

Übergangsmetall–Carbin-Komplexe

LXXXIX *. Ein neuer Weg zu kationischen Carbin-Komplexen durch reduktive Eliminierung zweier Halogen-Liganden aus neutralen Diethylaminocarbin-Komplexen des Wolframs in einer hohen Oxidationszahl mit PMe_3

Alexander Constantin Filippou, Ernst Otto Fischer*

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

und Helmut Guido Alt

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. September 1987)

Abstract

Upon oxidative decarbonylation with iodine, *trans*- $\text{I}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ complexes ($\text{L}_2 = 2,2'$ -bipyridyl (2,2'-bipy); 1,10-phenanthroline (ophen)) (I, II) are quantitatively transformed to the seven-coordinated, carbonyl-containing carbyne complexes $(\text{I})_3(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen) (III, IV) with tungsten in a high oxidation state. Complexes III and IV react with excess PMe_3 with reductive elimination of $\text{PMe}_3\text{I}^+\text{I}^-$ to yield the cationic carbyne complexes $[(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{-L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ (V, VI).

Zusammenfassung

Durch oxidative Decarbonylierung mit Iod lassen sich die Komplexe *trans*- $\text{I}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -Bipyridyl (2,2'-bipy), 1,10-Phenanthrolin (ophen)) (I,II) quantitativ in die siebenfach-koordinierten, carbonylhaltigen Carbin-Komplexe $(\text{I})_3(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen) (III,IV) mit dem Wolfram in einer hohen Oxidationszahl umwandeln. Die Komplexe III und IV reagieren mit überschüssigem PMe_3 unter reduktiver Abspaltung von $\text{PMe}_3\text{I}^+\text{I}^-$ zu den kationischen Carbin-Komplexen $[(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ (V,VI).

* LXXXVIII. Mitteilung s. Ref. 1.

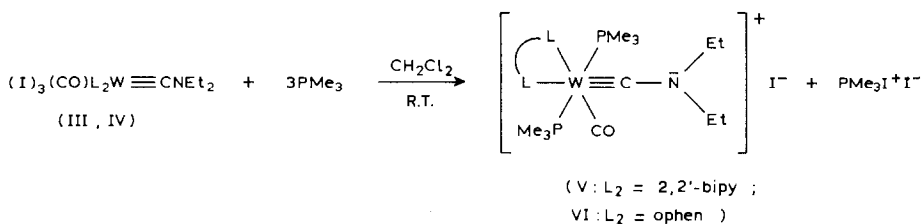
Tabelle 1

Thermogravimetrische Ergebnisse der Komplexe III und IV

Komplex	Zersetzungstemperatur (°C)	rel. Gewichtsabnahme (%)	
		beob.	Theorie
III	115	3.20	3.36
IV	116	3.25	3.27

einer Heizgeschwindigkeit von 5°C/min folgende Zersetzungstemperaturen für die Komplexe III und IV (Tab. 1).

Mit sinkender Heizgeschwindigkeit setzt im Einklang mit früheren Befunden [3,4,8,10] die Zersetzung bei tieferer Temperatur ein. Die relative Gewichtsabnahme wird bei der Zersetzung als klare Stufe beobachtet und entspricht dem theoretischen Wert für die Abspaltung eines CO-Liganden pro Molekül (Tab. 1). Die Komplexe III und IV reagieren mit PMe_3 im Molverhältnis 1/3 unter reduktiver Abspaltung von $\text{PMe}_3\text{I}^+\text{I}^-$ zu den kationischen Carbin-Komplexen $[(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ (V,VI):



Die Verbindungen V und VI lassen sich als mikrokristallines, grünes bzw. blaues Pulver isolieren. Sie sind in CH_2Cl_2 sehr gut, in Et_2O und gesättigten Kohlenwasserstoffen unlöslich. Sowohl im festen Zustand als auch in Lösung sind sie bei R.T. thermisch stabil.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Verbindungen III–VI zeigen im Carbonylbereich (2200–1800 cm^{-1}) eine intensive Absorptionsbande für die Streckschwingung des CO-Liganden (Tab. 2).

