

**DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER WOLFRAM-
 ACETYLENKOMPLEXE $\eta^5\text{-ArW}(\text{CO})(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)\text{R}$ UND
 $\eta^5\text{-ArW}(\text{CO})(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)\text{COR}$ (Ar = C₅H₅, C₅H₄Me, C₅Me₅; R¹, R² = H, Me, Ph;
 R = Me, Et, ⁿPr, ⁿBu, Ph)**

HELMUT G. ALT*

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

(Eingegangen den 5. Dezember 1984)

Summary

The photoinduced reaction of the complexes $\eta^5\text{-ArW}(\text{CO})_3\text{R}$ (I) (Ar = C₅H₅, C₅H₄Me, C₅Me₅; R = Me, Et, ⁿPr, ⁿBu, Ph) with symmetrical or asymmetrical acetylenes R¹C₂R² (R¹, R² = H, Me, Ph) in pentane solution at –30°C yields primarily the acetylene acyl complexes $\eta^5\text{-ArW}(\text{CO})(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)\text{COR}$ (II). Upon warming, complexes II undergo dismutation to form the acetylene alkyl complexes $\eta^5\text{-ArW}(\text{CO})(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)\text{R}$ (III) and the metallacyclic alkenylketone complexes $\eta^5\text{-Ar}(\text{CO})_2\text{W}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{R}]$ (IV). The alkyl complexes III add two-electron ligands, such as carbon monoxide, phosphanes and phosphites, even at –100°C to give acyl derivatives of the type II. The alkyne complexes II and III represent 18-electron species with the acetylene acting as a four-electron ligand; therefore the alkyl ligands containing hydrogen in the β -position with respect to the metal are surprisingly stable towards photoinduced β -hydrogen elimination. The acyl ligands in II show carbene-like properties giving rise to a zwitterionic character in these compounds.

Zusammenfassung

Die photoinduzierte Umsetzung der Komplexe $\eta^5\text{-ArW}(\text{CO})_3\text{R}$ (I) (Ar = C₅H₅, C₅H₄Me, C₅Me₅; R = Me, Et, ⁿPr, ⁿBu, Ph) mit symmetrischen und asymmetrischen Acetylenen R¹C₂R² (R¹, R² = H, Me, Ph) in Pentanlösung führt bei –30°C hauptsächlich zu den Acetylen-Acylkomplexen $\eta^5\text{-ArW}(\text{CO})(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)\text{COR}$ (II). Erwärmen der Komplexe II in Toluollösung bewirkt eine Dismutationsreaktion, wobei die Acetylen-Alkylkomplexe $\eta^5\text{-Ar}(\text{CO})(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)\text{R}$ (III) sowie die metallacyclischen Alkenylketonkomplexe $\eta^5\text{-Ar}(\text{CO})_2\text{W}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{R}]$ (IV) gebildet werden. Die Alkylkomplexe III können ihrerseits, sogar bei –100°C, Zweielektronenliganden wie Kohlenmonoxid, Phosphane sowie Phosphite anlagern, wobei sie in Acylderivate des Typs II übergehen. Die Alkylkomplexe II und III stellen 18-

Elektronenspezies dar, in denen das Acetylen die Rolle eines Vierelektronenliganden spielt; daher sind die Alkyliganden mit Wasserstoff in der β -Position zum Metall überraschend stabil gegen eine lichtinduzierte β -Wasserstoffeliminierung. Der Acyligand in den Komplexen II zeigt carbenartige Eigenschaften und ist für den Zwitterionen-Charakter dieser Verbindungen verantwortlich.

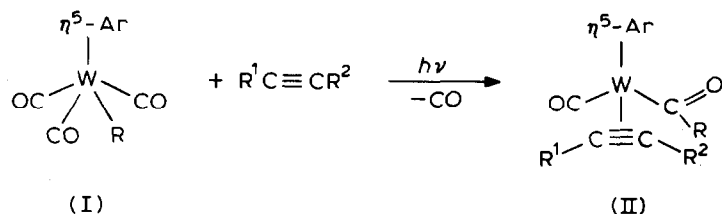
Einleitung

Die photoinduzierte Umsetzung des Methylkomplexes $C_5H_5W(CO)_3Me$ mit Acetylen führt zu der Verbindung $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)Me$ [1]. Diese Reaktion lässt sich analog auf das Phenylderivat $C_5H_5W(CO)_3Ph$ [2] und die Indenylverbindung $C_9H_7W(CO)_3Me$ [3] ausdehnen, wobei ausser dem unsubstituierten Grundkörper C_2H_2 auch mono- und disubstituierte Alkine eingesetzt werden können. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die photoinduzierte Umsetzung mit Alkinen sogar mit Alkylkomplexen $C_5H_5W(CO)_3R$ ($R = Et, {}^nPr, {}^nBu$) gelingt, die länger-kettige Alkyliganden mit Wasserstoff in der β -Position zum Metall tragen [4]. In der vorliegenden Arbeit wird über Darstellung und Charakterisierung der Komplexe $\eta^5-ArW(CO)(R^1C_2R^2)R$ und $\eta^5-ArW(CO)(R^1C_2R^2)COR$ berichtet, wobei als η^5 -gebundener Aromat Cyclopentadienyl, Methylcyclopentadienyl und Pentamethylcyclopentadienyl und als Alkyligand neben Methyl- auch länger-kettige Alkylreste eingesetzt werden. Von einigen bereits früher dargestellten Derivaten werden ausserdem ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten ergänzt.

Ergebnisse und Diskussion

1. Darstellung der Komplexe $\eta^5-ArW(CO)(R^1C_2R^2)COR$ (II) und $\eta^5-ArW(CO)(R^1C_2R^2)R$ (III) ($Ar = C_5H_5, C_5H_4Me, C_5Me_5$; $R^1, R^2 = H, Me, Ph$; $R = Me, Et, {}^nPr, {}^nBu$)

Die gelben Carbonyl-Alkylkomplexe $\eta^5-ArW(CO)_3R$ (I) sind lichtempfindlich [5,6]: sie verlieren bei der Bestrahlung mit UV-Licht in Lösung primär einen Carbonylliganden [7]. Die photoinduzierte Umsetzung von I mit Alkinen in Pentanlösung bei $-30^\circ C$ führt zu den gelbbraun bis rotbraun gefärbten Acyl-Alkin-komplexen $\eta^5-ArW(CO)(R^1C_2R^2)COR$ (II), die als Hauptprodukt entstehen.

