

α -Bromisocyanid-Komplexe durch Addition von Bromid an kationische 2-Azoniaallenyliden-Komplexe

Helmut Fischer*, Friedrich Seitz und Gerhard Müller

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

Eingegangen am 25. November 1986

Die kationischen [3,3-Bis(*tert*-butyl)-2-azoniaallenyliden]pentacarbonyl-Komplexe $[(CO)_5M(CNC(tBu)_2)^+ AlBr_3^- (2)$ [$M = Cr$ (**a**), W (**b**)] – darstellbar durch Umsetzung von $(CO)_5M[C(OEt)N=C(tBu)_2]$ (**1**) mit $AlBr_3$ – reagieren mit Tetrahydrofuran unter Addition von Br^- zu den Isocyanid-Komplexen $(CO)_5M-C\equiv N-C(tBu)_2Br$ (**3**). Bei Raumtemperatur zersetzt sich **3b** unter Stickstoff in Lösung innerhalb von ca. zwei Stunden zu dem zweikernigen Diisocyanid-Komplex $[(CO)_5W-C\equiv N]_2C(tBu)_2$ (**4b**), in Gegenwart von Sauerstoff oder von Galvinoxyl ist **3b** unter ansonsten gleichen Bedingungen stabil. Die Struktur von **4b** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Kationische lineare 2-Azoniaallenyliden(pentacarbonyl)-Komplexe, $[(CO)_5M(CNCR_2)]^+ AlBr_4^-$ ($M = Cr, W; R = Aryl$)²⁾, zeichnen sich durch eine ungewöhnliche Reaktionsvielfalt aus. So reagiert der Wolfram-Komplex für den Fall $R = Ph$ mit Tetrahydrofuran zu einem Gemisch aus dem gewinkelt gebauten Substitutionsprodukt *trans*-Bromo(tetracarbonyl)(3,3-diphenyl-2-azaallylidene)wolfram, $trans$ - $Br(CO)_4W(CNCPh_2)$, und dem zweikernigen Diisocyanid-Komplex $(CO)_5W - C \equiv N - (CPh_2)_2 - N \equiv C - W(CO)_5$, dem Produkt der reduktiven Dimerisierung zweier Kationen³⁾. Die relativen Ausbeuten variieren stark mit den Reaktionsbedingungen. Die analoge kationische Chrom-Verbindung ergibt hingegen mit THF den um eine CPh_2 -Einheit ärmeren Diisocyanid-Komplex, die *trans*-Bromo-Verbindung lässt sich nicht nachweisen⁴⁾.

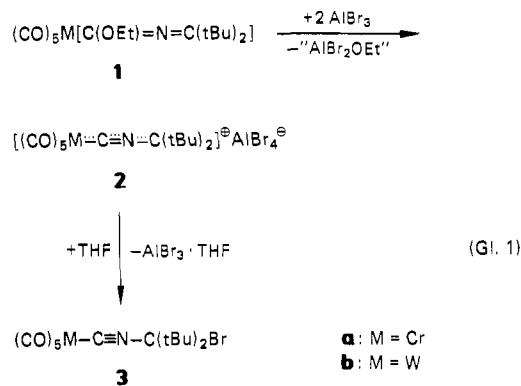
Ein wiederum anderes Produkt erhält man bei der Umsetzung des kationischen, mesitylsubstituierten Chrom-Komplexes ($R = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$) mit THF, den radikalischen neutralen Isocyanid-Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2^{1)}$. Der bei vergleichsweise geringer Veränderung der Ausgangsverbindungen stark unterschiedliche Reaktionsverlauf lässt sich mit Hilfe eines Single-Electron-Transfer-(SET-)Mechanismus⁵⁾ verstehen. Bei der Stabilisierung der intermediär wahrscheinlich auftretenden Radikal-Komplexe dürfte dem Arylsubstituenten eine bedeutende Rolle zukommen. Wir untersuchten daher nun die Reaktion von alkylsubstituierten Komplexen $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{CNCR}_2)]^{\ominus}-\text{AlBr}_4^{\ominus}$ mit THF und beobachteten die Bildung von erneut anderen Produkten.

