

ÜBERGANGSMETALLCARBIN-KOMPLEXE

LXXXV *. STRUKTURUNTERSUCHUNGEN DER REAKTIONSPRODUKTE VON *trans*-Br(CO)₂L₂WCNEt₂ (L₂ = 2,2'-BIPYRIDYL, 1,10-PHENANTHROLIN) MIT DEN ORGANYLANIONEN [(CO)₅MEPh₂]⁻ (M = Cr, Mo, W; E = P, As, Sb) **

ALEXANDER CONSTANTIN FILIPPOU, ERNST OTTO FISCHER*

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

HELMUT GUIDO ALT

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

und ULF THEWALT

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.)
(Eingegangen den 23. November 1986)*

Summary

The reaction of *trans*-Br(CO)₂L₂WCNEt₂ (L₂ = 2,2'-bipyridyl (2,2'-bipy), 1,10-phenanthroline (ophen)) with organyl anions of Main Group V elements coordinated to a pentacarbonylmetal fragment of the general formula [(CO)₅MEPh₂]⁻ (M = Cr, Mo, W; E = P, As, Sb) leads, by substitution of the bromine ligand, to new neutral diethylaminocarbyne complexes of the type (CO)₅MEPh₂(CO)₂L₂WCNEt₂ (M = Cr, Mo, W; E = P, As, Sb; L₂ = 2,2'-bipy, ophen) which contain a heavier element of Main Group V in a bridging position between two transition metals. Spectroscopic investigations at low temperatures show that the bridged complexes exist as a mixture of *cis* and *trans* isomers, with the thermodynamic equilibrium favouring the *cis* complexes. Temperature dependent NMR spectra indicate a dynamic process in which the chelating ligand L₂ (L₂ = 2,2'-bipy, ophen) switches between two *cis* and two *cis/trans* positions, relative to the carbyne ligand, and causes a rapid interconversion of the two stereoisomers at room temperature.

* LXXXIV. Mitteilung s. Ref. 1.

** Professor Hans-Ludwig Krauss, Universität Bayreuth, zum 60. Geburtstag am 4.6.1987 gewidmet.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von *trans*-Br(CO)₂L₂WCNEt₂ (L₂ = 2,2'-Bipyridyl (2,2'-bipy), 1,10-Phenanthrolin (ophen)) mit Organylanionen der V. Hauptgruppe, die an einem Metallpentacarbonyl-Fragment komplexiert sind, vom Typ [CO]₅MEPh₂]⁻ (M = Cr, Mo, W; E = P, As, Sb) führt unter Substitution des Bromo-Liganden zu neuartigen, neutralen Diethylaminocarbin-Komplexen vom Typ (CO)₅MEPh₂-(CO)₂L₂WCNEt₂ (M = Cr, Mo, W; E = P, As, Sb; L₂ = 2,2'-bipy, ophen), bei denen ein höheres Element der V. Hauptgruppe eine Brücke zwischen zwei Übergangsmetallen bildet. Spektroskopische Untersuchungen der verbrückten Komplexe zeigen, dass bei tiefer Temperatur ein *cis/trans* Isomerengemisch vorliegt, wobei das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite der *cis*-Komplexe liegt. Die temperaturabhängigen NMR-Spektren demonstrieren einen dynamischen Vorgang, in welchem der Chelat-Ligand L₂ (L₂ = 2,2'-bipy, ophen) zwischen zwei *cis*- und zwei *cis/trans*-Positionen relativ zum Carbin-Liganden fluktuiert und eine bei Raumtemperatur schnelle, gegenseitige Umwandlung der Stereoisomeren bewirkt.

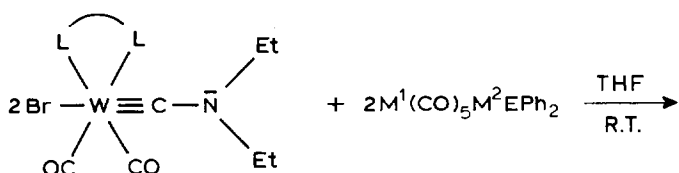
Einleitung

Das Reaktionsverhalten von Carbin-Komplexen des Typs *trans*-X(CO)₂L₂WCR (X = Br, I; L₂ = 2,2'-bipy, ophen; R = C₆H₅, CH₃, NEt₂) [2,3] gegenüber Nucleophilen wird in signifikanter Weise vom Rest R des Carbin-Liganden beeinflusst. Substituierte Carbin-Carbonyl-Komplexe, die eine Phenyl- oder Methyl-Gruppe am Carbin-Liganden enthalten, ergeben mit Cyanid unter Austausch von Br gegen CN und gleichzeitiger Insertion von CO in die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung anionische η²-Ketenyl-Komplexe [4,5]. Dagegen lässt sich in substituierten Carbin-Carbonyl-Komplexen, die eine Diethylaminogruppe am Carbin-Liganden enthalten, der Halogen-Ligand zwar leicht gegen Nucleophile austauschen, die Insertion eines CO in die Metall-C_{Carbin}-Bindung bleibt jedoch aus. So lassen sich auf diesem Reaktionsweg einerseits die sonst schwer zugänglichen Cyano-substituierten Carbin-Carbonyl-Komplexe in hohen Ausbeuten isolieren [3], andererseits gelingt durch die Umsetzung mit NaAsPh₂ die Synthese des ersten, neutralen Diphenylarsano-Carbinkomplexes eines Übergangsmetalls [6]. Dabei zeigt sich, dass die Stereochemie in den erhaltenen Substitutionsprodukten sehr stark von der Art des eingetretenen Nucleophils abhängt. Während das Diphenylarsenid [6] die *trans*-Stellung zum Carbin-Liganden bevorzugt, wird das Cyanid *cis*-ständig zum Carbin-Liganden koordiniert, wobei jedoch die Cyano-substituierten Carbin-Komplexe einem dynamischen Prozess unterworfen sind, bei welchem ein *trans*-Stereoisomeres als Zwischenstufe postuliert wird [3]. In diesem Zusammenhang blieb die Frage offen, ob es Nucleophile gibt, die nicht ausschliesslich *cis*- oder *trans*-Substitutionsprodukte, sondern ein Gemisch beider Stereoisomere liefern. Die durch die Umsetzung von [E(C₆H₅)₂]⁻ (E = As, Sb) [7,8] mit M(CO)₆ unter CO-Substitution bzw. durch die Umsetzung von (CO)₅M[P(C₆H₅)₂H] (M = Cr, W) [9] mit KH dargestellten anionischen Komplexe [(CO)₅ME(C₆H₅)₂]⁻ (M = Cr, Mo, W; E = P, As, Sb) [10] schienen als Ausgangsverbindungen vielversprechend, weil sie einerseits eine starke Nucleophilie aufweisen und andererseits die entstehenden Sub-

