

Übergangsmetall–Carbin-Komplexe

XCI *. Synthese Isonitril-substituierter, neutraler und kationischer Diethylaminocarbin-Komplexe des Wolframs in niedriger und mittlerer Oxidationszahl

Alexander Constantin Filippou, Ernst Otto Fischer* und Rocco Paciello

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. Dezember 1987)

Abstract

The pyridine ligands in *cis*-I(CO)₂(py)₂W≡CNEt₂ (I) can be readily replaced by CH₃NC or *t*-C₄H₉NC to yield the stable, neutral carbyne complexes *cis*-I(CO)₂(RNC)₂W≡CNEt₂ (R = CH₃, (II), *t*-C₄H₉, (III)). Upon oxidative decarbonylation with iodine, II and III are quantitatively transformed to the reactive seven-coordinated carbonyl-containing carbyne complexes (I)₃(CO)(RNC)₂W≡CNEt₂ (R = CH₃, (IV), *t*-C₄H₉, (V)) with tungsten in a higher oxidation state. Compounds IV and V react with an excess of RNC (R = CH₃, *t*-C₄H₉) upon elimination of the CO ligand and displacement of one iodine ligand from the coordination sphere to form the seven-coordinated cationic carbyne complexes [(I)₂(RNC)₄W≡CNEt₂]⁺I⁻ R = CH₃ (VI), *t*-C₄H₉ (VII). The composition and structure of the new compounds were determined by elemental analyses and by IR, ¹H NMR, and ¹³C NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Die Pyridin-Liganden in *cis*-I(CO)₂(py)₂W≡CNEt₂ (I) lassen sich leicht gegen CH₃NC oder *t*-C₄H₉NC unter Bildung der stabilen, neutralen Carbin-Komplexe *cis*-I(CO)₂(RNC)₂W≡CNEt₂ (R = CH₃, (II), *t*-C₄H₉, (III)) austauschen. Durch oxidative Decarbonylierung mit Iod werden die Komplexe II und III quantitativ in die reaktiven, siebenfach koordinierten, carbonylhaltigen Carbin-Komplexe (I)₃(CO)(RNC)₂W≡CNEt₂ (R = CH₃, (IV), *t*-C₄H₉, (V)), bei denen sich Wolfram in einer höheren Oxidationszahl befindet, umgewandelt. Die Verbindungen IV und V

* XC. Mitteilung s. Ref. 1.

reagieren mit überschüssigem RNC ($R = \text{CH}_3, t\text{-C}_4\text{H}_9$) unter Abspaltung des CO-Liganden und Verdrängung eines Iodid-Liganden aus der Koordinationssphäre zu den siebenfach koordinierten, kationischen Carbin-Komplexen $[(\text{I})_2(\text{RNC})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ ($R = \text{CH}_3$ (VI), $t\text{-C}_4\text{H}_9$ (VII)). Die Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindungen wurde durch Elementaranalysen, IR-, $^1\text{H-NMR}$ - sowie $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren abgesichert.