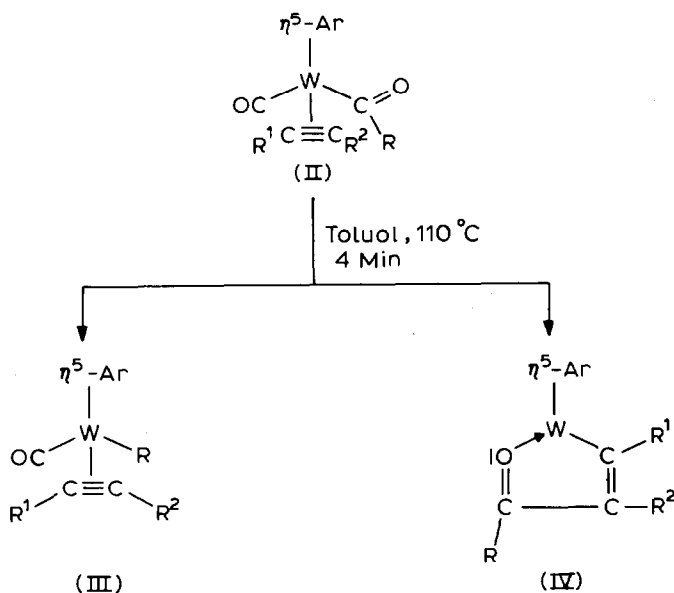


($Ar = C_5H_5, C_5H_4Me, C_5Me_5$;
 $R = Me, Et, {}^nPr, {}^nBu$;
 $R^1, R^2 = H, Me, Ph$)

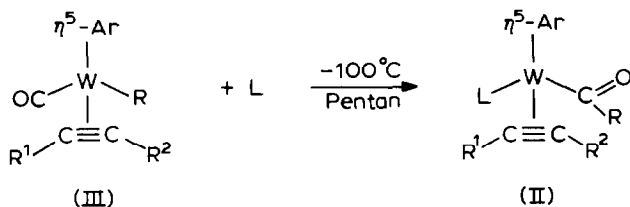
Durch Säulenchromatographie an Kieselgel bei $-30^\circ C$ können mit Toluol die Nebenprodukte $\eta^5-Ar(CO)_3H$, $\eta^5-ArW(CO)_2(olefin)H$, die als Produkte der β -

Eliminierung von I anfallen, sowie die Zweikernkomplexe $[\eta^5\text{-ArW(CO)}_3]_2$ und $[\eta^5\text{-ArW(CO)}_2]_2\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ abgetrennt werden [7]. Das Hauptprodukt II lässt sich mit Ether eluieren und kann durch Kristallisation aus Pentan bei -78°C gereinigt werden, wobei die Methylderivate aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit ausgenommen werden müssen.

Die Alkin-Acyalkomplexe II wandeln sich in siedendem Toluol innerhalb weniger Minuten in die CO-ärmeren Alkin-Alkylverbindungen $\eta^5\text{-ArW(CO)(R}^1\text{C}_2\text{R}^2)\text{R}$ (III) und die CO-reicheren Alkenylketonkomplexe $\eta^5\text{-Ar(CO)}_2\text{W}[(\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C(O)R}]$ (IV) um [8].



Diese Dismutation von CO-Liganden erfolgt offenbar auch, wenn die Ausgangsverbindungen I mit Alkinen bei Raumtemperatur photochemisch umgesetzt werden, weil III und IV als Hauptprodukte erhalten werden. Die Acyl-Acetylenkomplexe II lassen sich ihrerseits durch die Addition eines Zweielektronenliganden L an III bei -100°C in Pentanlösung in sehr reiner Form darstellen [1]. Dabei können ausser Kohlenmonoxid auch andere Zweielektronenliganden, wie etwa Phosphane oder Phosphite eingesetzt werden.



(L = CO, PMe_3 , P(OMe)_3)

Das quantitativ gebildete Produkt II ist bei tiefen Temperaturen in Pentan

TABELLE 1
CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE II

Komplex	IR ^a ν(CO)	1H-NMR ^b		δ(R' ^c C≡CR' ^c) [J(H,H) (Hz)]	δ(R) [J(H,H) (Hz)]	Ausbeute ^c (%)
		δ(η ⁵ -Ar) [J(P,H) (Hz)]	δ(η ⁵ -Ar) [J(P,H) (Hz)]			
C ₃ H ₅ W(CO)(C ₂ H ₅)COMe	1938,1588 ^d	5.67	12.61(d),12.12(d)[1.1]	1.21	50	
C ₂ H ₅ W(CO)(C ₂ H ₅)COEt	1955,1597	5.66	12.58(d),12.12(d)[1.1]	1.24(m),0.46(t)[7.6]	35	
C ₃ H ₅ W(CO)(C ₂ H ₅)CO ⁿ Pr	1955,1605	5.63	12.47(d),12.07(d)[1.1]	1.12(m),0.57(m)	33	
C ₃ H ₅ W(CO)(C ₂ H ₅)CO ⁿ Bu	1959,1607	5.63	12.56(d),12.08(d)[1.1]	2.85(m),2.20(m), 1.30(m),0.89(m)	30	
C ₃ H ₅ MeW(CO)(C ₂ H ₅)COMe	1940,1593 ^d	5.85(q),5.43(m),2.11	12.56(d),11.98(d)[1.2]	1.24	45	
C ₃ Me ₂ W(CO)(C ₂ H ₅)CO ⁿ Pr	1940,1595	2.04	12.25(d),11.47(d)[1.0]	1.04(m),0.57(m)	32	
C ₃ H ₄ MeW(CO)(C ₂ Me ₂)COMe	1940,1595	5.72(m),5.59,5.49(m), 5.27(m),1.97	Me 3.10	1.26	45	
C ₃ H ₅ W(CO)(C ₂ Me ₂)COEt	1940,1590	5.60	Me 3.12,3.09	1.25(m),0.46(t)[7.4]	38	
C ₂ H ₅ W(CO)(PhC ₂ H)COEt (65%)	1959,1600	5.74	H 12.82 Ph 7.33(m)	1.15(m),0.45(m)	18	
C ₃ H ₅ W(CO)(HC ₂ Ph)COEt (35%)	1954,1599	5.70	H 12.28 Ph 7.94(m)	1.23(m),0.45(m)	17	
C ₃ H ₅ W(CO)(PhC ₂ H)CO ⁿ Pr (65%)	1954,1599	5.71	H 12.78 Ph 7.54(m)	1.24(m),0.50(t)[7.6]	17	
C ₃ H ₅ W(CO)(HC ₂ Ph)CO ⁿ Pr (35%)	1950,1603	5.68	H 12.25 Ph 7.94(m)	1.24(m),0.50(t)[7.6]	28	
C ₃ Me ₂ W(CO)(PhC ₂ H)CO ⁿ Pr (95%)		2.08	H 11.56 Ph 7.38(m)	1.22(m),0.46(m)	28	
C ₃ Me ₂ W(CO)(HC ₂ Ph)CO ⁿ Pr (5%)		2.08	H 12.35 Ph 7.77(m)	1.22(m),0.46(m)	95 ^h	
C ₃ H ₅ W(PMe ₃)(C ₂ H ₅)COPh	^e	5.32[1.2]	12.51(d,d){6.6} / [2.2] 11.76(d,d){20.0} /	6.87(m) ^k		
C ₃ H ₅ W(PMe ₃)(C ₂ H ₅)COMe [2]	^e	5.17[1.0]	12.23(d,d){6.6} / [2.2] 11.89(d,d){19.8} /	1.27 ⁱ	89 ^h	
C ₃ H ₅ W[P(OMe) ₃](C ₂ H ₅)COMe [2]	^e	5.32	12.19(d,d){9.8} / [1.6] 11.83(d,d){25.8} /	1.19 ^j	86 ^h	

