

## ÜBERGANGSMETALL–CARBIN-KOMPLEXE

### LXXIX \*. DARSTELLUNG UND DYNAMISCHES VERHALTEN VON *cis*-CYANODIETHYLAMINOCARBIN-KOMPLEXEN DES WOLFRAMS MIT DEN ZWEIZÄHNIGEN LIGANDEN 2,2'-BIPYRIDYL UND 1,10-PHENANTHROLIN \*\*

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 19. März 1985)

#### Summary

*trans*-Br(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>WCNEt<sub>2</sub> complexes [L<sub>2</sub> = 2,2'-bipyridyl (2,2'-bipy), 1,10-phenanthroline (ophen)] react with KCN undergoing substitution of the halogen ligand by cyanide to yield the neutral NC(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>WCNEt<sub>2</sub> complexes. Spectroscopic investigations indicate that in this reaction the halogen ligand in the *trans* position to the carbyne ligand has been replaced by the chelate ligand while the CN group occupies a *cis* coordination site relative to the carbyne ligand. The new complexes show fluxional behavior which is demonstrated by the temperature dependence of their NMR spectra. A symmetrical intermediate is assumed in the dynamic process, which is based upon the fluctuation of the chelate ligand between two *cis/trans* positions to the carbyne ligand.

#### Zusammenfassung

*trans*-Br(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>WCNEt<sub>2</sub>-Komplexe [L<sub>2</sub> = 2,2'-Bipyridyl (2,2'-bipy), 1,10-Phenanthrolin (ophen)] reagieren mit KCN unter Austausch des Halogen-Liganden gegen Cyanid zu neutralen NC(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>WCNEt<sub>2</sub>-Komplexen. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass bei dieser Reaktion der Halogen-Ligand in der *trans*-Posi-

\* LXXVIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

\*\* Dedicated to Professor Lamberto Malatesta in recognition of his important contributions to organometallic chemistry.

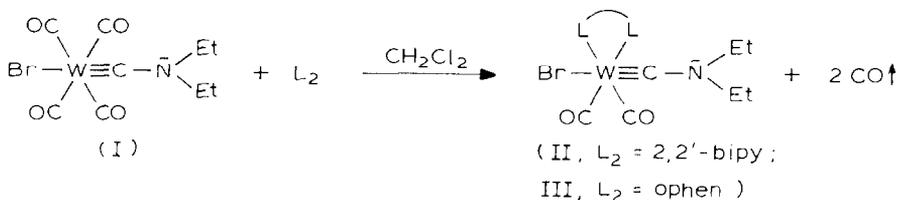
tion zum Carbin-Liganden vom Chelat-Liganden verdrängt wurde, während die CN-Gruppe eine *cis*-Koordinationsstelle zum Carbin-Liganden besetzt. Die neuen Komplexe zeigen dynamisches Verhalten, das sich in der Temperaturabhängigkeit ihrer NMR-Spektren dokumentiert. In dem dynamischen Prozess, bei welchem der Chelat-Ligand zwischen zwei *cis/trans*-Positionen zum Carbin-Liganden fluktuiert, wird das Auftreten einer symmetrisch gebauten Zwischenstufe angenommen.

## Einleitung

Die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften in neutralen Carbin-Komplexen vom Typ *trans*-X(CO)<sub>4</sub>MCR (X = Cl, Br, I; M = Cr, Mo, W; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, NEt<sub>2</sub>) [2,3] werden in signifikanter Weise vom Rest R des Carbin-Liganden beeinflusst. So beobachtet man beim Ersatz einer Aryl-bzw. Alkylgruppe durch die Diethylaminogruppe eine langwellige Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ -Banden in den IR-, eine Hochfeldverschiebung des Carbin-Kohlenstoff-Signals in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren und eine Erhöhung der Dipolmomente, die auf der Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung beruht [4]. Die Anwesenheit der Diethylaminogruppe übt ausserdem einen deutlichen Einfluss auf das Reaktionsverhalten der Diethylaminocarbin-Komplexe aus. Während *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCPh mit Iodid unter Austausch des Halogens und Bildung von *trans*-I(CO)<sub>4</sub>WCPh reagiert, findet eine Umsetzung zwischen *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCNEt<sub>2</sub> und Iodid nicht statt [5,6]. Dagegen lässt sich in *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>CrCNEt<sub>2</sub> [7] das Halogen gegen Arylselenolate unter Bildung von *trans*-RSe(CO)<sub>4</sub>CrCNEt<sub>2</sub> austauschen [8], während die Reaktion zwischen *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>CrCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und Phenylselenolat unter Verdrängung des Carbin-Liganden abläuft [9]. Wie bereits früher gezeigt werden konnte, entstehen bei der Umsetzung neutraler, substituierter Carbin-Carbonyl-Komplexe vom Typ *trans*-Br(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>WCR (L<sub>2</sub> = 2,2'-bipy, ophen; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>) mit Cyanid unter Austausch von Br gegen CN und gleichzeitigem Einbau eines CO-Moleküls in die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung anionische  $\eta^2$ -Keten-Komplexe [10,11]. In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage, welchen Einfluss die Diethylaminogruppe auf den Reaktionsablauf substituierter Carbin-Komplexe mit Cyanid haben würde.