Die Komplexe $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{CNC}(t\text{Bu})_2)]^\oplus \text{AlBr}^\ominus$ [$\text{M} = \text{Cr}$ (2a), W (2b)] – darstellbar durch Umsetzung von

Metalla(heterocumulenes, VII¹). — α -Bromoiso(s)cyanide Complexes via Addition of Bromide to Cationic 2-Azoniaallenylidene Complexes

The cationic [3,3-bis(*tert*-butyl)-2-azoniaallenylidene]pentacarbonyl complexes $[(CO)_5M(CNC(tBu)_2)]^{\oplus}AlBr_4^-$ (**2**) [$M = Cr$ (**a**), W (**b**)] which are synthesized by the reaction of $(CO)_5M-[C(OEt)N=C(tBu)_2]$ (**1**) with $AlBr_3$, react with tetrahydrofuran via addition of Br^- to give the isocyanide complexes $(CO)_5M-C\equiv N-C(tBu)_2Br$ (**3**). Under nitrogen at room temperature, **3b** decomposes in solution within ca. two hours to give the binuclear diisocyanide complex $[(CO)_5W-C\equiv N]_2C(tBu)_2$ (**4b**). When the same conditions are applied to solutions of **3b** in the presence of oxygen or of galvinoxyl **3b** is stable. The structure of **4b** was confirmed by an X-ray analysis.

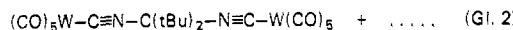
$(CO)_5M[C(OEt)N=C(tBu)_2]^{\pm}$ (1) mit $AlBr_3$ bei $-10^{\circ}C$ in CH_2Cl_2 – reagieren in Dichlormethan bei $-40^{\circ}C$ mit einem Überschuß von frisch über $LiAlH_4$ destilliertem Tetrahydrofuran (THF) nahezu augenblicklich unter Freisetzung von Br^- aus $AlBr_4^-$ und Addition von Br^- an das terminale C-Atom des $M-C-N-C$ -Fragments. Die Bildung der Isocyanid-Komplexe $(CO)_5M-C\equiv N-C(tBu)_2Br$ (**3a, b**) (Gl. 1) ist gut anhand der Entfärbung der ursprünglich intensiv gelben Reaktionslösung zu erkennen.



Nimmt man an, daß aryl- und alkylsubstituierte 2-Azo-niaallenyliden-Kationen $[(CO)_5M=C=N=CR_2]^{\oplus}$ mit Br^{\ominus} zunächst in gleicher Weise unter Einelektronenübertragung reagieren [vgl. hierzu Lit.¹¹], dann läßt die Bildung von **3** darauf schließen, daß die Komplexe $(CO)_5M[CNCR_2]^{\bullet}$ für $R = tBu$ wesentlich reaktiver als für $R = \text{Aryl}$ sind und somit sofort mit Br^{\bullet} im Lösungsmittelkäfig zu **3** als primären „Cage“-Produkten weiterreagieren. Die Möglichkeit für R

= Aryl, die aromatischen Substituenten in die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons mit einzubeziehen, stabilisiert und verlängert somit die Lebensdauer der Radikal-Komplexe. Man beobachtet daher (für M = W) die Bildung von sekundären „Cage“-Produkten (2-Azaallylid-Komplexe) und „Escape“-Produkten (zweikernige Diisocyanid-Komplexe)³⁾. Im Fall des sperrigen 2,4,6-Trimethylphenyl-Substituenten verringert schließlich die zusätzliche sterische Abschirmung des terminalen C-Atoms durch die *ortho*-Methylgruppen die Reaktivität der Radikal-Komplexe so stark, daß diese isolierbar werden¹⁾.

Beide Komplexe (**3a, b**) sind sowohl in polaren als auch in unpolaren organischen Solventien gut löslich. Bei Raumtemperatur ist **3a** auch in Lösung tagelang unzersetzt haltbar. **3b** ist hingegen thermolabil und äußerst hydrolyseempfindlich. Unter Stickstoff (und strengstem Ausschluß von Sauerstoff) zerfällt sich **3b** in Pentan innerhalb von ca. zwei Stunden vollständig. Man erhält eine schwarze Lösung, aus der sich als einzige CO-Liganden enthaltende Verbindung der zweikernige Diisocyanid-Komplex **4b** isolieren läßt (Gl. 2).

