

*Journal of Organometallic Chemistry*, 276 (1984) 377–385  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## ÜBERGANGSMETALL-CARBIN-KOMPLEXE

### LXXVI \*. NEUE ANIONISCHE $\eta^2$ -KETEN-KOMPLEXE DES WOLFRAMS

ERNST OTTO FISCHER\*, ALEXANDER C. FILIPPOU,

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

und HELMUT G. ALT

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

(Eingegangen den 8. Juni 1984)

#### Summary

$\text{Br}(\text{CO})_2\text{LWCR}$  complexes ( $\text{L} = 1,10\text{-phenanthroline (}o\text{-phen), 2,2'-bipy}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) react with  $\text{KCN}$  to yield new anionic  $\eta^2$ -ketenyl complexes of tungsten  $[\text{L}(\text{CO})(\text{CN})_2\text{W}(\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})]^-$ , which have been isolated and characterised as  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}^+$  salts.

#### Zusammenfassung

$\text{Br}(\text{CO})_2\text{LWCR}$ -Komplexe ( $\text{L} = 1,10\text{-Phenanthrolin (}o\text{-phen), 2,2'-bipy}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) reagieren mit  $\text{KCN}$  unter Bildung neuer anionischer  $\eta^2$ -Keten-Komplexe des Wolframs  $[\text{L}(\text{CO})(\text{CN})_2\text{W}(\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})]^-$ , die als  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}^+$ -Salze isoliert und charakterisiert wurden.

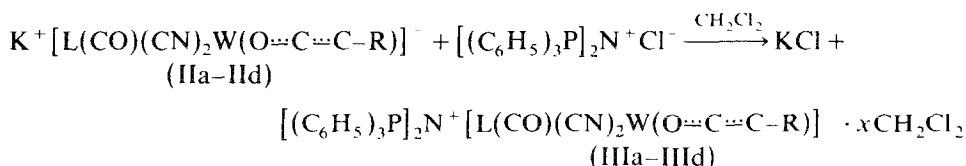
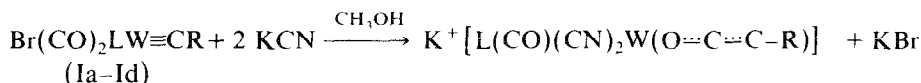
#### Einleitung

Im Gegensatz zu neutralen und kationischen Übergangsmetall-Carbin-Komplexen, die bei der Umsetzung von Übergangsmetall-Carben-Komplexen mit Bortrihalogeniden bei tiefen Temperaturen erhalten werden können [2,3] sind bis heute keine anionischen Carbin-Komplexe isoliert worden. In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage, ob thermisch stabile substituierte Carbin-Carbonyl-Komplexe durch Ersatz einer CO- gegen eine CN-Gruppe in anionische Carbin-Komplexe umgewandelt werden können.

\* LXXV. Mitteilung siehe Lit. 1.

## Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von  $\text{Br}(\text{CO})_2\text{LWCR}$  ( $\text{L} = o\text{-phen}, 2,2'\text{-bipy}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) [4] mit  $\text{KCN}$  im Molverhältnis 1/2 bei  $25^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  führt unter Austausch von  $\text{Br}$  gegen  $\text{CN}$  und gleichzeitigem Einbau eines  $\text{CO}$  in die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung überraschend zum ersten (IIIa) [5,6] und nun auch weiteren anionischen  $\eta^2$ -Keten-Komplexen (IIIb,c,d) eines Übergangsmetalls. Inzwischen sind andere Verbindungen von ähnlichem Bautyp bekannt geworden [7,8].



	L	R	x
a	<i>o</i> -phen	$\text{C}_6\text{H}_5$	2.0
b	<i>o</i> -phen	$\text{CH}_3$	1.60
c	2,2'-bipy	$\text{C}_6\text{H}_5$	0.70
d	2,2'-bipy	$\text{CH}_3$	1.14

Die Komplexe IIa–IIId lassen sich in Form schwarzer, luftempfindlicher Kristalle IIIa–IIId mit  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}^+$  (PPN)<sup>+</sup> [9] als grossem Gegenkation und variierendem Gehalt an Kristall- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  analysenrein isolieren. Die Zahl  $x$  der im Kristallgitter eingebauten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküle hängt von den Kristallisationsbedingungen ab. Die Komplexe sind in DMF relativ gut, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  wenig und in Diethylether, Tetrahydrofuran, Pentan nicht löslich. Die Löslichkeit der Komplexe nimmt in der Reihenfolge  $2,2'\text{-bipy} > o\text{-phen}$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3$  ab.

