

## GEKOPPELTE EINSCHIEBUNG VON "N≡C" IN DIE METALL-CARBENKOHLENSTOFF-BINDUNG UND VON "C(R')Ph" IN DIE R-CN-BINDUNG BEI DER REAKTION VON (CO)<sub>5</sub>M[C(R')Ph] MIT R-C≡N

HELMUT FISCHER \*, ROBERT MÄRKL und SIEGFRIED ZEUNER

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

(Eingegangen den 9. Oktober 1984)

### Summary

The pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carbene] complexes (CO)<sub>5</sub>M[C(OMe)Ph] [M = Cr (Ia), Mo (Ib), W (Ic)] react with [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N][N≡CBH<sub>3</sub>] to give the new nitrile complexes [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup> {(CO)<sub>5</sub>M[N≡CC(OMe)(Ph)BH<sub>3</sub>]}<sup>-</sup>. The reaction of Ic with N≡CSiMe<sub>3</sub> yields (CO)<sub>5</sub>W[N≡CC(OMe)(Ph)SiMe<sub>3</sub>]; however, in the presence of silica gel (CO)<sub>5</sub>W[N≡CC(OMe)(Ph)H] is obtained. From the reaction of pentacarbonyl(diphenylcarbene)tungsten, (CO)<sub>5</sub>W[CPh<sub>2</sub>], with N≡CSnBu<sub>3</sub><sup>n</sup> in diethyl ether, (CO)<sub>5</sub>W[N≡CCPh<sub>2</sub>] was isolated. Formally, the new nitrile complexes correspond to the products of a coupled insertion: (a) of N≡C from RC≡N into the M=C(R')Ph bond of (CO)<sub>5</sub>M[C(R')Ph] and (b) of C(R')Ph into the C-R bond of R-C≡N. For R = SiMe<sub>3</sub> and SnBu<sub>3</sub><sup>n</sup>, subsequent hydrolysis of the initially formed complexes affords the R/H substitution products.

### Zusammenfassung

Die Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]-Komplexe (CO)<sub>5</sub>M[C(OMe)Ph] [M = Cr (Ia), Mo (Ib), W (Ic)] reagieren mit [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N][N≡CBH<sub>3</sub>] unter Bildung der neuen Nitril-Komplexe [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup> {(CO)<sub>5</sub>M[N≡CC(OMe)(Ph)BH<sub>3</sub>]}<sup>-</sup>. Die Reaktion von Ic mit N≡CSiMe<sub>3</sub> ergibt (CO)<sub>5</sub>W[N≡CC(OMe)(Ph)SiMe<sub>3</sub>], in Gegenwart von Kieselgel erhält man hingegen (CO)<sub>5</sub>W[N≡CC(OMe)(Ph)H]. Als Produkt der Reaktion von Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram, (CO)<sub>5</sub>W[CPh<sub>2</sub>], mit N≡CSnBu<sub>3</sub><sup>n</sup> in Diethylether wurde (CO)<sub>5</sub>W[N≡CCPh<sub>2</sub>] isoliert. Die neuen Nitril-Komplexe entsprechen formal den Produkten einer gekoppelten Einschubung (a) von N≡C aus RC≡N in die M=C(R')Ph-Bindung von (CO)<sub>5</sub>M[C(R')Ph] und (b) von C(R')Ph in die C-R-Bindung von R-C≡N. Nachfolgende Hydrolyse der zunächst gebildeten Komplexe gibt für R = SiMe<sub>3</sub> und SnBu<sub>3</sub><sup>n</sup> die R/H-Substitutionsprodukte.

[Aryl(organyl)carben]pentacarbonyl-Komplexe,  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R}^1 = \text{Aryl}$ ;  $\text{R}^2 = \text{Aryl}, \text{OR}'$ ), reagieren mit substituierten Nitrilen

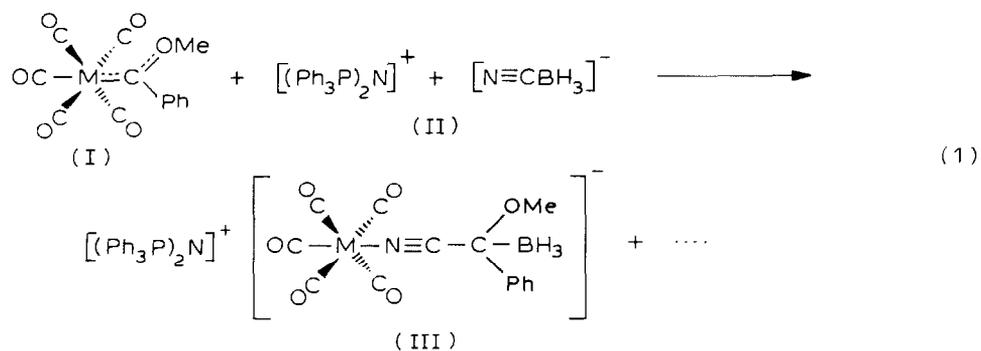
(a) entweder unter Einschiebung der  $\text{C}\equiv\text{N}$ - in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung oder

(b) unter Substitution des Carbenliganden bzw. des Carben- und eines Carbonylliganden.