stitutionsprodukte im Gegensatz zu $trans\text{-Ph}_2\text{As}(\text{CO})_2(2,2'\text{-bipy})\text{WCNEt}_2$ keine Reaktionen mit dem Lösungsmittel eingehen sollten, da das eine freie Elektronenpaar in $[\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^-$ durch die Komplexierung am $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragment in die Bindung zwischen Metall und Heteroatom einbezogen ist. Die erhaltenen Substitutionsprodukte sollten somit leichter handhabbar sein [6].

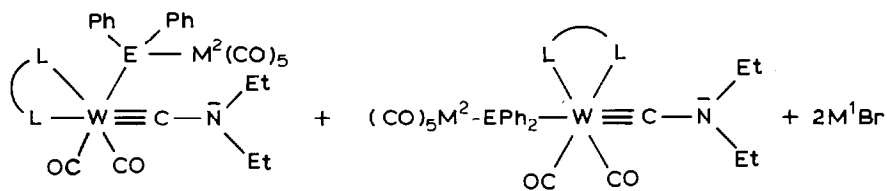
Präparative Ergebnisse

Versetzt man eine Suspension von $trans\text{-Br}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{WCNEt}_2$ ($\text{L}_2 = 2,2'\text{-bipy}$, ophen) (I, II) in THF bei 25°C mit einer Lösung von $\text{M}^1[(\text{CO})_5\text{M}^2\text{EPh}_2]$ ($\text{M}^1 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{M}^2 = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) in THF (geringer Überschuss) so wandelt sich die violette Suspension unter gleichzeitigem Ausfallen von M^1Br in eine dunkelrote Lösung um. Wie elementaranalytische und spektroskopische Daten der aus der Reaktionslösung isolierten Verbindungen zeigen, handelt es sich um die durch die Substitution des Bromo-Liganden gegen die komplexierten Organylanionen entstandenen verbrückten Komplexe III–XIII.



(I : $\text{L}_2 = 2, 2'\text{-bipy}$,

II : $\text{L}_2 = \text{ophen}$)



(III – XIII)

($\text{M}^1 = \text{K}, \text{E} = \text{P}; \text{M}^1 = \text{Na}, \text{E} = \text{As}; \text{M}^1 = \text{Li}, \text{E} = \text{Sb}$)

Komplex	L_2	E	M^2
III	2,2'-bipy	P	Cr
IV	ophen	P	Cr
V	2,2'-bipy	P	W
VI	2,2'-bipy	As	Cr
VII	ophen	As	Cr
VIII	2,2'-bipy	As	Mo
IX	ophen	As	Mo
X	2,2'-bipy	As	W
XI	ophen	As	W
XII	2,2'-bipy	Sb	Cr
XIII	ophen	Sb	Cr

TABELLE 1

THERMOGRAVIMETRISCHE ERGEBNISSE DER KOMPLEXE III, V–XI UND XIII

Komplex	Zersetzungstemperatur (°C)	Rel. Gewichtsabnahme (%) beob. (theor.)
III	170	3.5 (3.26)
V	151	4.0 (2.83)
VI	157	1.5 (3.11)
VII	155	2.5 (3.02)
VIII	153	4.2 (2.96)
IX	162	3.5 (2.89)
X	172	2.3 (2.71)
XI	173	1.7 (2.65)
XIII	150	2.5 (2.88)

Die diamagnetischen, roten Komplexe III–XIII sind in DMSO, DMF, CH_2Cl_2 und THF sehr gut, in Et_2O und gesättigten Kohlenwasserstoffen dagegen unlöslich. Thermogravimetrische Untersuchungen im N_2 - bzw. Ar-Strom ergeben bei einer Heizgeschwindigkeit von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ folgende Zersetzungstemperaturen für die Komplexe III, V–XI und XIII (Tab. 1).

Die Auswertung der Thermodiagramme, die zu den Werten der Tabelle 1 führt, geht aus der Fig. 1 hervor.

Bei allen Komplexen wird die relative Gewichtsabnahme als klare Stufe bei einsetzender Zersetzung beobachtet. Man stellt eine grössere Abweichung der beobachteten von der theoretisch erwarteten relativen Gewichtsabnahme für die Abspaltung eines CO pro Molekül fest (Tab. 1, Zahlenwerte in Klammern). Sämtliche Zersetzungstemperaturen liegen zwischen 150 – 173°C , wobei ein eindeutiger Einfluss des Chelat-Liganden L_2 , des Heteroatoms E und des Metallatoms M^2 auf die thermische Stabilität der Verbindungen nicht beobachtet wird. Die Komplexe III, V–XI und XIII sind im Vergleich zu den Komplexen I und II thermisch weniger beständig [3].