Einleitung

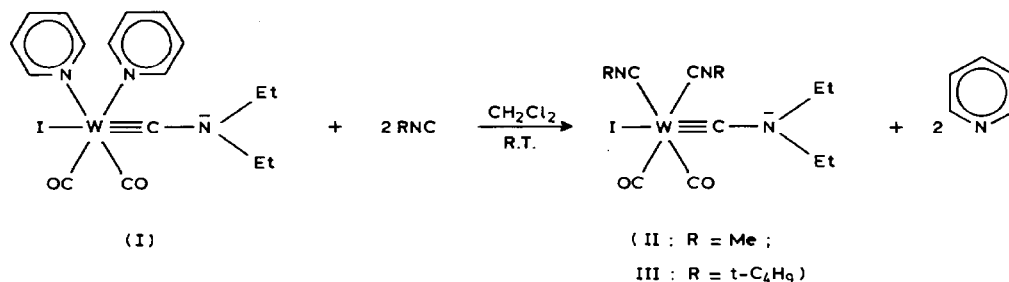
Im Rahmen unserer Untersuchungen über das Reaktionsverhalten substituierter Diethylaminocarbin-Komplexe vom Typ *trans*- $\text{X}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{X} = \text{Br, I}$; $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{L}_2 = 2,2'\text{-bipy, ophen}$) bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [2–5] konnten wir zeigen, dass ihre Umsetzung mit Iod quantitativ zur Bildung von neutralen, carbonylhaltigen, siebenfach-koordinierten Carbin-Komplexen der Zusammensetzung $(\text{I})_3(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{L}_2 = 2,2'\text{-bipy, ophen}$) [6,7] bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [8] führt, bei denen sich Wolfram in einer höheren Oxidationszahl (+III) befindet. Aufgrund der reaktiven Carbin-Einheit, der leicht substituierbaren Iodid-Liganden sowie des labil gebundenen CO-Liganden stellen die erhaltenen Oxidationsprodukte vielversprechende Ausgangsverbindungen dar, welche eine Vielfalt von Reaktionen eingehen können. So beobachtet man bei ihrer Umsetzung mit Nucleophilen, welche gleichzeitig reduzierende Eigenschaften haben wie PMe_3 , die reduktive Abspaltung von $\text{PMe}_3\text{I}^+\text{I}^-$, die in Abhängigkeit vom Liganden L zur Entstehung von niedervalenten, neutralen oder kationischen Carbin-Komplexen führt. Die Reaktionen von $(\text{I})_3(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ bzw. $(\text{I})_3(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L}_2 = 2,2'\text{-bipy, ophen}$) mit PMe_3 zu $\text{I}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [6] bzw. $[(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ ($\text{L}_2 = 2,2'\text{-bipy, ophen}$) [7] bestätigen dies eindrucksvoll. Einen anderen Reaktionsweg schlagen die Komplexe $(\text{I})_3(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L}_2 = 2,2'\text{-bipy, ophen}$) in Gegenwart von $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ ein. Man beobachtet statt einer Redoxreaktion die Eliminierung des CO-Liganden und Verdrängung eines Iodid-Liganden aus der Koordinationssphäre des Metalls. Sie führt zu den siebenfach-koordinierten, kationischen Carbin-Komplexen $[(\text{I})_2(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ ($\text{L}_2 = 2,2'\text{-bipy, ophen}$) mit Wolfram in einer höheren Oxidationszahl (+III) [1].

Im Hinblick auf die Möglichkeit, durch Abspaltung des CO-Liganden, eine freie Koordinationstelle zur Bindung ungesättigter Kohlenwasserstoffreste zu erzeugen und somit den Weg zu CC-Kupplungsreaktionen mit der Carbin-Einheit zu eröffnen, war es von besonderem Interesse, den Einfluss der Koordinationssphäre auf die Stabilität der Metall–CO-Bindung zu untersuchen. In diesem Zusammenhang berichten wir hier über die Synthese und Eigenschaften Isonitril-substituierter Diethylaminocarbin-Komplexe.

Präparative Ergebnisse

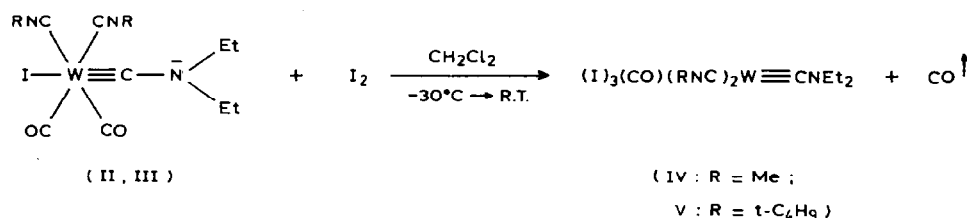
Die Umsetzung von *cis*- $\text{I}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (I) mit RNC ($R = \text{CH}_3, t\text{-C}_4\text{H}_9$) im Molverhältnis 1/2 führt unter Austausch der Pyridin-Liganden zu den *cis*-Iso-

nitril-substituierten Carbin-Komplexen II und III:

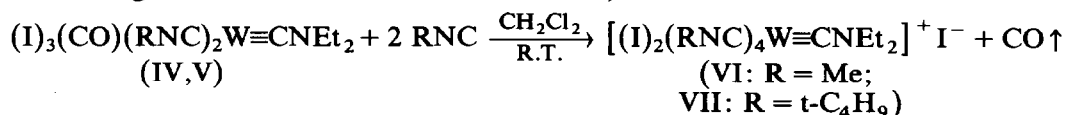


Eine Isomerisierung von II und III zu Komplexen mit einer *trans*-Anordnung der Isonitril- bzw. CO-Liganden wird dabei nicht beobachtet [6]. Die Verbindungen II und III fallen in Form intensivgelber, mikrokristalliner Pulver an, welche in CH₂Cl₂ sehr gut, in Et₂O mässig und in Pentan unlöslich sind. Sie schmelzen bei 106 bzw. 98 °C ohne Zersetzung. Ihre Lösungen sind bei R.T. zwar thermisch beständig, jedoch luftempfindlich.