Die Reaktionsweise (a), die zur Bildung von Alkylidenaminocarben-Komplexen führt, findet man bei stark nukleophilen Nitrilen wie z.B. Diorganylcyanamiden ( $\text{R} = \text{NR}'_2$ ) [1]. Hauptsächlich nach (b) reagieren Carben-Komplexe hingegen mit Nitrilen mit geringerer Nukleophilie (z.B.  $\text{R} = \text{Me}$ ). Als Reaktionsprodukte werden Pentacarbonyl(nitril)- und *cis*-Tetracarbonyldi(nitril)-Komplexe erhalten [2]. Häufig findet sich auch eine Kombination beider Reaktionsweisen (z.B.  $\text{R} = \text{OR}'$ ,  $\text{SR}'$ ,  $\text{Aryl}, \dots$ ) [2,3]. Lediglich bei den Umsetzungen von  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{CPh}_2]$  mit  $\text{Me}_2(\text{Et}_2\text{N})\text{CC}\equiv\text{N}$ ,  $\text{H}_2(\text{Et}_2\text{N})\text{CC}\equiv\text{N}$  oder  $\text{H}(\text{MeO})(\text{Me}_2\text{N})\text{CC}\equiv\text{N}$  wurde bisher ein sich von (a) und (b) unterscheidendes Reaktionsschema beobachtet. In diesen Fällen wurde als metallorganisches Produkt ein Isonitril-Komplex,  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}=\text{NC}(\text{H})\text{Ph}_2]$ , isoliert [2]. Wir berichten nun über ein weiteres, davon abweichendes Verhalten gegenüber Nitrilen.

### Präparative Ergebnisse

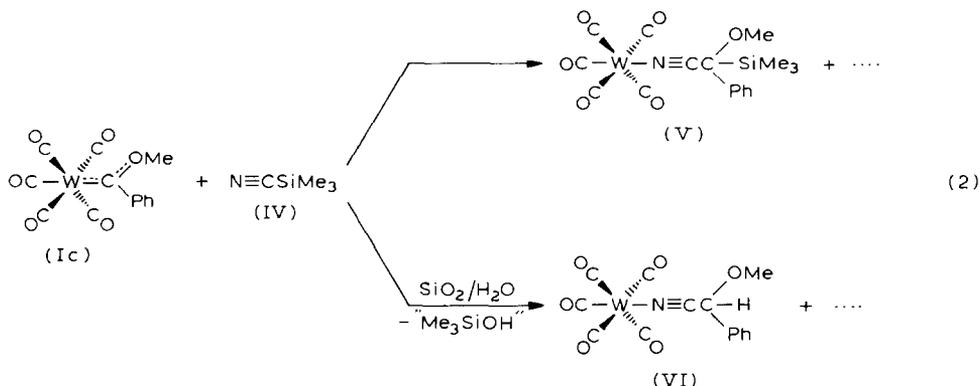
Setzt man die Carben-Komplexe I bei  $-30^\circ\text{C}$  in Dichlormethan mit Bis(triphenylphosphan)iminium-cyanotrihydridoborat,  $(\text{PPN}[\text{N}\equiv\text{CBH}_3])$ , im Molverhältnis 1/0.9 um, dann beobachtet man eine sofortige Verfärbung der anfangs dunkelroten Lösung nach Gelb. Die chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemenges liefert als Hauptprodukt in 42–82% Ausbeute die anionischen Nitril-Komplexe III (Gl. 1).



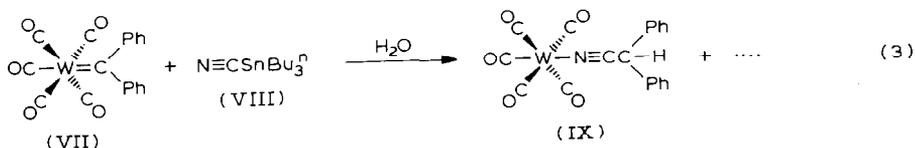
( I, III :  $\text{M} = \text{Cr}$  (a),  $\text{Mo}$  (b),  $\text{W}$  (c) )

Ähnlich verfärbt sich eine Lösung von Ic und Trimethylsilylcyanid (IV) in Diethylether bei Raumtemperatur im Verlauf von ca. 45 Min von Dunkelrot nach Gelbbraun. Das isolierte Reaktionsprodukt variiert jedoch mit den Reaktionsbedingungen: beim Versetzen der Lösung mit Pentan und Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  erhält man einen hellbraunen Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  (3/1) Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)(trimethylsilyl)acetonitril]-wolfram (V) in ca. 43% Ausbeute liefert. Wird die Reaktionslösung hingegen an

Kieselgel chromatographiert, dann erhält man an Stelle von V dessen SiMe<sub>3</sub>/H-Substitutionsprodukt Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)acetonitril]wolfram (VI) (76%). Die Verbindung V wird also bereits durch Kieselgel hydrolysiert (Gl. 2).



