

Journal of Organometallic Chemistry, 383 (1990) 179–190
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09914

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe

XCVI *. Erste carbonylfreie, neutrale und kationische Phenylcarbin-Komplexe von Wolfram mit Isonitril-Liganden

Alexander Constantin Filippou und Ernst Otto Fischer *

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

(Eingegangen den 2. März 1989)

Abstract

We have developed a largescale, stepwise procedure in which *t*-BuNC is used to transform *trans*-I(CO)₄W≡CC₆H₅ (I) into carbonyl-free, neutral and cationic tungsten phenylcarbyne complexes in good yields. The first step includes the replacement of two CO ligands in I by γ -picolin (pic) to give I(CO)₂(pic)₂W≡CC₆H₅ (II). II is then quantitatively converted into I(CO)₂(*t*-BuNC)₂W≡CC₆H₅ (III) with *t*-BuNC in refluxing CH₂Cl₂. More forcing conditions (toluene, 90 °C) are necessary to replace the last two CO ligands in III by *t*-BuNC to give *trans*-I(*t*-BuNC)₄W≡CC₆H₅ (IV), which was isolated as a red crystalline solid in an overall yield of 65%. In the presence of *t*-BuNC in CH₂Cl₂ an equilibrium, which is established between IV and the cationic carbyne complex [(*t*-BuNC)₅W≡CC₆H₅]⁺I⁻ (V), is shifted towards V by an excess of *t*-BuNC. This permits isolation of V as a brown solid at low temperature. V is unstable in THF, toluene and Et₂O at r.t., decomposing to IV and *t*-BuNC. In contrast the analogous PF₆-salt [(*t*-BuNC)₅W≡CC₆H₅]⁺(PF₆)⁻ (VI), prepared from IV, *t*-BuNC and TlPF₆ in acetone, is stable in all solvents at r.t. The iodide ligand in IV is readily replaced by cyanide to yield *trans*-NC(*t*-BuNC)₄W≡CC₆H₅ (VII). The composition and structure of the new complexes II–VII have been determined by elemental analyses, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR spectroscopy and mass spectrometry.

Zusammenfassung

Wir haben schrittweise, in großem Maßstab und guten Ausbeuten die Umwandlung von *trans*-I(CO)₄W≡CC₆H₅ (I) mit *t*-BuNC in carbonylfreie, neutrale und

* XCV. Mitteilung s. Lit. 1.

kationische Phenylcarbin-Komplexe des Wolframs erzielt. Im ersten Schritt wird aus I durch den Austausch von zwei CO-Liganden gegen γ -Picolin (pic) $\text{I}(\text{CO})_2(\text{pic})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (II) gebildet. Komplex II wird anschließend mit *t*-BuNC in siedendem CH_2Cl_2 zu $\text{I}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (III) umgesetzt. Drastischere Bedingungen (Toluol, 90°C) sind notwendig um die restlichen zwei CO-Liganden in III gegen *t*-BuNC auszutauschen und *trans*- $\text{I}(\text{t-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (IV), einen roten, kristallinen Feststoff mit einer Gesamtausbeute von 65% zu synthetisieren. In Gegenwart von *t*-BuNC stellt sich in CH_2Cl_2 ein Gleichgewicht zwischen IV und dem kationischen Carbin-Komplex $[(\text{t-BuNC})_5\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5]^+ \text{I}^-$ (V) ein, welches durch einen Überschuß an *t*-BuNC auf die Seite von V verschoben wird und dessen Isolierung als braunen Feststoff bei tiefer Temperatur ermöglicht. V ist bei R.T. in THF, Toluol und Et_2O nicht beständig und zersetzt sich zu IV und *t*-BuNC. Dagegen ist das analoge PF_6^- -Salz $[(\text{t-BuNC})_5\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5]^+ (\text{PF}_6)^-$ (VI), welches aus IV, *t*-BuNC und TIPF_6 in Aceton dargestellt wird, in allen Lösungsmitteln bei R.T. stabil. Der Iodid-Ligand läßt sich in IV leicht gegen einen Cyanid-Liganden unter Bildung von *trans*- $\text{NC}(\text{t-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (VII) austauschen. Die Zusammensetzung und Struktur der neuen Komplexe II–VII wurde durch Elementaranalysen, IR-, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR sowie Massenspektren bestimmt.

Einleitung

Carbin-Komplexe der Zusammensetzung *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{NEt}_2$) [2–4] zeigen eine ausgesprochen hohe Reaktionsbereitschaft gegenüber Nucleophilen. Der Angriff des Nucleophils erfolgt entweder am Carbin-Kohlenstoff oder am Metall und ist grenzorbital-kontrolliert [5,6]. Einige charakteristische Beispiele dafür sind die Bildung von einkernigen Ylid-Komplexen der Formel $\text{X}(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{R})\text{PMe}_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) aus $\text{X}(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{CR}$ und PMe_3 [7], von zweikernigen Ylid-Komplexen der Formel $(\text{CO})_4\text{Re}(\mu\text{-CO})[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PMe}_3]\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) aus $(\text{CO})_5\text{ReM}(\text{CO})_4\text{-}[\equiv\text{CC}_6\text{H}_5]$ und PMe_3 [8,9], sowie von substituierten Carbin-Komplexen der Zusammensetzung $\text{X}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n\text{M}\equiv\text{CR}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; n = 1\text{--}4; \text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPh})_3, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{AsPh}_3, \text{t-BuNC}, \text{PMe}_3, \text{Alken}; \text{L}_2 = 2,2'\text{-Bipyridin}, 1,10\text{-Phenanthrolin}; \text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{NEt}_2$) aus $\text{X}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$ und L [1,10–19].