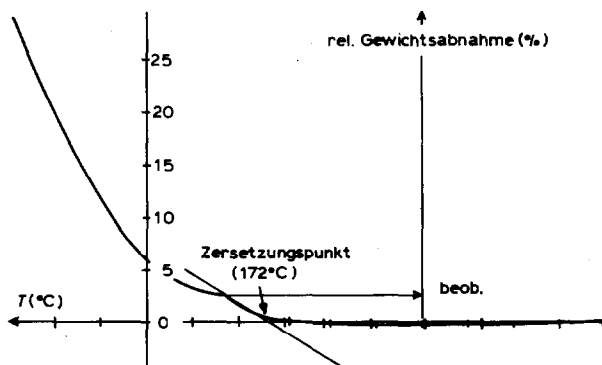


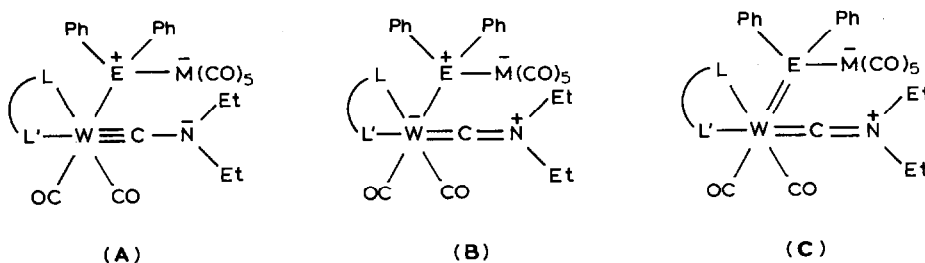
Fig. 1. Thermodiagramm von X; Heizgeschwindigkeit: $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

In den IR-Spektren der Komplexe III–XIII beobachtet man im Carbonylbereich ($2200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) zwei Banden annähernd gleicher Intensität der kürzerwelligen, symmetrischen A_1 -Schwingung und der längerwelligen, asymmetrischen B_1 -Schwingung, die von den *cis*-ständig zueinander angeordneten CO-Liganden am Wolfram stammen. Für das $M(\text{CO})_5$ -Fragment mit Pseudo C_{4v} -Symmetrie treten neben der infrarotverbotenen B_1 -Bande die charakteristischen $A_1^{(2)}$ -, E- und $A_1^{(1)}$ -Banden [11,12] (Tab. 2) auf.

In den IR-Spektren (KBr-Presslinge) der Komplexe III–XIII wird die starke π -Wechselwirkung der Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs der Diethylaminogruppe durch eine starke Absorptionsbande zwischen $1540\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ sichtbar, die einer $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann. Sie spricht für die starke Beteiligung der Grenzstrukturen **B** und **C** am Resonanzhybrid.



Daher müssen die Komplexe III–XIII mit Heteroallenen verglichen werden [13]. Aufgrund der mesomeren Grenzstruktur **C** erwartet man im $M(\text{CO})_5$ -Fragment eine erhöhte Elektronendichte, die eine Verstärkung der Metall–CO-Rückbindung,

TABELLE 2

IR-ABSORPTIONEN DER KOMPLEXE III–XIII IM $\nu(\text{CO})$ -BEREICH ($2200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$)
(Lösungsmittel: THF)

Komplex	M(CO) ₅ -Gruppierung				W(CO) ₂ -Gruppierung	
	A ₁ ⁽²⁾	B ₁	E	A ₁ ⁽¹⁾	A ₁	B ₁
III	2042w ^a	1962w ^a	1918vs ^a	1892s ^a	1945s	1859s
IV	2041w	1960w	1920vs	1892s	1943s	1858s
V	2052w	1965w	1918vs	1890s	1943s	1857s
VI	2040w	– ^b	1917vs	1892s	1947s	1860s
VII	2040w	–	1916vs	1892s	1947s	1860s
VIII	2052w	–	1928vs	1895s	1944s	1858s
IX	2053w	–	1930vs	1895s	1948s	1859s
X	2052w	1960w	1918vs	1890s	1945s	1858s
XI	2053w	1960w	1917vs	1891s	1949s	1860s
XII	2032w	–	1916vs	1899s	1947s	1861s
XIII	2030w	–	1916vs	1899s	1948s	1863s

^a w = weak (schwach), s = strong (stark), vs = very strong (sehr stark). ^b Die infrarotverbotene B_1 -Bande der $M(\text{CO})_5$ -Gruppierung wird bei manchen Komplexen von der benachbarten starken A_1 -Bande der $W(\text{CO})_2$ -Gruppierung überdeckt.

TABELLE 3

IR-SPEKTREN VON III UND $(\text{CO})_5\text{CrPPh}_3$ IM CARBONYLBEREICH ($2200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$)

Komplex	$A_1^{(2)}$	B_1	E	$A_1^{(1)}$	Lösungsmittel
III	2042	1962	1918	1892	THF
$(\text{CO})_5\text{CrPPh}_3$	2070	1989	1944	1944	CHCl_3

verbunden mit einer Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden zu niedrigeren Wellenzahlen, hervorruft, so wie man dies aus dem Vergleich der IR-Spektren von III und $(\text{CO})_5\text{CrPPh}_3$ [12] ableiten kann (Tab. 3).