**3b****4b**

In Gegenwart von Sauerstoff oder bei Zusatz einer gerin- gen Menge von Galvinoxyl zur Lösung läßt sich hingegen auch nach 24 Stunden spektroskopisch noch keine (!) Zersetzung nachweisen. Unter diesen Bedingungen ist **3b** also stabil. Dies deutet darauf hin, daß die Zersetzung von **3b** und Bildung von **4b** über radikalische Zwischenstufen erfolgt. Bei der Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{N}=\text{CPh}_2]^\oplus \cdot \text{AlBr}_4^\ominus$ mit THF entsteht der **4b** entsprechende diphenylsubstituierte Chrom-Komplex⁴⁾, wahrscheinlich unter inter- mediärer Bildung von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{CPh}_2\text{Br}$. Unklar ist im Augenblick allerdings noch, auf welcher Stufe der nachfolgenden Reaktionssequenz die in diesen zweikernigen Diisocyanid-Produktkomplexen fehlende zentrale CR_2 -Einheit verloren geht.

Überraschend ist zunächst, daß der Chrom-Komplex **3a** thermisch wesentlich beständiger ist als die analoge Wolfram-Verbindung. In der Regel wird das umgekehrte Verhalten bei Carbonyl-Komplexen beobachtet, bei denen die Thermolyse durch eine CO-Abspaltung eingeleitet wird. Bei **3b** dürfte dagegen wahrscheinlich im ersten Reaktionsschritt eine Homolyse der C–Br-Bindung erfolgen.

Die niedrigen $\nu(\text{CN})$ - und hohen $\nu(\text{CO})$ -E-Schwingungen von **3** (siehe Experimenteller Teil) lassen auf ein niedriges σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis des $\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{tBu})_2\text{Br}$ -Li- ganden schließen. Dieses ist bei **3a** vergleichbar mit dem von $\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}_2\text{Cl}$ in $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ⁵⁾. Bei **4b** ist der Akzeptorcharakter des Isocyanidliganden weniger stark ausgeprägt. Die Methylresonanz im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird bei $\delta \approx 1.5$ beobachtet, nahezu unabhängig von der Art

des Komplexes. In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren konnte die Resonanz des $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Kohlenstoffs nicht aufgefunden werden. Bei einer Reihe von Isocyanid-Komplexen konnte früher die Resonanz des Isocyanid-Kohlenstoffs ebenfalls nicht beobachtet werden [vgl. hierzu Lit.⁷⁾]. Die Resonanz des α -Kohlenstoffatoms beobachtet man beim einkernigen Komplex **3a** bei $\delta = 47.2$, beim zweikernigen Komplex **4b** bei 45.9. Sie wird also von der Art des Komplexes nur unwesentlich beeinflußt.

Molekülstruktur von **4b**

Die asymmetrische Einheit von **4b** enthält 1.5 Formeleinheiten, d.h. es liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor, von denen eines (Molekül 1) kristallographische C_2 (2)-Symmetrie besitzt, das andere (Molekül 2) dagegen keine kristallographische Symmetrie aufweist. Abb. 1 gibt die Ansicht des Moleküls 2 wieder.

Wie aus den in Tab. 2 einander gegenübergestellten Ab- ständen und Winkeln beider Moleküle unmittelbar ersichtlich ist, unterscheiden sich diese nur geringfügig. Deutliche Unterschiede zwischen beiden Molekülen treten lediglich in den Konformationen der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmenten bezüglich der Rotation um die $\text{W}-(\text{Isocyanid})$ -Bindungen auf. So beträgt die Verdrillung der Ebene der äquatorialen CO-Gruppen gegenüber der Ebene $\text{W}-\text{C}1/4-\text{W}'$ 2.4° für $\text{W}1$ und $\text{W}1^*$, für $\text{W}2/3$ werden 2.7 und 34.6° gefunden⁸⁾.

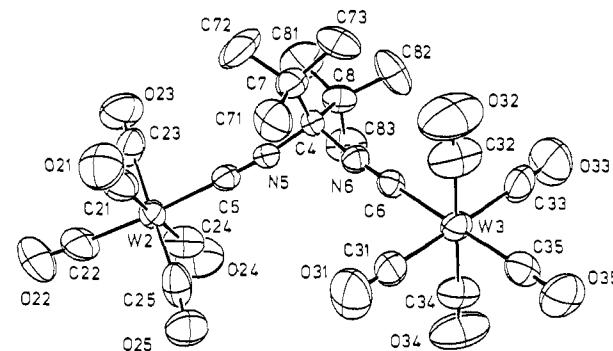


Abb. 1. Molekülstruktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **4b** und verwendete Atombezeichnungen (ORTEP, Schwingungsellipsoide, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne H-Atome).