Die Komplexe II und III lassen sich quantitativ mit Iod im Molverhältnis 1/1 zu den siebenfach-koordinierten Carbin-Komplexen IV und V decarboxylieren:



Die Verbindungen IV bzw. V lassen sich als dunkelbraune bzw. orangebraune, hydrolyseempfindliche Pulver isolieren, welche in CH₂Cl₂ sehr gut mit rotbrauner Farbe, in Et₂O und Pentan dagegen unlöslich sind. Sie zersetzen sich bei 86 bzw. 90 °C unter Dunkelfärbung. Ihre Reaktion mit RNC im Molverhältnis 1/2 führt unter Abspaltung des CO-Liganden und Verdrängung eines Iodid-Liganden aus der Koordinationssphäre des Metalls zu den kationischen Carbin-Komplexen VI und VII, bei denen sich Wolfram in einer höheren Oxidationszahl (+ III, wenn man den Carbin-Liganden als neutrale Einheit betrachtet) befindet:



Die Komplexe VI bzw. VII fallen in Form mikrokristalliner, hellbrauner bzw. ockerfarbener Pulver an, welche in CH₂Cl₂ sehr gut, in Et₂O und Pentan dagegen unlöslich sind. Sie zersetzen sich bei 95 bzw. 112 °C unter Dunkelfärbung. Ihre Lösungen sind bei R.T. unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit über längere Zeit haltbar.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die IR-Spektren von II und III zeigen im Carbonylbereich (2200–1800 cm⁻¹) die aufgrund der *cis*-Anordnung der CO-Liganden erwarteten zwei Absorptionsbanden

Tabelle 1

 $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungsfrequenzen der Komplexe II–VII (in cm^{-1} in CH_2Cl_2)

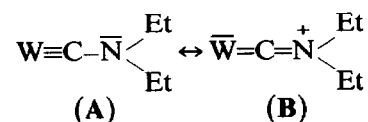
Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$	$\nu(\text{CO})$
II	2199m,2175m	1985s,1915s
III	2170m,2143m	1980s,1911s
IV	2226s	2041m
V	2196s	2040m
VI	2250sh,2216vs	–
VII	2216sh,2203sh,2183vs	–

annähernd gleicher Intensität der kürzerwelligen, symmetrischen A_1 - und der längerwelligen, asymmetrischen B_1 -Schwingung [9]. Im Vergleich zu *cis*- $\text{I}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\nu(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 : A_1 1953, B_1 1855 cm^{-1}) und *cis*- $\text{I}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\nu(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 : A_1 1970, B_1 1884 cm^{-1}) [6] sind die $\nu(\text{CO})$ -Banden in II und III wegen des schwächeren σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnisses von CH_3NC bzw. $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ gegenüber Pyridin oder PMe_3 nach höheren Wellenzahlen verschoben (Tab. 1). Darüber hinaus beobachtet man ähnliche Aufspaltungsmuster und Intensitätsverteilungen für die zwei Banden, welche von den $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Streckschwingungen der *cis*-ständig zueinander angeordneten Isonitril-Liganden in II und III stammen, wie für die CO-Banden. Die im Vergleich zu nicht koordiniertem RNC (CH_3NC : $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ in CH_2Cl_2 2168 cm^{-1} ; $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$: $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ in CH_2Cl_2 2140 cm^{-1}) eingetretene Verschiebung der $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Absorptionsbanden in II und III nach höheren Wellenzahlen steht im Einklang mit früheren Beobachtungen an Isonitril-substituierten Komplexen, welche starke Akzeptor-Liganden enthalten (Tab. 1) [10].

Die IR-Spektren der Oxidationsprodukte IV und V zeigen im Bereich 2300–1800 cm^{-1} eine intensive Absorptionsbande für die $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Streckschwingungen der Isonitril-Liganden und eine mittelstarke Bande für die $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung des einzelnen CO-Liganden (Tab. 1). Aufgrund der erhöhten Oxidationszahl des Wolframs und der damit verbundenen Verringerung der Elektronendichte am Metall, führt in IV und V die Schwächung der Metall–CNR- bzw. CO-Rückbindung im Vergleich zu II und III zu einer Verschiebung dieser Absorptionsbanden nach höheren Wellenzahlen [10,11].