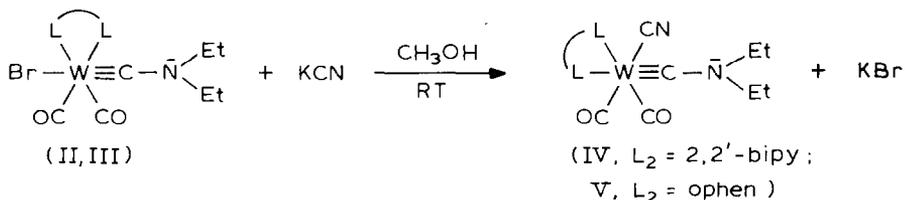
## Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCNEt<sub>2</sub> [3] mit einem geringen Überschuss an 2,2'-bipy bzw. ophen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führt unter Austausch von zwei CO-Liganden gegen einen zweizähligen Liganden zu den Komplexen *trans*-Br(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>WCNEt<sub>2</sub> (II, III) [1].



Die Komplexe II und III lassen sich in Form lilafarbener Kristalle isolieren. Sie sind in DMSO und DMF gut, in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mässig, in  $\text{Et}_2\text{O}$  und gesättigten Kohlenwasserstoffen schwer löslich.

Die Umsetzung von II und III mit einem geringen Überschuss an KCN in  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $25^\circ\text{C}$  führt zu den *cis*-Cyano-Diethylaminocarbin-Komplexen IV und V.



Die diamagnetischen, roten Komplexe IV und V sind in DMF und DMSO sehr gut, in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  relativ gut und in THF,  $\text{Et}_2\text{O}$  und gesättigten Kohlenwasserstoffen schwer löslich. Die Löslichkeit der Komplexe II–V nimmt in der Reihenfolge  $2,2'\text{-bipy} > \text{ophen}$  ab. Thermogravimetrische Untersuchungen im  $\text{N}_2$ - bzw. Ar-Strom ergeben bei einer Heizgeschwindigkeit von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  folgende Zersetzungstemperaturen für die Komplexe II–V (Tab. 1).

TABELLE 1

THERMOGRAVIMETRISCHE ERGEBNISSE DER KOMPLEXE II–V

Komplex	Zersetzungstemperatur ( $^\circ\text{C}$ )	rel. Gewichtsabnahme (beob. (Theor.) (%))
II	250	20.0 (5.0)
III	265	16.0 (4.8)
IV	153	3.5 (5.5)
V	190	3.0 (5.3)

Mit sinkender Heizgeschwindigkeit setzt die Zersetzung bei tieferer Temperatur ein. Eine Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur vom verwendeten Schutzgas und der Einwaage (1–8 mg) wird nicht beobachtet. Die relative Gewichtsabnahme wird bei einsetzender Zersetzung als klare Stufe beobachtet. Man stellt eine grössere Abweichung der gefundenen von der theoretischen relativen Gewichtsabnahme für die Abspaltung eines  $\text{CO}$ 's pro Molekül fest (Tab. 1, Zahlenwerte in Klammern). Die thermische Stabilität der Verbindungen nimmt in den Reihenfolgen  $\text{ophen} > 2,2'\text{-bipy}$  und  $\text{Br} > \text{CN}$  ab.

### Spektroskopische Untersuchungen

#### IR-Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe II–V zeigen im Carbonylbereich ( $2200\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ ) zwei Absorptionsbanden annähernd gleicher Intensität der kürzerwelligen, symmetrischen  $A_1$ -Schwingung und der längerwelligen, asymmetrischen  $B_1$ -Schwingung, die von den *cis*-ständig zueinander angeordneten  $\text{CO}$ -Liganden stammen. Darüber hinaus beobachtet man in den IR-Spektren der Verbindungen IV und V eine schwache Absorptionsbande bei hohen Wellenzahlen, die der  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -

TABELLE 2

IR-ABSORPTIONEN DER VERBINDUNGEN II-V IM  $\nu(\text{CO})$ -BEREICH (2200–1800  $\text{cm}^{-1}$ )  
(Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

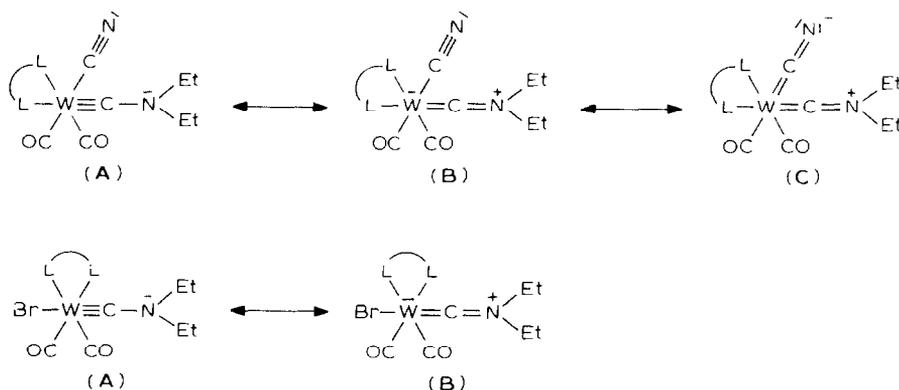
Komplex	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	
		$A_1$	$B_1$
II	–	1948vs	1851vs
III	–	1953vs	1856vs
IV	2110w	1946vs	1855vs
V	2108w	1946vs	1857vs

Streckschwingung des Cyano-Liganden zugeordnet werden kann (Tab. 2).

Der Diethylaminocarin-Ligand besitzt ein grösseres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis als der Methylcarbin- und der Phenylcarbin-Ligand, wie aus der Verschiebung der  $A_1$ - und der  $B_1$ -Banden um ca. 30–50  $\text{cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen in II und III im Vergleich zu *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{WCR}$  ( $\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$ ) [12] hervorgeht.