Offensichtlich noch hydrolyseempfindlicher als V ist das Produkt der Reaktion von Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram (VII) mit Tri-n-butylstannylcyanid (VIII). Auch in Abwesenheit von Kieselgel konnte (CO)<sub>5</sub>W[N≡CC(Ph)<sub>2</sub>SnBu<sub>3</sub>]<sup>+</sup> nicht mehr gefasst werden, sondern nur dessen Hydrolyseprodukt IX (16%) (Gl. 3).



Die Komplexe III, V, VI und IX stellen diamagnetische, farblose bis gelb gefärbte Feststoffe dar. Die Verbindungen III sind in Dichlormethan und 1,1,2-Trichlorethan sehr gut, in THF, Diethylether und aliphatischen Kohlenwasserstoffen schlecht bzw. nicht löslich. V und VI lösen sich in Pentan mässig, IX löst sich gut. Alle Nitril-Komplexe sind bei Raumtemperatur in kristalliner Form in Stickstoffatmosphäre stabil, in Lösung zersetzen sie sich langsam.

### Spektroskopische Untersuchungen

Die wichtigsten IR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen stehen mit einer nur schwach gestörten  $C_{4v}$ -Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts im Einklang. Erwartungsgemäss wird die transständige CO-Gruppe wesentlich stärker durch die Variation von Substituenten im Nitrilliganden beeinflusst als die cisständigen Carbonylliganden. So wird die  $A_1$ -trans-CO-Valenzschwingung durch den Austausch von SiMe<sub>3</sub> bzw. H im koordinierten Nitril von V bzw. VI durch [BH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (in IIIc) um 56 bzw. 58 cm<sup>-1</sup> zu tieferen Wellenzahlen hin verschoben, die  $A_1$ -cis-Bande hingegen nur um 6 bzw. 7 cm<sup>-1</sup> und die E-Absorption um 18 bzw. 20 cm<sup>-1</sup>. Die jeweils nur geringe Intensität der N≡C-Schwingung sowie deren Lage zwischen 2195 und 2262 cm<sup>-1</sup> bestätigen das Vorliegen von Nitril-Komplexen. Bei dem zu IX isomeren Isonitril-Komplex beobachtet man die CN-Absorption bei 2153 cm<sup>-1</sup> [2]. Dies steht in Übereinstimmung mit einer im

TABELLE 1

IR-DATEN DER KOMPLEXE III, V, VI UND IX IN  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$  in 1,1,2-Trichlorethan (III) bzw. in Hexan (V, VI und IX))

Komplex	$\nu(\text{CO})$				$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{B}-\text{H})^a$	$\nu(\text{SiMe}_3)$
	$A_1^{(2)}$	$B_1$	$E$	$A_1^{(1)}$			
IIIa	2070w	1985w	1936vs	1878m	2195w <sup>a</sup>	2310sh, 2300s 2285m	
IIIb	2069w	1983w	1934vs	1872m	2195w <sup>a</sup>	2310sh, 2305s 2270m	
IIIc	2070w	1974w	1927vs	1872m	2195w <sup>a</sup>	2310sh, 2300s 2270m	
V	2076m	1975vw	1945vs	1928s	2229w <sup>b</sup>		1255 <sup>a</sup>
VI	2077m	1975vw	1947vs	1930s	2245w <sup>b</sup>		
IX	2076m	1975vw	1945vs	1927s	2262w <sup>b</sup>		

<sup>a</sup> KBr-Pressling. <sup>b</sup> In Hexan.

Vergleich zu komplexierten Isonitrilen für koordinierte Nitrile zu erwartenden grösseren Bindungsordnung.

Sie wird durch die Bindung des Nitrils an das Metall nur wenig beeinflusst. So liegt die  $\text{N}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung in  $\text{N}\equiv\text{CC}(\text{H})\text{Ph}_2$  bei  $2246\text{ cm}^{-1}$  (in  $\text{CCl}_4$ ) [4], in IX bei  $2262\text{ cm}^{-1}$ . Bei den anionischen Komplexen III erfolgt die  $\text{N}\equiv\text{C}$ -Absorption bei signifikant niedrigeren Wellenzahlen als bei den neutralen Verbindungen V, VI und IX, ist jedoch gut vergleichbar mit der in  $[\text{Me}_4\text{N}]^+ [(\text{CO})_5\text{CrN}\equiv\text{CBH}_3]^-$  ( $2207\text{ cm}^{-1}$ ) [5]. Die Valenzschwingungen der  $\text{BH}_3$ -Gruppe in III entsprechen in Lage und Anzahl denjenigen von vergleichbaren tetrakoordinierten anionischen Borwasserstoffverbindungen [6].