^a In Pentan. ^b In Aceton-d₆, bei -20°C. ^c Dargestellt durch photoinduzierte Umsetzung von I mit R'^cR'^c in Pentanlösung bei -30°C. ^d In Tetrahydrofuran.

^e ν(C=O)-Bande in Lösung nicht auffindbar. ^f J(P,H) in Hz. ^g δ(PMe₃) 1.62[9.0] (J(P,H)). ^h Dargestellt aus der entsprechenden Verbindung III und P(OMe)₃ bzw. PMe₃ in Pentanlösung bei -70°C; ⁱ δ(PMe₃) 1.71[9.0] (J(P,H)). ^j δ[P(OMe)₃] 3.51[11.4] (J(P,H)). Multiplizitäten: d = Dublett, d,d = Doppeldublett, t = Triplet, m = Multiplett.

schwerlöslich und kann analysenrein abgetrennt werden. Verläuft die Reaktion aber in Toluol- oder Etherlösung, dann wird sofort weiteres Kohlenmonoxid addiert und IV gebildet. Aufgrund dieses Reaktionsverhaltens vermuten wir, dass bei der photoinduzierten Umsetzung von I mit Alkinen zunächst III entsteht, das bei tiefen Temperaturen ein Mol photolytisch erzeugtes Kohlenmonoxid unter Bildung von II anlagert oder aber bei Raumtemperatur ein zweites CO-Molekül unter Bildung von IV addiert. Die zu I analogen Derivate des Chroms und Molybdäns zeigen unterschiedliches Reaktionsverhalten: bei gleichen Reaktionsbedingungen lassen sich aus der jeweiligen Reaktionslösung nur Komplexe des Typs IV isolieren.

2. Spektroskopische Charakterisierung

IR-Spektren. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden der Acylkomplexe II liegen bei höherer Energie ($1940\text{--}1959\text{ cm}^{-1}$) als die der Alkylkomplexe III ($1910\text{--}1925\text{ cm}^{-1}$), weil der Acylligand einen stärkeren Elektronenakzeptor darstellt als der Alkyligand und somit die Rückbindung $\text{W} \rightarrow \text{CO}$ beeinflusst. Während sich der elektronische Einfluss der verschiedenen Alkyliganden R kaum auf die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden auswirkt, macht sich die Substitution des Cyclopentadienylrings durch Methylgruppen wesentlich stärker bemerkbar: der Elektronendruck auf das Zentralmetall nimmt zu, so dass eine bessere Rückbindung $\text{W} \rightarrow \text{CO}$ mit einem Absinken der $\nu(\text{CO})$ -Frequenz einhergeht. Auffallend an den Acylkomplexen II ist die relativ niedrig liegende $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande ($1595\text{--}1607\text{ cm}^{-1}$) des Acylliganden, die auf einen reduzierten $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungscharakter hinweist. Weder II noch III zeigen im Bereich von $2100\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ in den Lösungsspektren Banden, die als Valenzschwingungen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Atome interpretiert werden könnten.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe II und III fällt vor allem die starke Entschirmung ($11.17\text{--}12.82\text{ ppm}$) der Acetylenprotonen auf. Dies wird auch von anderen Autoren als Kriterium für das Vorliegen alkinischer Vier-elektronenliganden gewertet [9–12]. In Acetylenkomplexen, in denen das Alkin als Zweielektronenligand fungiert, wie z.B. in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{NO}$ [13], $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoC}_2\text{H}_2$ [14] oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{NO}$ [15] findet man die entsprechenden Protonensignale unterhalb von 8 ppm . Die starke Entschirmung der C_2H_2 -Protonen steht mit einer erhöhten Acidität gegenüber den Protonen des freien C_2H_2 in Einklang: in Gegenwart von $\text{D}_2\text{O}/\text{KOH}$ kann bei den C_2H_2 -Komplexen des Typs II und III innerhalb weniger Sekunden H/D-Austausch der C_2H_2 -Protonen festgestellt werden. Die $^3J(\text{H,H})$ -Kopplungskonstanten der C_2H_2 -Liganden in den Komplexen II und III betragen 1.0 bis 2.2 Hz und sind wesentlich kleiner als der durch $^{13}\text{C-NMR}$ -Messungen im freien C_2H_2 bestimmte Wert von $^3J(\text{H,H})\ 9.5\text{ Hz}$ [16]. Dies deutet auf eine Änderung der *sp*-Hybridisierung der beiden C_2H_2 -Kohlenstoffatome bei der Komplexbildung hin, so dass die beiden Wasserstoffatome nicht mehr auf der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse liegen, sondern eine *cis*-artige Position zueinander einnehmen. Aus der $^{13}\text{C-}^1\text{H}$ -Spin-Spin-Kopplungskonstante $^1J(\text{C,H})\ 210\text{ Hz}$ von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{PtC}_2\text{H}_2$ [17] lässt sich ein CCH-Winkel von 139° ableiten. Eine halbempirische MO-Berechnung ergibt für das Molekül " $(\text{PH}_3)_2\text{PtC}_2\text{H}_2$ " einen CCH-Winkel von $148\text{--}150^\circ$ [18]. Eine derartige Geometrie von Alkinliganden wurde auch durch Röntgenstrukturanalysen mehrerer Komplexe mit substituierten Acetylenliganden bestätigt [19–25].