Der Austausch des Bromo- gegen den Cyano-Liganden übt keinen starken Einfluss auf die Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden aus. Im Vergleich zu *trans*- $\text{NC}(\text{CO})_4\text{WCNEt}_2$  [ $\nu(\text{CN})$  2126  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung] [13] liegt die  $\nu(\text{CN})$ -Bande in IV und V bei tieferen Wellenzahlen, da die Heteroaromaten 2,2'-bipy und ophen durch eine Erhöhung der Elektronendichte eine stärkere Rückbindung vom Metall zum Cyano-Liganden und somit eine Erniedrigung der  $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingungsfrequenz hervorrufen [14].

Die starke  $\pi$ -Wechselwirkung der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs der Diethylaminogruppe wird in den IR-Spektren (KBr-Presslinge) der Komplexe II–V durch eine starke Absorptionsbande zwischen 1540–1570  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar, die einer  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann. Sie spricht für eine starke Beteiligung der mesomeren Grenzstrukturen **B** und **C** bei den Cyano-Komplexen IV und V bzw. **B** bei den Bromo-Komplexen II und III am Resonanzhybrid:



Daher müssen die Komplexe II–V mit Heteroallen verglichen werden [4].

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

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen II, IV und V zeigen neben dem Triplett



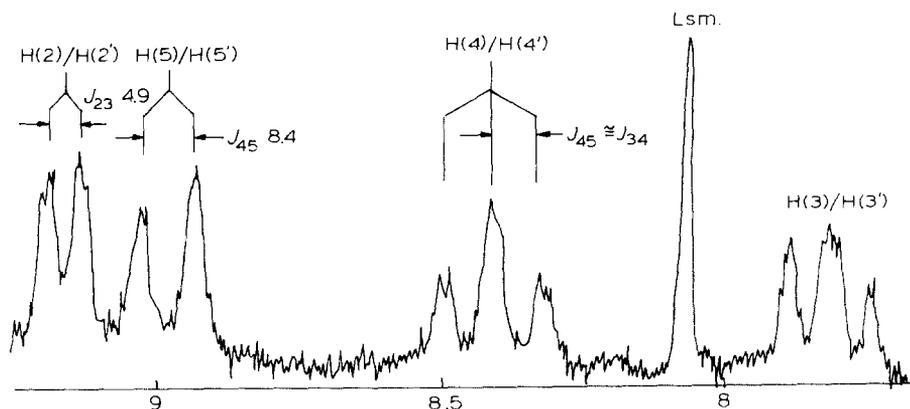


Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II in  $\text{DMF-}d_7$  bei  $-50^\circ\text{C}$  zwischen 7.5–9.5 ppm.

Das entschirmtere Triplet wird dem Proton  $\text{H}(4)$  ( $\text{H}(4')$ ), das abgeschirmtere dem Proton  $\text{H}(3)$  ( $\text{H}(3')$ ) zugeordnet. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit von II in  $\text{DMF-}d_7$  zu, so dass die Hyperfeinstruktur der Spektrallinien der Bipyridyl-Protonen besser aufgelöst werden kann (Fig. 2).

Die Protonen  $\text{H}(2)/\text{H}(2')$ ,  $\text{H}(3)/\text{H}(3')$ ,  $\text{H}(4)/\text{H}(4')$  und  $\text{H}(5)/\text{H}(5')$  sind in den Komplexen IV und V untereinander chemisch und somit magnetisch nicht äquivalent. So liefern die Bipyridyl-Protonen im Komplex IV für jeden Ring des Chelat-Liganden unterschiedliche Signale (Fig. 3).

Die chemische Nichtäquivalenz der Pyridin-Ringe des Bipyridyl-Liganden in IV wird an den entschirmteren Signalen bei 8.68 und 9.08 ppm sichtbar, die den Protonen  $\text{H}(2')$  bzw.  $\text{H}(2)$  zugeordnet werden. Beide Signale sind Dubletts, da die kleineren Kopplungen  $\text{H}(2)-\text{H}(4)$ ,  $\text{H}(2)-\text{H}(5)$  bzw.  $\text{H}(2')-\text{H}(4')$  und  $\text{H}(2')-\text{H}(5')$

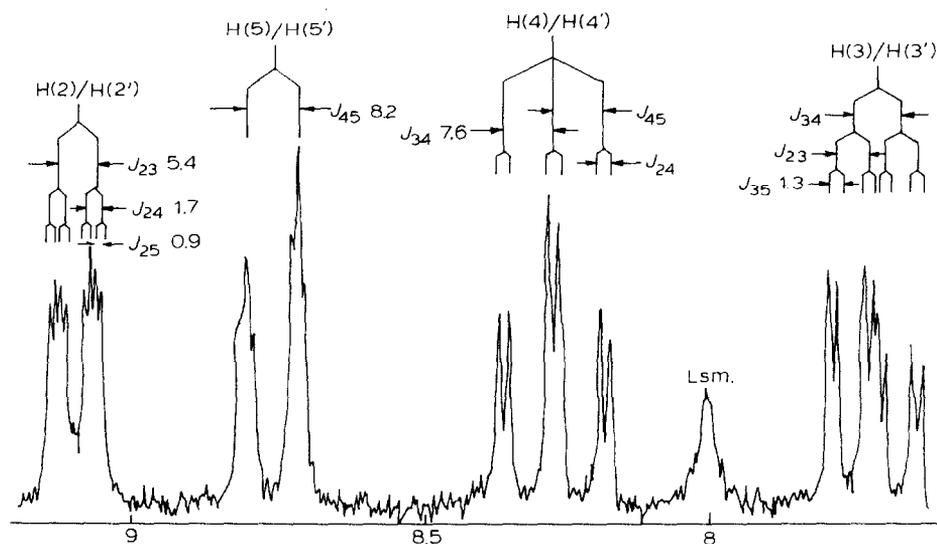


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II in  $\text{DMF-}d_7$  bei  $+50^\circ\text{C}$  zwischen 7.5–9.5 ppm.

