

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe

XCVII *. Carbonylhaltige und carbonylfreie Diethylaminocarbin-Komplexe von Wolfram in einer höheren Oxidationszahl mit Trimethylphosphit- und 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 1. Juni 1989)

Abstract

$\text{I}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**1**) contains two substitutionally labile pyridine ligands and is, therefore, a useful precursor for the synthesis of substituted diethylamino-carbyne complexes. Thus, its reaction with $\text{P}(\text{OMe})_3$ leads to an isomeric mixture of *cis* and *trans* $\text{I}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**2a**, **2b**). The complexes **2a** and **2b** can be separated by column chromatography on silica at low temperature. An isomerization of **2a** and **2b** occurs at room temperature in CH_2Cl_2 or Et_2O leading to a thermodynamic equilibrium, which favours the *trans* complex. **2a** and **2b** can be oxidatively decarbonylated by iodine to give the seven-coordinated, carbonyl containing, high-valent tungsten carbyne complex $(\text{I})_3(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**3**). In comparison, the tri-isonitrile substituted carbyne complexes $\text{I}(\text{CO})(\text{RNC})_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**4**: R = Me; **5**: R = *t*-Bu), which can be obtained from $\text{I}(\text{CO})_2(\text{RNC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ and RNC by thermal decarbonylation, react with iodine to give the seven-coordinated, carbonyl-free, high-valent tungsten carbyne complexes $(\text{I})_3(\text{RNC})_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**6**: R = Me; **7**: R = *t*-Bu). **6** and **7** react with RNC by displacement of one iodide ligand from the coordination sphere to yield the cationic compounds $[(\text{I})_2(\text{RNC})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ (**8**: R = Me; **9**: R = *t*-Bu). The composition and structure of the complexes have been determined by elemental analyses, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR and mass spectroscopy.

* XCVI. Mitteilung s. Ref. 59.

** Herrn Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet.

Zusammenfassung

$\text{I}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**1**) enthält zwei substitutionslabile Pyridin-Liganden und ist deshalb eine geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese von substituierten Diethylaminocarbin-Komplexen. So führt seine Umsetzung mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ zu einem Isomerengemisch aus *cis*- und *trans*- $\text{I}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**2a**, **2b**). Die Komplexe **2a** und **2b** können durch Chromatographie an Kieselgel bei tiefer Temperatur voneinander getrennt werden. Eine Isomerisierung von **2a** und **2b** findet bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 oder Et_2O statt und führt zu einem thermodynamischen Gleichgewicht, welches auf der Seite des *trans*-Komplexes liegt. **2a** und **2b** werden oxidativ mit Iod zum siebenfach koordinierten, carbonylhaltigen Carbin-Komplex $(\text{I})_3(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**3**) von Wolfram in einer hohen Oxidationszahl decarbonyliert. Dagegen reagieren die triisonitril-substituierten Carbin-Komplexe $\text{I}(\text{CO})(\text{RNC})_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**4**: R = Me; **5**: R = *t*-Bu), welche aus $\text{I}(\text{CO})_2(\text{RNC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und RNC durch thermische Decarbonylierung erhalten werden, mit Iod zu den siebenfach-koordinierten, carbonylfreien Carbin-Komplexen $(\text{I})_3(\text{RNC})_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**6**: R = Me; **7**: R = *t*-Bu) von Wolfram in einer hohen Oxidationszahl. Die Umsetzung von **6** und **7** mit RNC führt unter Verdrängung eines Iodid-Liganden aus der Koordinationssphäre zu den kationischen Verbindungen $[(\text{I})_2(\text{RNC})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ (**8**: R = Me; **9**: R = *t*-Bu). Die Zusammensetzung und Struktur der Komplexe wurden durch Elementaranalysen, IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR- und Massenspektren bestimmt.

Einleitung

Carbin-Komplexe sind Übergangsmetall-Verbindungen, welche eine Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung enthalten. Ihr Reaktionsverhalten wird entscheidend vom Rest R im Carbin-Liganden beeinflusst. Besonders eindrucksvoll läßt sich dieser Einfluß durch Vergleich der Reaktionen von Alkyl- oder Aryl- mit Diethylaminocarbin-Komplexen niedervalenter Metalle demonstrieren. So ermöglicht das größere σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis des Diethylaminocarbin-Liganden die Isolierung des kationischen Carbin-Komplexes $[(\text{CO})_5\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]\text{BF}_4$ aus $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OEt})\text{NEt}_2]$ und BF_3 [1]. Dagegen führt die Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OMe})\text{R}]$ (R = Me, Ph) mit BF_3 zu den neutralen Carbin-Komplexen *trans*- $\text{BF}_4(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CR}$, welche einen substitutionslabilen BF_4 -Liganden enthalten [2].

Methyl- und Phenylcarbin-Komplexe der Zusammensetzung *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$ (X = Cl, Br, I; M = Cr, W; R = Me, Ph) reagieren mit PMe_3 am Carbin-Kohlenstoff und bilden die Ylid-Komplexe $\text{X}(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{R})\text{PMe}_3]$ (X = Cl, Br, I; R = Me, Ph) bzw. $\text{Br}(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n\text{W}[\text{C}(\text{Ph})\text{PMe}_3]$ ($n = 1, 2$) [3,4]. Die Umsetzung des Diethylaminocarbin-Komplexes *trans*- $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ mit PMe_3 dagegen führt unter CO-Austausch zu den Substitutionsprodukten *trans*- $\text{I}(\text{CO})_{4-n}(\text{PMe}_3)_n\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($n = 1, 2$) [5].