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Alkin Komplexe III zeigen eine Temperaturabhängigkeit der Acetylenprotonensignale, aus der auf eine intramolekulare Be-

TABELLE 2
 ^{13}C -NMR α -SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE II

Komplex	$\delta(\pi^2\text{-Ar})$ [$^1\text{J}(\text{C,H})$ (Hz)]	$\delta(\text{W-CO})$ [$^2\text{J}(\text{C,H})$ (Hz)]	$\delta(\text{C=O})$ [$^2\text{J}(\text{C,H})$ (Hz)] { $^1\text{J}(\text{W,C})$ (Hz)}	$\delta(\text{C}\equiv\text{C})$ [$\text{J}(\text{C,H})$ (Hz)] { $^1\text{J}(\text{W,C})$ (Hz)}	$\delta(\text{R}^1, \text{R}^2)$ { $\text{J}(\text{P,C})$ (Hz)}	$\delta(\text{R})$ [$^2\text{J}(\text{W,C})$ (Hz)] { $\text{J}(\text{P,C})$ (Hz)}
$\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COMe}$	96.4[180.7]	231.7	260.9[4.9]	187.6[214.8/7.8]{19.5} 186.1[209.0/7.8]{67.9}	-	56.0[21.5]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COEt}$	96.3[180.7]	232.5[7.8/2.0]	265.2{130.0}	187.4[214.4/7.8]{19.5}	-	61.8[19.5]9.8
$\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}^n\text{Pr}$	96.2[180.3]	231.8[6.8/1.7]	265.0	186.1[209.0/7.8]{66.4} 187.2[214.5/8.6]{18.8}	-	71.0,19.2,14.2
$\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}^n\text{Bu}$	96.0[181.6]	231.6[7.8/1.9]	264.6	185.6[209.4/7.7]{65.0} 187.0[213.9/7.8]{19.5}	-	68.6,22.7,28.0,14.2
$\text{C}_5\text{H}_4\text{MeW}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COMe}$	112.3,99.9,98.5 95.1,92.1,14.2	232.5[7.8/2.9]	261.3{130.9}	185.5[209.0/7.8]{66.4}	-	55.8[21.5]
$\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}^n\text{Pr}$	106.9,10.8	235.1[7.0/2.0]	269.4	186.7[208.0/7.8]{66.4} 187.8[205.1/6.9]	-	70.6,19.3,14.6
$\text{C}_5\text{H}_4\text{MeW}(\text{CO})(\text{C}_2\text{Me}_2)\text{COMe}$	111.9,99.4,98.5, 96.4,92.9,13.8	232.6	262.4{130.9}	186.3[210.9/6.9] 192.7	Me 20.3,18.4	53.1[24.4]
				192.3		

$C_5H_5W(CO)(C_2Me_2)COEt$	96.7	232.4	266.9	193.7 192.5	Me 21.1, 18.3	59.2, 9.9
$C_3H_5W(CO)(PhC_2H)COEt$ (65%)	96.4	231.6	263.8	199.0 187.6	Ph 136.5, 132.8, 129.8, 129.7	61.8, 10.0
$C_3H_5W(CO)(HC_2Ph)COEt$ (35%)	96.4	234.2	263.6	197.8 185.5	Ph 141.5, 130.6, 130.3, 128.7	59.6, 9.0
$C_3H_5W(CO)(PhC_2H)CO^nPr$ (65%)	96.4	231.5	264.1	198.5 187.3	Ph 136.6, 132.7, 129.8, 129.6	71.0, 19.3, 14.1
$C_3H_5W(CO)(HC_2Ph)CO^nPr$ (35%)	96.3	233.9	264.0	197.4 185.0	Ph 141.6, 130.9, 130.5, 128.6	68.8, 19.2, 14.0
$C_3Me_5W(CO)(PhC_2H)CO^nPr$ (95%)	106.8, 10.6	237.1	268.7(128.9)	200.8 196.9	Ph 138.1, 130.7, 129.9, 129.5	68.8[17.6]19.3, 14.3
$C_3H_5W(PMe_3)(C_2H_2)COPh$	92.5[178.7]	-	281.0(10.7) ^b	200.1[195.3]{3.9} ^b 195.8[193.4]{27.3} ^b	$\delta(PMe_3)$ ^c 21.1 {32.2}	128.8, 128.0, 127.5 126.9
$C_3H_5W(PMe_3)(C_2H_2)COMe$	92.6[178.7]	-	275.6(8.0) ^b	194.9[193.4]{2.9} ^b 191.2[189.5]{27.4} ^b	$\delta(PMe_3)$ ^d 21.3 {32.2}	54.1{2.0}
$C_3H_5W[P(OMe)_3](C_2H_2)COMe$	94.2[178.7]	-	269.8(14.6) ^b	190.8[202.2]{2.0} ^b 186.4[205.0]{38.1} ^b	$\delta[P(OMe)_3]$ ^e 52.6 55.5 {3.9}	

^a In Aceton-d₆, bei -20°C. ^b $J(P,C)$ in Hz. ^c ³¹P-NMR: $\delta(PMe_3)$ -6.5[263.7] ($J(P,C)$). ^d ³¹P-NMR: $\delta(PMe_3)$ -12.1[265.6] ($J(P,C)$). ^e ³¹P-NMR: $\delta[P(OMe)_3]$ 162.6[446.8] ($J(P,C)$).