In den carbonylfreien, kationischen Komplexen VI und VII beobachtet man eine geringfügig aufgespaltene, intensive Absorptionsbande für die $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Streckschwingungen der vier Isonitril-Liganden (Tab. 1). Wegen der starken π -Wechselwirkung der Metall–Kohlenstoff-Mehrfachbindung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs der Diethylaminogruppe im Carbin-Liganden, zeigen die IR-Spektren der Komplexe II–VII in KBr eine intensive Absorptionsbande, welche einer $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann (Tab. 2).

Sie spricht für die starke Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur **B** am Resonanzhybrid:



Die beim Übergang von den Verbindungen II und III, in denen sich Wolfram in der

Tabelle 2

$\nu(\text{W}=\text{C}=\text{N} \begin{matrix} \text{Et} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{Et} \end{matrix})$ -Streckschwingungsfrequenzen der Komplexe II–VII (in cm^{-1} in KBr)

Komplex	$\nu(\text{C}=\text{N})$
II	1570
III	1563
IV	1609
V	1600
VI	1599
VII	1590

Oxidationszahl +I befindet (wenn man den Carbin-Liganden als neutrale Einheit betrachtet), zu den Oxidationsprodukten IV–VII (Wolfram in der Oxidationszahl +III) beobachtete Verschiebung der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung nach höheren Wellenzahlen ist auf die Zunahme des Anteils der mesomeren Grenzformel **B** am Resonanzhybrid wegen der Verringerung der Elektronendichte am Metall zurückzuführen [6].

¹H-NMR-Spektren

In den ¹H-NMR-Spektren von II–VII beobachtet man ausser dem Triplett für die Methyl- und dem Quartett für die Methylen-Protonen der Diethylaminogruppe im Carbin-Liganden ein Singulett für die Methyl-Protonen der Isonitril-Liganden. Dies spricht für die magnetische und somit chemische Äquivalenz der zwei bzw. vier Isonitril-Liganden in den Komplexen II–V bzw. VI und VII.

¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren bestätigen die magnetische Äquivalenz der zwei bzw. vier Isonitril-Liganden in II, III und V bzw. VI und VII (Tab. 4). Das Carbin-C-Si-

Tabelle 3

¹H-NMR-Daten der Verbindungen II–VII in CD_2Cl_2 (chem. Verschiebungen in ppm rel. CDHCl_2 (δ 5.32 ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz)

Komplex	NCH_2CH_3	NCH_2CH_3	$\text{CH}_3\text{NC}, t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$	T (°C)
II	1.23(6,t) ³ J(HH) 7.3	3.14(4,q) ³ J(HH) 7.3	3.53(6,s)	0
III	1.22(6,t) ³ J(HH) 7.3	3.09(4,q) ³ J(HH) 7.3	1.50(18,s)	–20
IV	1.29(6,t) ³ J(HH) 7.3	3.45(4,q) ³ J(HH) 7.3	3.77(6,s)	–20
V	1.28(6,t) ³ J(HH) 7.3	3.43(4,q) ³ J(HH) 7.3	1.53(18,s)	–20
VI	1.27(6,t) ³ J(HH) 7.3	3.45(4,q) ³ J(HH) 7.3	3.86(12,s)	–20
VII	1.29(6,t) ³ J(HH) 7.3	3.44(4,q) ³ J(HH) 7.3	1.55(36,s)	–5

Tabelle 4
 ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe II, III und V-VII in CD_2Cl_2 (chem. Verschiebungen in ppm rel. CD_2Cl_2 (δ 53.8 ppm))

Komplex	NCH_2CH_3	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	CH_3NC	NCH_2CH_3	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	RNC	W-CO	$\text{W}\equiv\text{C}$	T ($^\circ\text{C}$)
II	14.9	-	29.2	44.3	-	145.4	206.2	234.9	0
III	14.3	30.3	-	44.8	56.9	148.2	210.0	236.0	-20
V	14.8	29.1	-	44.7	59.1	128.7	198.0	257.4	-20
VI	14.8	-	32.9	45.1	-	129.5	-	250.4	0
VII	14.9	29.4	-	45.4	59.8	129.5	-	251.1	-5

Tabelle 5

Äquivalentleitfähigkeit Λ der Komplexe VI und VII ($\text{S}/\text{cm}^2 \text{ mol}$) in 1,2-Dichlorethan bei 20.6°C .