In elektronenreichen Alkyl- und Arylcarbin-Komplexen induzieren Nucleophile eine Carbin-Carbonyl-Kopplungsreaktion unter Bildung neutraler oder anionischer η^1 - oder η^2 -Ketenyl-Komplexe. Repräsentativ für diesen Reaktionsweg sind die Umsetzungen von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CR}$ (R = Ph, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$) mit PMe_3 zu

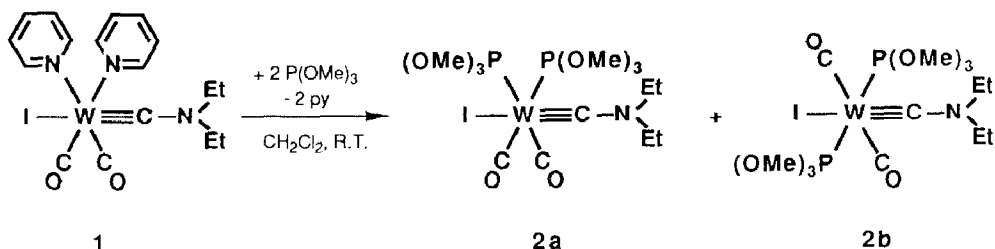
$\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{CO})\text{R}]$ und $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{W}[\eta^1\text{-C}(\text{CO})\text{R}]$ [6,7], $\text{Br}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CR}$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin; $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) mit KCN zu $\text{K}[(\text{CN})_2(\text{CO})\text{L}_2\text{W}(\eta^2\text{-C}(\text{CO})\text{R})]$ [8,9], $[(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{W}\equiv\text{CCH}_2\text{Ph}]\text{BF}_4$ mit $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2$ zu $(\eta^2\text{-Me}_2\text{NCS}_2)(\text{CO})(\text{dppe})\text{W}(\eta^2\text{-C}(\text{CO})\text{CH}_2\text{Ph})$ [10] und von $\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CPh}$ mit $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2$ zu $\text{Na}[(\eta^2\text{-Et}_2\text{NCS}_2)_2(\text{CO})\text{W}(\eta^2\text{-C}(\text{CO})\text{Ph})]$ [11]. Eine analoge Kopplungsreaktion dagegen wird bei den substituierten Diethylaminocarbin-Komplexen nicht beobachtet. Sie reagieren mit Nucleophilen unter Halogen- oder CO-Austausch. Charakteristische Beispiele dafür sind die Umsetzungen von $\text{X}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin) mit CN^- , AsPh_2^- und $[(\text{CO})_5\text{MEPh}_2]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) zu den neutralen Carbin-Komplexen $\text{NC}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$, $\text{Ph}_2\text{As}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und $(\text{CO})_5\text{M}(\mu\text{-EPh}_2)\text{W}(\text{CO})_2(\text{L}_2)(\text{CNEt}_2)$ [12–14], von $\text{X}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin) mit PR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) zu den kationischen Carbin-Komplexen $[(\text{PR}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+$ [15] und von $\text{X}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin) mit *cis*- $[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]^{2-}$ und *cis*- $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{PPh}_2)_2]^{2-}$ zu den anionischen Carbin-Komplexen $[(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^-$ und $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEt}_2)]^-$ [16,17]. Darüber hinaus zeigen Alkyl- und Arylcarbin-Komplexe ein von Diethylaminocarbin-Komplexen unterschiedliches Reaktionsverhalten gegenüber Oxidationsmitteln. Während sich *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{Ph}$) mit Br_2 in Dimethoxyethan zu den carbonylfreien Alkylidin-Verbindungen $(\text{Br})_3(\text{DME})\text{M}\equiv\text{CR}$ umsetzen [18], reagieren Diethylaminocarbin-Komplexe vom Typ $\text{I}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (*t*-BuNC, MeNC, PMe_3 ; $\text{L}_2 = 2,2'$ -Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) mit X_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) unter oxidativer partieller Decarbonylierung zu den carbonylhaltigen Carbin-Komplexen $(\text{I})_3(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{X})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [5,19–22]. Diese Verbindungen können als Brückenglied zwischen den klassischen Carbin-Komplexen vom Fischer Typ (niedervalentes Metall in einer Ligandensphäre von guten π -Akzeptoren) [23–27] und den klassischen Alkylidin-Komplexen vom Schrock-Typ (hochvalentes Metall in einer Ligandensphäre von guten π -Donoren) [28–31] angesehen werden [32,33].

Ihre hohe Reaktivität gegenüber Nucleophilen konnte in einer Vielzahl von Reaktionen demonstriert werden, sie wird auf die Anwesenheit von substitutionslabilen CO- und Halogeno-Liganden zurückgeführt [5,19,20,34,35]. In diesem Zusammenhang ist es von besonderem Interesse den Einfluß der Koordinationssphäre auf das Reaktionsverhalten dieser neuen Verbindungen zu studieren und daher die Synthese von Komplexen mit verschiedener Ligandensphäre anzustreben.

Präparative Ergebnisse

Ausgangsverbindung für die Synthese der hochvalenten, carbonylhaltigen und carbonylfreien Diethylaminocarbin-Komplexe ist $\text{I}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**1**), welches nach früheren Untersuchungen aus $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und Pyridin in quantitativer Ausbeute erhalten wird [5,22,36,37].

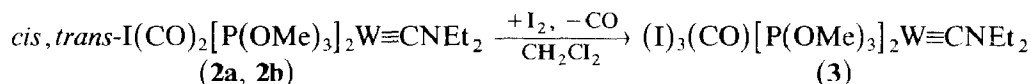
1 reagiert mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ unter Austausch der Pyridin-Liganden zum Isomerenmisch aus *cis*- und *trans*- $\text{I}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**2a**, **2b**):



1 verhält sich somit anders als der analoge Phenylcarbin-Komplex $\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CPh}$, welcher mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ unter Austausch der Pyridin- und eines CO-Liganden zu $\text{Cl}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_3\text{W}\equiv\text{CPh}$ reagiert [38]. Die Isomere **2a** und **2b** können chromatographisch an Kieselgel bei -10°C voneinander getrennt werden. Dabei wird das *cis*-Isomere **2a** als intensiv gelbes und das *trans*-Isomere **2b** als hellgelbes Pulver isoliert. Beide sind in CH_2Cl_2 , Et_2O und *n*-Pentan gut löslich.