TABELLE 3

CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE III

Komplex	IR ^a ν(CO)	¹ H-NMR ^b		δ(R ¹ C≡CR ²) [J(H,H) (Hz)]	δ(R) [J(H,H) (Hz)]	ΔG ^{†c} (kJ/mol)	MS m/z (bez. ¹⁸⁴ W)	Ausbeute ^d (%)
		δ(η ⁵ -Ar)	δ(R ¹ C≡CR ²) [J(H,H) (Hz)]					
C ₅ H ₅ W(CO)(C ₂ H ₅) ₂ Me (vgl.[1])	1925	5.51	12.57(d)11.95(d)[1.2]	-0.28[8.1] ^e	76.1	318	40	
C ₅ H ₅ W(CO)(C ₂ H ₅) ₂ Et	1925	5.48	12.44(d)11.83(d)[1.2]	1.22(m)0.15(m)	78.7	332	45	
C ₅ H ₅ W(CO)(C ₂ H ₅) ⁿ Pr	1922	5.47	12.42(d)11.85(d)[1.4]	1.15(m)0.54(t) [6.8]0.13(m)	77.5	346	38	
C ₅ H ₅ W(CO)(C ₂ H ₅) ⁿ Bu	1922	5.47	12.42(d)11.86(d)[1.4]	1.01(m)0.0(m)	76.0	360	36	
C ₅ H ₄ MeW(CO)(C ₂ H ₅) ₂ Me	1924	5.63(q) 5.13(m)2.03	12.53(d)11.82(d)[1.3]	-0.29[8.1] ^e	74.7	332	35	
C ₅ Me ₃ W(CO)(C ₂ H ₅) ₂ Me	1906	1.92	12.25(d)11.17(d)[1.5]	-0.49[7.8] ^e	74.7	388	50	
C ₅ Me ₃ W(CO)(C ₂ H ₅) ⁿ Pr	1905	1.93	12.17(d)11.18(d)[1.4]	1.24(m)0.57(t) [7.0]-0.05(m)	76.0	416	46	
C ₅ H ₅ W(CO)(C ₂ H ₅) ₂ Ph (vgl.[2])	1925	5.59	12.53(d)12.24(d)[1.3]	7.26(m)6.72(m)	73.2	380	63	
C ₅ Me ₃ W(CO)(C ₂ H ₅) ₂ Ph	1915	1.88	12.13(d)11.50(d)[1.4]	7.12(m)6.76(m)	72.1	450	70	
C ₅ H ₅ W(CO)(MeC ₂ H)Me (75%)	1921	5.47	H11.46(q)Me3.18(d)[1.2]	-0.27	70.7	332	14	
C ₅ H ₅ W(CO)(HC ₂ Me)Me (25%)	1917	5.42	H12.02(q)Me3.23(d)[1.2]	-0.29	75.3	346	40	
C ₅ H ₅ W(CO)(C ₂ Me ₂)Me	1917	5.45	Me3.03,2.97	-0.29	72.8	360	38	
C ₅ H ₄ MeW(CO)(C ₂ Me ₂)Me	1908	5.68(m) 5.03(m)1.93	Me2.93,2.90	-0.41[8.1] ^e				
C ₅ H ₅ W(CO)(PhC ₂ H)Et (75%)	1924	5.59	H12.68 Ph7.52	1.24(m)0.43(m)	73.8	408	15	
C ₅ H ₅ W(CO)(HC ₂ Ph)Et (25%)		5.55	H11.97 Ph7.95	1.00(m)0.43(m)				
C ₃ H ₅ W(CO)(PhC ₂ H) ⁿ Pr (75%)	1925	5.51	H12.60 Ph7.46	1.28(m)0.89(m)	77.9	422	13	
C ₃ H ₅ W(CO)(HC ₂ Ph) ⁿ Pr (25%)		5.48	H11.96 Ph7.85	0.57(m) 1.28(m)0.89(m) 0.57(m)				

^a In Pentan. ^b In Aceton-d₆, bei -20°C. ^c In Toluol-d₈. ^d Dargestellt durch photoinduzierte Umsetzung von I mit R¹C₂R² in Pentanlösung bei Raumtemperatur und anschließender Aufarbeitung. ^e ²J(W,H) in Hz. Multiplizitäten: d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett.

weglichkeit des Alkinliganden geschlossen werden darf und aus der sich die Rotationsbarriere um die Wolfram-Alkin-Bindungsachse bestimmen lässt. Da sich die Acylkomplexe II bei höheren Temperaturen rasch in III und IV umwandeln, konnten sie in die temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen nicht miteinbezogen werden. Beim Erwärmen der Proben verbreitern sich die Resonanzsignale des jeweiligen Acetylenliganden, bis beim Koaleszenzpunkt nur mehr ein abgeflachtes, plateauförmiges Signal mit ausgemittelter chemischer Verschiebung beobachtet wird. Die Signale der übrigen Liganden ändern während dieses Vorgangs ihre Multiplizität nicht. Aus der gemessenen Koaleszenztemperatur T_c in K und dem Linienabstand $\Delta\nu$ in Hz im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kurz unterhalb T_c lässt sich die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger bestimmen [26], die in allen untersuchten Fällen deutlich höher liegt als bei anderen Alkinkomplexen, wie z.B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{NO}$ (52 kJ/mol [13]) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{C}_2\text{Me}_2)_2\text{Cl}$ (39 kJ/mol [22]), den Kationen $[\text{Os}(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$ (48 kJ/mol [27]) und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{PPh}_3)(\text{C}_2\text{Me}_2)]^+$ (60 kJ/mol [28]), oder der Clusterverbindung $\text{H}_2\text{Os}_3(\eta^3\text{-C}_2\text{H}_2)(\text{CO})_9$ (61 kJ/mol [29]).

Die Komplexe III mit symmetrischen Alkinliganden bilden infolge des Chiralitätszentrums am Metall jeweils *R*- und *S*-Komponenten eines Racemats mit identischen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Monosubstituierte Acetylene, wie Methyl- und Phenylacetylen führen zur Ausbildung von Rotameren, die sich in ihren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren unterscheiden (vgl. Tab. 3). Mit zunehmender Grösse des Acetylen-substituenten wird das Rotamere bevorzugt gebildet, bei dem die sterische Hinderung der Alkinrotation am geringsten ausfällt. Extended Hückel-Berechnungen [30] an den Modellverbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoC}_2\text{H}_2$, $\text{Mo}(\text{CNH})_2(\text{SH})_2(\text{C}_2\text{H}_2)$ und $\text{Mo}(\text{porphyrin})(\text{C}_2\text{H}_2)$ bestätigen, dass in diesen Koordinationsverbindungen beide π -Systeme des Alkins mit Hybridorbitalen des Metalls in Wechselwirkung treten können, so dass der Acetylenligand auch als zweizähliger "Biscarben"-Ligand angesehen werden kann. Für die Formulierung der Alkine als Vierelektronenliganden spricht auch die ungewöhnlich hohe Beständigkeit der Komplexe III gegen UV-Licht, selbst wenn die Alkylliganden in der β -Position Wasserstoff aufweisen. So wird z.B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)^n\text{Pr}$ bei einstündiger Bestrahlung mit UV-Licht nur zu etwa 25% verändert. Bei einem 16-Elektronenkomplex hingegen wäre eine sehr rasche β -Wasserstoff-Eliminierung zu erwarten [7].