Thermogravimetrische Untersuchungen im  $\text{N}_2$ -Strom zeigen bei der Heizgeschwindigkeit von  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  die Abspaltung von Kristall- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als klare Stufe mit der theoretisch erwarteten relativen Gewichtsabnahme, der sich die Zersetzung der Substanzen anschliesst (s. Tab. 1).

Mit sinkender Heizgeschwindigkeit setzt die Abspaltung von Kristall- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und die anschliessende Zersetzung bei tieferen Temperaturen ein. Eine Abhängigkeit

TABELLE 1  
THERMOGRAVIMETRISCHE ERGEBNISSE

Komplex	Abspaltungstemperatur von Kristall- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( $^\circ\text{C}$ )	Zersetzungstemperatur ( $^\circ\text{C}$ )	rel. Gewichtsabnahme (%)	
			beob.	Theorie
IIIa	33	157	13.7	13.4
IIIb	42	158	11.4	11.6
IIIc	32	108	5.0	5.2
IIId	– <sup>a</sup>	100	6.0 <sup>a</sup>	8.7

<sup>a</sup> Die theoretische relative Gewichtsabnahme wird nicht beobachtet, da die Abspaltung von Kristall- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter  $30^\circ\text{C}$  beginnt.

der Abspaltungs- oder der Zersetzungstemperatur vom verwendeten Schutzgas und der Einwaage wurde nicht festgestellt. Die Phenanthrolin-Komplexe sind stabiler als die analogen Bipyridyl-Komplexe und bauen das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fester in das Kristallgitter ein.

Vom Komplex IIIa wurde bereits eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt [6].

### Spektroskopische Untersuchungen

#### IR-Spektren

Die IR-Spektren (KBr-Presslinge) der Verbindungen IIIa–IIIId zeigen im Carbonylbereich drei Banden, eine für die transständig-angeordneten Cyanogruppen, eine für den CO-Liganden und eine für die CO-Streckschwingung der Ketenylgruppe. Lage und Intensität der Banden gehen aus Tabelle 2 hervor.

Eine Abhängigkeit der Bandenlage vom Liganden L (L = 2,2'-bipy, *o*-phen) wird aufgrund des gleichstarken  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnisses von 2,2'-Bipyridyl und 1,10-Phenanthrolin nicht beobachtet. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe im Ketenliganden erhöht die Elektronendichte am Metall mehr als die  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe und verursacht eine stärkere Rückbindung vom Metall zum endständigen CO-Liganden.

Die CO-Streckschwingungsfrequenz der Ketenylgruppe liegt bei den methylsubstituierten Komplexen ebenfalls tiefer als bei den phenylsubstituierten Komplexen. Die gleiche Abhängigkeit der Bandenlage des CO-Liganden vom Liganden L und vom Substituenten R wird in den Lösungsspektren der Verbindungen IIIa–IIIId beobachtet (s. Tab. 3).

Der Wechsel des Lösungsmittels von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  bewirkt in allen

TABELLE 2

IR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN IIIa–IIIId IM BEREICH DER  $\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN ( $\text{cm}^{-1}$ ), IN KBr

Komplex	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO}_{\text{Keten}})$
IIIa	2092w	1870–1860vs	1685s
IIIb	2092w	1860–1850vs	1665s
IIIc	2092w	1870–1860vs	1680s
IIIId	2092w	1860–1850vs	1665s

TABELLE 3

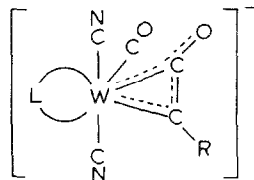
ZUSAMMENSTELLUNG DER IR-ABSORPTIONEN DER VERBINDUNGEN IIIa–IIIId IM  $\nu(\text{CO})$ -BEREICH ( $2200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ); LÖSUNGSMITTEL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (a) BZW.  $\text{CH}_3\text{OH}$  (b)