Wir haben das thermochemische Verhalten der isomerenreinen Komplexe **2a** und **2b** untersucht und dabei festgestellt, daß sie im festen Zustand vor dem Schmelzen isomerisieren. Die Isomerisierung führt zu einem thermodynamischen Gleichgewicht, in welchem das *trans*-Isomere **2b** (ca. 90% bei 100°C) überwiegt [39]. Das Gleichgewichtsgemisch aus **2a** und **2b** färbt sich bei 130°C leicht braun und schmilzt anschließend bei 136°C ohne Zersetzung. Wir haben früher bei den analogen PMe_3 -Komplexen *cis*- und *trans*- $\text{I}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CN}(\text{Et})_2$ ebenfalls eine *cis/trans*-Isomerisierung im festen Zustand beobachtet. Sie lief jedoch deutlich langsamer als bei **2a** und **2b** ab, sodaß eine Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes bis zum Schmelzen nicht erreicht werden konnte und die Verbindungen deswegen verschiedene Schmelzpunkte zeigten [5]. Die Isomerisierung von **2a** und **2b** läuft in Lösung (CH_2Cl_2 oder Et_2O) bereits bei R.T. relativ schnell ab [39]. Daher führt die Umsetzung von **1** mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ anders als mit PMe_3 [5] nicht ausschließlich zum *cis*-Dicarbonyl-Substitutionsprodukt.

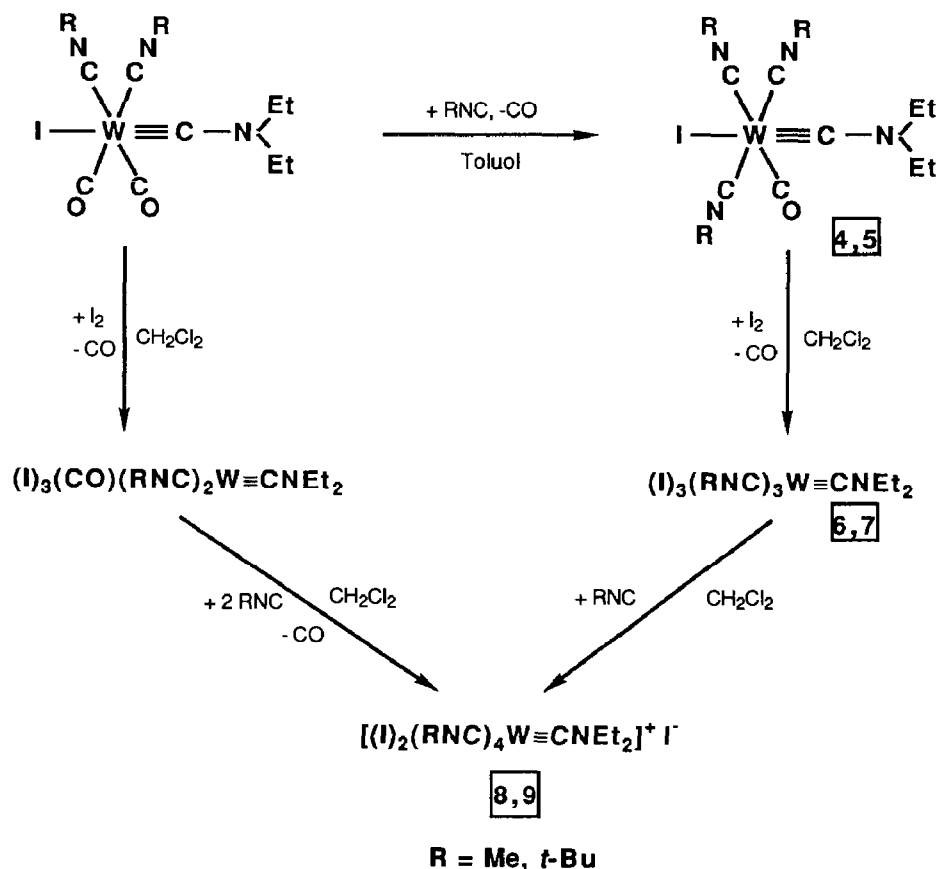
Die Isomere **2a** und **2b** werden mit Iod zum siebenfach-koordinierten, carbonylhaltigen, hochvalenten Carbin-Komplex $(\text{I})_3(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{W}\equiv\text{CN}(\text{Et})_2$ (**3**) oxidativ decarbonyliert:



3 wird als zimtfarbenes, hydrolyseempfindliches Pulver isoliert, welches in CH_2Cl_2 sehr gut, in Et_2O und *n*-Pentan dagegen unlöslich ist und sich beim Erhitzen unter Luftabschluß bei 103°C zersetzt. **3** reagiert mit Aceton und DMF (*N,N*-Dimethylformamid) zu carbonylfreien Produkten bisher unbekannter Zusammensetzung [39].

Für die Synthese neutraler, carbonylfreier Diethylaminocarbin-Komplexe von Wolfram in einer hohen Oxidationszahl hat sich die oxidative Decarbonylierung von trisubstituierten, niederwertigen Vorstufen als besonders effektiv erwiesen. Die quantitativen Umsetzungen der triisonitril-substituierten Carbin-Komplexe **4** und **5** mit Iod zu den Verbindungen **6** und **7** bestätigen dies eindrucksvoll (Schema 1).

4 wird in Analogie zu $\text{I}(\text{CO})(t\text{-BuNC})_3\text{W}\equiv\text{CN}(\text{Et})_2$ (**5**) aus $\text{I}(\text{CO})_2(\text{MeNC})_2\text{W}\equiv\text{CN}(\text{Et})_2$ und MeNC durch thermische Decarbonylierung in Toluol erhalten [40] und nach chromatographischer Reinigung als zitronengelbes, in CH_2Cl_2 sehr gut, in Et_2O und *n*-Pentan dagegen wenig lösliches Pulver isoliert (Schema 1). Es zersetzt sich bei



Schema 1. Synthese nieder- und hochvalenter isonitrilsubstituierter Diethylaminocarbene-Komplexe von Wolfram.

125°C. Die Komplexe **6** und **7** lassen sich als braunes, bzw. zimtfarbenes Pulver isolieren und zersetzen sich bei 115 bzw. 138°C. Beide sind in CH₂Cl₂ sehr gut, in Et₂O und *n*-Pentan dagegen unlöslich. Ihre Lösungen sind hydrolyseempfindlich.