Der sukzessive Austausch von CO in *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$ -Komplexen gegen Liganden mit einem größeren σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis führt zu elektronenreichen Carbin-Komplexen und ist mit dramatischen Veränderungen in ihrem Reaktionsverhalten verbunden.

So werden elektronenreiche Carbin-Komplexe einem elektrophilen Angriff am Carbin-Kohlenstoff oder am Metall zugänglich. Die Protonierungen von $(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Os}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$), $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Me}, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$) und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WCNEt}_2$ mit HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) zu den Carben-Komplexen $(\text{Cl})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Os}[\text{C}(\text{H})\text{R}]$ [20], $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{I})\text{W}[\text{C}(\text{H})\text{R}]$ [21] und $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Cl})\text{W}[\text{C}(\text{H})\text{NEt}_2]$ [22], sowie von $\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4\text{W}\equiv\text{CH}$ und $\text{Cl}(\text{dmpe})_2\text{W}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CMe}_3$) mit HCl zu den Carbin-Komplexen $(\text{Cl})_2(\text{PMe}_3)_3(\text{H})\text{W}\equiv\text{CH}$ und $[(\text{Cl})(\text{dmpe})_2(\text{H})\text{W}\equiv\text{CR}]^+ \text{Cl}^-$ [23,24] demonstrieren dies eindrucksvoll.

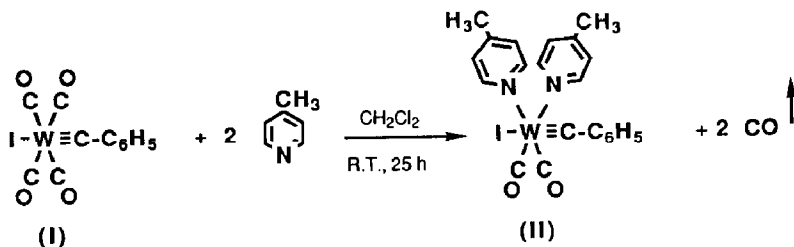
Nucleophile induzieren dagegen in elektronenreichen Carbin-Komplexen eine Carbin-Carbonyl-Kopplungsreaktion unter Bildung neutraler oder anionischer η^1 -

oder η^2 -Komplexe. Repräsentativ für diesen Reaktionsweg sind die Umsetzungen von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$) mit PMe_3 zu $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}[\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{CR}]$ und $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{W}[\text{C}(\text{CO})\text{R}]$ [25,26], von $\text{Br}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CR}$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin; $\text{R} = \text{Me}$, Ph) mit CN^- zu $[(\text{CN})_2(\text{CO})\text{L}_2\text{W}(\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{CR})]^-$ [27,28] und von $\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ mit $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2$ zu $[(\eta^2\text{-Et}_2\text{NCS}_2)_2(\text{CO})\text{W}(\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)]^-$ [29].

CC-Kopplungsreaktionen in Carbin-Komplexen, welche durch Elektrophile induziert werden, sind dagegen selten [21]. In Untersuchungen über das Reaktionsverhalten isonitrilsubstituierter Diethylaminocarbin-Komplexe vom Typ $\text{I}(\text{CO})_{4-n}(\text{t-BuNC})_n\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ fanden wir in diesem Zusammenhang, daß Protonen eine Kopplung des Carbin- mit einem Isonitril-Liganden zu einem Alkin-Liganden induzieren [30]. Dieser Kopplungsreaktion kommt besondere Bedeutung zu, da sie einen bis jetzt nur postulierten Mechanismus über Carbin-Komplex-Zwischenstufen [31] für die von Lippard et al. entdeckte, reduktive Kopplung zweier Isonitril-Liganden an einem Übergangsmetallzentrum [32] experimentell stützt. In diesem Zusammenhang ergeben sich Fragen nach dem Einfluß des Restes R im Carbin-Liganden und des Isonitril-Liganden auf den Ablauf der Kopplungsreaktion. Um diese Fragen beantworten zu können war es zunächst notwendig, die Synthese isonitril-substituierter Phenylcarbin-Komplexe auszuarbeiten, wovon wir hier berichten.

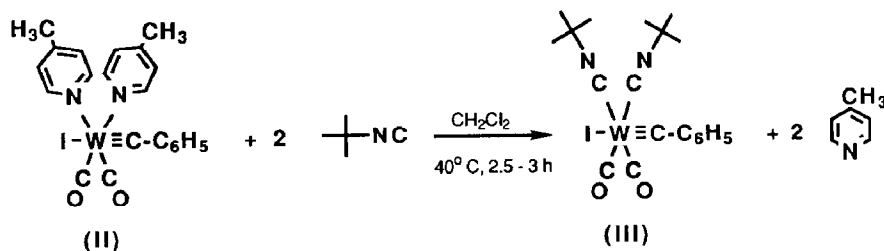
Präparative Ergebnisse

Die Substitution von zwei CO-Liganden im thermolabilen Komplex *trans*- $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (I) erfolgt durch γ -Picolin (4-Methylpyridin) in CH_2Cl_2 bei R.T. und führt quantitativ zum substituierten Carbin-Komplex II:



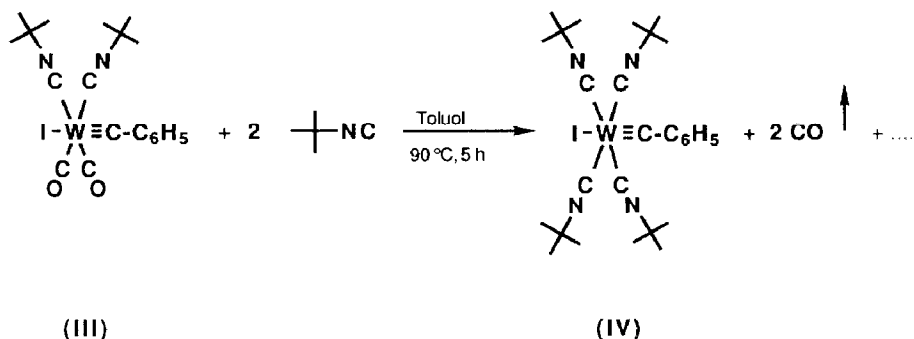
Komplex II wird als mikrokristallines, orangebraunes Pulver isoliert, welches in CH_2Cl_2 sehr gut, in Et_2O wenig und in Pentan unlöslich ist. Er zeichnet sich wie andere pyridin-substituierte Carbin-Komplexe [10,11,13,17,18] durch thermische Stabilität im festen Zustand und in Lösung aus.

Die Picolin-Liganden in II sind substitutionslabil. Ihr Austausch gegen *t*-BuNC führt quantitativ zu III:



Jedoch läuft diese Reaktion deutlich langsamer als die Umsetzung des analogen Diethylaminocarbin-Komplexes $\text{I}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (py: Pyridin) mit $t\text{-BuNC}$ ab (Reaktionszeit: 0.5 h in CH_2Cl_2 bei R.T.) [18]. III, ein gelbes, mikrokristallines Pulver, ist in CH_2Cl_2 und Toluol sehr gut, in Et_2O mäßig und in Pentan wenig löslich. Er ähnelt in seinen Eigenschaften dem bereits früher aus *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ und $t\text{-BuNC}$ in 66% Ausbeute dargestellten Bromo-Derivat $\text{Br}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ [10]. III zersetzt sich bei 118°C .

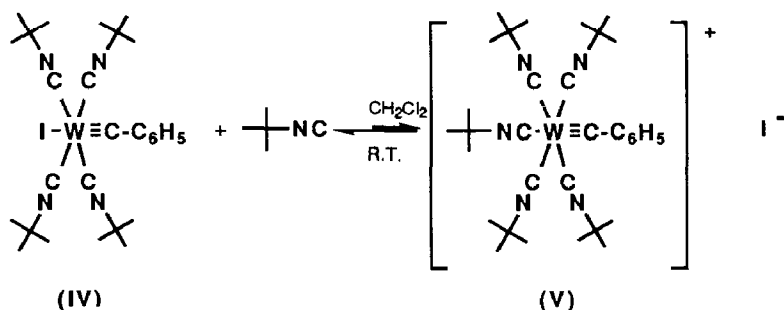
Die Umsetzung von III mit $t\text{-BuNC}$ im Molverhältnis 1/2,5 in Toluol bei 90°C führt unter Abspaltung der zwei CO-Liganden zu *trans*- $\text{I}(t\text{-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (IV):



IV wird als rotes, mikrokristallines, in CH_2Cl_2 , Toluol und Et_2O gut, in Pentan dagegen wenig lösliches Pulver in 65% Ausbeute isoliert. Es zersetzt sich bei 126°C . Seine Lösungen verfärben sich bei Luftzutritt braun. Verglichen mit *trans*- $\text{I}(t\text{-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [1] ist jedoch IV weniger luftempfindlich.

Bei der Umsetzung von III in IV beobachtet man intermediär die Bildung des trisubstituierten Komplexes $\text{I}(\text{CO})(t\text{-BuNC})_3\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ [33]. Jedoch reagiert er mit $t\text{-BuNC}$ zu IV weiter, bevor sich III vollständig umgesetzt hat. Eine Steuerung der Reaktion von III mit $t\text{-BuNC}$ zur ausschließlichen Bildung von $\text{I}(\text{CO})(t\text{-BuNC})_3\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ blieb trotz Variation der Reaktionstemperatur, des Lösungsmittels und des $t\text{-BuNC}/\text{III}$ -Molverhältnisses erfolglos. Dagegen ließ sich der analoge Diethylaminocarbin-Komplex $\text{I}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [18] nach früheren Untersuchungen mit $t\text{-BuNC}$ stufenweise zunächst zu $\text{I}(\text{CO})(t\text{-BuNC})_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und dann zu *trans*- $\text{I}(t\text{-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ thermisch decarbonylieren [1,19]. Darüber hinaus führt die thermische Decarbonylierung von III in Gegenwart von $t\text{-BuNC}$, anders als beim analogen Diethylaminocarbin-Komplex [1], nicht quantitativ zum carbonylfreien Komplex IV, da braungrüne Nebenprodukte bisher unbekannter Zusammensetzung entstehen, welche bei der chromatographischen Reinigung von IV an Kieselgel hängenbleiben und die Ausbeute auf 65% herabsetzen. Eine photochemische Decarbonylierung von III in Gegenwart von $t\text{-BuNC}$ wurde als alternative Synthese von IV in Toluol bei R.T. versucht. Sie führte jedoch zu einer Vielzahl anderer Produkte unbekannter Zusammensetzung und nicht zu IV [33].