Die Signale der Alkylliganden in den Komplexen III sind nach hohem Feld verschoben und zeigen im Falle der längerkettigen Kohlenwasserstoffreste meist Signalmuster, die für ein Spektrum höherer Ordnung sprechen. Ein ähnliches Erscheinungsbild bieten die Signale der Alkylsubstituenten der Komplexe II, nur mit dem Unterschied, dass sie bei tieferem Feld zu finden sind.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren. Den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Komplexe II und III kommt sehr hohe Aussagekraft zu, weil jeder Ligand identifizierbar ist. Die Zuordnung gelingt einerseits aufgrund der chemischen Verschiebung, andererseits mit Hilfe des protonengekoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums. Darüberhinaus kann die ^{183}W - ^{13}C -Spin-Spin-Wechselwirkung Informationen über den Hybridisierungsgrad derjenigen Kohlenstoffatome liefern, die an das Wolfram gebunden sind. Auffallend sind die Signale der Alkinligand-Kohlenstoffatome in II und III, die beachtlich nach niederem Feld (δ 181.0–202.2 ppm) verschoben sind und auch bei symmetrischen Alkinliganden in Form zweier Signale auftreten, weil sie an ein Asymmetriezentrum koordiniert sind. Dem Alkinkohlenstoffatom, das stärker in *trans*-Position zum terminalen

TABELLE 4
 $^{13}\text{C-NMR}$ α -SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE III

Komplex	$\delta(^3\text{-Ar})$ [$^1\text{J}(\text{C,H})$ (Hz)]	$\delta(\text{CO})$ [$^3\text{J}(\text{C,H})$ (Hz)] { $^1\text{J}(\text{W,C})$ (Hz) }	$\delta(\text{C}\equiv\text{C})$ [$\text{J}(\text{C,H})$ (Hz)] { $^1\text{J}(\text{W,C})$ (Hz) }	$\delta(\text{R}^1\text{R}^2)$	$\delta(\text{R})$ [$^1\text{J}(\text{W,C})$ (Hz)]
$\text{C}_5\text{H}_3\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Me}$ (vgl.[1,35])	93.2[179.7]	240.3[7.5]	192.4[212.0/6.8](18.5) 187.3[206.0/6.8](65.7)	-	-17.0[95.3]
$\text{C}_5\text{H}_3\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Et}$	92.7[179.7]	241.2[7.8]	191.3[211.9/6.8](17.6) 185.7[205.1/6.8](68.4)	-	26.6.1.1[94.7]
$\text{C}_5\text{H}_3\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)^n\text{Pr}$	92.5[178.6]	240.6[7.7]	191.3[212.0/6.8](18.8) 186.0[205.1/6.8](68.4)	-	35.4.20.9.12.5[94.5]
$\text{C}_5\text{H}_3\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)^n\text{Bu}$	92.5[179.5]	240.8[7.7]	191.2[212.0/6.8](18.8) 185.8[205.1/6.8](67.5)	-	44.9.29.6.13.9, 9.3[94.0]
$\text{C}_5\text{H}_4\text{MeW}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Me}$	115.0.92.9.92.3 89.1.87.1.13.8	241.0[6.0] [2.0]	192.2[212.0/6.8](18.6) 187.2[205.1/6.8](66.4)	-	-12.2[95.7]
$\text{C}_5\text{Me}_3\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Me}$	103.6.10.6	246.6	191.8[209.4/6.5](20.5) 189.4[201.7/6.5](68.4)	-	-7.1[96.6]
$\text{C}_5\text{Me}_3\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)^n\text{Pr}$	103.6.10.6	247.7	191.1[209.0/5.8] 189.0[201.2/5.8]	-	35.3.23.6.22.4
$\text{C}_5\text{H}_3\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Ph}$	93.6[180.7]	236.9[7.7] {155.0}	190.7[214.5/7.7](16.6) 118.6[207.7/7.7](70.3)	-	149.7.145.7.126.7, 124.1

$C_2Me_3W(CO)(C_2H_5)Ph$	105.5,10.7	243.0	190.2 189.6	-	144.2,130.4 127.1,124.4 -17.2[95.2]
$C_3H_3W(CO)(MeC_2H)Me$ (75%)	93.3	239.3[1.0]	201.2[14.7] 181.0[180.9]	Me 20.2	-18.1
$C_3H_3W(CO)(HC_2Me)Me$ (25%)	92.5	241.0[5.0]	199.1 186.9	Me 22.5	-18.4
$C_3H_3W(CO)(C_2Me_2)Me$	93.7[178.2]	240.5	195.9 192.9	Me 20.9,18.4	-13.0[98.3]
$C_3H_4MeW(CO)(C_2Me_2)Me$	115.6,93.5,92.3 90.1,86.5,13.6	241.2	195.8{17.6} 192.1{65.4}	Me 20.0,18.3	26.1,2.8[94.9]
$C_3H_3W(CO)(PhC_2H)Et$ (75%)	92.8	240.5	190.1{15.4} 197.6{70.9}	Ph 136.0,132.8 129.9,129.6	20.5,1.4
$C_3H_3W(CO)(HC_2Ph)Et$ (25%)	93.0	243.1	185.2 202.0	Ph 138.8,130.3 129.5,129.3	35.5,21.0,11.6
$C_3H_3W(CO)(PhC_3H)^nPr$ (75%)	92.7[179.5]	240.2	190.3[208.6] 198.2	Ph 136.4,132.6, 130.7,129.6	36.0,22.8,12.6
$C_3H_3W(CO)(HC_2Ph)^nPr$ (25%)	92.7[179.5]	243.0	185.6[201.7] 202.2	Ph 139.0,129.9, 129.6,129.2	

^a In Aceton-*d*₆, bei -20°C.

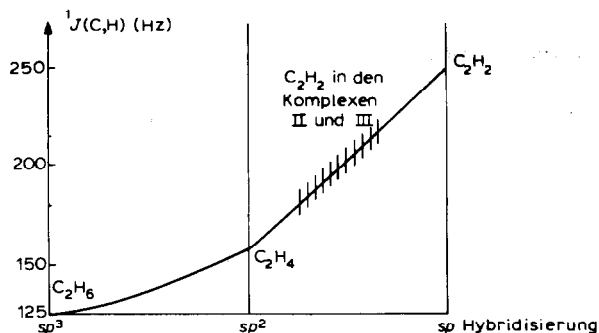


Fig. 1. Abhängigkeit der Kopplungskonstante $^1J(\text{C,H})$ vom Hybridisierungsgrad.