Die Oxidationsprodukte III und IV zeichnen sich durch eine geringere Elektronendichte am Metall als I und II aus verbunden mit einer Schwächung der

Tabelle 2

 $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungsfrequenzen (cm^{-1}) der Komplexe III–VI in CH_2Cl_2

Komplex	$\nu(\text{CO})$
III	1982
IV	1980
V	1824
VI	1825

Tabelle 3

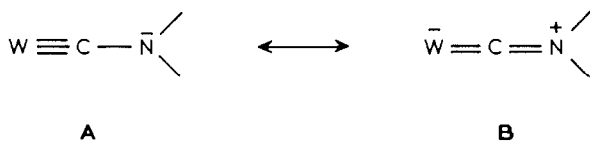
 $\nu(\text{W}\equiv\text{C}-\text{N}\langle\rangle)$ -Streckschwingungsfrequenzen (cm^{-1}) der Komplexe III–VI in KBr

Komplex	$\nu(\text{C}=\text{N})$
III	1580
IV	1586
V	1524
VI	1526

Metall–CO–Rückbindung. Deswegen wird ihre $\nu(\text{CO})$ -Bande im Vergleich zu I und II [I: $\nu(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 : A_1 1951, B_1 1853 cm^{-1} ; II: $\nu(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 : A_1 1951, B_1 1856 cm^{-1}] [16] nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die $\nu(\text{CO})$ -Bande der kationischen Komplexe V und VI liegt im gleichen Bereich mit der von $\text{I}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [$\nu(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 : 1836 cm^{-1}] [14].

Aufgrund der starken π -Wechselwirkung der Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs beobachtet man in den IR-Spektren der Komplexe III–VI eine intensive Absorptionsbande zwischen 1520–1590 cm^{-1} , welche einer $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann (Tab. 3).

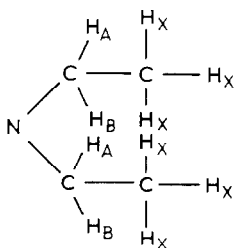
Sie ist charakteristisch für Diethylaminocarbin-Komplexe [3,7,8,14,15] und spricht für die starke Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur **B** am Resonanzhybrid:



Ihre Lage wird im Einklang mit früheren Befunden [14] mit zunehmender Elektronendichte am Metall nach tieferen Wellenzahlen verschoben.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von III und IV beobachtet man neben dem Triplet für die Methyl-Protonen ein komplexes Aufspaltungsmuster für das Signal der Methylen-Protonen der Diethylaminogruppe, welches aus vier überlagerten Quartetts (zwei Doppelquartetts) besteht und einem Spinsystem vom ABX_3 -Typ zugeordnet wird. Die Komplexität des Signals ist auf die wegen der geringen Symmetrie der siebenfach-koordinierten Carbin-Komplexe diastereotopen Methylen-Protonen zurückzuführen [17]:

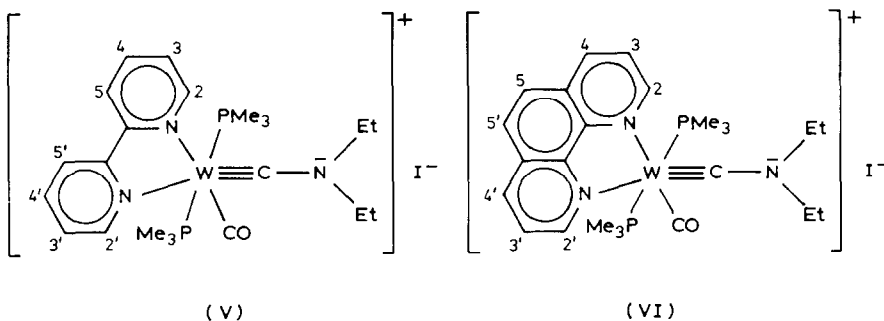


Eine ähnliche Aufspaltung des Signals der Methylen-Protonen wurde bereits früher in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ wegen seiner Chiralität beobachtet [15].