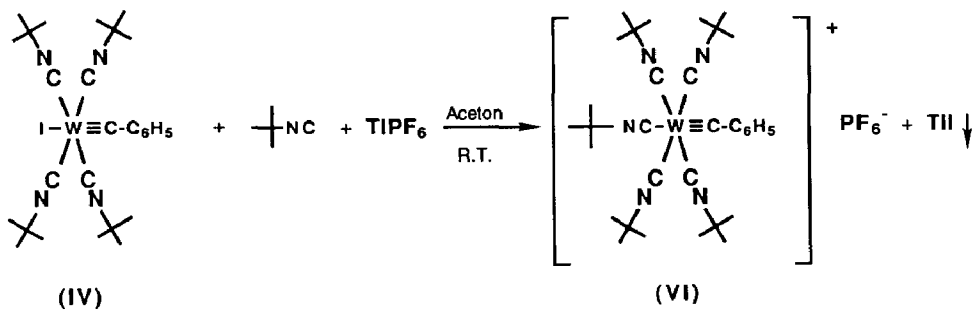
In Gegenwart von $t\text{-BuNC}$ stellt sich in CH_2Cl_2 bei R.T. ein Gleichgewicht zwischen IV und dem kationischen Carbin-Komplex $[(t\text{-BuNC})_5\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5]^+ \text{I}^-$ (V) ein, welches, wie NMR-spektroskopische Studien zeigen, auf der Seite von IV liegt [33]:



Im Gegensatz dazu liegt bei den analogen Diethylaminocarbin-Komplexen *trans*-I(t-BuNC)₄W≡CNET₂ und [(t-BuNC)₅W≡CNET₂]⁺I⁻ das Gleichgewicht in Gegenwart von t-BuNC vollständig auf der Seite des kationischen Carbin-Komplexes [1].

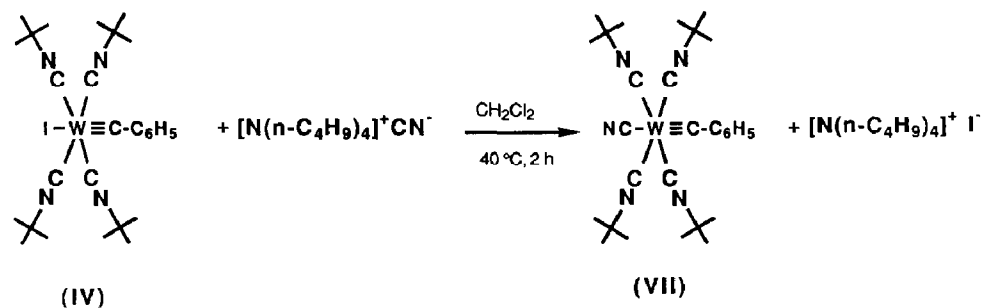
Das Gleichgewicht zwischen IV und V kann in CH₂Cl₂ durch einen Überschuß an t-BuNC auf die Seite von V verschoben und V als braunes, in CH₂Cl₂ sehr gut, in Et₂O und Pentan dagegen wenig lösliches Pulver isoliert werden. CH₂Cl₂-Lösungen von V sind bei Trockeneistemperatur längere Zeit ohne Zersetzung haltbar. Dagegen zersetzen sich bei R.T. Lösungen von V in CH₂Cl₂ teilweise und in THF vollständig zu IV. Sogar eine braune Suspension von V in Et₂O oder Toluol wandelt sich bei R.T. vollständig in eine rote Lösung von IV um. Im festen Zustand zersetzt sich V bei ca. 40 °C unter Bildung von IV. V ist somit wesentlich labiler als der analoge Diethylaminocarbin-Komplex [(t-BuNC)₅W≡CNET₂]⁺I⁻ (Zsp.: 167 °C; CH₂Cl₂- und THF-Lösungen sind bei R.T. beständig) [1].

Die Entfernung des nucleophil wirkenden Anions in V führt zu einer Stabilisierung des carbonylfreien, kationischen Carbin-Komplexes. So läßt sich in Aceton aus einer äquimolaren Mischung von IV und t-BuNC mit TlPF₆ das zu V analoge PF₆⁻-Salz VI als braunes, in CH₂Cl₂ und THF bei R.T. ohne Zersetzung gut, in Toluol, Et₂O und Pentan dagegen unlösliches Pulver isolieren:



AgPF₆ eignet sich für die Umwandlung von IV in VI nicht, da es IV oxidiert [33].

Die Umsetzung von IV mit [N(n-C₄H₉)₄]⁺CN⁻ in CH₂Cl₂ führt unter Austausch des Iodid-Liganden zum braunen Cyano-Komplex VII:



VII zersetzt sich bei 102°C. Seine Lösungen in CH₂Cl₂, Toluol und Et₂O sind hydrolyseempfindlich.