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe III–XIII (Tab. 4) zeigen bei tiefer Temperatur das Vorliegen zweier stereoisomerer Verbindungen (Fig. 2a, Fig. 2b).

So erwartet man für die Diethylaminogruppe des Carbin-Liganden, zwei Triplets und zwei Quartetts. Das entschirmtere Triplet und Quartett wird der Diethylaminogruppe des *cis*-Stereoisomeren (A), das abgeschirmtere Triplet und Quartett der Diethylaminogruppe des *trans*-Stereoisomeren (B) zugeordnet (Fig. 3).

Die Zuordnung beruht auf dem Vergleich der chemischen Verschiebung der Signale in den Komplexen III–XIII mit den analogen Signalen in den Verbindungen *trans*-X(CO)₂(2,2'-bipy)WCNEt₂ (X = Br, I) [3, 14] bzw. *cis*-NC(CO)₂-L₂WCNEt₂ (L₂ = 2,2'-bipy, ophen) [3], bei denen spektroskopisch das Vorliegen nur des *trans*- bzw. nur des *cis*-Stereoisomeren nachgewiesen werden konnte. Aus dem relativen Intensitätsverhältnis der Triplets bzw. der Quartetts untereinander kann man auf das Molverhältnis A/B schliessen (Tab. 5).

Aus Tabelle 5 geht hervor, dass bei tiefer Temperatur das *cis*-Stereoisomere das thermodynamisch stabilere Isomere bei allen Komplexen ist. Bei den Phosphorverbrückten Carbin-Komplexen III und IV ist der Stabilitätsunterschied am grössten.

Die Signale für die aromatischen Protonen (EPh₂-Brücke und Heteroaromaten) der Stereoisomeren A und B überlagern sich, so dass in diesem Bereich die Isomerie nur bei manchen Signalen sichtbar wird. So erwartet man bei den Phenanthrolin-substituierten Carbin-Komplexen IV, VII, IX, XI und XIII für die Protonen H(5) und H(5') zwei Gruppen von Signalen: ein Singulett für die untereinander chemisch äquivalenten Protonen H(5) und H(5') im *trans*-Stereoisomeren (B) und ein Multiplett für die chemisch nicht äquivalenten, miteinander koppelnden Protonen H(5) und H(5') im *cis*-Stereoisomeren (A) (Fig. 2b, Tab. 4, Fig. 3). Bei den Komplexen IV und VII erscheint das Signal für die Protonen H(5) und H(5') im *cis*-Stereoisomeren als ein breites Singulett, während bei den Komplexen IX, XI und XIII dieses Signal von zwei schlecht aufgelösten Singulets zu stammen scheint (Tab. 4, Fig. 3). Ein ähnliches Phänomen wurde bereits früher für *cis*-NC(CO)₂(ophen)WCNEt₂ beobachtet [3]. Das entschirmtere Singulett wird dem Proton H(5) (H(5')) im *trans*-Stereoisomeren zugeordnet, während das abgeschirmtere Multiplett (breites Singulett bzw. zwei Singulets) von den Protonen H(5) und H(5') im *cis*-Stereoisomeren stammt (Tab. 4, Fig. 3). Die Zuordnung beruht auf der aufgrund des Molverhältnisses A/B erwarteten relativen Intensität der Signale. Darüber hinaus wird die *cis/trans*-Isomerie an den Signalen der Protonen H(2) und H(2') sichtbar. Geht man davon aus, dass die kleineren Kopplungen H(2)–H(4) bzw. H(2')–H(4')

(Fortsetzung s. S. 67)

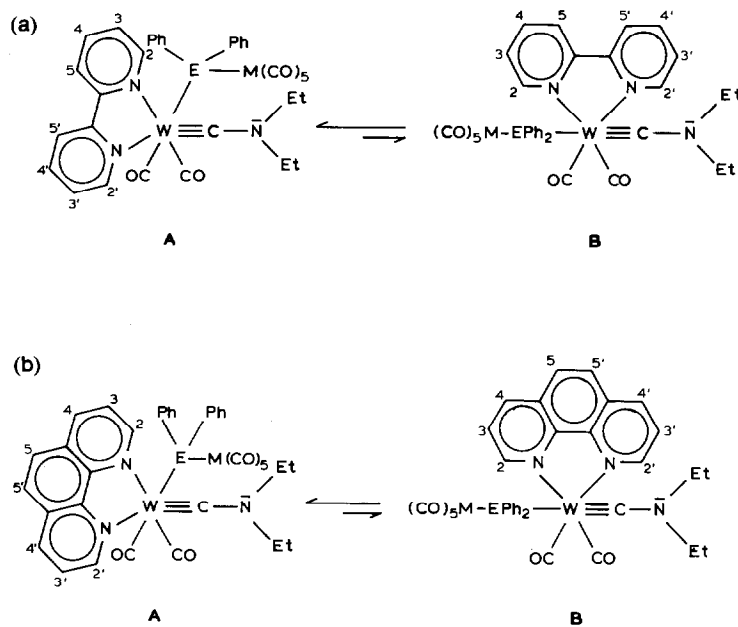


Fig. 2. (a) 2,2-Bipyridyl-substituierter Carbin-Komplex: **A**, *cis*-Stereoisomeres; **B**, *trans*-Stereoisomeres. (b) 1,10-Phenanthrolin-substituierter Carbin-Komplex: **A**, *cis*-Stereoisomeres; **B**, *trans*-Stereoisomeres.