Die Umsetzung von **6** und **7** mit RNC (R = Me, *t*-Bu) führt in CH₂Cl₂ unter Verdrängung eines Iodid-Liganden aus der Koordinationssphäre zu den hochvalenten, kationischen Carbin-Komplexen [(I)₂(RNC)₄W≡CNEt₂]⁺I⁻ (**8**: R = Me; **9**: R = *t*-Bu). **8** und **9** wurden bereits früher aus I(CO)₂(RNC)₂W≡CNEt₂ (R = Me, *t*-Bu) in einer Reaktionsfolge über (I)₃(CO)(RNC)₂W≡CNEt₂ synthetisiert (Schema 1) [20].

1,2-Dichlorethan-Lösungen von **3**, **6** und **7** leiten im Gegensatz zu **8** und **9** den Strom nicht [20].

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht zeichnen sich sämtliche nieder- und hochvalente Diethylaminocarbene-Komplexe von Wolfram durch eine starke Absorptionsbande in den IR-Spektren (KBr) bei ca. 1530–1620 cm⁻¹ aus, welche einer ν(C=N)-

Tabelle 1

$\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Stretschwingungen der Komplexe **1–9** sowie früher beschriebener, verwandter Diethylaminocarbin-Komplexe in cm^{-1}

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{NR})^a$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^a$	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$
$\text{I}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (1)	–	1953vs, 1855vs	1533s [5]
<i>cis</i> - $\text{I}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (2a)	–	1992vs, 1918vs	1550s
<i>trans</i> - $\text{I}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (2b)	–	1897vs	1577s
<i>cis</i> - $\text{I}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$	–	1970vs, 1884vs	1537s [5]
<i>trans</i> - $\text{I}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$	–	1870vs	1536s [5]
<i>cis</i> - $\text{I}(\text{CO})_2(\text{MeNC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$	2199s, 2175s	1985vs, 1915vs	1570s [20]
<i>cis</i> - $\text{I}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$	2170s, 2143s	1980vs, 1911vs	1563s [20]
$(\text{I})_3(\text{CO})(2,2'\text{-bipy})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$	–	1982vs	1580s [19]
$(\text{I})_3(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (3)	–	1988vs	1594s
$(\text{I})_3(\text{CO})(\text{MeNC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$	2226vs	2041s	1609s [20]
$(\text{I})_3(\text{CO})(\text{t-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$	2196vs	2040s	1600s [20]
$(\text{I})_3(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$	–	1912vs	1613s [5]
$\text{I}(\text{CO})(\text{MeNC})_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (4)	2186m, 2144s	1887s	1531m
$\text{I}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (5)	2151sh, 2112s, 2068sh	1882s	1533m [40]
$(\text{I})_3(\text{MeNC})_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (6)	2206vs	–	1578s
$(\text{I})_3(\text{t-BuNC})_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (7)	2176vs	–	1574s
$[(\text{I})_2(\text{MeNC})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+ \text{I}^-$ (8)	2250sh, 2216vs	–	1599s [20]
$[(\text{I})_2(\text{t-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+ \text{I}^-$ (9)	2216sh, 2203sh, 2183vs	–	1590s [20]

^a In CH_2Cl_2 . ^b In KBr.

Stretschwingung zugeordnet werden kann (Tab. 1). Sie liegt etwas niedriger als die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Stretschwingung von Imonium-Kationen $(\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'_2)^+$ [$\nu(\text{C}=\text{N})$: 1640–1690 cm^{-1}] [41] und höher als die $\nu(\text{C}-\text{N})$ -Stretschwingung von aliphatischen Aminen [$\nu(\text{C}-\text{N})$: 1020–1220 cm^{-1}] [42]. Somit sollte die Metall–Carbin-Bindung in Diethylaminocarbin-Komplexen durch die mesomeren Grenzstrukturen **A** und **B** beschrieben werden:



Beim Übergang von den nieder- zu den hochvalenten Diethylaminocarbin-Komplexen beobachtet man wegen der Abnahme der Elektronendichte am Metallzentrum und der stärkeren Beteiligung der Grenzstruktur **B** am Resonanzhybrid eine Verschiebung dieser Absorptionsbande nach höheren Wellenzahlen (vgl. **2a** oder **2b** mit **3**, **4** mit **6** und **5** mit **7**; Tab. 1). Der gleiche Trend wird bei den $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden beobachtet und kann ebenfalls mit der Abnahme der Elektronendichte am Wolfram und der damit verbundenen Schwächung der Metall–Isonitril- und Metall–Carbonyl-Rückbindung in den hochvalenten Carbin-Komplexen erklärt werden [43].

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren von **2–9** zeigen erwartungsgemäß ein Triplett und ein Quartett für die Methyl- und Methylen-Protonen der Diethylaminogruppe im

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten der Komplexe **2–9** in CD₂Cl₂; chem. Verschiebungen in ppm rel. CDHCl₂ (δ = 5.32 ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	NCH ₂ CH ₃	t-C ₄ H ₉ NC	NCH ₂ CH ₃	P(OCH ₃) ₃	CH ₃ NC	T (° C)
2a	1.15 (6,t) ³ J(HH) 7.3	–	3.17 (4,q) ³ J(HH) 7.3	3.63 (18,m) N 11.0 ^a	–	– 20
2b	1.14 (6,t) ³ J(HH) 7.3	–	3.18 (4,q) ³ J(HH) 7.3	3.67 (18,m) N 11.5	–	– 20
3	1.30 (6,t) ³ J(HH) 7.3	–	3.71 (4,q) ³ J(HH) 7.3	3.87 (18,m) N 9.7	–	+ 10
4	1.21 (6,t) ³ J(HH) 7.3	–	3.07 (4,q) ³ J(HH) 7.3	–	3.50 (3,s); 3.54 (6,s)	+ 25
5	1.24 (6,t) ³ J(HH) 7.3	1.46 (18,s); 1.48 (9,s)	3.06 (4,q) ³ J(HH) 7.3	–	–	+ 25 [40]
6	1.25 (6,t) ³ J(HH) 7.3	–	3.38 (4,q) ³ J(HH) 7.3	–	3.72 (9,s)	0
7	1.25 (6,t) ³ J(HH) 7.3	1.52 (27,s)	3.36 (4,q) ³ J(HH) 7.3	–	–	0
8	1.27 (6,t) ³ J(HH) 7.3	–	3.45 (4,q) ³ J(HH) 7.3	–	3.86 (12,s)	– 20 [20]
9	1.29 (6,t) ³ J(HH) 7.3	1.55 (36,s)	3.44 (4,q) ³ J(HH) 7.3	–	–	– 5 [20]

^a N = ³J(PH) + ⁴J(PH).