Die beiden geminalen Isocyanid-Funktionen beider Moleküle weichen nur an den N-Atomen geringfügig von der Linearität ab. Dies ist mit Sicherheit auf die sterischen Einflüsse der beiden voluminösen $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen zurückzuführen, die dadurch ihre sterischen Wechselwirkungen verringern (vgl. Abb. 1). Dies ist offensichtlich nicht durch eine Aufweitung der $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ -Winkel an $\text{C}1/4$ möglich, die in beiden Molekülen um ca. 3° kleiner als der Tetraeder-Standard sind. Die ihrerseits sterisch anspruchsvollen geminalen tertären Butyl-Gruppen am gleichen C-Atom, die Winkel von größer als 120° einschließen, sind hierfür als Ursache anzusehen. Die sterische Belastung von $\text{C}1/4$ führt aber nur zu einer geringen Dehnung der C–tBu-Bindungs- längen (Tab. 2). Die beiden $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmente weichen

Tab. 1. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für 4b.
 $U_{eq} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
W1	0.4892(1)	0.2889(1)	0.0930(1)	0.043
O11	0.3914(3)	0.2892(9)	0.0312(4)	0.092
O12	0.4832(3)	0.1429(8)	-0.0177(4)	0.082
O13	0.4963(3)	-0.0008(8)	0.1535(4)	0.087
O14	0.5873(3)	0.3061(10)	0.1565(4)	0.098
O15	0.4808(2)	0.5849(6)	0.0371(3)	0.068
N2	0.4949(2)	0.4480(8)	0.2037(3)	0.049
C1	0.5000	0.5374(13)	0.2500	0.039
C2	0.4925(3)	0.3894(10)	0.1639(4)	0.042
C3	0.5421(3)	0.4201(11)	0.2694(5)	0.058
C310	0.5439(4)	0.6935(13)	0.2202(6)	0.087
C320	0.5520(4)	0.7169(15)	0.3200(6)	0.094
C330	0.5776(3)	0.5139(13)	0.2920(6)	0.086
C11	0.4277(4)	0.2863(12)	0.0555(5)	0.068
C12	0.4857(4)	0.1945(10)	0.0232(5)	0.055
C13	0.4946(4)	0.1029(13)	0.1352(5)	0.062
C14	0.5524(3)	0.2968(12)	0.1327(5)	0.063
C15	0.4839(3)	0.4767(11)	0.0545(4)	0.043
W2	0.3329(1)	0.1148(1)	0.1233(1)	0.047
W3	0.3428(1)	0.2475(1)	-0.1650(1)	0.046
O21	0.2355(3)	0.1121(11)	0.0397(4)	0.099
O22	0.3187(3)	0.2115(10)	0.2266(4)	0.107
O23	0.3327(3)	-0.1941(9)	0.1645(4)	0.097
O24	0.4310(3)	0.1223(10)	0.2050(5)	0.108
O25	0.3347(3)	0.4254(8)	0.0839(4)	0.085
O31	0.2886(3)	0.4443(9)	-0.1324(5)	0.100
O32	0.2598(4)	0.0928(12)	-0.2546(4)	0.120
O33	0.3995(4)	0.0404(10)	-0.1906(6)	0.117
O34	0.4218(3)	0.4162(9)	-0.0764(4)	0.097
O35	0.3346(3)	0.4554(8)	-0.2620(4)	0.082
N5	0.3387(2)	-0.0039(8)	0.0123(4)	0.044
N6	0.3447(2)	0.0346(8)	-0.0689(4)	0.045
C4	0.3353(3)	-0.0697(9)	-0.0376(4)	0.039
C5	0.3371(3)	0.0402(9)	0.0525(4)	0.042
C6	0.3464(3)	0.1117(9)	-0.1008(4)	0.040
C7	0.2873(3)	-0.1084(11)	-0.0769(5)	0.055
C71	0.2611(3)	0.0266(12)	-0.0932(5)	0.073
C72	0.2716(4)	-0.2005(13)	-0.0447(6)	0.086
C73	0.2777(4)	-0.1753(12)	-0.1339(5)	0.067
C8	0.3721(3)	-0.1833(10)	-0.0185(5)	0.050
C81	0.3453(4)	-0.3023(12)	0.0121(6)	0.082
C82	0.3761(4)	-0.2391(13)	-0.0683(5)	0.076
C83	0.4131(3)	-0.1135(12)	0.0237(6)	0.075
C21	0.2714(4)	0.1124(12)	0.0716(5)	0.065
C22	0.3255(4)	0.1774(13)	0.1902(5)	0.070
C23	0.3331(4)	-0.0843(13)	0.1518(5)	0.071
C24	0.3957(4)	0.1183(12)	0.1748(5)	0.067
C25	0.3334(4)	0.3123(13)	0.0946(5)	0.068
C31	0.3078(4)	0.3737(11)	-0.1449(5)	0.063
C32	0.2904(5)	0.1498(13)	-0.2237(5)	0.077
C33	0.3796(4)	0.1149(12)	-0.1822(6)	0.071
C34	0.3931(4)	0.3523(11)	-0.1079(5)	0.059
C35	0.3375(3)	0.3793(11)	-0.2264(4)	0.053