Komplex	Solvens	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$
IIIa	a	2091	1870
IIIa	b	2095	1902
IIIb	a	2091	1860
IIIb	b	2095	1897
IIIc	a	2091	1870
IIIc	b	2095	1902
IIIId	a	2092	1858
IIIId	b	2096	1895

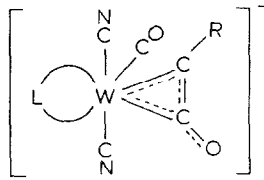
Komplexen eine erhebliche Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ -Absorption des CO-Liganden zu höheren Wellenzahlen. Dies dürfte auf eine Wechselwirkung der Ketenanionen mit dem Lösungsmittel  $\text{CH}_3\text{OH}$  über Wasserstoffbrücken zurückzuführen sein. So beobachtet man in aprotischen Lösungsmitteln wie DMF, HMPT,  $\text{CH}_3\text{CN}$  keine derartige Verschiebung.

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

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen IIIa, IIIb, IIIc beweisen eindeutig das Vorliegen zweier Stereoisomere:



(A)



(B)

( III a, A R =  $\text{C}_6\text{H}_5$  , L = *o*-phen ,  
 III b, A R =  $\text{CH}_3$  , L = *o*-phen ,  
 III d, A R =  $\text{CH}_3$  , L = 2,2'-bipy )

( III a, B R =  $\text{C}_6\text{H}_5$  , L = *o*-phen ,  
 III b, B R =  $\text{CH}_3$  , L = *o*-phen ,  
 III d, B R =  $\text{CH}_3$  , L = 2,2'-bipy )

Man beobachtet deswegen für die Protonen des Restes R in allen drei vermessenen Verbindungen jeweils zwei Signale. In allen drei Verbindungen ist das eine Signal (IIIa:  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  7.38 ppm; IIIb:  $\delta(\text{CH}_3)$  3.03 ppm; IIIc:  $\delta(\text{CH}_3)$  2.91 ppm) inten-

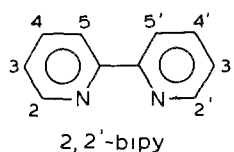
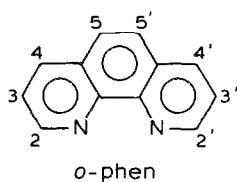
TABELLE 4

$^1\text{H-NMR}$ -DATEN DER VERBINDUNGEN IIIa, IIIb, IIIc SOWIE VON  $\text{PPN}^+ \text{Cl}^-$  IN  $\text{DMF-d}_7$  BEI  $-20^\circ\text{C}$  (Chem. Verschiebungen in  $\delta$  rel.  $\text{DMF-d}_7$ ,  $\delta$  2.74, 2.90, 8.04 ppm; rel. Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (Hz) in Klammern)

Komplex	$\delta(\text{PPN}^+)$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta(2,2'\text{-bipy}; \textit{o}\text{-phen})$	$\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$
IIIa	7.58, 7.63, 7.64, 7.68, 7.73, 7.77, 7.84 (30, m).	7.38(5,s), 7.45(s).	8.24, 8.73, 8.82, 8.91, 9.01 (6,m), 9.65 (1,d/6), 10.02 (1,d/6).	5.80 (4,s)	-
IIIb	7.59, 7.64, 7.65, 7.68, 7.73, 7.78, 7.85 (30, m).	-	8.23, 8.79, 8.88, 8.97, (6,m), 9.66 (1,d/6), 10.66 (1,d/6).	5.84 (3,1,s)	3.03 (3,s) 3.32 (s).
IIIc	7.60, 7.65, 7.66, 7.69, 7.74, 7.79, 7.86 (30, m).	-	8.21, 8.24, 8.69, 8.78, (6,m), 9.33 (1,d/5), 10.29 (1,d/5).	5.85 (2,2,s)	2.91 (3,s), 3.24 (s).
$\text{PPN}^+ \text{Cl}^-$	7.59, 7.66, 7.67, 7.70, 7.75, 7.80 7.87 (30,m).	-	-	-	-