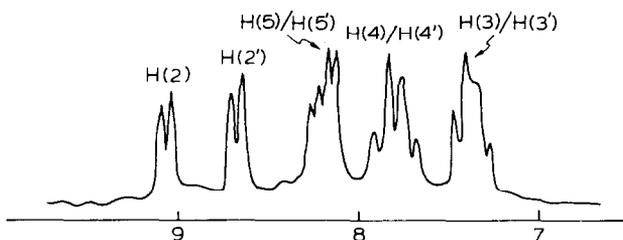


Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IV in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$  zwischen 7–10 ppm.

nicht aufgelöst werden. Die Zuordnung der drei Multipletts zu den Protonen H(3)/H(3'), H(4)/H(4') und H(5)/H(5') beruht jeweils auf der relativen Lage der Signale zueinander, in Analogie zum Komplex II (Fig. 1 und 3).

Im Komplex V haben die Protonen H(5) und H(5') trotz chemischer Nichtäquivalenz nahezu die gleiche Resonanzfrequenz und liefern ein Singulett. Die Protonen H(2) und H(2') ergeben jeweils ein Doppeldublett aufgrund der Kopplung mit den benachbarten Protonen H(3) und H(4) bzw. H(3') und H(4'). Ein Doppeldublett wird jeweils auch für die Protonen H(4) und H(4') aufgrund ihrer Kopplung mit den Protonen H(2) und H(3) bzw. H(2') und H(3') beobachtet (Fig. 4).

Die Zuordnung der Signale bei 8.46 und 8.51 ppm (H(4') und H(4)), sowie der Signale bei 9.07 und 9.44 ppm (H(2') und H(2)) beruht auf der Grösse der beobachteten Kopplungskonstanten, da diese in der Reihenfolge  $J_{34}$  (7–9 Hz)  $>$   $J_{23}$  (4–6 Hz)  $>$   $J_{24}$  (1–2 Hz) abnehmen. Diese Reihenfolge wird auch beim freien Liganden beobachtet und ist nahezu unabhängig von der Art des Phenanthrolin-Komplexes [16]. Die Zuordnung des Signals bei 9.44 ppm (H(2)) und des Signals bei 9.07 ppm (H(2')) ist nur ein Vorschlag. Gleiches gilt für die Zuordnung des Signals bei 8.51 ppm (H(4)) und des Signals bei 8.46 ppm (H(4')). Das Multiplett bei 7.79 ppm besteht aus zwei überlagerten Doppeldubletts, die jeweils von den Protonen H(3) und H(3') stammen (Fig. 4).

Die Komplexe IV und V zeigen dynamisches Verhalten. Dies dokumentiert sich in der Temperaturabhängigkeit ihrer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Nimmt man das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IV bei verschiedenen Temperaturen auf, so beobachtet man ausgehend von  $-60^\circ\text{C}$  mit steigender Temperatur eine Verbreiterung der Signale der Protonen H(2) und H(2'). Die bei  $-60^\circ\text{C}$  als Dubletts erscheinenden Signale (Fig. 3) koaleszieren bei RT zu einem breiten Signal (Fig. 5a), das sich bei  $+50^\circ\text{C}$  in ein Dublett umwandelt (Fig. 5c).

Die bei  $-60^\circ\text{C}$  als Multipletts vorliegenden Signale der Protonen H(5)/H(5'), H(4)/H(4') und H(3)/H(3') (Fig. 3) verändern sich dabei jeweils zu einem Dublett und zwei Triplets (Fig. 5c), die Signale der Diethylaminogruppe unterliegen keiner nennenswerten Veränderung.

Beim Komplex V liefern die Protonen H(2) und H(2') bei  $-60^\circ\text{C}$  zwei Doppeldubletts (Fig. 4), die bei der Koaleszenztemperatur ( $T_c + 15^\circ\text{C}$ ) zusammenfallen (Fig. 6b) und bei  $+40^\circ\text{C}$  als ein Dublett erscheinen (Fig. 6c). Die von den Protonen H(4) und H(4') stammenden zwei Doppeldubletts (Fig. 4) wandeln sich in ein Doppeldublett um (Fig. 6a–c), während sich das von den Protonen H(3) und H(3') stammende Multiplett (Überlagerung zweier Doppeldubletts) in ein Doppeldublett verändert. Die Signale der Diethylaminogruppe zeigen keine Temperatur-