Substituierte, carbonylhaltige Phenylcarbin-Komplexe des Wolframs reagieren dagegen mit CN⁻ unter Insertion eines CO-Liganden in die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung zu anionischen η²-Ketenyl-Komplexen [27,28].

Die Abwesenheit von CO-Liganden in IV ist unserer Ansicht nach verantwortlich für die Unterbindung einer Kopplungsreaktion unter Beteiligung des Carbin-Liganden und die Entstehung des Substitutionsproduktes VII bei der Umsetzung von IV mit dem Nucleophil Cyanid.

Diethylaminocarbin-Komplexe verhalten sich anders. Eine nucleophil-induzierte Carbin-CO-Kopplungsreaktion ist bis heute nicht beobachtet worden. Deswegen führt die Umsetzung von Br(CO)₂L₂W≡CNEt₂-Komplexen (L₂ = 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin) mit KCN in MeOH ausschließlich zu Substitutionsprodukten [12].

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Der Phenylcarbin-Ligand hat ein schwächeres Donor/Akzeptor-Verhältnis als der Diethylaminocarbin-Ligand. Deswegen sind die Absorptionsbanden der ν(C≡N^tBu)- und ν(C≡O)-Streckschwingungen in den Phenylcarbin-Komplexen II–VII nach höheren Wellenzahlen verschoben (Tab. 1).

Die Komplexe II und III zeigen aufgrund der *cis*-Anordnung der CO- und t-BuNC-Liganden die charakteristischen Absorptionsbanden nahezu gleicher Intensität der kürzerwelligeren, symmetrischen A₁- und der längerwelligeren, asymmetrischen B₁-Schwingung [11,12,17,18,34,35].

Erwartungsgemäß hat der Austausch des Gegenanions I⁻ in V durch PF₆⁻ in VI keinen Einfluß auf die Lage der ν(C≡N^tBu)-Absorptionsbanden. Darüber hinaus

Tabelle 1

ν(C≡N^tBu)- und ν(C≡O)-Streckschwingungsfrequenzen von II–VII und der analogen Diethylaminocarbin-Komplexe in cm⁻¹, Lsm.: CH₂Cl₂

Komplex	ν(C≡N ^t Bu)	ν(C≡O)
I(CO) ₂ (pic) ₂ W≡CC ₆ H ₅ (II)	–	1988s, 1901s
I(CO) ₂ (pic) ₂ W≡CNEt ₂ [34]	–	1951s, 1852s
I(CO) ₂ (t-BuNC) ₂ W≡CC ₆ H ₅ (III)	2184m, 2167m	2015s, 1960s
I(CO) ₂ (t-BuNC) ₂ W≡CNEt ₂ [18]	2170m, 2143m	1980s, 1911s
I(t-BuNC) ₄ W≡CC ₆ H ₅ (IV)	2153w, 2097s, 2064m	–
I(t-BuNC) ₄ W≡CNEt ₂ [1]	2088sh, 2040s	–
[(t-BuNC) ₅ W≡CC ₆ H ₅] ⁺ I ⁻ (V)	2190m, 2155w, sh 2101s, 2060m, sh	–
[(t-BuNC) ₅ W≡CC ₆ H ₅] ⁺ (PF ₆) ⁻ (VI)	2191m, 2154w, sh 2102s, 2060m, sh	–
[(t-BuNC) ₅ W≡CNEt ₂] ⁺ I ⁻ [1]	2167m, 2131w, 2089s, 2041vs	–
NC(t-BuNC) ₄ W≡CC ₆ H ₅ (VII)	2155w, 2096s 2060m	–

sind die IR-Spektren von V und VI in KBr bis auf die Banden des PF_6^- -Anions bei 844 cm^{-1} (intensiv) und 559 cm^{-1} (mittelstark) nahezu identisch [33,36]. Eine Aufspaltung dieser Banden wird nicht beobachtet. Daher ist eine Erniedrigung der Oktaedersymmetrie von PF_6^- durch Wechselwirkung mit dem Carbin-Kation in VI unwahrscheinlich [37]. Die partielle Zersetzung von V zu IV läuft in CH_2Cl_2 relativ langsam ab, sodaß die Aufnahme des IR-Spektrums problemlos gelingt.

Die Substitution des Iodid-Liganden (IV) durch einen Cyano-Liganden (VII) führt zu keiner nennenswerten Verschiebung der $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ -Banden. Auch in $\text{X}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ -Komplexen ($\text{X} = \text{Br}, \text{CN}$; $\text{L}_2 = 2,2'$ -Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin) hatte man früher durch den Austausch eines Bromo- gegen einen Cyano-Liganden nur einen geringen Einfluß auf die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet [12].

In VII ist vermutlich die Bande für die $\nu(\text{CN})$ -Strettschwingung im Cyano-Liganden von der starken $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ -Absorptionsbande bei 2096 cm^{-1} überlagert.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2) bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen für die isonitril-substituierten Phenylcarbin-Komplexe III–VII. So beobachtet man für die t-Butylprotonen der chemisch äquivalenten Isonitril-Liganden in III, IV und VII jeweils ein Singulett. In V und VI liegen dagegen jeweils zwei chemisch nicht äquivalente Sorten von Isonitril-Liganden im Verhältnis 1/4 vor (Tab. 2). Im Gegensatz zu $[(t\text{-BuNC})_5\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+ \text{I}^-$ [1] liegt das Signal für den *trans*-ständig zum Carbin-Liganden angeordneten Isonitril-Liganden in V und VI jeweils bei höherem Feld als das analoge Signal für die *cis*-ständig angeordneten Isonitril-Liganden.