Tabelle 4

$^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe III und IV sowie $\{^{31}\text{P}\}$ - $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe V und VI 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	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	NCH_2CH_3	NCH_2CH_3	2,2'-bipy,ophen	T ($^\circ\text{C}$)
III	–	1.45(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	3.59(2,dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 13.4, $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X})$ 7.3; 3.74(2,dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 13.4, $^3J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{X})$ 7.3	7.57(2,m) ^a ; 8.13(2,m) ^a ; 8.28(1,d), $^3J_{4'5'}$ 8.5 ^b ; 8.33(1,d), $^3J_{45}$ 8.6; 9.36(1,d), $^3J_{2'3'}$ 4.9; 9.69(1,d), $^3J_{23}$ 4.9	– 40
IV	–	1.50(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	3.65(2,dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 13.4, $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X})$ 7.3; 3.80(2,dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 13.4, $^3J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{X})$ 7.3	7.87(1,dd), $^3J_{3'4'}$ 8.6 $^3J_{2'3'}$ 4.9; 7.93(1,dd), $^3J_{34}$ 8.6, $^3J_{23}$ 4.9; 8.06(1,d), $^3J_{55'}$ 8.6; 8.11(1,d), $^3J_{55'}$ 8.6; 8.62(1,d), $^3J_{3'4'}$ 8.6; 8.68(1,d), $^3J_{34}$ 8.6; 9.75(1,d), $^3J_{2'3'}$ 4.9 10.02(1,d), $^3J_{23}$ 4.9	– 40
V	1.02(18,s)	1.28(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	3.32(4,q) $^3J(\text{HH})$ 7.3	7.48(2,m) ^a ; 8.12(2,m) ^a ; 8.65(1,d), $^3J_{4'5'}$ 8.3; 8.78(1,d), $^3J_{45}$ 8.3; 8.56(1,d), $^3J_{2'3'}$ 5.1; 9.18(1,d), $^3J_{23}$ 5.1	+ 20
VI	0.88(18,s)	1.33(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	3.39(4,q) $^3J(\text{HH})$ 7.3	7.87(1,dd), $^3J_{2'3'}$ 5.1, $^3J_{3'4'}$ 8.1; 8.00(1,dd), $^3J_{23}$ 5.1, $^3J_{34}$ 8.1; 8.21(2,s); 8.63(1,dd), $^3J_{3'4'}$ 8.1, $^4J_{2'4'}$ 1.5; 8.87(1,dd), $^3J_{34}$ 8.1, $^4J_{24}$ 1.5; 8.94(1,dd), $^3J_{2'3'}$ 5.1, $^4J_{2'4'}$ 1.5; 9.59(1,dd), $^3J_{23}$ 5.1, $^4J_{24}$ 1.5	+ 20



^a Für die Angabe der chemischen Verschiebung wurde das Zentrum des Multiplettsignals gewählt.

^b Unter der Bezeichnung $^3J_{4'5'}$ versteht man die Kopplung der Protonen in den Positionen 4' (H(4')) und 5' (H(5')) miteinander.

Die Protonen H(2)/H(2'), H(3)/H(3'), H(4)/H(4') und H(5)/H(5') des Bipyridyl- bzw. Phenanthrolin-Liganden in den Komplexen III–VI sind untereinander chemisch und somit magnetisch nicht äquivalent. Deswegen beobachtet man bei den Bipyridyl-substituierten Komplexen III und V ein Dublett für das Proton H(2) bei 9.69 (III) bzw. 9.18 ppm (V) und ein weiteres Dublett für das Proton H(2') bei 9.36 (III) bzw. 8.56 ppm (V). Die Zuordnung des entschirmteren Dubletts bei 9.18 ppm zum Proton H(2) in V erfolgt in Analogie zu *cis*-NC(CO)₂(2,2'-bipy)W≡CNEt₂ [3,16] und ist nur ein Vorschlag. Die abgeschirmteren Dubletts bei 8.33 (III) und 8.78 (V) bzw. 8.28 (III) und 8.65 ppm (V) werden dem Proton H(5) bzw. H(5') zugeschrieben. Schliesslich stammen die Multipletts bei 8.13 (III) und 8.12 (V) bzw. 7.57 (III) und 7.48 ppm (V) von den Protonen H(4)/H(4') bzw. H(3)/H(3'). Das Aufspaltungsmuster der Signale der aromatischen Protonen wird bei den Phenanthrolin-substituierten Komplexen IV und VI einfacher, da die Protonen nicht an einen Ring gebunden sind und die Anzahl der Kopplungsmöglichkeiten geringer wird [1,3,16]. Man beobachtet deswegen in IV zwei Dubletts für die chemisch nicht äquivalenten Protonen H(2) und H(2') bei 10.02 und 9.75 ppm sowie H(4) und H(4') bei 8.68 und 8.62 ppm. Die abgeschirmteren Doppeldubletts bei 7.93 bzw. 7.87 ppm werden dem Proton H(3) bzw. H(3') zugeordnet. Für das AB-System der ebenfalls chemisch nicht äquivalenten Protonen H(5) und H(5') erwartet man in Abhängigkeit vom $J/\nu_0 \cdot \delta$ -Verhältnis ein Erscheinungsbild, welches von zwei Dubletts mit Dacheffekt ($J/\nu_0 \cdot \delta = \text{klein}$) wie in IV (Aufnahme eines 270 MHz-¹H-NMR-Spektrums entsprechend einem grossen ν_0 -Wert) bis zu einem Singulett ($J/\nu_0 \cdot \delta = \text{gross}$) wie in VI (Aufnahme eines 90 MHz-¹H-NMR-Spektrums entsprechend einem kleinen ν_0 -Wert) reicht [1,3,17].