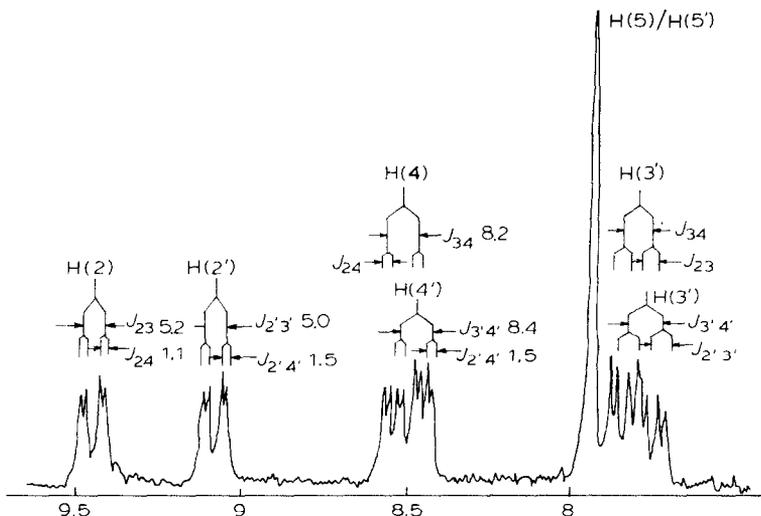


Fig. 4.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von V in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$  zwischen 7.5–9.5 ppm.

abhängigkeit. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IV und V kann man erklären, wenn man folgenden dynamischen Prozess, dargestellt am Beispiel von IV, annimmt (Fig. 7).

Bei tiefer Temperatur findet ein langsamer, reversibler Austausch zwischen den chemisch identischen *cis*-Formen A und A' statt, so dass man ein Triplet und ein Quartett für die Diethylaminogruppe des Carbin-Liganden und verschiedene Signale für die chemisch nicht äquivalenten Protonen H(2)/H(2'), H(3)/H(3'), H(4)/H(4') und H(5)/H(5') des Bipyridyl- bzw. Phenanthrolin-Liganden beobachtet. Bei hoher Temperatur findet ein schneller Austausch zwischen der *cis*-Form A und der *cis*-Form A' statt. Die Protonen H(2) und H(2') tauschen dadurch ihre Positionen so schnell aus, dass man für beide bei RT ein zeitliches Mittelwertsignal beobachtet. Gleiches gilt für die Protonen H(3) und H(3'), H(4) und H(4'), H(5) und H(5'). Das bei hoher Temperatur erhaltene Mittelwertspektrum von IV zeigt für die Protonen des Bipyridyl-Liganden nur vier Gruppen von Signalen und ist somit dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II ähnlich (vgl. Fig. 1 mit Fig. 5c).

Beim dynamischen Prozess wird eine Zwischenorientierung (*trans*-Form) durchlaufen, bei welcher der Chelat-Ligand zwei *cis*-Positionen zum Carbin-Liganden besetzt (Fig. 7). Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen der *trans*-Form und den beiden *cis*-Formen liegt bei tiefer Temperatur so weit auf der Seite der *cis*-Formen, dass man die *trans*-Form NMR-spektroskopisch nicht nachweisen kann. Die *trans*-Zwischenstufe konnte jedoch bei ähnlich gebauten Komplexen von Typ *cis,trans*-(CO)<sub>3</sub>MEPh<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>WCNEt<sub>2</sub> (M = Cr, Mo, W; E = P, As, Sb; L<sub>2</sub> = 2,2'-bipy, ophen) NMR-spektroskopisch bestätigt werden [17].

Mit Hilfe der Näherungsgleichung (Gl. 1) lässt sich die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger(T_c)$  für diesen dynamischen Vorgang abschätzen [18].

$$\Delta G^\ddagger(T_c) = 4.57T_c(10.32 + \log(T_c\sqrt{2}/\pi\Delta\nu)) \quad (1)$$

$T_c$  in K;  $\Delta G^\ddagger(T_c)$  in cal/mol

Für die Verbindung V ergibt sich  $\Delta G^\ddagger(T_c)$  59.8( $\pm$ 4) kJ/mol.