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten der Komplexe III–VII in CD_2Cl_2 ; chem. Verschiebungen in ppm rel. CDHCl_2 ($\delta = 5.32$ ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern

Komplex	$(\text{CH}_3)_3\text{CNC}$	C_6H_5	T ($^\circ\text{C}$)
III	1.56(18,s)	7.18–7.40(5,m)	+ 5
IV	1.51(36,s)	7.07–7.17(5,m)	+ 5
V	1.48(9,s); 1.51(36,s)	7.11–7.29(5,m)	– 40
VI	1.51(9,s); 1.53(36,s)	7.16–7.30(5,m)	+ 20
VII	1.52(36,s)	7.07–7.18(5,m)	+ 20

¹³C-NMR-Spektren

¹³C-NMR-Untersuchungen an Isonitril-Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe haben ergeben, daß eine Stärkung der Metall–Isonitril-Rückbindung zu einer Entschirmung des Isonitril-C-Signals führt [38]. Dieser Trend wurde später in isonitril-substituierten Diethylaminocarbin-Komplexen von Wolfram in niedriger und mittlerer Oxidationszahl wiederholt beobachtet [1,18,19,39] und setzt sich hier bei den niederwertigen Phenylcarbin-Komplexen III–VII fort. So führt die Substitution der CO-Liganden in III durch t-BuNC in IV über eine stärkere Metall–Isonitril-Rückbindung zu einer Entschirmung des Isonitril-C-Signals (III: $\delta = 143.0$

Tabelle 3

^{13}C -NMR-Daten der Komplexe III–VII in CD_2Cl_2 ; chem. Verschiebungen in ppm rel. CD_2Cl_2 ($\delta = 53.8$ ppm)

Komplex	Me_3CNC	Me_3CNC	C_6H_5	CN	Me_3CNC	CO	$\text{W}\equiv\text{C}$	T ($^\circ\text{C}$)
III	30.1	57.9	129.0; 129.2; 130.0 150.0	–	143.0	206.7	267.9	+ 5
IV	30.8	57.1	125.7 128.7 129.1 153.0	–	163.6	–	262.2	+ 5
V	30.0 ^a 30.8 ^b	57.5 ^b 57.7 ^a	126.5 127.8 128.1 151.2	–	133.3 ^a 155.9 ^b	–	279.9	– 40
VI	30.5 ^a 31.3 ^b	58.0 ^b 58.3 ^a	127.0 128.2 128.6 151.8	–	134.8 ^a 157.8 ^b	–	281.9	+ 20
VII	31.3	57.4	125.1 127.8 128.4 153.5	141.8	162.0	–	269.3	+ 20

^a *trans* relativ zum Carbin-Liganden. ^b *cis* relativ zum Carbin-Liganden.

ppm; IV: $\delta = 163.6$ ppm). Aus dem gleichen Grund zeigen die kationischen Verbindungen V und VI im Vergleich zu IV hochfeldverschobene Isonitril-C-Signale (Tab. 3). Dabei liegt das Signal des *trans*-ständig zum Carbin-Liganden (besserer π -Akzeptor) angeordneten Isonitril-Liganden in V ($\delta = 133.3$ ppm) und VI ($\delta = 134.8$ ppm) bei höherem Feld als das analoge Signal der vier, chemisch äquivalenten, *cis*-ständig angeordneten Isonitril-Liganden (V: $\delta = 155.9$ ppm; VI: $\delta = 157.8$ ppm).

Ähnlich wie bei den analogen Diethylaminocarbin-Komplexen [1,18] beobachtet man beim Übergang von III zu IV eine Hochfeld- und von IV zu V bzw. VI eine Tieffeldverschiebung des Carbin-C-Signals.

Massenspektren

Wie die analogen Diethylaminocarbin-Komplexe [1,19] zeigen die isonitril-substituierten Phenylcarbin-Komplexe bei der Elektronenstoßionisation ein recht einheitliches Fragmentierungsverhalten. Ausgehend vom Molekülion beobachtet man die Abspaltung von CO-, t-BuNC-Liganden sowie eine Fragmentierung der Isonitril-Liganden unter Abspaltung von Isobutylen ($\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$) und HNC (Tab. 4).

Experimenteller Teil

IR-Spektren: 5-DX Nicolet FT-IR-Spektrometer; ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: JEOL FT-NMR-Spektrometer GX 270 und GX 400; Massenspektren: Varian MAT CH7 Massenspektrometer, Elektronenstoßionenquelle IXB.