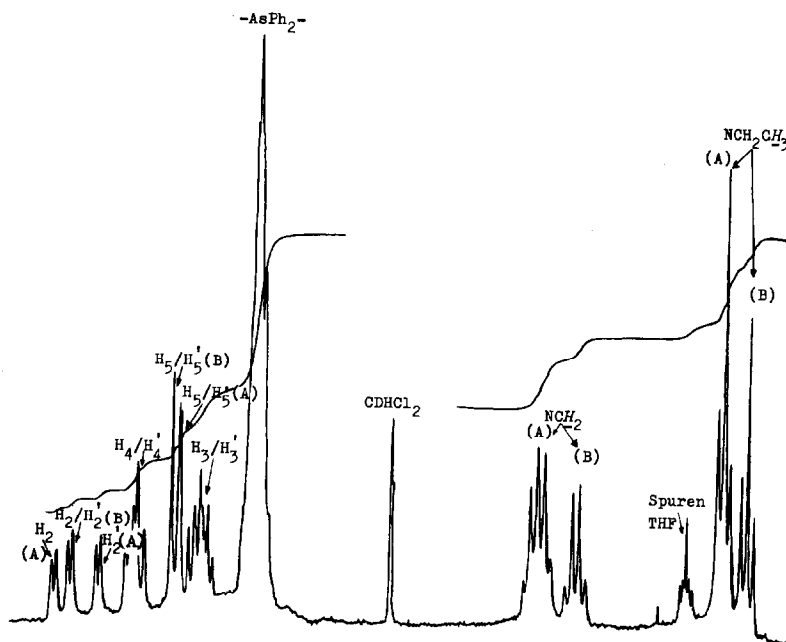


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IX in CD_2Cl_2 bei -60°C .

TABELLE 4

¹H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN III,IV UND VI–XIII IN CD₂Cl₂; CHEM. VERSCHIEBUNGEN IN δ REL. CD₂Cl₂ (δ 5.32 ppm); REL. INTENSITÄTEN UND MULTIPLIZITÄTEN IN KLAMMERN; KOPPLUNGSKONSTANTEN IN Hz

Komplex	NCH ₂ CH ₃	NCH ₂ CH ₃	E(C ₆ H ₅) ₂ ; 2,2'-bipy; ophen	T (°C)
III,A	1.30(6,t) ³ J(HH) 7.1	3.51(4,q) ³ J(HH) 7.1	8.44(1,d); 8.87(1,d)	-40
III,B	1.02(6,t) ³ J(HH) 7.1	3.11(4,q) ³ J(HH) 7.1	[6.96(m) ^a ; 7.14(m) ^a ; 7.78(m) ^a ; 7.92(m) ^a] 8.69(2,d)	
IV,A	1.34(6,t) ³ J(HH) 7.1	3.57(4,q) ³ J(HH) 7.1	7.78(2,s); 8.78(1,d); 9.19(1,d)	-50
IV,B	1.00(6,t) ³ J(HH) 7.0	3.07(4,q) ³ J(HH) 7.0	[6.69(m); 6.88(m); 7.15(m); 7.52(m); 8.28(m)] 7.89(2,s); 9.03(2,d)	
VI,A	1.30(6,t) ³ J(HH) 7.0	3.19(4,q) ³ J(HH) 7.0	8.43(1,d); 8.89(1,d)	-60
VI,B	1.05(6,t) ³ J(HH) 7.0	3.12(4,q) ³ J(HH) 7.0	[6.94(m); 7.05(m); 7.17(m); 7.76(m); 7.93(m)] 8.71(2,d)	
VII,A	1.36(6,t) ³ J(HH) 7.0	3.57(4,q) ³ J(HH) 7.0	7.77(2,s); 8.81(1,d); 9.21(1,d)	-60
VII,B	1.04(6,t) ³ J(HH) 7.1	3.11(4,q) ³ J(HH) 7.1	[6.70(m); 6.97(m); 7.20(m); 7.53(m); 8.33(m)] 7.89(2,s); 9.08(2,d)	
VIII,A	1.31(6,t) ³ J(HH) 7.3	3.47(4,q) ³ J(HH) 7.3	8.38(1,d); 8.92(1,d)	-60
VIII,B	1.07(6,t) ³ J(HH) 7.2	3.14(4,q) ³ J(HH) 7.2	[7.00(m); 7.18(m); 7.85(m)] 8.71(2,d)	
IX,A	1.36(6,t) ³ J(HH) 7.2	3.53(4,q) ³ J(HH) 7.2	7.78(1,s); 7.80(1,s); 8.73(1,d); 9.26(1,d)	-60
IX,B	1.06(6,t) ³ J(HH) 7.1	3.12(4,q) ³ J(HH) 7.1	[6.90(m); 7.55(m); 8.29(m)] 7.88(2,s); 9.07(2,d)	
X,A	1.30(6,t) ³ J(HH) 7.1	3.46(4,q) ³ J(HH) 7.1	8.40(1,d); 8.90(1,d)	-60
X,B	1.07(6,t) ³ J(HH) 7.0	3.13(4,q) ³ J(HH) 7.0	[7.03(m); 7.20(m); 7.85(m)] 8.71(2,d)	
XI,A	1.36(6,t) ³ J(HH) 7.0	3.54(4,q) ³ J(HH) 7.0	7.78(1,s); 7.80(1,s); 8.77(1,d); 9.25(1,d)	-60
XI,B	1.06(6,t) ³ J(HH) 7.2	3.12(4,q) ³ J(HH) 7.2	[6.82(m); 6.92(m); 7.02(m); 7.52(m); 8.31(m)] 7.88(2,s); 9.09(2,d)	
XII,A	1.32(6,t) ³ J(HH) 7.3	3.47(4,q) ³ J(HH) 7.3	8.46(1,d); 8.98(1,d)	-40
XII,B	1.12(6,t) ³ J(HH) 7.1	3.19(4,q) ³ J(HH) 7.1	[7.07(m); 7.78(m)] 8.82(2,d)	
XIII,A	1.37(6,t) ³ J(HH) 7.2	3.53(4,q) ³ J(HH) 7.2	7.77(1,s); 7.80(1,s); 8.80(1,d); 9.32(1,d)	-40
			[6.92(m); 7.51(m); 8.24(m)]	