siver als das andere (IIIa:  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  7.45 ppm; IIIb:  $\delta(\text{CH}_3)$  3.32 ppm; IIIId:  $\delta(\text{CH}_3)$  3.24 ppm). Die an kristallinem IIIa durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigte das Vorliegen des Stereoisomeren IIIa, **A**. Plausibel aufgrund sterischer Überlegungen kann das intensivere Signal bei 7.38 ppm den Protonen des Phenylringes im Stereoisomeren IIIa, **A** und das schwächere Signal bei 7.45 ppm den Phenylprotonen im Stereoisomeren IIIa, **B** zugeordnet werden. Aus dem relativen Intensitätsverhältnis der Signale könnte man auf das Molverhältnis **A/B** schliessen, eine genaue Angabe ist jedoch bei IIIa wegen des benachbarten, intensiven Signals der Phenylprotonen vom Kation  $\text{PPN}^+$  nicht möglich. In Analogie zu IIIa können die Signale bei 3.03 und 2.91 ppm den  $\text{CH}_3$ -Protonen der Stereoisomeren IIIb,**A** und IIIId,**A** zugeordnet werden, während die entschirmteren Signale bei 3.32 und 3.24 ppm den  $\text{CH}_3$ -Signalen von IIIb,**B** und IIIId,**B** entsprechen. Das Molverhältnis **A/B** ist in beiden Fällen 3/1.

Das scharfe Singulett bei ca. 5.8 ppm stammt von den Protonen des Kristall- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die relative Intensität dieses Signals gibt den aus den thermogravimetrischen und analytischen Daten ermittelten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gehalt ungefähr wieder.



Die Protonen 2 und 2' in  $\alpha$ -Stellung zum N-Atom der Heteroaromaten o-phen und 2,2'-bipy haben in den Komplexen IIIa, IIIb und IIIId unterschiedliche chemische Umgebung und sind somit diastereotop. Aus diesem Grund beobachtet man für 2 und 2' zwei Signale (IIIa:  $\delta$  9.65, 10.02 ppm; IIIb:  $\delta$  9.66, 10.66 ppm; IIIId:  $\delta$  9.33, 10.29 ppm), die wegen Kopplung mit den Protonen 3 und 3' in ein Dublett aufgespalten sind.

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Trotz der schlechten Löslichkeit der Verbindungen IIIa, IIIb, IIIId gelingt es durch Wahl des Lösungsmittels  $\text{DMF-}d_7$  und durch Erhöhung der Anzahl von Akkumulationen die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufzunehmen. Bei den schwerlöslichen methylsubstituierten  $\eta^2$ -Keten-Anionen IIIb und IIIId war trotzdem die Zugabe von  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  als Relaxationsmittel erforderlich um die Signale der langsam relaxierenden <sup>13</sup>C-Kerne vom endständigen CO-Liganden und vom terminalen Kohlenstoffatom des Keten-Liganden (C-Keten) zu beobachten (Tab. 5).

Die  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Komplexe zeigen die erwarteten drei Signale für das terminal gebundene CO und den dihapto-gebundenen Keten-Liganden. Aufgrund der unzureichenden Löslichkeit der Substanzen werden Kopplungen zum <sup>183</sup>W-Isotop nicht beobachtet. Daher erfolgt die Zuordnung der Signale in Analogie zu den neutralen  $\eta^2$ -Keten-Komplexen [10]. Bei IIIa können die intensiveren Signale ( $\delta$  229.3, 210.4, 202.8 ppm) dem CO- und dem Ketenliganden im Stereoisomeren IIIa,**A**, die schwächeren Signale ( $\delta$  231.7, 207.4, 201.2 ppm) dem CO- und dem Ketenliganden im Stereoisomeren IIIa,**B** in Analogie zu den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zugeordnet werden. Bei IIIb und IIIId werden aufgrund der geringeren Löslichkeit und des Molverhältnisses **A/B** = 3/1 nur die analogen Signale der Stereoisomeren

TABELLE 5

$^{13}\text{C}$ -NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN IIIa, IIIb, IIIc SOWIE VON  $\text{PPN}^+ \text{Cl}^-$  IN  $\text{DMF-}d_7$  BEI  $-20^\circ\text{C}$  (chem. Verschiebungen in  $\delta$  rel.  $\text{DMF-}d_7$   $\delta$  30.1, 35.3, 162.7 ppm)