Die im Raman-Spektrum von IIIa und IIIb beobachteten Absorptionen (IIIa:  $2204\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ],  $2070, 1981, 1930, 1875\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{CO})$ ]; IIIb:  $2200\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ],  $2074\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{CO})$ ]; jeweils in 1,1,2-Trichlorethan) stimmen gut mit den IR-Daten überein. Entsprechend den Erwartungen ist im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich die  $B_1$ -Bande am intensivsten, während die restlichen Absorptionen nur geringe Intensität aufweisen.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tabelle 2) findet man Signale für alle bereits im Edukt-Komplex (I bzw. VII) vorhandenen, Wasserstoffatome enthaltenden Gruppen. Der Carbenligand wird also weder abgespalten noch fragmentiert, sondern vollständig in den Nitrilliganden eingebaut. Die Resonanzen der Methoxy- und der

TABELLE 2

$^1\text{H-NMR}$ -DATEN DER KOMPLEXE III, V, VI UND IX IN ACETON- $d_6$  ( $\delta$ -Werte in ppm bez. auf Aceton- $d_6$ )

Komplex	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{OCH}_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}(\text{Ph})\text{R}$
IIIa	7.64 (m, 30) 7.17 (m, 5)	3.12 (s, 3)		
IIIb	7.72 (m, 30) 7.23 (m, 5)	3.17 (s, 3)		
IIIc	7.76 (m, 30) 7.16 (m, 5)	3.13 (s, 3)		
V	7.53 (s, 5)	3.60 (s, 3)	0.1 (s, 9)	
VI	7.53 (s, 5)	3.63 (s, 3)		5.88 (s, 1)
IX	7.50 (s, 10)			6.05 (s, 1)

TABELLE 3

<sup>13</sup>C-NMR-DATEN VON IIIa UND VI ( $\delta$ -Werte in ppm bez. auf Aceton-*d*<sub>6</sub>)

Komplex	CO <sub>trans</sub>	CO <sub>cis</sub>	N $\equiv$ C	OCH <sub>3</sub>	CR <sub>3</sub>	C <sub>Aromat</sub>
IIIa	219.0	214.3	150.1	56.2	"	133.0–128.4, 126.3, 124.8, 122.9
VI	198.8	195.1	124.6	56.7	72.4	132.1, 129.3, 128.3, 126.9

" Nicht beobachtet.

Phenylgruppe sind in den anionischen Komplexen III im Vergleich zur neutralen Verbindung VI um ca. 0.4 bis 0.5 ppm zu niedrigeren  $\delta$ -Werten verschoben; die Phenylgruppen des Kations geben ein Multiplett im Bereich anderer PPN-Salze [7]. Die Resonanzen der BH<sub>3</sub>-Gruppe wurden wegen der grossen Aufspaltung und der Linienverbreiterung aufgrund des <sup>11</sup>B/<sup>10</sup>B-Quadrupolmoments nicht beobachtet. Im Vergleich zum isomeren Isonitril-Komplex [2] ist die Resonanz des N $\equiv$ CCH-Protons in VI um mehr als 0.6 ppm hochfeldverschoben.

Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten von IIIa und VI sind in Tabelle 3 enthalten. Die Signale der Carbonylliganden von IIIa sind vergleichbar mit denen von (CO)<sub>5</sub>Cr[N $\equiv$ CsMe] bzw. (CO)<sub>5</sub>Cr[N $\equiv$ CSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-*p*] [8]. In beiden Verbindungen liegt die Resonanz der Nitrilgruppe mit 124.6 bzw. 123.1 ppm zwar niedriger als in IIIa, jedoch um 11 ppm höher als im freien Liganden. Analog findet man das Signal der Nitrilgruppe in IIIa im Vergleich zu dem in [N $\equiv$ CBH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> um 10 ppm bei tieferem Feld, entsprechend dem Effekt der Koordination an das Metall. Für das quartäre Kohlenstoffatom von IIIa konnte keine Resonanz beobachtet werden.