nicht nennenswert von der idealen Oktaedergeometrie ab. Bemerkenswerterweise unterscheiden sich die W-C(O)- und W-C(N)-Bindungslängen nur geringfügig. Ein nennenswerter *trans*-Einfluß der Isocyanid-Liganden auf die CO-Gruppen, aus dem Rückschlüsse auf ihr σ -Donor/ π -

Tab. 2. Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] für 4b.

	Molekül 1	Molekül 2
W1-C2	2.06(1)	W2-C5 2.08(1)
W1-C12	2.01(1)	W3-C6 2.10(1)
W1-C11	1.98(1)	W2-C22 2.01(2)
W1-C15	2.05(1)	W3-C35 2.00(1)
W1-C14	2.03(1)	W2-C21 1.99(1)
W1-C13	2.08(1)	W3-C32 2.03(1)
N2-C2	1.16(1)	W2-C23 2.07(1)
C1-N2	1.44(1)	W3-C33 2.07(2)
C1-C3	1.59(1)	W2-C24 2.03(1)
C12-O12	1.16(2)	W3-C34 2.00(1)
C11-O11	1.17(2)	W2-C25 2.06(1)
C14-O14	1.12(1)	W3-C31 2.02(2)
C15-O15	1.13(1)	N5-C5 1.17(2)
C13-O13	1.10(3)	N6-C6 1.15(1)
C1-C3	1.59(1)	C4-N5 1.42(2)
C12-O12	1.16(2)	C4-N6 1.45(2)
C21-O21	1.17(1)	C4-C7 1.60(1)
C32-O32	1.16(2)	C4-C8 1.62(1)
C35-O35	1.16(2)	C22-O22 1.16(2)
C21-O21	1.17(1)	C35-O35 1.16(2)
C32-O32	1.16(2)	C21-O21 1.17(1)
C23-O23	1.12(2)	C33-O33 1.12(2)
C24-O24	1.15(1)	C24-O24 1.15(1)
C34-O34	1.15(1)	C34-O34 1.15(1)
C25-O25	1.14(2)	C25-O25 1.14(2)
C31-O31	1.14(2)	C31-O31 1.14(2)
W2-C5-N5	178.4(9)	W2-C5-N5 178.4(9)
W3-C6-N6	174.0(7)	W3-C6-N6 174.0(7)
C5-N5-C4	171(1)	C5-N5-C4 171(1)
C6-N6-C4	169.5(8)	C6-N6-C4 169.5(8)
N5-C4-N6	106.5(7)	N5-C4-N6 106.5(7)
C7-C4-C8	122.2(7)	C7-C4-C8 122.2(7)
C7-C4-N5	106(1)	C7-C4-N5 106(1)
C7-C4-N6	106.4(7)	C7-C4-N6 106.4(7)
C8-C4-N5	109.3(7)	C8-C4-N5 109.3(7)
C8-C4-N6	105(1)	C8-C4-N6 105(1)
C5-W2-C22	175.9(5)	C5-W2-C22 175.9(5)
C6-W3-C35	177.9(5)	C6-W3-C35 177.9(5)
C5-W2-C21	86.0(5)	C5-W2-C21 86.0(5)
C6-W3-C32	89.5(5)	C6-W3-C32 89.5(5)
C5-W2-C23	91.0(5)	C5-W2-C23 91.0(5)
C6-W3-C33	89.9(5)	C6-W3-C33 89.9(5)
C5-W2-C24	93.2(5)	C5-W2-C24 93.2(5)
C6-W3-C34	91.9(4)	C6-W3-C34 91.9(4)
C5-W2-C25	88.4(5)	C5-W2-C25 88.4(5)
C6-W3-C31	87.9(5)	C6-W3-C31 87.9(5)
C2-W1-C13	88.3(5)	