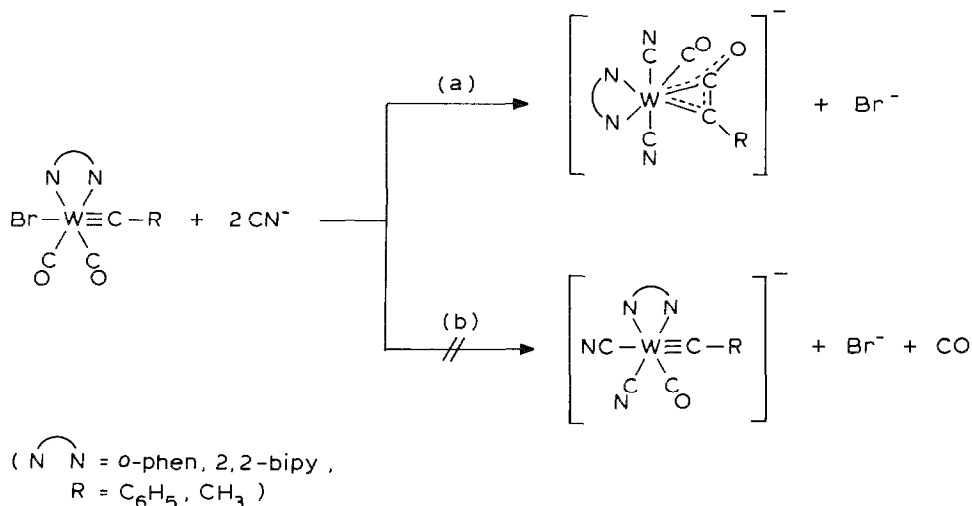
Komplex	W-CO	CO-Keten	C-Keten	$\text{C}_{\text{Aromaten}}; \text{C}_{\text{CN}}$	$\text{C}_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$	$\text{C}_{\text{CH}_3}$
IIIa,A	229.3	210.4	202.8	125.30,125.57, 125.65,127.7	55.5	-
IIIa,B	231.7	207.4	201.2	129.0,129.9, 130.2,130.4, 130.5,130.8 131.45,132.7, 133.0,133.2, 134.4,138.0, 139.9,144.8, 145.7,146.7, 151.9,155.3, 155.6.		
IIIb,A	230.0	211.0	204.9	125.6,125.7,126.6;	55.7	20.3
IIIb,B	-	-	-	127.7,128.7,130.0; 130.3,130.4,130.5; 130.6,131.5,132.9; 133.1,133.4,134.4; 137.9,139.8,145.1; 146.9,152.3,155.4; 156.2,		23.9
IIIc,A	230.0	210.6	204.1	125.6,125.7,127.0 127.4,129.9,130.2	55.6	20.3
IIIc,B	-	-	-	130.5,132.8,133.1, 133.3,134.4,138.8, 139.3,140.7,151.3, 151.6,154.0,155.2, 155.9,		23.8
$\text{PPN}^+ \text{Cl}^-$	-	-	-	125.57,125.65,129.7 129.9,130.2,130.3, 130.5,130.6,132.6, 132.7,133.0,133.2, 133.4,134.3.		

IIIb,A und IIIc,A beobachtet. Die Stereoisomerie wird hier am  $\text{CH}_3$ -Signal sichtbar, wobei das intensivere Signal (IIIb:  $\delta$  20.3; IIIc:  $\delta$  20.3 ppm) dem  $\text{CH}_3$ -Signal der Stereoisomeren IIIb,A und IIIc,A, das schwächere Signal (IIIb:  $\delta$  23.9; IIIc:  $\delta$  23.8 ppm) dem  $\text{CH}_3$ -Signal der Stereoisomeren IIIb,B und IIIc,B entspricht. Weiterhin beobachtet man neben dem Singulett-Signal für das Kristall- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei ca. 55.6 ppm die Signale für die C-Atome der Aromaten zwischen 125.3 und 156.2 ppm, die sich mit dem Signal der beiden Cyanoliganden überlagern. Eine eindeutige Zuordnung der Signale ist in diesem Bereich nicht möglich.