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Komplex	NCH ₂ CH ₃	NCH ₂ CH ₃	E(C ₆ H ₅) ₂ ; 2,2'-bipy; ophen	T(°C)
XIII,B	1.09(6,t) ³ J(HH) 7.1	3.17(4,q) ³ J(HH) 7.1	7.89(2,s); 9.16(2,d)	

^a Die Signale der aromatischen Protonen der Stereoisomeren A und B überlagern sich, so dass eine eindeutige Zuordnung nur bei manchen Signalen möglich ist. Diejenigen Signale, bei denen eine eindeutige Zuordnung zu den Stereoisomeren A und B nicht möglich ist, sind kursiviert und zwischen den Zeilen eingetragen. Die relative Intensität dieser Signale ist nicht angegeben. Die relative Intensität der Signale, die den Stereoisomeren A und B eindeutig zugeordnet werden können, ist für jedes Stereoisomere getrennt ohne Berücksichtigung des Molverhältnisses A/B angegeben.

nicht aufgelöst werden [3, 14] so erwartet man für die Protonen H(2) und H(2') insgesamt drei Dubletts: ein Dublett für die chemisch äquivalenten Protonen H(2) und H(2') im *trans*-Stereoisomeren und zwei Dubletts für die chemisch nicht äquivalenten Protonen H(2) und H(2') im *cis*-Stereoisomeren (Fig. 2b). Das entschirmtere und abgeschirmtere Dublett wird den Protonen H(2) und H(2') im *cis*-Stereoisomeren, das nach der chemischen Verschiebung dazwischen erscheinende Dublett dem Proton H(2) (H(2')) im *trans*-Stereoisomeren zugeordnet (Tab. 4, Fig. 3). Die Zuordnung beruht auf der relativen Intensität der Signale. So wird das mittlere Dublett im Vergleich zu den zwei anderen Dubletts umso schwächer, je stärker das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite des *cis*-Stereoisomeren liegt. Die Zuordnung des entschirmteren Dubletts im *cis*-Stereoisomeren zum Proton H(2) bzw. des abgeschirmteren Dubletts zum Proton H(2') erfolgt in Analogie zu *cis*-NC(CO)₂(ophen)WCNEt₂ [3, 14] und ist ein Vorschlag. Die Multipletts bei ca. 8.3 bzw. 7.5 ppm werden schliesslich den Protonen H(4) und H(4') bzw. H(3) und H(3') für beide Stereoisomere zugeordnet (Tab. 4, Fig. 3).

Bei den Bipyridyl-substituierten Carbin-Komplexen III, VI, VIII, X und XII liegen die Verhältnisse komplizierter, da die Protonen H(2), H(3), H(4) und H(5) bzw. H(2'), H(3'), H(4') und H(5') an einen Ring gebunden sind und die Anzahl der Kopplungsmöglichkeiten grösser wird (Fig. 2a). Die *cis/trans*-Isomerie wird nur an den Protonen H(2) und H(2') sichtbar. Werden die kleineren Kopplungen H(2)–H(4) und H(2)–H(5) bzw. H(2')–H(4') und H(2')–H(5') nicht beobachtet, so erwartet man für die Protonen H(2) und H(2') insgesamt drei Dubletts: ein Dublett

TABELLE 5. MOLVERHÄLTNIS DER *cis/trans*-STEREOISOMEREN (A/B) IN DEN KOMPLEXEN III, IV UND VI–XIII

Komplex	Molverhältnis <i>cis/trans</i> (A/B)	T(°C)
III	3.3/1	-40
IV	4.2/1	-50
VI	1.5/1	-60
VII	1.4/1	-60
VIII	1.4/1	-60
IX	1.7/1	-60
X	1.5/1	-60
XI	1.6/1	-60
XII	1.8/1	-40
XIII	1.9/1	-40

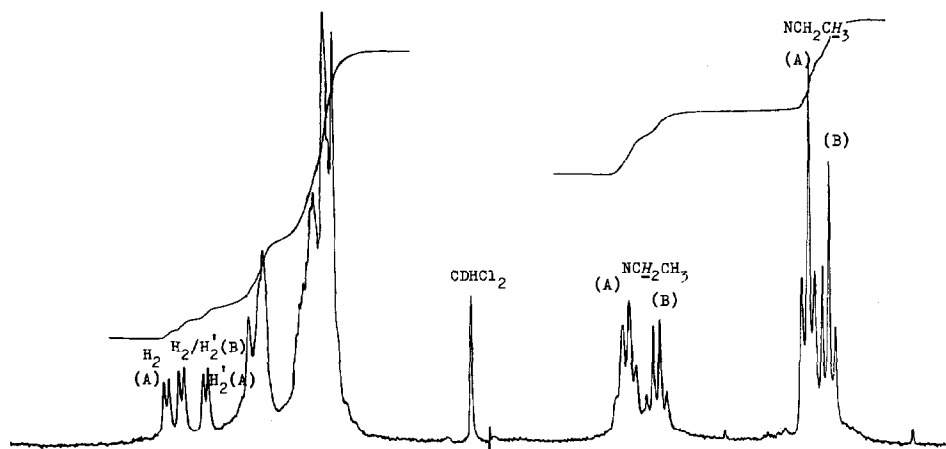


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VI in CD_2Cl_2 bei -60°C .