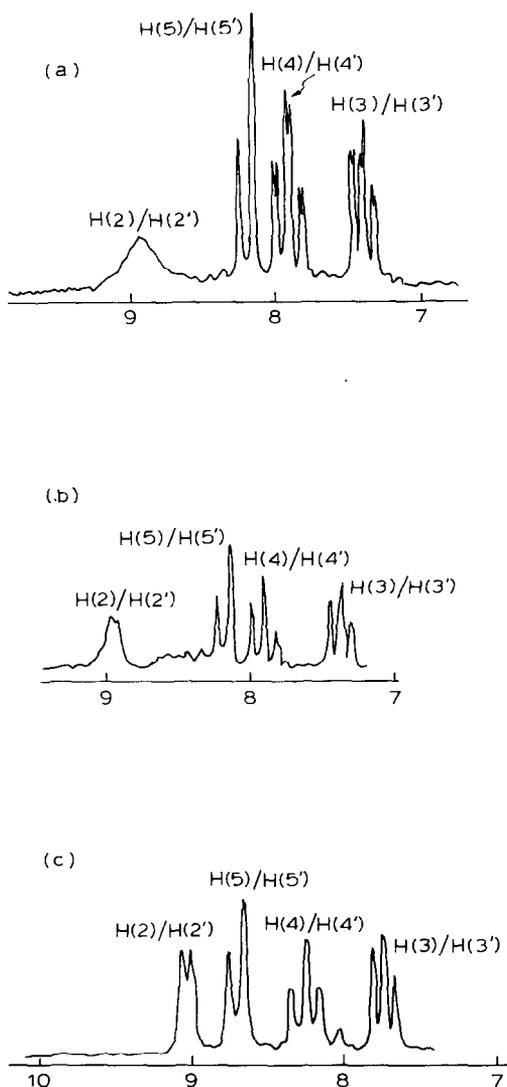


Fig. 5.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von IV in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei (a) RT; (b)  $+40^\circ\text{C}$ ; (c) in  $\text{DMF-}d_7$  bei  $+50^\circ\text{C}$  zwischen 7–10 ppm.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von II beobachtet man neben den Signalen des Carbin-Liganden ein Signal für die zwei chemisch äquivalenten CO-Liganden und fünf Signale für den Bipyridyl-Liganden, der somit unter Erhaltung seiner Symmetrie am Metall koordiniert sein muss (Tab. 4). Dagegen zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von IV zwei Signale für die chemisch nicht äquivalenten CO-Liganden und zehn Signale für die C-Atome des Bipyridyl-Liganden, da die Pyridin-Ringe untereinander nicht chemisch äquivalent sind (Tab. 4). Aufgrund des geringen Unterschiedes in der chemischen Verschiebung zwischen  $\text{C}(n)$  und  $\text{C}(n')$  (2,2'-bipy:  $n = 2-6$ ; ophen:  $n = 2-7$ ) (Tab. 4) fallen beim Phenanthrolin-Komplex V zwei Signale zusammen, so

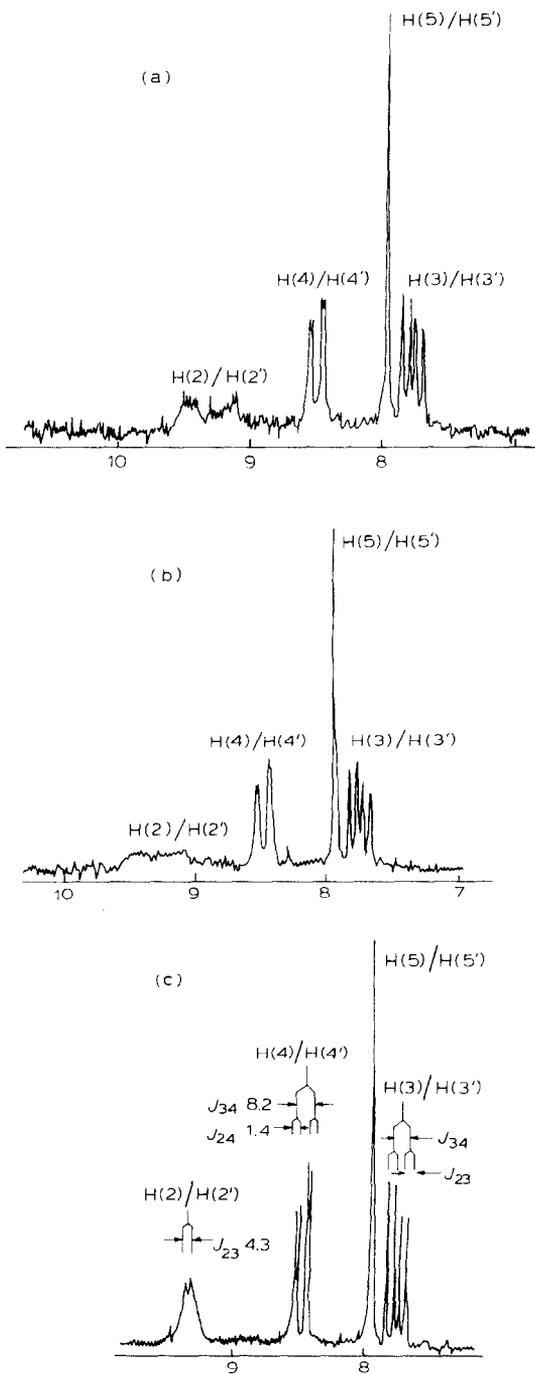


Fig. 6.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von V in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei (a)  $+10^\circ\text{C}$ ; (b)  $+15^\circ\text{C}$ ; (c)  $+40^\circ\text{C}$  zwischen 7–10 ppm.

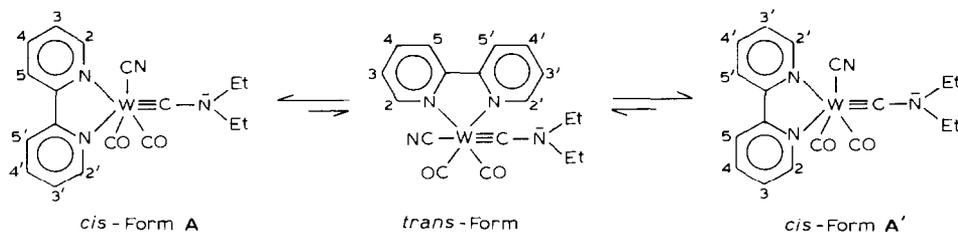


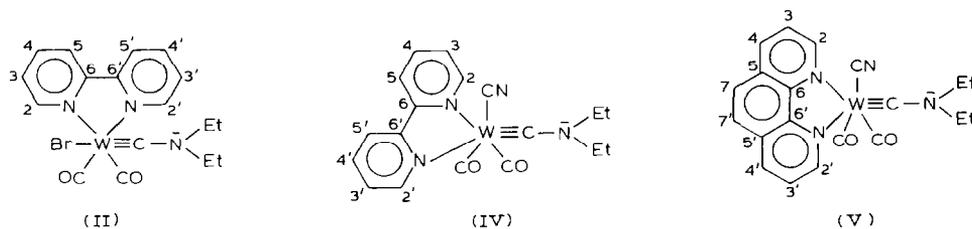
Fig. 7. Thermodynamisch Gleichgewicht zwischen der *cis*- und *trans*-Form in IV.

dass nur elf statt den erwarteten zwölf Signalen für die C-Atome des Heteroaromaten beobachtet werden (Tab. 4).