Komplex	Λ	c (mol/l)
VI	23	$5.7 \cdot 10^{-4}$
VII	38	$6.3 \cdot 10^{-4}$

Signal der Oxidationsprodukte V–VII (Wolfram in der Oxidationszahl +III) ist im Vergleich zum analogen Signal der Verbindungen II und III (Wolfram in der Oxidationszahl +I) in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen tieffeldverschoben [6,8].

Die ^{13}C -Signale für die am Stickstoff gebundenen C-Atome der Isonitril-Liganden erscheinen wegen der Quadrupolrelaxation als breite Singulets, sodass keine ^{13}C – ^{14}N -Kopplungskonstanten angegeben werden können. Die im Vergleich zu II und III beobachtete Abschirmung des Isonitril-C-Signals in den Oxidationsprodukten V–VII steht im Einklang mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen, welche eine ähnliche Korrelation zwischen $\text{C}\equiv\text{N}$ - bzw. $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingungsfrequenz und Isonitril-C- bzw. Carbonyl-C-Abschirmung für Isonitril- und Carbonyl-Liganden in Übergangsmetall-Komplexen ergaben. Ihnen zufolge führt eine Schwächung der Metall–CNR- bzw. Metall–CO-Rückbindung zu einer Abschirmung des Isonitril-C- bzw. Carbonyl-C-Signals [12,13].

Leitfähigkeitsmessungen

Die Äquivalentleitfähigkeit der Komplexe VI und VII liegt in der gleichen Größenordnung wie die von $[(\text{PR}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNET}_2]^+\text{I}^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen) [14], $[(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNET}_2]^+\text{I}^-$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen) [7], $[(\text{I})_2(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNET}_2]^+\text{I}^-$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen) [1] und NR_4^+X^- -Salzen ($\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{n-C}_3\text{H}_7$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{PF}_6$) [14]. Sie beweist ihren salzartigen Charakter (Tab. 5). Λ nimmt mit zunehmender Verdünnung im gemessenen Konzentrationsbereich von $8.9 \cdot 10^{-4}$ – $2.2 \cdot 10^{-4}$ mol/l zu, jedoch wird kein linearer Zusammenhang zwischen Λ und c beobachtet. Im Gegensatz zu VI und VII leiten Lösungen von IV und V in 1,2-Dichlorethan aufgrund ihrer nichtionischen Natur den Strom nicht.

Diskussion

Aufgrund der leichten Substituierbarkeit der Pyridin-Liganden eignet sich *cis*- $\text{I}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CNET}_2$ (I) besonders für die Synthese von Substitutionsprodukten. So führt die Reaktion von I mit RNC ($\text{R} = \text{Me}, \text{t-C}_4\text{H}_9$) in hohen Ausbeuten zu den Verbindungen *cis*- $\text{I}(\text{CO})_2(\text{RNC})_2\text{W}\equiv\text{CNET}_2$ (II,III), in welchen sowohl die Carbonyl- als auch die Isonitril-Liganden *cis*-ständig zueinander angeordnet sind. Eine Umwandlung von II bzw. III in ihre *trans*-Stereoisomeren wird im Gegensatz zu *cis*- $\text{I}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNET}_2$ und *cis*- $\text{I}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{W}\equiv\text{CNET}_2$ [6,15] nicht beobachtet.

Über die Struktur der aus II und III durch oxidative Decarbonylierung mit Iod zugänglichen siebenfach koordinierten Komplexe $(\text{I})_3(\text{CO})(\text{RNC})_2\text{W}\equiv\text{CNET}_2$ (IV,V) kann ohne eine Röntgenstrukturanalyse keine eindeutige Aussage gemacht werden.