## Diskussion

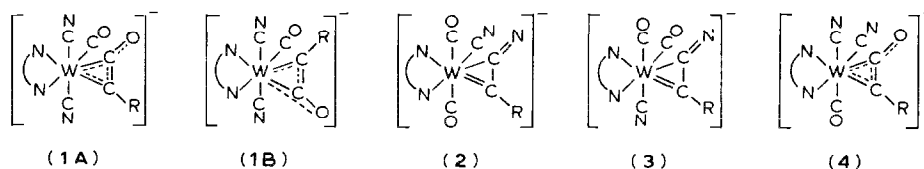
Beim Angriff des Nucleophils  $\text{CN}^-$  auf das Wolframatom der thermisch stabilen substituierten Carbin-Carbonyl-Komplexe vom Typ  $\text{Br}(\text{CO})_2\text{LWCR}$  ( $\text{L} = o\text{-phen}$ , 2,2'-bipy;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ) entstehen unter Austausch von Br gegen CN und

gleichzeitigem Einbau eines CO in die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung siebenfach-koordinierte, anionische  $\eta^2$ -Keten-Komplexe eines Übergangsmetalls (Schema 1, Reaktionsweg (a)). Der Einbau des CO in die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung verhindert die Bildung der erwarteten sechsfach-koordinierten Carbin-Anionen, die unter Freisetzung von CO (Schema 1, Reaktionsweg (b)) erfolgen sollte.



SCHEMA 1

Die Zusammensetzung der mit dem grossen Kation PPN<sup>+</sup> isolierten Keten-Anionen konnte elementaranalytisch gesichert werden. Die an IIIa durchgeführte Röntgenstrukturanalyse [6] sowie IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren beweisen eindeutig das Vorliegen von Struktur **1A** und in Lösung in geringerer Menge von Struktur **1B** für die Keten-Anionen:

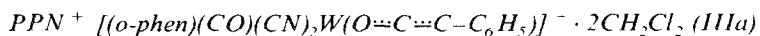


Die grosse Ähnlichkeit der IR-Spektren im Carbonylbereich und der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Verbindungen IIIa–IIIId mit den analogen Spektren neutraler  $\eta^2$ -Keten-Komplexe wie  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]W(O=C=C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [10] zeigt, dass in den Komplexen IIIa–IIIId eine Ketenylgruppe als dihapto-3-Elektronen-Ligand wirkt und dem Wolfram Edelgaskonfiguration verleiht. Somit werden Strukturisomere wie **2** und **3** ausgeschlossen. Im IR-Spektrum der Verbindungen IIIa–IIIId beobachtet man eine einzelne Bande für die CN-Liganden, die somit transständig zueinander angeordnet sein müssen. Das Stereoisomere **4** wird somit ebenfalls ausgeschlossen. Die Existenz des Stereoisomeren **1B** konnte eindeutig aufgrund der <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren nachgewiesen werden. Aus sterischen Gründen liegt es in geringerer Menge als **1A** vor. Die thermogravimetrischen Messungen zeigen, dass die Verbindungen IIIa–IIIId oberhalb Raumtemperatur das Kristall-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter

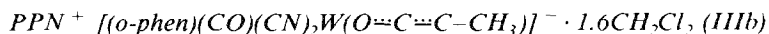
Zerstörung des Kristallgitters abspalten. Sie sind wie neutrale  $\eta^2$ -Keten-Komplexe thermisch stabil.

### Experimenteller Teil

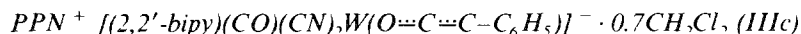
IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 283 B ( $\nu(\text{CO})$ -Bereich); Perkin-Elmer-Modell 577 (KBr);  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: JEOL FT NMR FX-90Q-Gerat;  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: JEOL FT NMR-Spektrometer FX-90Q. Die thermogravimetrischen Messungen wurden an der Thermowaage der Fa. Perkin-Elmer durchgeführt. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , Mg, Na/Pb,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) und mit Stickstoff gesättigt. Die Verbindungen Ia–Id [4,11], sowie  $\text{PPN}^+ \text{Cl}^-$  [9] wurden nach Literaturangaben hergestellt.



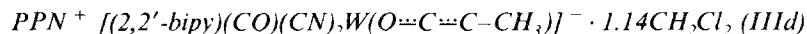
Darstellung siehe Lit. 6.