Im Massenspektrum von V und VI finden sich neben dem Molekülpeak und, in sehr geringem Mass (*I*<sub>rel</sub> < 0.1), der sukzessiven Abspaltung der fünf CO-Gruppen nur Bruchstücke der Nitrilliganden. So werden die vorgeschlagenen Strukturen insbesondere durch das Auftreten von Fragmentionen wie [N $\equiv$ CC(OMe)(Ph)H]<sup>+</sup> (*m/e* 147, *I*<sub>rel</sub> 0.27) und [C(OMe)(Ph)H]<sup>+</sup> (*m/e* 121, *I*<sub>rel</sub> 1.0) bei VI bzw. [C(OMe)(Ph)SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (*m/e* 193, *I*<sub>rel</sub> 0.26) bei V untermauert.

## Diskussion

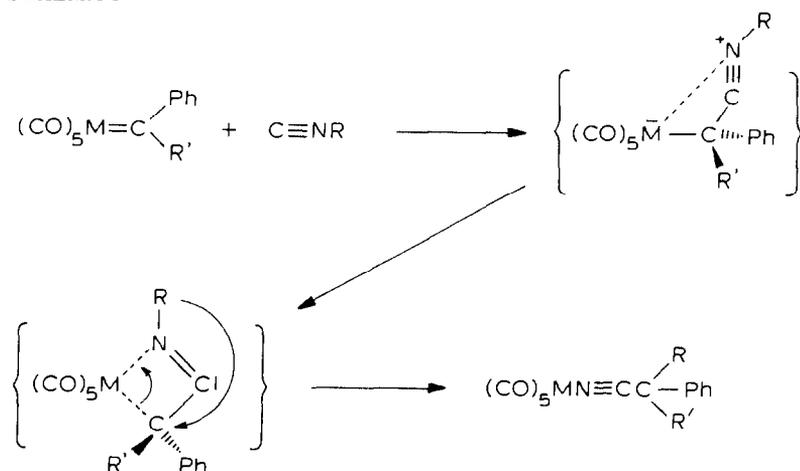
Auf den ersten Blick überrascht zunächst, dass bei der Reaktion der Carben-Komplexe (CO)<sub>5</sub>M[C(R')Ph] (I und VII) mit den Nitrilen RC $\equiv$ N (R = BH<sub>3</sub><sup>-</sup>, SiMe<sub>3</sub>, SnBu<sub>3</sub><sup>n</sup>) nicht (ähnlich wie für R = NR'<sub>2</sub>, OR'', SR'', Aryl) unter Einschiebung der C $\equiv$ N-Bindung in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung neue Carben-Komplexe des Typs (CO)<sub>5</sub>M[C(R)N=C(R')Ph] gebildet werden. Aus den kinetischen Untersuchungen der Cyanamidinsertion (R = NR'<sub>2</sub>) [1b,1d] folgt, dass (a) diese Reaktion mit zunehmender Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms und ansteigender Basizität des Stickstoffs von RC $\equiv$ N beschleunigt wird und (b) der Übergangszustand am besten durch einen M-C-N-C-Metallacyclus beschrieben wird. Vor allem beim Nitril II (R = BH<sub>3</sub><sup>-</sup>) sollte wegen der vorwiegend in der Nitrilgruppe lokalisierten negativen Ladung ein nukleophiler Angriff am Carbenkohlenstoffatom erleichtert sein. Der zweite Teilschritt der Insertionsreaktion (Bindungsknüpfung zwischen dem Zentralmetall und dem C-Atom der Nitrilgruppe unter Ausbildung des metallacyclischen Übergangszustands) dürfte jedoch wegen der negativen Ladung des Carben-Komplex/II-Addukts blockiert sein. Auch bei den Nitrilen IV und VIII dürfte das

Ausbleiben der zur Cyanamidinsertion analogen Einschleppungsreaktion auf eine Behinderung des zweiten Teilschritts zurückzuführen sein. Bei den Umsetzungen Gl. 1–3 erhält man jedoch auch keine Carbenligand/ $\text{RC}\equiv\text{N}$ - bzw.  $\text{CO}/\text{RC}\equiv\text{N}$ -Substitutionsprodukte. Solche Komplexe werden bei der Reaktion von VII mit z.B.  $\text{MeC}\equiv\text{N}$  gebildet. Aus der raschen Reaktion von Gl. 1–3 folgt, dass weder ein  $\text{M}-\text{CO}$ - noch ein  $\text{M}-\text{C}(\text{Carben})$ -Bindungsbruch geschwindigkeitsbestimmend sein kann. In diesen Fällen wären wesentlich längere Reaktionszeiten erforderlich.

Ein radikalischer Ablauf der Reaktionen kann zumindest im Fall der Umsetzung Gl. 2 ausgeschlossen werden, da ein Zusatz von Galvinoxyl die Reaktionsgeschwindigkeit nicht signifikant beeinflusst.