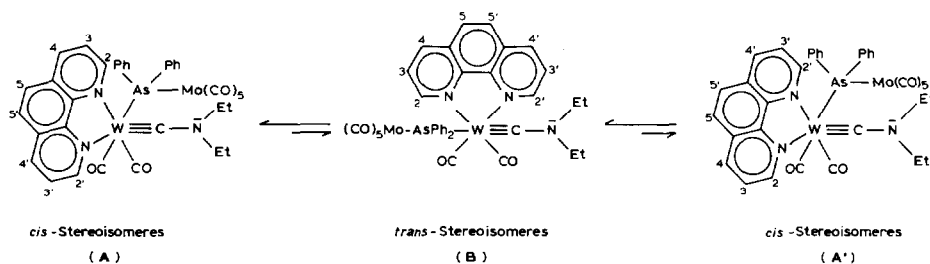
für die chemisch äquivalenten Protonen $\text{H}(2)$ und $\text{H}(2')$ im *trans*-Stereoisomeren und zwei Dubletts für die chemisch nicht äquivalenten Protonen $\text{H}(2)$ und $\text{H}(2')$ im *cis*-Stereoisomeren (Fig. 2a, Fig. 4).

Die Zuordnung der Dubletts zu den einzelnen Protonen der Stereoisomeren erfolgt in Analogie zu den Phenanthrolin-substituierten Carbin-Komplexen (Fig. 3, Fig. 4).

Die Komplexe III–XIII zeigen ein dynamisches Verhalten, das sich in der Temperaturabhängigkeit ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dokumentiert. Als repräsentatives Beispiel für die temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe III–XIII sind in den Fig. 5a, 5b und 5c die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Phenanthrolin-substituierten Carbin-Komplexes IX, in den Fig. 6a, 6b und 6c die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Bipyridyl-substituierten Carbin-Komplexes VI in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Beim Phenanthrolin-substituierten Carbin-Komplex IX beobachtet man bei tiefer Temperatur vier Signale (zwei Tripletts und zwei Quartetts) (Fig. 3) für die Diethylaminogruppe der Stereoisomeren **A** und **B**, die bei -20°C ihre Hyperfeinstruktur (Fig. 5a) verlieren, bei 0°C zu zwei verbreiterten Signalen zusammengehen (Fig. 5b) und sich bei Raumtemperatur in ein Triplet und ein Quartett unwandeln (Fig. 5c). Gleichzeitig fallen die von den Protonen $\text{H}(5)$ und $\text{H}(5')$ des Phenanthrolin-Liganden stammenden Signale der Stereoisomeren **A** und **B** zu einem Singulett zusammen (Fig. 5a–c), während die von den Protonen $\text{H}(2)$ und $\text{H}(2')$ stammenden drei Dubletts (Fig. 3) sich mit zunehmender Temperatur in zwei verbreiterte Signale (Fig. 5a), dann in ein breites Signal (Fig. 5b) und anschliessend in ein Dublett umwandeln (Fig. 5c). Die von den Protonen $\text{H}(4)/\text{H}(4')$ und $\text{H}(3)/\text{H}(3')$ stammenden Multipletts (Fig. 3) wandeln sich in Doppeldubletts um (Fig. 5b, 5c).

Ähnliche Beobachtungen werden für die Signale der Diethylaminogruppe, sowie für die Signale der Protonen $\text{H}(2)$ und $\text{H}(2')$ im Bipyridyl-substituierten Carbin-Komplex VI gemacht (Fig. 6a–c). Die Temperaturabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe III–XIII lässt sich erklären, wenn man folgendes Gleichgewicht, dargestellt am Beispiel von IX annimmt:



Bei tiefer Temperatur findet ein langsamer, reversibler Austausch zwischen den beiden chemisch identischen *cis*-Isomeren A und A' statt, der über das *trans*-Stereoisomere B als Zwischenstufe läuft. Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen dem *cis*-Isomeren A(A') und dem *trans*-Isomeren B liegt auf der Seite des stabileren *cis*-Isomeren (Tab. 5). Die Zwischenstufe, das *trans*-Stereoisomere (B), wird jedoch im Gegensatz zur Zwischenstufe beim dynamischen Vorgang in *cis*-NC(CO)₂L₂-WNet₂ (L₂ = 2,2'-bipy, ophen) NMR-spektroskopisch beobachtet [3,14]. Deswegen beobachtet man bei tiefer Temperatur ein Triplett und ein Quartett für die Diethylaminogruppe des Carbin-Liganden im *cis*-Stereoisomeren sowie ein weiteres Triplet und Quartett für die Diethylaminogruppe des Carbin-Liganden im *trans*-Stereoisomeren (Fig. 3, Fig. 4). Aus dem gleichen Grund beobachtet man ein Dublett für die chemisch äquivalenten Protonen H(2) und H(2') des Chelat-Liganden im *trans*-Stereoisomeren und zwei weitere Dubletts für die chemisch nicht äquivalenten Protonen H(2) und H(2') des Chelat-Liganden im *cis*-Stereoisomeren.