Carbin-Liganden. Darüber hinaus beobachtet man in **6–9** jeweils ein Singulett für die chemisch äquivalenten MeNC- und t-BuNC-Liganden. In **4** und **5** dagegen liegen jeweils zwei chemisch nicht äquivalente Sorten von Isonitril-Liganden im Verhältnis 2/1 vor (Tab. 2). Die Protonen der P(OMe)₃-Liganden in **2a–3** koppeln mit beiden Phosphoratomen und gehören zu einem Spinsystem vom Typ X₉AA'X'₉'. Für ein solches Spinsystem erwartet man nach Rechnungen ein Multiplett, welches aus einem Paar von Linien größter Intensität im Abstand $N = J_{AX} + J_{AX'}$ und einer Vielzahl (max. 36) innerer und äußerer Linien geringerer Intensität besteht [44]. Die ³¹P-entkoppelten Spektren von **2a–3** dagegen zeigen erwartungsgemäß jeweils ein Singulett für die Protonen der P(OMe)₃-Liganden.

¹³C-NMR-Spektren

Nach früheren Untersuchungen wird das ¹³C-Signal eines CO-Liganden in Metall-Komplexen der VI. Nebengruppe mit größerem σ-Donor/π-Akzeptor-Verhältnis des *trans*-ständig dazu angeordneten Liganden nach tieferem Feld verschoben [45]. Deswegen beobachtet man in **2a** ein entschirmters CO-Signal als in **2b** (Tab. 3).

Die Größe der J(CP)-Kopplungskonstante ist ein gutes Indiz für die relative Lage von Liganden in phosphan-substituierten Komplexen [46,47]. So ist das Carbin-C-Signal in **2a** und **2b** aufgrund der Kopplung mit den zwei chemisch äquivalenten *cis*-ständig angeordneten P(OMe)₃-Liganden in ein Triplett mit kleiner Kopplungskonstante aufgespalten.

Die relative Lage der CO- und P(OMe)₃-Liganden geht in **2a** und **2b** aus der Multiplizität des CO-Signals hervor. In **2a** bilden sie ein AA'XX'-, in **2b** dagegen

Tabelle 3

¹³C-NMR-Daten der Komplexe 2–9 in CD₂Cl₂; chem. Verschiebungen in ppm rel. CD₂Cl₂ (δ = 53.8 ppm); Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	NCH ₂ CH ₃	Me ₃ CNC; MeNC	NCH ₂ CH ₃	P(OCH ₃) ₃	Me ₃ CNC	RNC	CO	W≡C	T (°C)
2a	13.8	–	43.0 (t) ⁴ J(PC) 2.9	52.6 (m) ^a	–	–	207.0 (m) ^a	232.2 (t) ² J(PC) 15.1	–20
2b	14.2	–	43.3 (t) ⁴ J(PC) 4.3	52.6 (m) ^a	–	–	201.7 (t) ² J(PC) 11.1	236.6 (t) ² J(PC) 16.2	–20
3	12.4	–	45.4 (t) ⁴ J(PC) 4.2	57.4 (m) ^a	–	–	205.4 (t) ² J(PC) 14.0	– ^b	+10
4	14.1	29.7; 30.0 ^c	44.6	–	–	151.9; 154.4 ^c	210.0	235.9	+25
5 [40]	14.3	30.9 ^c ; 31.2	45.0	–	56.3; 56.9 ^c	152.7; 155.9 ^c	211.0	236.7	+25
6	15.0	31.9	43.5	–	–	135.3	–	245.4	0
7	15.5	29.4	43.8	–	58.4	136.0	–	245.7	0
8 [20]	14.8	32.9	45.1	–	–	129.5	–	250.4	0
9 [20]	14.9	29.4	45.4	–	59.8	129.5	–	251.1	–5

^a Für die Angabe der chemischen Verschiebung wurde das Zentrum des Multiplettsignals gewählt. ^b Das Carbin-C-Signal konnte nicht detektiert werden. ^c Signal für die C-Atome der *trans*-ständig zueinander angeordneten Isonitril-Liganden.

ein A_2X_2 -Spinsystem. Deswegen beobachtet man für die CO-Liganden in **2a** ein Multiplett und in **2b** ein Triplett mit kleiner Kopplungskonstante [48].

Eine Stärkung der Metall–Isonitril-Rückbindung führt in Metall–Isonitril-Komplexen der VI. Nebengruppe zur Entschirmung des Isonitril-C-Signals [49]. Demzufolge ordnen wir in **4** und **5** das entschirmtere Isonitril-C-Signal bei 154.4 und 155.9 ppm den *trans*-ständig zueinander angeordneten Isonitril-Liganden zu (Tab. 3).

Im Einklang mit früheren Befunden erscheint das Carbin-C-Signal in den hochvalenten Komplexen **6–9** bei tieferem Feld als in den niedervalenten Verbindungen **4** und **5** [5,20–22].

³¹P-NMR-Spektren

Das Auftreten von jeweils einem Singulett in den ³¹P-NMR-Spektren von **2a–3** bestätigt die chemische Äquivalenz der zwei P(OMe)₃-Liganden in diesen Komplexen (Tab. 4).

Massenspektren

Die Massenspektren der niedervalenten Komplexe **4** und **5** (Elektronenstoßionisation) sowie der hochvalenten Komplexe **6** und **7** (SIMS-Methode) wurden aufgenommen (Tab. 5). Man beobachtet ein ähnliches Fragmentierungsverhalten von **4–7** und von früher untersuchten isonitril-substituierten Diethylaminocarbin-Komplexen von Wolfram wie die Abspaltung von CO-, RNC- und Iodo-Liganden vom Molekülion, die Fragmentierung von *t*-BuNC-Liganden unter Abspaltung von Isobuten (Me₂C=CH₂) sowie die Eliminierung eines Ethylradikals aus dem Diethylaminocarbin-Liganden [21,22,40,50,51].