Als zunächst plausible Erklärung des Reaktionsverlaufs bietet sich daher ein nukleophiler Angriff der zu den Nitrilen II, IV und VIII isomeren Isonitrile am Carbenkohlenstoffatom an. Das Carben-Komplex/Isonitril-Addukt könnte dann in einer simultanen 1,3-Wanderung des  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragments vom ehemaligen Carbenkohlenstoff zum Stickstoff sowie der Gruppe R vom Stickstoff zum ehemaligen Carbenkohlenstoff zum Produkt-Komplex entsprechend dem Schema weiterreagieren.

SCHEMA 1



Eine Voraussetzung für einen solchen Ablauf wäre allerdings eine rasche Gleichgewichtseinstellung Nitril/Isonitril. Aus qualitativen Untersuchungen ist bekannt, dass Carben-Komplexe mit Isonitrilen mindestens  $10^4$  mal schneller reagieren als mit deren Nitrilisomeren (vgl. hierzu [2,9]). Aus theoretischen Untersuchungen folgt, dass das Cyanotrihydridoborat-Anion um ca.  $71 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler ist als das Isocyanotrihydridoborat-Anion [10]. Aus diesem Wert ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante  $[\text{H}_3\text{BC}\equiv\text{N}^-]/[\text{H}_3\text{BN}\equiv\text{C}^-] \approx 10^{12}$  (bei  $25^\circ\text{C}$ ). Die Aktivierungsenergie für die intramolekulare Isomerisierung beträgt aufgrund dieser Berechnungen  $E_a$   $120 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Für  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{N} \rightleftharpoons \text{Me}_3\text{SiN}\equiv\text{C}$  wurde die Enthalpiedifferenz  $\Delta H^0$  mit Hilfe von spektroskopischen Messungen zu  $16.75 \pm 0.17 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Gaszustand ermittelt [11]. Bei  $25^\circ\text{C}$  beträgt der  $\text{Me}_3\text{SiN}\equiv\text{C}$ -Anteil im flüssigen  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{N}$   $0.15 \pm 0.05\%$ . Die Umlagerung  $\text{Me}_3\text{SiN}\equiv\text{C} \rightarrow \text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{N}$ , die in 1-Chlornaphthalin intramolekular

erfolgt, besitzt bei 25°C eine Geschwindigkeitskonstante von  $k (4.86 \pm 0.06) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  [12]. Unter Verwendung des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität kann daraus die Geschwindigkeitskonstante  $k'$  für die Umlagerung Nitril  $\rightarrow$  Isonitril mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten zu  $k' \approx 7.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt werden.

Die monomolekulare Isomerisierung der Nitrile II und IV zu den entsprechenden Isonitrilen ist also mindestens 1000 mal langsamer als die Geschwindigkeit der Umsetzung mit den Carben-Komplexen I. Ein Reaktionsablauf über einen nukleophilen Angriff am Carbenkohlenstoffatom durch das Isonitril, das in einem vorgelagerten Gleichgewicht durch schnelle intramolekulare Isomerisierung aus dem Nitril laufend nachgebildet wird, ist somit nicht möglich. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Einstellung des Isomerengleichgewichts durch die Carben-Komplexe katalysiert wird. In diesem Fall wäre damit zu rechnen, dass das bei der Bildung der Nitril-Komplexe verbrauchte Isonitril rasch genug nachgeliefert wird.

Bei der Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{Fe}$  mit Isomerengemischen von  $\text{Me}_3\text{XC}\equiv\text{N}/\text{Me}_3\text{XN}\equiv\text{C}$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) erfolgt Substitution einer CO-Gruppe unter Bildung des jeweiligen Tetracarbonyl(isonitril)eisen-Komplexes in Ausbeuten von bis zu 93% [13]. Die entsprechenden Tetracarbonyl(nitril)-Komplexe wurden nicht nachgewiesen. Die Reaktion erfordert in der Reihe  $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  zunehmend drastischere Reaktionsbedingungen (steigende Temperaturen, längere Reaktionszeiten). Im Gegensatz zu den Reaktionen von Gl. 2 und 3 erfolgen diese Substitutionsreaktionen jedoch annähernd gleich schnell wie die intramolekulare Nitril/Isonitril-Isomerisierung.

Die Umsetzung von Ia mit  $\text{R}_3\text{EH}$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) ergibt als organisches Hauptprodukt  $\text{R}_3\text{EC}(\text{OMe})(\text{Ph})\text{H}$ , in dem der ehemalige Carbenligand in die E-H-Bindung eingeschoben vorliegt [14]. Faktoren, die die Elektrophilie des Carbenkohlenstoffs erhöhen, sowie zunehmendes Vermögen der Elemente E, einen fünffach-koordinierten Übergangszustand auszubilden ( $\text{Si} < \text{Ge} \ll \text{Sn}$ ), beschleunigen die Reaktion. Im Gegensatz dazu reagiert VII mit VIII wesentlich langsamer als Ic mit IV, obwohl die im Vergleich zu Ic höhere Elektrophilie von VII eine raschere Umsetzung erwarten liesse. Es ist daher anzunehmen, dass die Einschiebung des Carbenliganden in die R-CN- und diejenige in die E-H-Bindung nach zwei verschiedenen Mechanismen ablaufen.