¹³C-NMR-Spektren

Die chemische Nichtäquivalenz der Pyridin-Ringe im Chelat-Liganden wird durch die Anzahl der Signale für die aromatischen C-Atome bestätigt. So beobachtet man

Tabelle 5

¹³C-NMR-Daten der Komplexe IV–VI in CD₂Cl₂; chem. Verschiebungen in ppm rel. CD₂Cl₂ (δ 53.8 ppm); Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	PMe ₃	NCH ₂ CH ₃	NCH ₂ CH ₃	2,2'-bipy, ophen	W-CO	W≡C	T (°C)
IV	–	15.9	45.7	125.0;126.3;127.2; 128.2;131.0;138.9; 139.3;145.7;146.2; 155.4;156.3	– ^a	– ^a	–40
V	17.6(m) ^b	14.7	44.1(t) ⁴ J(PC) 2.9	124.1;124.7;126.2; 126.7;136.3;139.6; 150.6;151.2;154.0; 154.3	230.0(t) ² J(PC) 4.9	254.1(t) ² J(PC) 9.8	–30
VI	17.6(m) ^b	15.0	44.5(t) ⁴ J(PC) 2.9	125.4;127.5;128.5; 130.3;131.1;135.4; 138.7;145.2;146.1; 150.7;151.5	230.6(t) ² J(PC) 4.9	253.8(t) ² J(PC) 9.8	–20

^a Aufgrund der geringen Löslichkeit des Komplexes IV in CH₂Cl₂ werden diese Signale nicht beobachtet. ^b Für die Angabe der chemischen Verschiebung wurde das Zentrum des Multiplettsignals gewählt.

beim Bipyridyl-substituierten Komplex V zehn Signale für $C(n)$ und $C(n')$ ($n = 2-6$), während bei den Phenanthrolin-substituierten Komplexen IV und VI zwei Signale aufgrund des geringen Unterschiedes in der chemischen Verschiebung zusammenfallen, sodass statt den erwarteten zwölf nur elf Signale für $C(n)$ und $C(n')$ ($n = 2-7$) registriert werden [3]. In den kationischen Komplexen V und VI kann darüber hinaus die relative Lage der Liganden aus der Multiplizität des CO- und Carbin-C-Signals sowie der Grösse der beobachteten Kopplungskonstanten ermittelt werden. Beide Signale erscheinen als Triplets mit relativ kleiner Kopplungskonstante. Dies spricht für eine *cis*-Anordnung sowohl des CO- als auch des Carbin-Liganden relativ zu zwei magnetisch und somit chemisch äquivalenten PMe_3 -Liganden [1,14].

^{31}P -NMR-Spektren

Tabelle 6

^{31}P -NMR-Daten der Komplexe V und VI in CD_2Cl_2 bei -10°C ; chem. Verschiebungen in ppm rel. ext. 85% H_3PO_4 -Lösung; Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	^{31}P
V	-17.4 ($^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ 279.5)
VI	-17.8 ($^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ 279.5)

Das Auftreten eines Singulets in den ^{31}P -NMR-Spektren von V und VI bestätigt die chemische Äquivalenz der zwei PMe_3 -Liganden. Im Vergleich zu $[(\text{PMe}_3)(\text{CO})_2\text{-L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, $\delta(^{31}\text{P}) - 20.7$ ppm; $\text{L}_2 = \text{ophen}$, $\delta(^{31}\text{P}) - 21.5$ ppm in CD_2Cl_2 bei -10°C) [1] sind die Signale in V und VI nach tieferem Feld verschoben im Einklang mit früheren Befunden, wonach die Substitution einer *trans*-ständigen CO-Gruppe durch Liganden mit grösserem σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis als CO wie z.B. PMe_3 zu einer Entschirmung des ^{31}P -Signals führt [18].