Tabelle 4

Massenspektren der Komplexe III und IV; m/e -Werte bez. auf das ^{184}W -Isotop

Komplex	m/e	Fragmentierung
III	622	M^+
	594	$[M - \text{CO}]^+$
	566	$[M - 2\text{CO}]^+$
	510	$[M - 2\text{CO} - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	454	$[M - 2\text{CO} - 2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	427	$[M - 2\text{CO} - 2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2 - \text{HNC}]^+$
	400	$[M - 2\text{CO} - 2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2 - 2\text{HNC}]^+$
IV	732	M^+
	649	$[M - ^1\text{BuNC}]^+$
	566	$[M - 2^1\text{BuNC}]^+$
	510	$[M - 2^1\text{BuNC} - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	454	$[M - 2^1\text{BuNC} - 2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	427	$[M - 2^1\text{BuNC} - 2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2 - \text{HNC}]^+$
	593	$[M - ^1\text{BuNC} - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	537	$[M - ^1\text{BuNC} - 2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$

Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N_2 - oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet (THF, Toluol und Et_2O über Na, Pentan über CaH_2 , Aceton über CaCl_2 und dynamische Trocknung mit Molekularsieb 3 Å und CH_2Cl_2 über P_2O_5 und Na/Pb-Legierung), mit Stickstoff gesättigt und vor Gebrauch frisch destilliert.

Soweit eine chromatographische Aufarbeitung der Rohprodukte nötig war, wurde diese an einer thermostatisierbaren Säule (Dimension l 45, d 1.5 cm) durchgeführt. Als stationäre Phase diente Kieselgel 60, Akt. I, Korngröße 0.063–0.2 mm, welches vorher im HV getrocknet und mit Stickstoff beladen wurde.

Die Synthese von I erfolgte nach [3] von $t\text{-BuNC}$ nach [40]. γ -Picolin wurde destilliert und über Molekularsieb 4 Å getrocknet.

1. $I(\text{CO})_2(\text{pic})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (II)

3.0 g (5.86 mmol) I werden bei -20°C in 150 ml CH_2Cl_2 gelöst, die Lösung mit 1.46 ml (15.0 mmol) γ -Picolin versetzt, auf R.T. gebracht und 25 h gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von gelb nach braunrot und die $\nu(\text{CO})$ -Banden von I im IR-Spektrum bei 2121 und 2037 cm^{-1} verschwinden. Man engt dann die Lösung auf einige ml ein und fällt II mit einer Et_2O /Pentan-Mischung (1/1) als orangebraunes, mikrokristallines Pulver aus. Ausbeute: 3.76 g (quantitative Reaktion).

Gef.: C, 39.26; H, 3.02; I, 19.65; N, 4.24; O, 5.05; W, 28.71. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{IN}_2\text{O}_2\text{W}$ (642.15) ber.: C, 39.28; H, 2.98; I, 19.76; N, 4.36; O, 4.98; W, 28.63%.

2. $I(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (III)

Eine braunrote Lösung von 2.0 g (3.11 mmol) II und 0.79 ml (6.98 mmol) $t\text{-BuNC}$ in 50 ml CH_2Cl_2 wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei nimmt die Farbe der Lösung einen helleren, braungelben Ton an. Man entfernt anschließend das Lösungsmittel im HV und chromatographiert den öligen Rückstand an Kieselgel bei

0 °C. Mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1/2) eluiert man eine gelbe Zone, aus welcher nach dem Einengen des Lösungsmittelgemisches auf einige ml III mit Pentan als gelbes, mikrokristallines Pulver ausgefällt wird. Ausbeute: 1.86 g (96% bez. auf II).

Gef.: C, 36.57; H, 3.71; I, 20.39; N, 4.29; O, 5.24; W, 29.75. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{IN}_2\text{O}_2\text{W}$ (622.16) ber.: C, 36.68; H, 3.73; I, 20.40; N, 4.50; O, 5.14; W, 29.55%.

3. *trans-I(t-BuNC)₄W≡CC₆H₅* (IV)

Eine Lösung von 1 g (1.61 mmol) III und 0.45 ml (3.98 mmol) t-BuNC in 60 ml Toluol wird 5 h bei 90 °C erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von gelb nach braunrot. Man engt anschließend das Lösungsmittel im HV zur Trockne ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel bei -5 °C. Mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ (1/1) eluiert man eine orange Zone, aus welcher nach dem Abziehen des Lösungsmittels IV als rotes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 760 mg (65% bez. auf III).

Gef.: C, 44.07; H, 5.53; I, 17.15; N, 7.22; W, 25.04. $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{IN}_4\text{W}$ (732.40) ber.: C, 44.28; H, 5.64; I, 17.33; N, 7.65; W, 25.10%.

4. $[(t\text{-BuNC})_5\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5]^+ \text{I}^-$ (V)

Zu einer Lösung von 200 mg (0.27 mmol) IV in 30 ml CH_2Cl_2 gibt man 0.2 ml (1.77 mmol) t-BuNC und rührt 45 min bei R.T. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von rot nach braun. Anschließend engt man die Lösung bei -40 °C auf einige ml ein, gibt kaltes (-78 °C) Pentan dazu und entfernt die leicht gelbe Lösung vom öligen, braunen Rückstand. Der Rückstand wird bei -78 °C in möglichst wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und V mit kaltem (-78 °C) Pentan als brauner, flockiger Niederschlag ausgefällt. Der Niederschlag wird im HV bei 0 °C getrocknet. Ausbeute: 160 mg (72% bez. auf IV).

Gef.: C, 46.76; H, 5.90; I, 15.70; N, 8.22; W, 22.14. $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{IN}_5\text{W}$ (815.53) ber.: C, 47.13; H, 6.18; I, 15.56; N, 8.59; W, 22.54%.