Der zu VI analoge Chrom-Komplex wurde bereits früher bei der Reaktion von Ia mit KCN in Methanol erhalten (Ausbeute 2.5%) [15]. Die Umsetzung von Ia bzw. dessen in *para*-Stellung substituierte Derivaten mit Jodcyan liefert in einer Gesamtausbeute von 10 bis 20% Succinonitrilderivate sowie deren Mono- und Bis(pentacarbonylchrom)-Komplexe [16]. Die niedrigen Ausbeuten bei beiden Reaktionen lassen jedoch kaum mechanistische Aussagen zu.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffschutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet ( $\text{Na}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}/\text{Pb}$ -Legierung, Molekularsieb 4Å) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, 0.062–0.2 mm, Fa. Merck)  $\text{N}_2$ -gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert.

IR-Spektren: Perkin–Elmer-Spektrometer 580.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: JEOL PMX-60.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: JEOL FX-60. Massenspektren: Varian MAT 311 A.

Die Komplexe Ia [17], Ib [18], Ic [18] und VII [19] sowie das Nitril VIII [20] wurden nach Literaturangaben dargestellt. II wurde entsprechend [7] aus  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  und  $\text{Na}[\text{N}\equiv\text{CBH}_3]$  (Fa. Fluka) synthetisiert. Trimethylsilylcyanid (IV) war ein Produkt der Fa. Fluka.

1. *Bis(triphenylphosphan)iminium-pentacarbonyl[(methoxy(phenyl)(trihydroborat)acetonitril]chrom (IIIa)*

Eine Lösung von 1.75 g (5.60 mmol) Ia in 10 ml Dichlormethan wird bei  $-30^\circ\text{C}$  portionsweise mit 2.92 g (5.05 mmol) II in 15 ml Dichlormethan versetzt. Die zunächst dunkelrote Reaktionslösung verfärbt sich gelb. Nach einer Stunde Rühren bei  $-30^\circ\text{C}$  wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Diethylether bei  $-30^\circ\text{C}$  an Kieselgel chromatographiert. Die vorauslaufende orangerote Zone (Ia) wird verworfen und die nachfolgende gelbe Zone mit  $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}$  (10/1) eluiert. Beim Einengen fällt das Produkt (IIIa) als gelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Löst man ihn in THF und überschichtet die Lösung vorsichtig mit Pentan, dann kristallisiert IIIa langsam in Form zitronengelber Kristallbüschel. Ausb.: 1.9 g (43% bez. auf Ia). Schmp.  $107^\circ\text{C}$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 67.05; H, 4.66; Cr, 5.68; N, 3.02; O, 10.68; P, 6.95.  $\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{BCrN}_2\text{O}_6\text{P}_2$  ber.: C, 67.43; H, 4.64; Cr, 5.84; N, 3.15; O, 10.78; P, 6.96%. Mol.-Gew. 890.7.

2. *Bis(triphenylphosphan)iminium-pentacarbonyl[methoxy(phenyl)(trihydroborat)acetonitril]molybdän (IIIb)*

Analog 1. werden 630 mg (1.77 mmol) Ib mit 920 mg (1.6 mmol) II umgesetzt und aufgearbeitet. Farblose Kristalle. Ausb.: 1.2 g (82% bez. auf Ib). Schmp.  $105^\circ\text{C}$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 63.71; H, 4.40; Mo, 10.48; N, 2.96; O, 10.23.  $\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{BMoN}_2\text{O}_6\text{P}_2$  ber.: C, 64.26; H, 4.42; Mo, 10.26; N, 3.00; O, 10.27%. Mol.-Gew. 934.7.

3. *Bis(triphenylphosphan)iminium-pentacarbonyl[methoxy(phenyl)(trihydroborat)acetonitril]wolfram (IIIc)*

Analog 1. werden 1.50 g (3.38 mmol) Ic mit 1.76 g (3.04 mmol) II umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle. Ausb.: 1.9 g (61% bez. auf Ic). Schmp.  $123^\circ\text{C}$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 58.66; H, 4.26; N, 2.66; O, 9.44; P, 5.79; W, 18.20.  $\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{BN}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{W}$  ber.: C, 58.73; H, 4.04; N, 2.74; O, 9.39; P, 6.06; W, 17.98%. Mol.-Gew. 1022.5.