Die spektroskopischen Daten sprechen für eine symmetrische Anordnung der fünf Liganden bezüglich der Carbin-Einheit [6,8] und die magnetische Äquivalenz der zwei Isonitril-Liganden, welche *trans*-ständig zueinander (eine einzige $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Absorptionsbande im IR-Spektrum) am Wolfram gebunden sein sollten. Oktaedrische, kationische Spezies der Zusammensetzung $[(\text{I})_2(\text{CO})(\text{RNC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+ \text{I}^-$ werden aufgrund der Leitfähigkeitsmessungen zumindest in Lösung ausgeschlossen. Die aus IV und V durch Umsetzung mit überschüssigem RNC isolierbaren, siebenfach koordinierten Komplexe VI und VII sind dagegen in Lösung aus Ionen aufgebaut. Die Existenz von neutralen, achtfach koordinierten Komplexen vom Typ $(\text{I})_3(\text{RNC})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ bzw. siebenfach koordinierten Halogencarben-Komplexen der Zusammensetzung $[(\text{I})_2(\text{RNC})_4\text{W}[\text{C}(\text{NEt}_2)\text{I}]$ ist somit unwahrscheinlich.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Nicolet 5-DX FT IR-Spektrometer; ^1H -, und ^{13}C -NMR-Spektren: JEOL FT NMR-Spektrometer GX 270; Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit dem Messgerät LF 2000 der Fa. WTW in einem thermostatisierbaren Schlenkrohr unter schwachem Argon-Strom um eine Verdunstung des Lösungsmittels und eine damit verbundene Konzentrationsänderung während der Messung zu vermeiden. Die Zellkonstante der Messzelle (LTA 01 Fa. WTW) wurde mit einer 0.01 M KCl-Eichlösung, deren spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur genau bekannt war, bestimmt. Die Temperatur der Eich- und Messlösungen wurde mit einem auf die Temperatur von schmelzendem Eis geeichten Lauda Digital-Thermometer R42/2 mit einer Auflösung von 0.01°C gemessen. Sie schwankte bei den Messungen zwischen 20.55 – 20.60°C . Sämtliche Verbindungen wurden unter Argon abgewogen und die Aufstellung von Konzentrationsreihen durch Zugabe definierter Lösungsmittelvolumina erreicht. Alle Arbeiten zur Synthese von II–VII wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt, wobei die Lösungsmittel sorgfältig getrocknet (Pentan und Et_2O über Na; CH_2Cl_2 und $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ über P_2O_5 und Na/Pb-Legierung) und mit N_2 gesättigt waren. Die Verbindung I wurde nach [6] hergestellt.

cis-I(CO)₂(CH₃NC)₂W≡CNEt₂ (II)

Zur orangen Lösung von 340 mg (0.56 mmol) I in 40 ml CH_2Cl_2 gibt man bei R.T. 0.1 ml (1.84 mmol) MeNC. Die Farbe der Lösung nimmt sofort einen helleren Ton an. Man rührt 30 min, engt anschliessend zur Trockne ein, nimmt den öligen Rückstand in einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ (1/2/3)-Mischung auf, filtriert von wenig Unlöslichem ab, engt das gelbe Filtrat bis auf einige ml ein, kühlt die Lösung auf -78°C und fällt mit Pentan II aus. Das feinkristalline, intensivgelbe Pulver wird im HV bei R.T. getrocknet. Ausbeute: 270 mg (91% bez. auf I).

Gef.: C, 25.24; H, 3.13; I, 23.27; N, 8.13; O, 5.94; W, 34.14; $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{IN}_3\text{O}_2\text{W}$ (533.02) ber.: C, 24.79; H, 3.03; I, 23.81; N, 7.88; O, 6.00; W, 34.49%.

cis-I(CO)₂(t-C₄H₉NC)₂W≡CNEt₂ (III)

Zur orangen Lösung von 240 mg (0.39 mmol) I in 25 ml CH_2Cl_2 gibt man bei R.T. 0.11 ml (0.97 mmol) t- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$. Die Farbe der Lösung nimmt sofort einen helleren Ton an. Nach 30 min Reaktionszeit, entfernt man das Lösungsmittel und arbeitet den öligen Rückstand analog zur Darstellung von II auf. Mikrokristallines, intensivgelbes Pulver. Ausbeute: 240 mg (98% bez. auf I).

Gef.: C, 33.09; H, 4.51; I, 20.34; N, 6.69; O, 5.12; W, 29.62. $C_{17}H_{28}IN_3O_2W$ (617.18) ber.: C, 33.08; H, 4.57; I, 20.56; N, 6.81; O, 5.18; W, 29.79%.