Diskussion

Wir konnten neue Beispiele für den Reaktivitätsunterschied zwischen Diethylamino- und Phenylcarbin-Komplexen finden. $I(CO)_2(py)_2W\equiv CNEt_2$ (**1**) reagiert mit P(OMe)₃ unter Austausch der Pyridin-Liganden zum Isomerengemisch aus *cis*- $I(CO)_2[P(OMe)_3]_2W\equiv CNEt_2$ (**2a**) und *trans*- $I(CO)_2[P(OMe)_3]_2W\equiv CNEt_2$ (**2b**). Der analoge Phenylcarbin-Komplex $Cl(CO)_2(py)_2W\equiv CPh$ dagegen führt mit

Tabelle 4

³¹P-NMR-Daten der Komplexe **2a–3** in CD₂Cl₂; chem. Verschiebungen in ppm rel. ext. 85% H₃PO₄-Lösung; Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	³¹ P	T (°C)
2a	133.3	– 20
	¹ J(WP) 380.9	
2b	136.9	– 20
	¹ J(WP) 419.9	
3	98.7	– 20
	¹ J(WP) 358.9	

Tabelle 5

Massenspektren der Komplexe 4–7; m/e -Werte bezogen auf das ^{184}W -Isotop

Komplex	m/e	Fragmentierung
4	518	$[M - \text{CO}]^+$
	505	$[M - \text{MeNC}]^+$
	477	$[M - \text{CO} - \text{MeNC}]^+$ (Basispeak)
	448	$[M - \text{CO} - \text{MeNC} - \text{Et}]^+$
	407	$[M - \text{CO} - \text{MeNC} - \text{Et} - \text{MeNC}]^+$
	393	$[M - \text{CO} - \text{MeNC} - \text{Et} - \text{EtNC}]^+$
	378	$[M - \text{MeNC} - \text{I}]^+$
5	672	M^+
	644	$[M - \text{CO}]^+$
	561	$[M - \text{CO} - {}^t\text{BuNC}]^+$
	505	$[M - \text{CO} - {}^t\text{BuNC} - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	449	$[M - \text{CO} - {}^t\text{BuNC} - 2 \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$ (Basispeak)
6	645	$[M - \text{I}]^+$
	604	$[M - \text{I} - \text{MeNC}]^+$
	563	$[M - \text{I} - 2 \text{MeNC}]^+$
	518	$[M - 2 \text{I}]^+$ (Basispeak)
	477	$[M - 2 \text{I} - \text{MeNC}]^+$
7	771	$[M - \text{I}]^+$
	688	$[M - \text{I} - {}^t\text{BuNC}]^+$ (Basispeak)
	632	$[M - \text{I} - {}^t\text{BuNC} - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	605	$[M - \text{I} - 2 {}^t\text{BuNC}]^+$
	549	$[M - \text{I} - 2 {}^t\text{BuNC} - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	644	$[M - 2 \text{I}]^+$
	561	$[M - 2 \text{I} - {}^t\text{BuNC}]^+$
	505	$[M - 2 \text{I} - {}^t\text{BuNC} - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	449	$[M - 2 \text{I} - {}^t\text{BuNC} - 2 \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$

$\text{P}(\text{OMe})_3$ unter Substitution der Pyridin-Liganden und Abspaltung eines CO-Liganden zum trisubstituierten Carbin-Komplex $\text{Cl}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_3\text{W}\equiv\text{CPh}$ [38].

Zwischen **2a** und **2b** liegt wie bei den analogen PMe_3 -substituierten Isomeren *cis*- $\text{I}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und *trans*- $\text{I}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ein thermodynamisches Gleichgewicht vor, welches auf der Seite des *trans*-Isomeren liegt [5]. Die gegenseitige Umwandlung von **2a** zu **2b** ist jedoch sowohl im festen Zustand als auch in Lösung deutlich schneller als bei den PMe_3 -Verbindungen. Eine solche Isomerisierungsreaktion ist bisher bei Phenylcarbin-Komplexen nicht beobachtet worden. Ausgehend von *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CPh}$ - und $\text{X}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CPh}$ -Komplexen erhält man mit Donoren L stets nur die *cis*-Dicarbonyl-Substitutionsprodukte $\text{X}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CPh}$ [4,52,53,54]. Als einzige Ausnahme ist bisher die Umsetzung von *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{CPh}$ mit $\text{P}(\text{OPh})_3$ bekannt, die ausschließlich zum *trans*-Isomeren $\text{Br}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Cr}\equiv\text{CPh}$ führt [4].

Die sauber ablaufenden Oxidationen von **2a** bzw. **2b**, **4** und **5** mit Iod zu $(\text{I})_3(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**3**), $(\text{I})_3(\text{MeNC})_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**6**) und $(\text{I})_3(\text{t-BuNC})_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**7**) demonstrieren die Flexibilität des Diethylaminocarbin-Liganden, carbonylhaltige und carbonylfreie, hochvalente Verbindungen zu bilden

[5,19–22]. Niedervalente Phenylcarbin-Komplexe dagegen reagieren mit Halogenen nur zu carbonylfreien Oxidationsprodukten [18].

Darüber hinaus besteht ein auffallender Unterschied zwischen den hochvalenten Diethylamino- und Phenylcarbin-Komplexen in der Koordinationszahl. Während erstere nach bisherigen Erkenntnissen ausschließlich siebenfach-koordiniert vorliegen, bevorzugen letztere die vier- und sechsfache Koordination [18,55,56].

Experimenteller Teil

IR-Spektren: 5-DX Nicolet FT-IR-Spektrometer; ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: JEOL FT-NMR-Spektrometer GX 270; ^{31}P -NMR-Spektren: JEOL FT-NMR-Spektrometer FX 90Q; Massenspektren: Varian MAT CH7 Massenspektrometer, Elektronenstoßionenquelle IXB.

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 (CH_2Cl_2 und $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ über P_2O_5 und Na/Pb-Legierung, Et_2O und Toluol über Na, Pentan über CaH_2), mit Stickstoff gesättigt und vor Gebrauch frisch destilliert.