Leitfähigkeitsmessungen

Die Äquivalentleitfähigkeit Λ der Komplexe V und VI liegt in der gleichen Grössenordnung wie die unter den gleichen Bedingungen ermittelte Äquivalentleitfähigkeit der Komplexe $[(\text{PR}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, *ophen*) sowie der NR_4^+X^- -Salze ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_3\text{H}_7$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{PF}_6$) [1]. Sie beweist den salzartigen Charakter der Komplexe V und VI. Die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von V und VI wurde ermittelt. Im Einklang mit früheren Befunden [1] zeigt sich kein linearer Zusammenhang zwischen Λ und c . Jedoch nimmt Λ mit zunehmender Verdünnung im gemessenen

Tabelle 7

Äquivalentleitfähigkeiten Λ ($\text{S cm}^2/\text{mol}$) der Komplexe V und VI in 1,2-Dichlorethan bei 19.7°C

Verbindung	Λ	c (mol/l)
V	33	6.2×10^{-4}
VI	35	6.8×10^{-4}

Konzentrationsbereich von 2.1×10^{-3} – 1.5×10^{-4} mol/l zu [19]. Im Gegensatz zu V und VI leiten Lösungen von III und IV in 1,2-Dichlorethan aufgrund ihrer nichtionischen Natur den Strom nicht [19].

Diskussion

Im Einklang mit früheren Befunden [14,15] ermöglicht die Anwesenheit einer Diethylaminogruppe im Carbin-Liganden die Isolierung reaktiver, carbonylhaltiger Oxidationsprodukte, wie die Umsetzungen von *trans*- $I(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen) (I,II) mit I_2 im Molverhältnis 1/1 zu $(\text{I})_3(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (III,IV) bestätigen. Somit zeigt sich erneut der drastische Reaktivitätsunterschied der Diethylaminocarbin-Komplexe von den analogen Phenyl- oder Methylcarbin-Komplexen, deren Oxidation mit Halogenen zu carbonylfreien Produkten führt [20].

Über die relative Anordnung der Liganden in den Komplexen III und IV kann ohne eine Röntgenstrukturanalyse keine eindeutige Aussage gemacht werden. Die spektroskopischen Daten sowie die Leitfähigkeitsmessungen sprechen jedoch für das Vorliegen siebenfach-koordinierter Carbin-Komplexe niedriger Symmetrie. Sechsfach-koordinierte, neutrale Halogencarben- bzw. kationische Carbin-Komplexe vom Typ $(\text{I})_2(\text{CO})\text{L}_2\text{W}[\text{C}(\text{NEt}_2)\text{I}]$ bzw. $[(\text{I})_2(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+ \text{I}^-$ können ausgeschlossen werden.

Die Umsetzung von III und IV mit überschüssigem PMe_3 , die unter reduktiver Eliminierung zweier Iod-Liganden von einem PMe_3 -Molekül als $\text{PMe}_3\text{I}^+ \text{I}^-$ und