Carbonylliganden steht, wird versuchsweise das entschirmtere Resonanzsignal (mit der kleineren $^{183}\text{W}-^{13}\text{C}$ -Kopplung) zugeordnet. Die enorme Tieffeldverschiebung ist für alkinische Vierelektronenliganden typisch [31] und ergänzt die ^1H -NMR-spektroskopischen Befunde. Alkinische Zweielektronenliganden, aber auch Alkinliganden als Brücken in Zweikernkomplexen, zeigen stets ^{13}C -Signale, die meist um mehr als 100 ppm nach höherem Feld verschoben sind als in den Komplexen II und III (vgl. Tab. 5).

Die $^1J(\text{C,H})$ -Kopplungen der C_2H_2 -Liganden in II und III unterscheiden sich aufgrund des Asymmetriezentrums am Metall voneinander geringfügig und liegen zwischen 214.8 und 189.5 Hz. Es ist bekannt, dass die Grösse der C,H-Kopplungskonstante Rückschlüsse auf die Hybridisierung des betreffenden Kohlenstoffatoms zulässt [36]. Sie wächst mit dem s-Orbitalanteil der Bindung und nimmt vom Ethan (125.0 Hz) über Ethylen (156.2 Hz) zum Acetylen (248.7 Hz) stetig zu [37]. Da der Einfluss des Metalls auf die C,H-Kopplungskonstante nicht genau abgeschätzt werden kann, lassen sich diese Werte nicht eindeutig interpretieren. Es erscheint jedoch plausibel, den Hybridisierungsgrad der Alkin-Kohlenstoffatome in II und III zwischen dem im freien C_2H_2 und dem im freien C_2H_4 einzuordnen (vgl. Fig. 1).

Die $^2J(\text{C,H})$ -Kopplungen der C_2H_2 -Komplexe vom Typ II und III zeigen Werte im Bereich von 5.8–8.6 Hz, geben aber keine eindeutigen Hinweise darüber, ob C_2H_2 als Zwei- oder Vierelektronenligand fungiert (vgl. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{C}_2\text{H}_2$: $^2J(\text{C,H})$ 29.3 und 32.2 Hz. $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{NO})\text{C}_2\text{H}_2$: $^2J(\text{C,H})$ 7.3 und 9.2 Hz) [15]. Eine weitere Information über die Art der Bindung des Alkinliganden in II und III liefern die $^{183}\text{W}-^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten, die sich zwischen 16.6 und 71.8 Hz

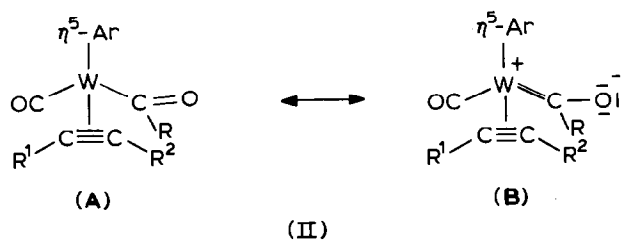
TABELLE 5

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(\text{ppm})$ VON ACETYLENKOHLENSTOFFATOMEN

Komplex	$\delta(\text{alkin})$	Lit.
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{NO}$	89.8/75.5	35
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoC}_2\text{H}_2$	117.7	14
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2\text{C}_2\text{H}_2$	61.9	32
$\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{C}_2\text{H}_2$	70.8	33
$\text{W}_2(\text{CO})_5\text{Br}_2[(\text{AsPh}_2)_2\text{CH}_2]\text{C}_2\text{Me}_2$	99.7/100.4	34

bewegen. Diese Werte fügen sich nicht in die bekannten Standardgrößen [38] für W–C-Einfachbindungen (ca. 30 Hz) oder W=C-Doppelbindungen (ca. 130 Hz) ein. Auch die $^1J(W,C)$ -Kopplung der Wolfram–Alkyl-Bindung liegt mit ca. 95 Hz weit ausserhalb des zu erwartenden Bereichs und kann für eindeutige Aussagen nicht herangezogen werden. Die Signale des terminalen Carbonylliganden in den Komplexen II und III treten zwischen δ 231.5 und 247.7 ppm auf. Das protonengekoppelte Spektrum der C_2H_2 -Derivate zeigt ein Dublettsignal, dessen Aufspaltung einer $^3J(C,H)$ -Kopplung zugeschrieben wird, die durch eine Spin–Spin–Wechselwirkung des terminalen Carbonylliganden mit dem transständigen Wasserstoff eines C_2H_2 -Liganden zustandekommt. In einigen Fällen (vg. Tab. 2 und 4) konnte auch die *cis*-Kopplung $^3J(C,H) \approx 2$ Hz beobachtet werden.

Der Ketonkohlenstoff des Acylliganden in den Komplexen II ist relativ stark entschirmt (δ 260.9–281.0 ppm) und zeigt Wolframsatelliten einer $^1J(W,C)$ -Kopplung um 130 Hz. Diese Befunde lassen – in Einklang mit den niedrigen $\nu(C=O)$ -Banden im IR-Spektrum – die Annahme einer Grenzstruktur **B** zu, die den Carbencharakter des Acylliganden zum Ausdruck bringt.



Es gelingt in der Tat, den Acylsauerstoff des Acylliganden zu alkylieren und auf diese Weise kationische Acetylen-Carbenkomplexe darzustellen [39].

Das Kohlenstoffatom der terminalen Alkyliganden der Komplexe III, das direkt an das Wolfram gebunden ist, wird wesentlich stärker abgeschirmt als die übrigen Alkylkohlenstoffsignale und zeigt eine unerwartet hohe $^{183}\text{W}-^{13}\text{C}$ -Kopplung zwischen 94.0 und 98.3 Hz. Die Kohlenstoffatomsignale des η^5 -gebundenen Aromaten liegen im zu erwartenden Bereich (vgl. Tab. 2 und 4). Auffallend ist, dass bei den Methylcyclopentadienyl-Derivaten II und III jeweils für alle fünf Ringkohlenstoffatome separate Signale gefunden werden.

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden unter Schutzgasatmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $\eta^5\text{-ArW}(\text{CO})_3\text{R}$ (I) wurden nach bekannten Methoden dargestellt [7]. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden folgende Instrumente herangezogen: IR-Spektren: Perkin–Elmer 297; NMR-Spektren: JEOL FX 90Q; Massenspektren: Varian MAT CH7 (Elektronenstoss-Ionenquelle IXB).