Soweit eine chromatographische Aufarbeitung der Rohprodukte nötig war, wurde diese an einer thermostatisierbaren Säule (Dimension $l = 45$ cm, $d = 1.5$ cm) durchgeführt. Als stationäre Phasen dienten Kieselgel (0.063–0.2 mm, Akt. I) oder Al_2O_3 (0.063–0.2 mm, neutral, Akt. I), welche vorher im HV getrocknet und mit Stickstoff beladen wurden.

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. Sämtliche Verbindungen wurden unter Argon abgewogen und die Konzentration durch Zugabe definierter Lösungsmittelvolumina eingestellt. 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 R42/2 mit einer Genauigkeit von $\pm 0.01^\circ\text{C}$ gemessen.

Die Synthese von **1**, $\text{I}(\text{CO})_2(\text{RNC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (R = Me, *t*-Bu) und **5** erfolgte nach [5,20,40], von MeNC nach [57] und *t*-BuNC nach [58]. $\text{P}(\text{OMe})_3$ wurde vor Gebrauch destilliert.

1. *cis*- und *trans*- $\text{I}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**2a**, **2b**)

Eine Lösung von 360 mg (0.59 mmol) **1** in 50 ml CH_2Cl_2 wird mit 0.15 ml (1.27 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ versetzt und 1 h bei R. T. gerührt. Die gelbe Lösung wird zur Trockne eingengt und der Rückstand an Kieselgel bei -10°C chromatographiert. Mit Pentan/ Et_2O (3/1) eluiert man zunächst eine blaßgelbe Zone, aus welcher nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei -10°C der *trans*-Komplex **2b** als hellgelbes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 105 mg (25% bez. auf **1**).

Gef.: C, 22.89; H, 4.16; I, 18.28; N, 1.90; P, 8.39; W, 26.51; $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{INO}_8\text{P}_2\text{W}$ (699.06) ber.: C, 22.34; H, 4.04; I, 18.15; N, 2.00; O, 18.31; P, 8.86; W, 26.30%.

Anschließend eluiert man mit Et₂O/Pentan (2/1) eine orangegelbe Zone, aus welcher man nach dem Abziehen des Lösungsmittels **2a** als intensiv gelbes, mikrokristallines Pulver erhält. Ausbeute: 285 mg (69% bez. auf **1**).

Gef.: C, 22.36; H, 4.02; I, 17.55; N, 1.80; O, 18.24; P, 8.81; W, 26.39; C₁₃H₂₈INO₈P₂W (699.06) ber.: siehe oben.

2. (I)₃(CO)[P(OMe)₃]₂W≡CNEt₂ (**3**)

Eine Lösung von 200 mg (0.29 mmol) des Isomerengemisches aus **2a** und **2b** in 30 ml CH₂Cl₂ wird bei –40 °C tropfenweise mit einer Lösung von 72 mg (0.28 mmol) I₂ in 20 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich unter augenblicklicher Entfärbung der violetten I₂-Lösung von gelb nach orange. Man bringt anschließend auf R.T., rührt 1 h, engt das Lösungsmittel der inzwischen braunrot gewordenen Reaktionslösung auf wenige ml ein und fällt **3** mit Et₂O als zimtfarbenedes, mikrokristallines Pulver aus. Ausbeute: 260 mg (98% bez. auf **2a** oder **2b**).

Gef.: C, 15.69; H, 3.13; I, 40.79; N, 1.51; O, 12.21; P, 6.63; W, 20.10; C₁₂H₂₈I₃NO₇P₂W (924.86) ber.: C, 15.58; H, 3.05; I, 41.17; N, 1.51; O, 12.11; P, 6.70; W, 19.88%.

3. I(CO)(MeNC)₃W≡CNEt₂ (**4**)

Eine gelbe Lösung von 500 mg (0.94 mmol) I(CO)₂(MeNC)₂W≡CNEt₂ in 50 ml Toluol wird mit 0.08 ml (1.47 mmol) MeNC versetzt und 2 h bei 80 °C erhitzt. Die Farbe der Lösung nimmt dabei einen braunen Ton an. Anschließend engt man das Lösungsmittel zur Trockne ein und chromatographiert den Rückstand an Al₂O₃ bei 0 °C. Mit CH₂Cl₂/Et₂O (1/1) eluiert man eine gelbe Zone, aus welcher nach dem Einengen des Lösungsmittels auf wenige ml **4** mit Pentan als zitronengelbes Pulver ausgefällt wird. Ausbeute: 350 mg (68% bez. auf I(CO)₂(MeNC)₂W≡CNEt₂).

Gef.: C, 26.28; H, 3.49; I, 23.70; N, 10.00; O, 2.55; W, 33.45; C₁₂H₁₉IN₄OW (546.06) ber.: C, 26.39; H, 3.51; I, 23.24; N, 10.26; O, 2.93; W, 33.67%.

4. (I)₃(MeNC)₃W≡CNEt₂ (**6**)

Zu einer zitronengelben Lösung von 140 mg (0.26 mmol) **4** in 30 ml CH₂Cl₂ tropft man bei –30 °C eine Lösung von 65 mg (0.26 mmol) I₂ in 10 ml CH₂Cl₂ zu. Unter augenblicklicher Entfärbung der violetten I₂-Lösung ändert sich die Farbe der Reaktionslösung nach orange. Man bringt anschließend auf R.T., rührt 10 min, engt die inzwischen orangebraun gewordene Lösung auf wenige ml ein und fällt **6** mit Et₂O als braunes Pulver aus. Ausbeute: 190 mg (96% bez. auf **4**).

Gef.: C, 17.42; H, 2.46; I, 48.56; N, 7.34; W, 23.87; C₁₁H₁₉I₃N₄W (771.86) ber.: C, 17.12; H, 2.48; I, 49.32; N, 7.26; W, 23.82%.

5. (I)₃(*t*-BuNC)₃W≡CNEt₂ (**7**)

Zu einer zitronengelben Lösung von 240 mg (0.36 mmol) **5** in 50 ml CH₂Cl₂ tropft man bei –30 °C eine Lösung von 91 mg (0.36 mmol) I₂ in 20 ml CH₂Cl₂ zu. Die Farbe der Reaktionslösung wandelt sich sofort in orange um. Man bringt anschließend auf R.T., rührt 10 min und arbeitet die inzwischen orangebraun gewordene Lösung analog wie unter 4. beschrieben auf. Zimtfarbenedes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 310 mg (97% bez. auf **5**).