Akzeptor-Verhältnis möglich wären, ist nicht zu erkennen. Hier verhindern die durch den hohen Schwermetall-Anteil an der Struktur bedingten relativ großen Standardabweichungen eine detaillierte Diskussion.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen sowie Herrn J. Riede für die Aufnahme des Datensatzes bei der Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na/Pb-Legierung; CaH₂; P₄O₁₀; Molekularsieb, 4 Å) und ebenso wie das verwendete Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.062-0.2 mm) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf reine Substanzen und sind nicht optimiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-580. — ¹H-NMR-Spektren: Jeol 60 HL. — ¹³C-NMR-Spektren: Jeol JNM-GX 270. — Die Ausgangskomplexe **1a, b** wurden nach Lit.⁴⁾ dargestellt.

[(Bromdi-tert-butylmethyl)isocyanid]pentacarbonylchrom (3a): Zu 2.1 g (7.9 mmol) AlBr₃ in 5 ml Dichlormethan gibt man bei -40°C 1.2 g (3.1 mmol) **1a**. Nach 45 min. Rühren fügt man 1 ml frisch über LiAlH₄ destilliertes THF zu. Die ursprünglich intensiv gelbe Lösung entfärbt sich schlagartig. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Et₂O aufgenommen und bei -20°C über eine 10-cm-Schicht Kieselgel filtriert. Das Solvens wird i.Vak. entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert: farblose Kristalle, Ausb. 1.0 g (76% bezogen auf **1a**). Schmp. 59–62°C. — IR (in Hexan): ν(CO) 2053 cm⁻¹ (m), 1998 (vw), 1970 (sh), 1964 (vs); ν(CN) 2136 (m). — ¹H-NMR (CD₃COCD₃): δ = 1.51 (s). — ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 30°C): δ = 217.2 (CO_{trans}), 215.0 (CO_{cis}), 47.2 (CBr), 29.9 (CMe₃), 28.7 (CH₃).



Ber. C 42.47 H 4.28 Br 18.83 Cr 12.26 N 3.30 O 18.86
Gef. C 42.47 H 4.22 Br 18.56 Cr 12.19 N 3.28 O 18.77

[(Bromdi-tert-butylmethyl)isocyanid]pentacarbonylwolfram (3b): Zu 1.1 g (4.1 mmol) AlBr₃ in 5 ml CH₂Cl₂ gibt man bei -40°C 0.8 g (1.5 mmol) **1b** und fügt nach 1 h noch 5 ml THF zu. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog der von **3a**. Der Komplex **3b** wird 1 d bei -30°C im Hochvakuum getrocknet: farblose Kristalle, Ausb. 400 mg (47% bezogen auf **1b**). — IR (in Hexan): ν(CO) 2052 cm⁻¹ (s), 1993 (vw), 1969 (sh), 1959 (vs); ν(CN) 2136 (m). — ¹H-NMR (CD₃COCD₃): δ = 1.52 (s).



Ber. C 32.40 H 3.26 Br 14.37 N 2.52 O 14.39 W 33.06
Gef. C 32.72 H 3.10 Br 13.57 N 2.52 O 14.61 W 33.61

μ-[Di-tert-butylisocyanomethan]-bis(pentacarbonylwolfram) (4b): Eine Lösung von 200 mg (0.4 mmol) **3b** in 20 ml Pentan wird bei Raumtemp. 2 h gerührt, wobei sich die Lösung schwarz färbt. Nach Filtrieren über Kieselgel wird das Solvens i.Vak. entfernt und der Rückstand mehrmals aus Pentan umkristallisiert. Die farblosen Kristalle werden bei Raumtemp. mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Die Kristalle neigen stark dazu, Lösungsmittel einzuschließen. Sie verfärbten sich im Verlauf von Tagen grünlich; Ausb. 40 mg (21% bezogen auf **3b**). — IR (in Hexan): ν(CO) 2065 cm⁻¹ (m), 1964 (m), 1953 (vs); ν(CN) 2159 (m). — ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 30°C): δ = 206.3 (CO_{trans}), 194.2 (CO_{cis}), 45.9 (CtBu₂), 28.7 (CMe₃), 28.0 (CH₃).