Das dynamische Verhalten der Verbindungen IV und V dokumentiert sich auch in der Temperaturabhängigkeit ihrer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. So beobachtet man bei RT nur fünf bzw. sechs Signale für die C-Atome des Bipyridyl- bzw. Phenanthrolin-Liganden, da aufgrund des dynamischen Gleichgewichtes zwischen der *cis*-Form A und der *cis*-Form A' (Fig. 7) der Chelat-Ligand so schnell zwischen zwei *cis*/*trans*-Positionen zum Carbin-Liganden fluktuiert, dass die Atome  $\text{C}_n$  und  $\text{C}_{n'}$  (Tab. 4) ein

TABELLE 4

$^{13}\text{C}$ -NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN II, IV UND V (Lösungsmittel  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (a),  $\text{DMF-}d_7$  (b); chem. Verschiebungen in  $\delta$  rel.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$  53.8 ppm) und  $\text{DMF-}d_7$  ( $\delta$  30.1, 35.3, 162.7 ppm))



Komplex	$\text{NCH}_2\text{CH}_3$	$\text{NCH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_{2,2'}$ -bipy(ophen)	CN	CO	$\text{C}_{\text{Carbin}}$	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	Lsm.
II	15.2	45.3	124.7; 127.7; 140.3; 153.7; 156.3	–	227.7	240.0	–50	b
IV	14.5	44.7	122.8; 123.1; 125.7; 125.9; 137.4; 139.0; 151.5; 151.8; 154.1; 154.3	159.2	220.6; 224.1	257.9	–60	a
V	14.6	44.9	124.9; 127.0; 127.3; 129.9; 130.2; 136.6; 138.0; 146.1; 148.5; 151.7; 152.3	– “	– “	– “	–60	a

<sup>a</sup> Aufgrund der geringen Löslichkeit von V in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  werden diese Signale nicht beobachtet.

TABELLE 5

<sup>13</sup>C-NMR-DATEN VON IV UND V IN CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> BEI RT [chem. Verschiebungen in δ rel. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (δ 53.8 ppm)]

Komplex	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2,2'</sub> -bipy(ophen)	CN	CO	C <sub>Carbin</sub>
IV	14.8	45.5	123.3; 126.3; 138.6; 152.4; 155.2	-	-	-
V	15.0	45.7	125.4; 127.8; 131.0; 137.7; 147.2; 152.7	-	-	-

zeitliches Mittelwertsignal liefern. Die Signale der CO-Liganden, des CN-Restes und des Carbin-C-Atoms werden bei RT infolge zu grosser Verbreiterung nicht beobachtet (Tab. 5). Erst bei +50°C in DMF-*d*<sub>7</sub> erscheint beim löslicheren Komplex IV das Mittelwertsignal für die zwei CO-Liganden bei 224.5 ppm.

### Diskussion

Der Rest R des Carbin-Liganden beeinflusst stark das Reaktionsverhalten der Carbin-Komplexe *trans*-Br(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>WCR (L<sub>2</sub> = 2,2'-bipy, ophen) gegenüber dem Nucleophil Cyanid. Im Gegensatz zu den Phenyl- (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und Methyl-substituierten (R = CH<sub>3</sub>) Carbin-Komplexen bleibt bei der Reaktion der Diethylaminocarbin-Komplexe (R = NEt<sub>2</sub>) mit Cyanid der Einbau eines CO's in die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung und Bildung anionischer Keten-Komplexe aus [10,11]. Stattdessen findet ein Austausch des Br-Liganden gegen einen CN-Liganden statt. Auf diesem Reaktionsweg lassen sich somit in hohen Ausbeuten die sonst schwer zugänglichen Cyano-substituierten Carbin-Carbonyl-Komplexe isolieren [13,19]. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass der eingetretene CN-Ligand *cis*-ständig zum Carbin-Liganden am Wolfram koordiniert ist. Somit sind die Verbindungen IV und V die ersten neutralen Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, bei denen ein anionischer Ligand *cis*-ständig zum Carbin-Liganden am Metall gebunden ist. Aus den IR-Spektren lässt sich zwar eine *cis*-Dicarbonyl-Anordnung der CO-Liganden ableiten, die mit der Struktur A (Fig. 8) für die Komplexe IV und V vereinbar wäre, jedoch zeigen die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, dass einerseits der Chelat-Ligand L<sub>2</sub> durch die Koordination seine Symmetrie verliert und dass andererseits die CO-Liganden untereinander nicht chemisch äquivalent sind. Somit kann neben der Struktur A auch Struktur C ausgeschlossen werden.

Eine Unterscheidung zwischen den Strukturen B und D kann ohne Röntgenstrukturanalyse nicht getroffen werden, jedoch konnte beim ähnlich gebauten Komplex (CO)<sub>5</sub>CrPPH<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)WCNEt<sub>2</sub> (VI) das Vorliegen des Iso-

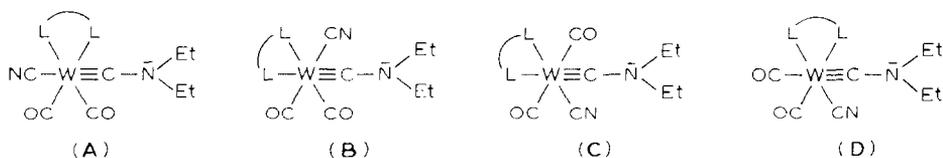


Fig. 8. Mögliche Strukturisomere von IV und V.