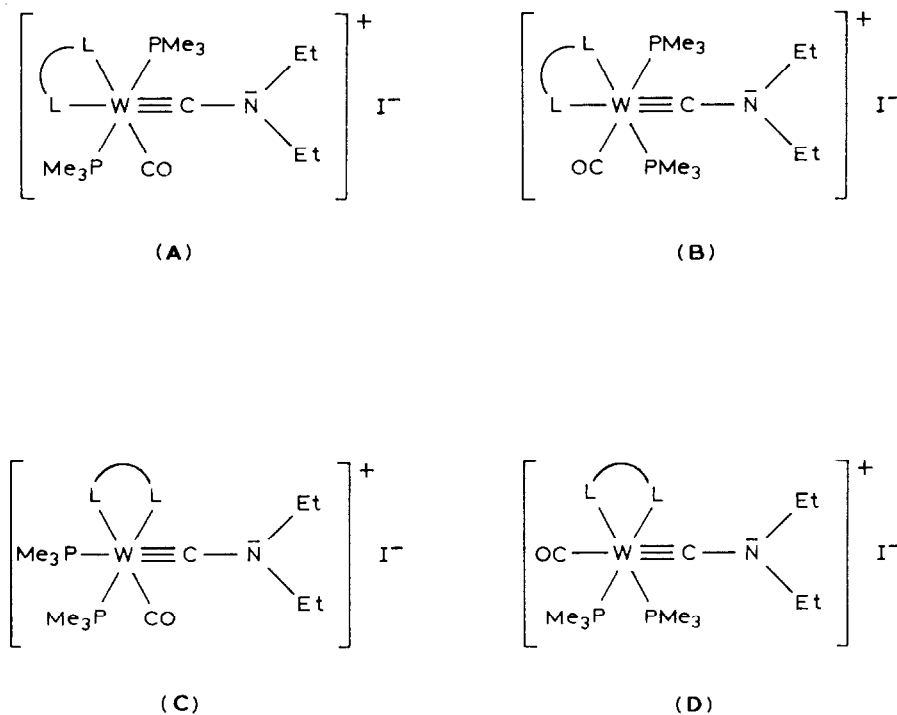


Fig. 1. Mögliche Stereoisomere von V und VI.

Einbau von zwei PMe_3 -Liganden in die Koordinationssphäre des Wolframs zur Isolierung der Verbindungen $[(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+ \text{I}^-$ führt, stellt einen neuen Weg zur Synthese polysubstituierter, kationischer Carbin-Komplexe dar. Aufgrund der spektroskopischen Daten schlagen wir für V und VI, deren ionischer Charakter durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen werden konnte, die Struktur A vor (Fig. 1).

Die Isomere B und C werden aufgrund des beobachteten, einen Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum ausgeschlossen. Darüber hinaus wären im Isomeren D die Pyridin-Ringe des Chelat-Liganden L_2 magnetisch und somit chemisch äquivalent. Dieses Isomere scheidet deswegen ebenfalls aus.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Nicolet 5-DX FT IR-Spektrometer; ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren: JEOL FT NMR-Spektrometer FX 90Q und GX 400. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in N_2 - oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (CH_2Cl_2 , $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ über P_2O_5 und Na/Pb -Legierung, Et_2O über Na) und mit Stickstoff gesättigt. Die Verbindungen I und II wurden nach [2] hergestellt. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit dem Leitfähigkeitsmessgerät der Firma WTW, Modell LF 2000 in einem thermostatisierbaren Schlenkrohr unter schwachem Argon-Strom, um eine Verdunstung des Lösungsmittels und eine damit verbundene Konzentrationsänderung während der Messung zu verhindern. Die Zellkonstante der Messzelle (LTA 01, Firma WTW) wurde mit einer 0.01 M KCl-Eichlösung, deren spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur genau bekannt ist, bestimmt. Die Temperatur sowohl der Eichlösung als auch der Messlösungen wurde mit einem auf die Temperatur des Eiswassers geeichten Lauda Digital-Thermometer R 42/2 mit einer Auflösung von 0.01°C gemessen. Sie schwankte bei den Messungen zwischen 19.65 – 19.80°C . Sämtliche Verbindungen wurden unter Argon abgewogen und die Aufstellung von Konzentrationsreihen durch Zugabe definierter Lösungsmittelvolumina erreicht.

$(\text{I})_3(\text{CO})(2,2'\text{-bipy})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (III)

Zu der lilafarbenen Suspension von 1.07 g (1.76 mmol) I in 75 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -10°C eine Lösung von 450 mg (1.77 mmol) I_2 in 50 ml CH_2Cl_2 . Unter augenblicklicher Entfärbung der violetten Iod-Lösung ändert sich die Farbe der Reaktionslösung nach braun. Man bringt auf R.T., rührt 30 min, engt anschliessend auf einige ml ein und fällt mit Et_2O ein braunes, mikrokristallines Pulver aus, welches im HV bei R.T. 2 h getrocknet wird. Ausbeute: 1.43 g (97% bez. auf I).

Gef.: C, 22.79; H, 2.19; I, 45.94; N, 5.06; O, 1.53; W, 22.39. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{I}_3\text{N}_3\text{OW}$ (832.90) ber.: C, 23.07; H, 2.18; I, 45.71; N, 5.04; O, 1.92; W, 22.07%.