Gef.: C, 26.72; H, 4.24; I, 42.20; N, 6.15; W, 20.51; C₂₀H₃₇I₃N₄W (898.10) ber.: C, 26.75; H, 4.15; I, 42.39; N, 6.24; W, 20.47%.

6. $[(I)_2(MeNC)_4W\equiv CNEt_2]^+ I^-$ (**8**) aus **6** und MeNC

Eine Lösung von 200 mg (0.26 mmol) **6** in 30 ml CH_2Cl_2 wird mit 17 μ l (0.31 mmol) MeNC versetzt und 30 min bei R.T. gerührt. Anschließend engt man die braune Lösung auf wenige ml ein und fällt **8** mit einer Et_2O /Pentan-Mischung aus. Braunes Pulver. Ausbeute: 205 mg (97% bez. auf **6**). Die Identifizierung der Verbindung **8** erfolgte durch Vergleich ihrer IR-, 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten mit den Daten aus der Literatur [20].

7. $[(I)_2(t-BuNC)_4W\equiv CNEt_2]^+ I^-$ (**9**) aus **7** und t-BuNC

Eine Lösung von 250 mg (0.28 mmol) **7** in 40 ml CH_2Cl_2 wird mit 0.04 ml (0.35 mmol) t-BuNC versetzt und 30 min bei R.T. gerührt. Die braune Reaktionslösung wird wie unter 6. beschrieben aufgearbeitet. Ockerfarbenedes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 265 mg (97% bez. auf **7**). Die Identifizierung vom Komplex **9** gelang durch Vergleich seiner IR-, 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten mit den Daten aus der Literatur [20].

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 und ^{31}P -NMR-Spektren.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, U. Schubert und K. Ackermann, Chem. Ber., 115 (1982) 3141.
- 2 E.O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F.R. Kreißl, Chem. Ber., 111 (1978) 2765.
- 3 F.R. Kreißl, W. Uedelhoven und G. Kreis, Chem. Ber., 111 (1978) 3283.
- 4 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreißl, Chem. Ber., 110 (1977) 805.
- 5 A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, J. Organomet. Chem., 339 (1988) 309.
- 6 F.R. Kreißl, P. Friedrich und G. Huttner, Angew. Chem., 89 (1977) 110; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 102.
- 7 F.R. Kreißl, K. Eberl und W. Uedelhoven, Chem. Ber., 110 (1977) 3782.
- 8 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und K. Ackermann, J. Organomet. Chem., 254 (1983) C21.
- 9 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 276 (1984) 377.
- 10 K.R. Birdwhistell, T.L. Tonker und J.L. Templeton, J. Amer. Chem. Soc., 107 (1985) 4474.
- 11 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.
- 12 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 296 (1985) 69.
- 13 A.C. Filippou, E.O. Fischer, K. Öfele und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 11.
- 14 A.C. Filippou, E.O. Fischer, H.G. Alt und U. Thewalt, J. Organomet. Chem., 326 (1987) 59.
- 15 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 340 (1988) 331.
- 16 A.C. Filippou und E.O. Fischer, J. Organomet. Chem., 330 (1987) C1.
- 17 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.
- 18 A. Mayr und G.A. McDermott, J. Amer. Chem. Soc., 108 (1986) 548.
- 19 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 344 (1988) 215.
- 20 A.C. Filippou, E.O. Fischer und R. Paciello, J. Organomet. Chem., 347 (1988) 127.
- 21 A.C. Filippou und E.O. Fischer, J. Organomet. Chem., 341 (1988) C35.
- 22 A.C. Filippou und E.O. Fischer, J. Organomet. Chem., 349 (1988) 367.

- 23 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.
- 24 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 59.
- 25 E.O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 1.
- 26 E.O. Fischer, U. Schubert und H. Fischer, *Pure and Appl. Chem.*, 50 (1978) 857.
- 27 W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 167.
- 28 J.D. Fellmann, G.A. Rupprecht, C.D. Wood und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5964.
- 29 D.N. Clark und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6774.
- 30 J.H. Wengrovius, J. Sancho und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3932.
- 31 D.S. Edwards, L.V. Biondi, J.W. Ziller, M.R. Churchill und R.R. Schrock, *Organometallics*, 2 (1983) 1505.
- 32 F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 89.
- 33 H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- 34 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 654.
- 35 A.C. Filippou, *Polyhedron*, im Druck.
- 36 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreißl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C53.
- 37 E.O. Fischer, W. Kleine, G. Kreis und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3542.
- 38 A. Mayr, A.M. Dorries, G.A. McDermott und D.V. Engen, *Organometallics*, 5 (1986) 1504.
- 39 A.C. Filippou, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 40 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 141.
- 41 C. Sandorfy in S. Patai (Hrsg.), *The chemistry of the carbon nitrogen double bond*, Interscience, London, 1970.
- 42 J. Zabicky, in S. Patai (Hrsg.), *The chemistry of the amino group*, Interscience, London, 1968.
- 43 K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley and Sons, New York, 1978.
- 44 R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275.
- 45 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 46 P.S. Braterman, D.W. Milne, E.W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1027.
- 47 G.M. Bodner, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2694.
- 48 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1983.
- 49 D.L. Cronin, J.R. Wilkinson und L.J. Todd, *J. Magn. Res.*, 17 (1975) 353.
- 50 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 149.
- 51 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 317.
- 52 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 587.
- 53 A. Mayr, G.A. McDermott und A.M. Dorries, *Organometallics*, 4 (1985) 608.
- 54 G.A. McDermott, A.M. Dorries und A. Mayr, *Organometallics*, 6 (1987) 925.
- 55 M.L. Listemann und R.R. Schrock, *Organometallics*, 4 (1985) 74.
- 56 J.H. Freudenberger und R.R. Schrock, *Organometallics*, 5 (1986) 1411.
- 57 J. Casanova, R.E. Schuster und N.D. Werner, *J. Chem. Soc.*, (1963) 4280.
- 58 J. Casanova, N.D. Werner und R.E. Schuster, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 3473.
- 59 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.