4. *Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)(trimethylsilyl)acetonitril]wolfram (V)*

Eine Lösung von 1.0 g (2.3 mmol) Ic in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei Raumtemperatur mit 0.28 ml (2.3 mmol) IV versetzt und 45 Min gerührt. Die nun gelbbraune Lösung wird dann mit 20 ml Pentan verdünnt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Es scheidet sich ein hellbrauner Niederschlag ab, der zweimal mit Pentan gewaschen wird. Der verbleibende Rückstand wird anschliessend zweimal aus  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$  (1/2) umkristallisiert. Elfenbeinfarbene Kristalle. Ausb.: 530 mg (43% bez. auf Ic). Schmp.  $101^\circ\text{C}$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 37.78; H, 3.25; N, 2.66; Si, 5.10; W, 33.79; Mol.-Gew. 543 (massenspektrometrisch bez. auf  $^{184}\text{W}$ ).  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{SiW}$  ber.: C, 37.58; H, 3.15; N, 2.58; Si, 5.17; W, 33.84%. Mol.-Gew. 543.3.

### 5. *Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)acetonitril]wolfram (VI)*

Analog 4. werden 1.5 g (3.4 mmol) Ic mit 0.42 ml (3.4 mmol) IV umgesetzt. Die Reaktionslösung wird dann bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  (3/1) an Kieselgel chromatographiert. Die vorauslaufende orangerote Zone enthält Ic und wird verworfen, die nachfolgende gelbe Zone mit  $\text{Et}_2\text{O}$  eluiert. Nach Entfernen des Solvens im Hochvakuum wird der Rückstand zweimal aus Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  (3/1) umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Ausb.: 1.1 g (76% bez. auf Ic). Schmp.  $53^{\circ}\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 35.91; H, 2.09; N, 2.90; O, 20.44; W, 38.95; Mol.-Gew. 471 (massenspektrometrisch bez. auf  $^{184}\text{W}$ ).  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_6\text{W}$  ber.: C, 35.70; H, 1.93; N, 2.97; O, 20.38; W, 39.03%. Mol.-Gew. 471.1.

### 6. *Pentacarbonyl(diphenylacetonitril)wolfram (IX)*

Eine Lösung von 1.55 g (3.2 mmol) VII und 1.0 (3.2 mmol) VIII in 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Dabei färbt sich die anfangs tiefrote Lösung gelb. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand mehrmals aus Pentan umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle. Ausb.: 260 mg (16% bez. auf VII). Schmp.  $78^{\circ}\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 44.28; H, 2.25; N, 2.80; O, 15.83; W, 35.11.  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{W}$  ber.: C, 44.13; H, 2.14; N, 2.71; O, 15.47; W, 35.55%. Mol.-Gew. 517.1.

### Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchungen. Herrn Priv.-Doz. Dr. F.R. Kreissl sind wir für die Massenspektren, Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Lippert für die Ramanspektren, Herrn M. Barth und Frl. U. Graf für die Durchführung der Elementaranalysen sehr verbunden.

### Literatur

- 1 (a) H. Fischer und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 461; (b) H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 303; (c) H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3412; (d) H. Fischer, R. Märkl und P. Hofmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 2 S. Zeuner, Dissertation, Technische Universität München, 1984.
- 3 H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 201.
- 4 J.P. Jesson und H.W. Thompson, *Spectrochim. Acta*, 13 (1958) 217.
- 5 R.B. King und K.C. Nainan, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) 71.
- 6 (a) J.R. Berschied, Jr. und K.F. Purcell, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 624; (b) J.R. Berschied, Jr. und K.F. Purcell, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 930.
- 7 J.K. Ruff und W.J. Schlientz, *Inorg. Synth.*, 15 (1974) 84.
- 8 M.H. Quick und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 160.
- 9 (a) R. Aumann und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 954; (b) C.G. Kreiter und R. Aumann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1223.
- 10 D.S. Marynick, L. Throckmorton und R. Bacquet, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1.
- 11 M.R. Booth und S.G. Frankiss, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 859.
- 12 J.A. Seckar und J.S. Thayer, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 501.
- 13 D. Seyferth und N. Kahlen, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1080.
- 14 (a) J.A. Connor und P.D. Rose, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) C45; (b) E.O. Fischer und K.H. Dötz, *J. Organomet. Chem.*, 36 (1972) C4; (c) J.A. Connor, P.D. Rose und R.M. Turner, *J. Organomet. Chem.*, 55 (1973) 111; (d) J.A. Connor, J.P. Day und R.M. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 578; (e) J.A. Connor, J.P. Day und R.M. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 108; (f) J.A. Connor, J.P. Day und R.M. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 283.

- 15 E.O. Fischer, S. Fontana und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 91 (1975) C7.
- 16 E.O. Fischer und S. Riedmüller, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3358.
- 17 E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier, J. Müller und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 237.
- 18 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 19 (a) C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2127;  
(b) E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreissl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 656.
- 20 J. Lorberth, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1201.