Röntgenstrukturanalyse von **4b**: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator. Kristalldaten: C₂₁H₁₈N₂O₁₀W₂, M_r = 826.09, monoklin, C2/c, a = 36.688(4), b = 9.678(1), c = 26.470(3) Å, β = 118.99(1)^o,

V = 8221.0 Å³, d_{ber} = 2.002 g/cm³ für Z = 12, T = 22°C, μ(Mo-K_α) = 86.2 cm⁻¹, F(000) = 4631. — Von einem geeigneten Einkristall (aus Pentan erhalten) wurden die integrierten Intensitäten von 7830 Reflexen vermessen, die nach Lp-Korrektur und Mitteln äquivalenter Daten 7202 unabhängige Strukturfaktoren ergaben (9-29-Scan, Δω = 0.9 + 0.35 tan θ, (sin θ/λ)_{max} = 0.593, hkl-Bereich: ± 43, + 11, + 31). Die Daten wurden linear-isotrop für eine Intensitätsabnahme von 4.3% dreier periodisch gemessener Standardreflexe und außerdem empirisch für Absorptionseffekte (Ψ Scans von 7 Reflexen, relative Transmission 0.56 – 1.00) korrigiert. 2284 Strukturfaktoren mit F_o ≤ 4.0 σ(F_o) wurden als „unbeobachtet“ eingestuft und nicht für alle folgenden Rechnungen verwendet. Die Interpretation der Patterson-Synthese ergab keine Lösung, da zunächst von einer falschen Molekülformel und Z = 8 ausgegangen wurde. Eine Lösung gelang schließlich durch automatisierte Pattersonmethoden, die alle drei W-Atome in der asymmetrischen Einheit ergaben (SHELXS-86⁹). Die Struktur wurde durch Fourier-synthesen vervollständigt, 10 der 27 H-Atome konnten gefunden werden, der Rest wurde nach idealisierter Geometrie berechnet (XANADU). Die Verfeinerung (anisotrop, H-Atome konstant mit U_{iso} = 0.10 Å²) von 474 Parametern in zwei großen Blöcken an 4914 Observablen konvergierte bei R = 0.037, R_w = 0.029, w = 1/σ²(F_o) bei einem maximalen Verhältnis von (shift/error) von 0.06 (SHELX-76¹⁰). Die maximale Restelektronendichte betrug 0.89 e/Å³. Weitere Einzelheiten zur bei der Datensammlung, -reduktion und Strukturverfeinerung verwendeten Methodik finden sich in Lit.¹¹. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 2 wichtige Abstände und Winkel. Abb. 1 gibt die Molekülstruktur von Molekül 2 wieder. Vollständige Parameter- und Strukturfaktorenlisten wurden hinterlegt¹².

CAS-Registry-Nummern

1a: 99807-67-7 / 1b: 99807-71-3 / 3a: 106948-81-6 / 3b: 106948-82-7 / 4b: 106948-83-8

¹⁾ VI. Mitteilung: F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, T. Schöttle, W. Kaim, *Angew. Chem.* **98** (1986) 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 744.

²⁾ ^{2a)} H. Fischer, F. Seitz, J. Riede, J. Vogel, *Angew. Chem.* **97** (1985) 131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 121. — ^{2b)} F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, J. Vogel, *Organometallics* **5** (1986) 2187.

³⁾ ^{3a)} H. Fischer, F. Seitz, J. Riede, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 537. — ^{3b)} H. Fischer, F. Seitz, J. Riede, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2080.

⁴⁾ F. Seitz, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **290** (1985) C31.

⁵⁾ Vgl. hierzu ^{5a)} W. Kaim, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **32** (1984) 436. — ^{5b)} W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 160.

⁶⁾ W. P. Fehlhammer, F. Degel, *Angew. Chem.* **91** (1979) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 75.

⁷⁾ E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 209.

⁸⁾ Berechnet als der Ebenenwinkel C_{aq}W,C_{aq}C₁₍₄₎W,C₁₍₄₎W wobei W und W' die beiden W-Atome eines Moleküls und C_{aq} zwei zueinander trans-ständige äquatoriale CO-Gruppen bedeuten. Von den jeweils zwei auftretenden unterschiedlichen Werten wurde nur der kleinere angegeben.

⁹⁾ G. M. Sheldrick, Universität Göttingen (1986), unveröffentlichtes Programm.

¹⁰⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Cambridge, England, 1976.

¹¹⁾ H. Schmidbaur, A. Schier, C. M. F. Frazão, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 976.

¹²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52232, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[311/86]