Entsprechend der Darstellung von IIIa werden 1.5 g (2.85 mmol) Ib mit 386.5 mg KCN (5.94 mmol) in 25 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $25^\circ\text{C}$  umgesetzt. Nach der Zugabe von 2 g  $\text{PPN}^+ \text{Cl}^-$  (3.48 mmol) in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zur violetten Lösung entfernt man das Solvens im Hochvakuum, nimmt den Rückstand in 70 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf, filtriert ab und verarbeitet das blaue Filtrat analog zu IIIa. Durch langsames Abkühlen einer bei  $25^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (4/3) gesättigten Lösung auf  $-10^\circ\text{C}$  erhält man schwarze, analysenreine Kristalle von IIIb, die am Hochvakuum bei  $-20^\circ\text{C}$  getrocknet werden. Gef.: C, 56.62; H, 3.83; O, 3.12; N, 5.46; Cl, 9.08; W, 15.22.  $\text{C}_{55.6}\text{H}_{44.2}\text{O}_2\text{N}_5\text{Cl}_{3.2}\text{P}_2\text{W}$  (1173.6) ber.: C, 56.90; H, 3.79; O, 2.72; N, 5.96; Cl, 9.66; W, 15.66%.



2.12 g (3.75 mmol) Ic werden in 35 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $25^\circ\text{C}$  mit 569 mg KCN (8.34 mmol) umgesetzt. Nach der Zugabe von 2.08 g  $\text{PPN}^+ \text{Cl}^-$  (3.62 mmol) in 60 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zur violetten Lösung zieht man das Solvens im Hochvakuum ab, nimmt den Rückstand in 60 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und filtriert ab. Das blauschwarze Filtrat wird analog zu IIIa weiterverarbeitet. Durch langsames Abkühlen einer bei  $25^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (1/1) gesättigten Lösung auf  $-5^\circ\text{C}$  erhält man analysenreine, schwarze Kristalle, die am Hochvakuum bei  $-20^\circ\text{C}$  getrocknet werden. Gef.: C, 60.78; H, 4.07; O, 3.11; N, 5.95; Cl, 4.04; W, 16.03.  $\text{C}_{57.7}\text{H}_{44.4}\text{O}_2\text{N}_5\text{Cl}_{1.4}\text{P}_2\text{W}$  (1135.2) ber.: C, 61.05; H, 3.94; O, 2.82; N, 6.17; Cl, 4.37; W, 16.19%.



1.92 g (3.81 mmol) Id werden mit 528 mg KCN (8.1 mmol) in 20 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $25^\circ\text{C}$  umgesetzt. Nach der Zugabe von 2.28 g  $\text{PPN}^+ \text{Cl}^-$  (3.97 mmol) in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zur grünen Lösung entfernt man das Solvens im Hochvakuum, nimmt den Rückstand in 75 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf, filtriert ab und verarbeitet das grüne Filtrat analog zu IIIa weiter. Durch langsames Abkühlen einer bei  $0^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (4/3) gesättigten Lösung auf  $-50^\circ\text{C}$  erhält man schwarze Kristalle, die durch nochmaliges Kristallisieren aus einer bei  $0^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (2/1) gesättigten Lösung



analysenrein erhalten werden. Sie werden am Hochvakuum bei  $-20^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Gef.: C, 57.18; H, 3.93; O, 3.97; N, 6.06; Cl, 6.89; W, 16.46.  $\text{C}_{53.14}\text{H}_{43.28}\text{O}_2\text{-N}_5\text{Cl}_{2.28}\text{P}_2\text{W}$  (1110.5) ber.: C, 57.47; H, 3.93; O, 2.88; N, 6.30; Cl, 7.28; W, 16.55%.

## Dank

Unser besonderer Dank gilt Herrn Dr. K. Ackermann für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse und Herrn M. Barth für die Durchführung der Mikroanalysen.

## Literatur

- 1 E.O. Fischer und J.K.R. Wanner, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 175.
- 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 K. Richter, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 359.
- 4 A. Filippou und E.O. Fischer, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 587.
- 5 E.O. Fischer, Plenarvortrag 6.6.1983, 29. IUPAC-Kongress, Köln.
- 6 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C21.
- 7 W.J. Sieber, K. Eberl, M. Wolfgruber und F.R. Kreissl, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1159.
- 8 F.R. Kreissl, W.J. Sieber und H.G. Alt, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 9 R. Appel und A. Hauss, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 311 (1961) 290.
- 10 F.R. Kreissl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3782.
- 11 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805.