Fig. 9. Fluktuation des Chelat-Liganden in IV und V.

meren **B** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden [17]. Die ähnliche chemische Verschiebung der Carbin-C-Atome der Verbindungen IV und VI in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, sowie die ähnliche chemische Verschiebung der Protonen der Diethylaminogruppe beider Verbindungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren legen die Vorstellung nahe, dass die Komplexe IV und V die Struktur **B** haben.

In den Cyano-substituierten Carbin-Komplexen IV und V fluktuiert der Chelat-Ligand zwischen zwei *cis/trans*-Positionen zum Carbin-Liganden (Fig. 9). Beim dynamischen Prozess wird eine Zwischenorientierung angenommen, bei welcher der Chelat-Ligand zwei *cis*-Positionen zum Carbin-Liganden besetzt.

## 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-Gerät;  $^{13}\text{C}$ -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,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , Na/Pb) und mit Stickstoff gesättigt. Die Verbindung I wurde nach der Literaturangabe [3] hergestellt.

### *trans*-Bromo(diethylaminocarbin)(*cis*-dicarbonyl-2,2'-bipyridyl)wolfram (II)

780 mg (1.69 mmol) I in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $-40^\circ\text{C}$  mit 310 mg (1.97 mmol) 2,2'-Bipyridyl versetzt. Man rührt 44 h bei RT, wobei sich unter Gasentwicklung die Farbe der Reaktionslösung von orange über rot zu lila ändert und das Produkt ausfällt. Man gibt 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  dazu, giesst die Lösung ab und wäscht den Rückstand mit 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Anschliessend trocknet man im HV bei RT. Lilafarbenes, kristallines Pulver. Ausbeute 920 mg (97% bezogen auf I).

Gef.: C, 36.43; H, 3.29; Br, 14.30; N, 7.55; O, 5.76; W, 32.97.  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{O}_2\text{W}$  (560.08) ber.: C, 36.45; H, 3.24; Br, 14.26; N, 7.50; O, 5.71; W, 32.83%.

### *trans*-Bromo(diethylaminocarbin)(*cis*-dicarbonyl-1,10-phenanthrolin)wolfram (III)

Analog zur Darstellung von II werden 8.04 g (17.48 mmol) I mit 3.48 g (17.55 mmol) 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt. Nach 42 h Reaktionszeit bei RT fällt man das Produkt mit 200 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  vollständig aus und wäscht es mit 60 ml EtOH. Anschliessend trocknet man im HV mehrere Stunden bei RT. Lilafarbenes Kristallpulver. Ausbeute 9.5 g (93% bezogen auf I).

Gef.: C, 39.17; H, 3.16; Br, 13.46; N, 7.39; O, 5.61; W, 31.47.  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{O}_2\text{W}$  (584.28) ber.: C, 39.06; H, 3.10; Br, 13.67; N, 7.19; O, 5.47; W, 31.47%.

*cis-Cyano(diethylaminocarbon)(cis-dicarbonyl-2,2'-bipyridyl)wolfram (IV)*

Eine Suspension von 980 mg (1.75 mmol) II in 25 ml CH<sub>3</sub>OH wird bei RT mit 193 mg (2.96 mmol) KCN versetzt. Man rührt 45 Min, wobei sich die rotviolette Suspension in eine dunkelrote Lösung umwandelt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen, der Rückstand in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und von unlöslichem KX (X = Br, CN) abfiltriert. Das rote CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Filtrat wird eingengt und das Produkt mit Et<sub>2</sub>O vollständig ausgefällt. Man trocknet im HV bei RT 6 h. Dunkelrotes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute 640 mg (72% bezogen auf II). Gef.: C, 42.32; H, 3.58; N, 11.11; O, 6.48; W, 36.11. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>W (506.20) ber.: C, 42.71; H, 3.58; N, 11.07; O, 6.32; W, 36.32%.

*cis-Cyano(diethylaminocarbon)(cis-dicarbonyl-1,10-phenanthrolin)wolfram (V)*

Analog zur Darstellung von IV werden 980 mg (1.68 mmol) III in 25 ml CH<sub>3</sub>OH mit 175 mg (2.69 mmol) KCN umgesetzt und aufgearbeitet. Durch langsames Abkühlen einer bei RT in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (1.4/1) gesättigten Lösung des Rohprodukts auf -20°C erhält man analysenreine, rote Kristalle von V, die im HV bei RT 5 h getrocknet werden. Ausbeute 630 mg (71% bezogen auf III).

Gef.: C, 44.84; H, 3.43; N, 10.62; O, 5.97; W, 34.31. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>W (530.22) ber.: C, 45.31; H, 3.42; N, 10.56; O, 6.03; W, 34.67%.

**Dank**

Unser besonderer Dank gilt Herrn M. Barth für die Durchführung der Mikroanalysen.

**Literatur**

- 1 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 215.
- 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, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C53.
- 4 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 59.
- 5 T.L. Lindner, Dissertation, Techn. Univ. München 1976.
- 6 W. Kleine, Dissertation, Techn. Univ. München 1978.
- 7 E.O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine und A. Frank, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 760.
- 8 E.O. Fischer und R. Cai, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9 W. Röhl, E.O. Fischer, D. Neugebauer und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B.* 37 (1982) 1274.
- 10 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C21.
- 11 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 377.
- 12 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *Z. Naturforsch. B.* 38 (1983) 587.
- 13 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, U. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3141.
- 14 Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New York, 1978.
- 15 S. Castellano, H. Günther und S. Ebersole, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 4166.
- 16 J.D. Miller und R.H. Prince, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3185.
- 17 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und U. Thewalt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 18 G. Kessler, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 219.
- 19 E.O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2765.