Darstellung der Acyl-Acetylenkomplexe $\eta^5\text{-ArW}(\text{CO})(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)\text{COR}$ (II)

Alle Komplexe II wurden nach derselben Methode dargestellt: Etwa 3 mmol der jeweiligen Ausgangsverbindung I wurden in etwa 250 ml Pentan gelöst und die Lösung bei -30°C in Gegenwart des jeweiligen Acetylens 30 Min lang mit einem

Quecksilber-Mitteldruckbrenner Hanovia L 450W bestrahlt. Anschliessend wurde die Reaktionslösung auf eine auf -30°C gekühlte Fritte gebracht, die ca. 10 cm hoch mit Kieselgel/Pentan beschichtet war. Durch Eluieren mit Pentan bei -30°C konnte zunächst wenig I eluiert werden, mit einer Toluol/Pentan-Mischung (1/5) die Olefinkomplexe $\eta^5\text{-ArW}(\text{CO})_2(\text{olefin})\text{H}$ ($\text{R} = \text{Et}, {}^n\text{Pr}, {}^n\text{Bu}$) und $\eta^5\text{-ArW}(\text{CO})_3\text{H}$ und mit reinem Toluol $[\eta^5\text{-ArW}(\text{CO})_3]_2$ und sehr wenig einer violett gefärbten Verbindung (nur bei $\text{R} = \text{Et}, {}^n\text{Pr}, {}^n\text{Bu}$), die bisher noch nicht aufgeklärt wurde. Der jeweilige Komplex II liess sich als rotorange gefärbte Zone mit Ether eluieren. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Pentan aufgenommen, die Lösung ($\text{R} = \text{Me}$) über Filterflocken filtriert und zur Kristallisation auf Trockeneis gestellt. Das auskristallisierte Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet.

Alternativ zu dieser Methode können die Komplexe II auch durch Addition von CO an III in Pentanlösung bei ca. -100°C dargestellt werden. Diese Variante liefert sehr reine Produkte. Die Komplexe II sollen über einen längeren Zeitraum nur bei Temperaturen von ca. -78°C unverändert aufbewahrt werden.

Darstellung der Acetylen-Alkykomplexe $\eta^5\text{-ArW}(\text{CO})(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)\text{R}$ (III)

Die Komplexe III können durch photoinduzierte Umsetzung von I und dem jeweiligen Alkin bei Raumtemperatur in Pentanlösung dargestellt werden. Diese Methode liefert jedoch als Hauptprodukt die metallacyclischen Alkenylketonkomplexe IV. Günstiger ist die thermische Dismutationsreaktion der Acyl-Alkinkomplexe II in Toluollösung, wobei die Komplexe III und IV in sehr hoher Reinheit in etwa gleichem Molverhältnis entstehen. 1 mmol des jeweiligen Komplexes II wurde in 10 ml Toluol gelöst und die Lösung 4 Min bei einer Temperatur von 110°C gehalten. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde der Rückstand mit wenig Pentan aufgenommen und die Lösung auf eine Chromatographiersäule gegeben, die ca. 5 cm hoch mit Kieselgel/Pentan beschichtet war. Beim Eluieren mit Pentan konnte III, mit Toluol IV ausgewaschen werden. Die Pentanlösung wurde auf ca. 10 ml Volumen eingengt und auf Trockeneis gestellt. Im Verlauf von 24 h kristallisierten die Verbindungen III aus, die nach dem Dekantieren der Mutterlauge im Hochvakuum getrocknet wurden.

Dank

Ich möchte Herrn Dr.M.E. Eichner, Frau B.M. Ellinger und Frl. H.E. Engelhardt für die experimentelle Mitarbeit, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung danken.

Literatur

- 1 H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 127 (1977) 349.
- 2 H.G. Alt und W. Stadler, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 144.
- 3 H.G. Alt, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 1139.
- 4 H.G. Alt, M.E. Eichner und B.M. Jansen, Angew. Chem., 94 (1982) 868; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 861; Angew. Chem. Suppl., (1982) 1826.
- 5 H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 124 (1977) 167.
- 6 H.G. Alt, Angew. Chem., 96 (1984) 752; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 766.
- 7 K.A. Mahmoud, A.J. Rest, H.G. Alt, M.E. Eichner und B.M. Jansen, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1984) 175.

- 8 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, U. Thewalt und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 165.
- 9 J.W. McDonald, W.E. Newton, C.T.C. Creedy und J.L. Corbin, *J. Organomet. Chem.*, 92 (1975) C25.
- 10 J.W. McDonald, J.L. Corbin und W.E. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1970.
- 11 B.C. Ward, J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7713.
- 12 J.L. Templeton, P.B. Winston, B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7713.
- 13 M. Herberhold, H. Alt und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) 413.
- 14 J.L. Thomas, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1507.
- 15 H.G. Alt und H.I. Hayen, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 1008; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1364.
- 16 A.C. Blizzard und D.P. Santry, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5749.
- 17 C.D. Cook und K.Y. Wan, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2595.
- 18 J.H. Nelson, K.S. Wheelock, L.C. Cusachs und H.G. Jonassen, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 422.
- 19 N.G. Bekiy, Y.V. Gatilov, Yu.T. Struchkov und N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 213.
- 20 J.L. Davidson, M. Green, J.Z. Nyathi, F.G.A. Stone und A.J. Welch, *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2246.
- 21 J.L. Davidson, M. Green, D.W.A. Sharp, F.G.A. Stone und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 706.
- 22 J.L. Davidson und D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2531.
- 23 J.A.K. Howard, R.F.D. Stansfield und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 246.
- 24 G.R. Davies, W. Hewertson, R.H.B. Mais, P.G. Owston und C.G. Patel, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1873.
- 25 J.O. Granville, J.M. Stewart und S.O. Grim, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 9.
- 26 G. Kessler, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 219.
- 27 J.A. Segal und B.F.G. Johnson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1990.
- 28 D.L. Reger und C.J. Coleman, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3271.
- 29 A.J. Deeming, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) 123.
- 30 K. Tatsumi, R. Hoffmann und J.L. Templeton, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 466.
- 31 J.L. Templeton und B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3288.
- 32 W.K. Bailey, Jr., M.H. Chisholm, F.A. Cotton und L.A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5764.
- 33 S. Aime, L. Milone, R. Rosetti und P.L. Stangellini, *Inorg. Chim. Acta*, 22 (1977) 135.
- 34 E.O. Fischer, A. Ruhs, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 465.
- 35 C.G. Kreiter, K. Nist und H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1845.
- 36 J. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, N.Y., 1972, S.325.
- 37 D.M. Graham und C.E. Holloway, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 2114.
- 38 F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 85 (1975) C19; 113 (1978) 11.
- 39 H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) C12.