5. $[(t\text{-BuNC})_3\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5]^+ (\text{PF}_6)^-$ (VI)

Zu einer Lösung von 300 mg (0.41 mmol) IV und 0.05 ml (0.44 mmol) t-BuNC in 30 ml Aceton tropft man bei R. T. eine Lösung von 140 mg (0.40 mmol) TIPF_6 in 25 ml Aceton. Die rote Lösung wandelt sich augenblicklich unter Ausfallen von gelbem TII in eine braune Suspension um. Man filtriert ab, engt das braune Filtrat zur Trockne ein, nimmt den öligen Rückstand in einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ -Mischung (1/1.5) auf, filtriert erneut von wenig Unlöslichem ab und entfernt das Lösungsmittel aus dem Filtrat im HV. Der Rückstand wird in möglichst wenig CH_2Cl_2 gelöst und VI mit einer $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ -Mischung (1/10) ausgefällt. Braunes Pulver. Ausbeute: 310 mg (91% bez. auf IV).

Gef.: C, 45.70; H, 5.92; N, 8.17; W, 21.90. $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{F}_6\text{N}_5\text{PW}$ (833.59) ber.: C, 46.11; H, 6.05; N, 8.40; W, 22.06%.

6. *trans-NC(t-BuNC)₄W≡CC₆H₅* (VII)

Eine Lösung von 200 mg (0.27 mmol) IV in 30 ml CH_2Cl_2 wird mit einer Lösung von 80 mg (0.30 mmol) $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]^+ \text{CN}^-$ in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die rote Lösung nimmt dabei einen braunen Ton an. Man entfernt anschließend das Lösungsmittel im HV, suspendiert den Rückstand in einer $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ -Mischung (1/1), filtriert vom unlöslichen $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]^+ \text{X}^-$ (X =

I, CN) ab, engt das Filtrat auf einige ml ein und fällt VII mit Pentan aus. Braunes Pulver. Ausbeute: 145 mg (84% bez. auf IV).

Gef.: C, 52.77; H, 6.35; N, 10.82; W, 29.04. $C_{28}H_{41}N_5W$ (631.52) ber.: C, 53.26; H, 6.54; N, 11.09; W, 29.11%.

Dank

Wir danken Herrn Prof. W.A. Herrmann für die Bereitstellung von Institutsmitteln, Herrn M. Barth, Frl. U. Graf und Frl. L. Eidel für die Durchführung der Elementaranalysen und Herrn Prof. H.G. Alt für die Hilfestellung bei der Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 317.
- 2 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564.
- 3 E.O. Fischer und G. Kreis, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1673.
- 4 E.O. Fischer, W. Kleine, G. Kreis und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3542.
- 5 N.M. Kostic und R.F. Fenske, *Organometallics*, 1 (1982) 489.
- 6 J. Ushio, H. Nakatsuji und T. Yonezawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5892.
- 7 F.R. Kreißl, W. Uedelhoven und G. Kreis, *Chem. Ber.*, 110 (1978) 3283.
- 8 F.R. Kreißl, P. Friedrich, T.L. Lindner und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 314.
- 9 W. Uedelhoven, D. Neugebauer und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 183.
- 10 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805.
- 11 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 587.
- 12 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 69.
- 13 A. Mayr, G.A. McDermott und A.M. Dorries, *Organometallics*, 4 (1985) 608.
- 14 A. Mayr, A.M. Dorries, G.A. McDermott, S.J. Geib und A.L. Rheingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7775.
- 15 A. Mayr, A.M. Dorries, G.A. McDermott und D.V. Engen, *Organometallics*, 5 (1986) 1504.
- 16 A. Mayr, M.F. Asaro, M.A. Kjelsberg, K.S. Lee und D.V. Engen, *Organometallics*, 6 (1987) 432.
- 17 A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 309.
- 18 A.C. Filippou, E.O. Fischer und R. Paciello, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 127.
- 19 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 141.
- 20 G.R. Clark, K. Marsden, W.R. Roper und L.J. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6570.
- 21 J.A.K. Howard, J.C. Jeffery, J.C.V. Laurie, I. Moore, F.G.A. Stone und A. Stringer, *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) 23.
- 22 F.R. Kreißl, W.J. Sieber und M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C45.
- 23 S.J. Holmes, R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4599.
- 24 S.J. Holmes, D.N. Clark, H.W. Turner und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6322.
- 25 F.R. Kreißl, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 102.
- 26 F.R. Kreißl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3782.
- 27 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C21.
- 28 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 377.
- 29 A. Mayr, G.A. McDermott, A.M. Dorries, A.K. Holder, W.C. Fultz und A.L. Rheingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1986) 310.
- 30 A.C. Filippou in U. Schubert (Ed.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, S. 101.
- 31 R.N. Vrtis, Ch.P. Rao, S. Warner und S.J. Lippard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2669.
- 32 C.M. Giandomenico, C.T. Lam und S.J. Lippard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1263.
- 33 A.C. Filippou, unveröffentlichte Ergebnisse.

- 34 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 367.
- 35 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Publishers Ltd., London, 1967.
- 36 G.M. Begun und A.C. Rutenberg, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2212.
- 37 H.G. Mayfield und W.E. Bull, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2279.
- 38 D.L. Cronin, J.R. Wilkinson und L.J. Todd, *J. Magn. Res.*, 17 (1975) 353.
- 39 A.C. Filippou, *Polyhedron*, 8 (1989) 1285.
- 40 J. Casanova, N.D. Werner und R.E. Schuster, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 3473.