$(I)_3(CO)(CH_3NC)_2W \equiv CNEt_2$ (IV)

Zur gelben Lösung von 120 mg (0.23 mmol) II in 30 ml CH_2Cl_2 tropft man bei $-30^\circ C$ eine Lösung von 58 mg (0.23 mmol) I_2 in 15 ml CH_2Cl_2 . Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich unter sofortiger Entfärbung der violetten Iod-Lösung nach weinrot. Man bringt auf R.T. und rührt ca. 10 min, wobei die Farbe der Lösung nach rotbraun umschlägt. Man engt anschliessend auf einige ml ein und fällt mit Et_2O /Pentan (1/2) IV aus. Das dunkelbraune Pulver wird im HV bei R.T. getrocknet. Ausbeute: 170 mg (quantitativ).

Gef.: C, 15.68; H, 2.27; I, 50.19; N, 5.56; O, 2.14; W, 23.51. $C_{10}H_{16}I_3N_3OW$ (758.82) ber.: C, 15.83; H, 2.13; I, 50.17; N, 5.54; O, 2.10; W, 24.23%.

$(I)_3(CO)(t-C_4H_9NC)_2W \equiv CNEt_2$ (V)

Zur gelben Lösung von 180 mg (0.29 mmol) III in 30 ml CH_2Cl_2 tropft man bei $-30^\circ C$ eine Lösung von 77 mg (0.30 mmol) I_2 in 20 ml CH_2Cl_2 . Unter sofortiger Entfärbung der violetten Iod-Lösung ändert sich die Farbe der Reaktionslösung nach weinrot. Man bringt auf R.T. und arbeitet die rotbraune Lösung in Analogie zur Synthese von IV auf. Orangebraunes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 210 mg (85% bez. auf III).

Gef.: C, 22.81; H, 3.43; I, 44.30; N, 4.81; O, 2.12; W, 22.23. $C_{16}H_{28}I_3N_3OW$ (842.98) ber.: C, 22.80; H, 3.35; I, 45.16; N, 4.98; O, 1.90; W, 21.81%.

$[(I)_2(CH_3NC)_4W \equiv CNEt_2]^+ I^-$ (VI)

Zur rotbraunen Lösung von 330 mg (0.43 mmol) IV in 30 ml CH_2Cl_2 gibt man bei R.T. 0.06 ml (1.1 mmol) CH_3NC . Man rührt 30 min, wobei sich die Farbe der Lösung unter Gasentwicklung nach braun ändert. Man engt anschliessend zur Trockne ein, nimmt den öligen Rückstand in 5 ml CH_2Cl_2 bei $-30^\circ C$ auf und fällt mit Et_2O /Pentan (1/1) VI als hellbraunes Pulver aus, welches im HV bei R.T. 5 h getrocknet wird. Ausbeute: 340 mg (96% bez. auf IV).

Gef.: C, 19.58; H, 2.94; I, 45.92; N, 8.63; W, 22.17. $C_{13}H_{22}I_3N_5W$ (812.91) ber.: C, 19.21; H, 2.73; I, 46.83; N, 8.61; W, 22.62%.

$[(I)_2(t-C_4H_9NC)_4W \equiv CNEt_2]^+ I^-$ (VII)

Zur rotbraunen Lösung von 330 mg (0.39 mmol) V in 35 ml CH_2Cl_2 gibt man bei R.T. 0.1 ml (0.88 mmol) $t-C_4H_9NC$. Nach 30 min Reaktionszeit arbeitet man die braune Lösung entsprechend der Darstellung von VI auf. Ockerfarbendes Pulver. Ausbeute: 360 mg (94% bez. auf V).

Gef.: C, 30.99; H, 4.87; I, 37.93; N, 7.27; W, 18.37. $C_{25}H_{46}I_3N_5W$ (981.24) ber.: C, 30.60; H, 4.72; I, 38.80; N, 7.14; W, 18.74%.

Dank

Wir danken Herrn M. Barth, Frl. U. Graf und Frl. L. Eidel für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 2 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 203.
- 3 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 69.
- 4 A.C. Filippou, E.O. Fischer, K. Öfele und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 11.
- 5 A.C. Filippou, E.O. Fischer, H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) 59.
- 6 A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 309.
- 7 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 215.
- 8 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) C35.
- 9 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Publishers Ltd., London, 1967.
- 10 F.A. Cotton und F. Zingales, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 351.
- 11 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 12 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 13 D.L. Cronin, J.R. Wilkinson und L.J. Todd, *J. Magn. Reson.*, 17 (1975) 353.
- 14 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 331.
- 15 A.C. Filippou und E.O. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.