methoden, Verfeinerung gegen F^2 [21], 789 verfeinerte Parameter, $R = 0.0325$, $wR_2 = 0.0853$ (alle Reflexe), H-Atome isotrop verfeinert. Restelektronendichte 0.243 (–0.169) e Å⁻³, SCHAKAL 92 [22]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-401749 angefordert werden.
- [13] Im Kristall nehmen die Fe-Atome spezielle Lagen auf den Inversionszentren ($\frac{1}{2}, 0, 0$) und ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) ein. Je ein halbes Komplex-Kation auf ($\frac{1}{2}, 0, 0$) und ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) bildet zusammen mit dem auf einer allgemeinen Lage befindlichen Anion die asymmetrische Einheit. Zwischen den beiden kristallographisch unabhängigen Hexacarbenkomplex-Kationen bestehen keine signifikanten Unterschiede.
- [14] Atomradien: $r_{sp^2} = 0.667$ Å, $r_{sp^3} = 0.62$ Å. L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, VCH, Weinheim, **1962**.
- [15] S. J. Mason, C. M. Hill, V. J. Murphy, D. O'Hare, D. J. Watkin, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 165–171.
- [16] a) G. Huttner, W. Gartzke, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2714; b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. A. Thomas, A. J. Thorne, A. J. Carty, N. J. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 27.
- [17] W. P. Fehlhammer, T. Bliß, J. Fuchs, G. Holzmann, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 79.
- [18] D. Rieger, S. D. Lotz, U. Kernbach, C. André, J. Bertran-Nadal, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 135.
- [19] a) W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C7; b) W. A. Herrmann, persönliche Mitteilung.
- [20] S. A. A. Zaidi, T. A. Kahn, S. R. A. Zaidi, Z. A. Siddiqi, *Polyhedron* **1985**, *7*, 1163.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL 93, A Program for Crystal Structure Determination, Göttingen, **1993**.
- [22] E. Keller, SCHAKAL 92, Universität Freiburg, **1993**.