$(\text{I})_3(\text{CO})(\text{o phen})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (IV)

Zu der lilafarbenen Suspension von 1.03 g (1.63 mmol) II in 50 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -10°C eine Lösung von 420 mg (1.65 mmol) I_2 in 25 ml CH_2Cl_2 . Nach der Aufarbeitung, welche analog zur Darstellung von III erfolgt, isoliert man IV als braunes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 1.30 g (93% bez. auf II).

Gef.: C, 25.03; H, 2.23; I, 44.68; N, 4.67; O, 2.10; W, 21.48. $C_{18}H_{18}I_3N_3OW$ (856.92) ber.: C, 25.23; H, 2.12; I, 44.43; N, 4.90; O, 1.87; W, 21.45%.

$[(PMe_3)_2(CO)(2,2'-bipy)W\equiv CNEt_2]^+ I^- (V)$

Zur braunen Suspension von 280 mg (0.34 mmol) III in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man bei R.T. 0.11 ml (1.08 mmol) PMe_3 . Die Suspension wandelt sich augenblicklich in eine grüne Lösung um und gleichzeitig fällt ein farbloser Niederschlag aus. Anschliessend entfernt man das Lösungsmittel, trocknet den öligen Rückstand im HV, nimmt ihn in 50 ml $CH_2Cl_2 + 75$ ml Et_2O auf, filtriert vom wenig löslichen $PMe_3I^+I^-$ bei R.T. ab, engt das grüne Filtrat auf ca. die Hälfte des Volumens ein, filtriert erneut von wenig ausgefallenem $PMe_3I^+I^-$ ab, engt auf einige ml ein und fällt mit Et_2O bei $-40^\circ C$ V als mikrokristallines, grünes Pulver aus, welches im HV bei R.T. 3 h getrocknet wird. Ausbeute: 210 mg (85% bez. auf III).

Gef.: C, 35.80; H, 5.06; I, 17.38; N, 5.54; O, 2.73; P, 8.30; W, 24.76. $C_{22}H_{36}IN_3OP_2W$ (731.25) ber.: C, 36.14; H, 4.96; I, 17.35; N, 5.75; O, 2.19; P, 8.47; W, 25.14%.

$[(PMe_3)_2(CO)(ophen)W\equiv CNEt_2]^+ I^- (VI)$

Zur braunen Suspension von 260 mg (0.30 mmol) IV in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man bei R.T. 0.1 ml (0.98 mmol) PMe_3 . Die Suspension wandelt sich sofort in eine blaue Lösung um, wobei gleichzeitig ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach der Aufarbeitung, die analog zur Darstellung von V erfolgt, isoliert man VI als blaues, mikrokristallines Pulver, welches im HV bei R.T. getrocknet wird. Ausbeute: 180 mg (79% bez. auf IV).

Gef.: C, 38.05; H, 4.82; I, 17.45; N, 5.30; O, 2.52; P, 7.76; W, 24.00. $C_{24}H_{36}IN_3OP_2W$ (755.27) ber.: C, 38.17; H, 4.80; I, 16.80; N, 5.56; O, 2.12; P, 8.20; W, 24.34%.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. W.A. Herrmann für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln sowie Frl. U. Graf und Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 340 (1988) 331.
- 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 und E.O. Fischer, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 587.
- 5 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 110 (1977) 805.
- 6 A. Mayr, G.A. McDermott und A.M. Dorries, Organometallics, 4 (1985) 608.
- 7 A.C. Filippou, E.O. Fischer, K. Öfele und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 11.
- 8 A.C. Filippou, E.O. Fischer, H.G. Alt und U. Thewalt, J. Organomet. Chem., 326 (1987) 59.
- 9 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und K. Ackermann, J. Organomet. Chem., 254 (1983) C21.
- 10 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 276 (1984) 377.
- 11 A. Mayr, G.A. McDermott, A.M. Dorries, A.K. Holder, W.C. Fultz und A.L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 310.
- 12 K.R. Birdwhistell, T.L. Tonker und J.L. Templeton, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 4474.
- 13 A.C. Filippou und E.O. Fischer, J. Organomet. Chem., 330 (1987) C1.

- 14 A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 309.
- 15 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) C35.
- 16 A.C. Filippou, Dissertation, Techn. Univ. München 1984.
- 17 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1983.
- 18 S.O. Grim und D.A. Wheatland, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1716.
- 19 A.C. Filippou und E.O. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 20 A. Mayr und G.A. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 548.