TABELLE 6

¹H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE III,IV UND VI-XIII IN CD₂Cl₂ BEI RAUMTEMPERATUR; CHEM. VERSCHIEBUNGEN IN δ REL. CD₂Cl₂ (δ = 5.32 ppm); INTENSITÄTEN UND MULTIPLIZITÄTEN IN KLAMMERN; KOPPLUNGSKONSTANTEN IN Hz

Komplex	NCH ₂ CH ₃	NCH ₂ CH ₃	E(C ₆ H ₅) ₂ ; 2,2'-bipy; ophen
III	1.26(6,t) ³ J(HH) 7.1	3.42(4,q) ³ J(HH) 7.1	7.0(6,m); 7.24(6,m); 7.82(4,m) 8.73(2,d)
IV	1.30(6,t) ³ J(HH) 7.2	3.48(4,q) ³ J(HH) 7.2	6.85(6,m); 7.17(4,m); 7.53(2,dd); 7.83(2,s); 8.31(2,dd); 9.07(2,d)
VI	1.25(6,t) ³ J(HH) 7.2	3.39(4,q) ³ J(HH) 7.2	7.05(6,m); 7.22(6,m); 7.83(4,m); 8.76(2,d)
VII	1.28(6,t) ³ J(HH) 7.2	3.45(4,q) ³ J(HH) 7.2	6.90(6,m); 7.03(4,m); 7.52(2,dd); 7.83(2,s); 8.32(2,dd); 9.09(2,d)
VIII	1.25(6,t) ³ J(HH) 7.1	3.33(4,q) ³ J(HH) 7.1	7.02(6,m); 7.20(6,m); 7.84(4,m); 8.73(2,d)
IX	1.28(6,t) ³ J(HH) 7.2	3.41(4,q) ³ J(HH) 7.2	6.90(6,m); 7.02(4,m); 7.54(2,dd); 7.84(2,s); 8.32(2,dd); 9.09(2,d)
X	1.26(6,t) ³ J(HH) 7.0	3.38(4,q) ³ J(HH) 7.0	7.04(6,m); 7.20(6,m); 7.86(4,m); 8.76(2,d)
XI	1.29(6,t) ³ J(HH) 7.2	3.43(4,q) ³ J(HH) 7.2	6.91(6,m); 7.01(4,m); 7.55(2,dd); 7.84(2,s); 8.34(2,dd); 9.10(2,d)
XII	1.28(6,t) ³ J(HH) 7.1	3.40(4,q) ³ J(HH) 7.1	7.09(6,m); 7.18(6,m); 7.83(4,m); 8.82(2,d)
XIII	1.33(6,t) ³ J(HH) 7.1	3.46(4,q) ³ J(HH) 7.1	7.00(10,m); 7.51(2,dd); 7.83(2,s); 8.29(2,dd); 9.15(2,d)

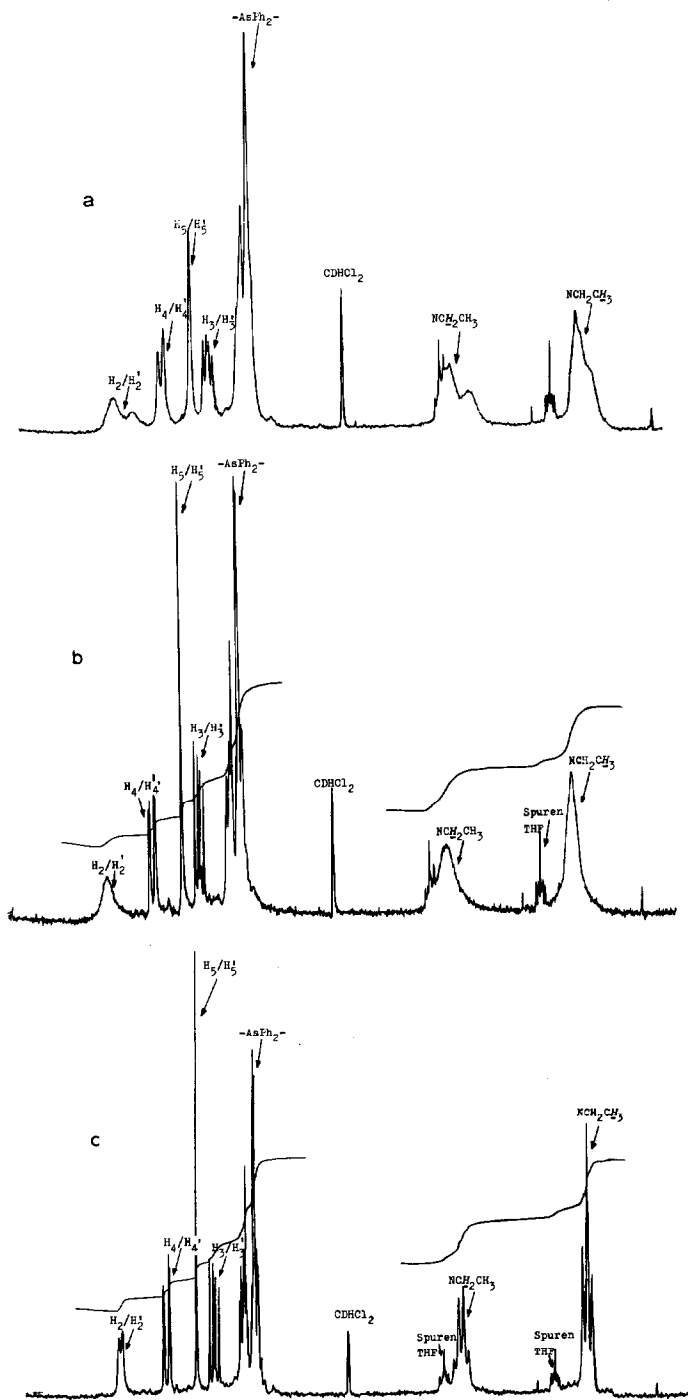


Fig. 5. (a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IX in CD_2Cl_2 bei -20°C . (b) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IX in CD_2Cl_2 bei 0°C . (c) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IX in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur.

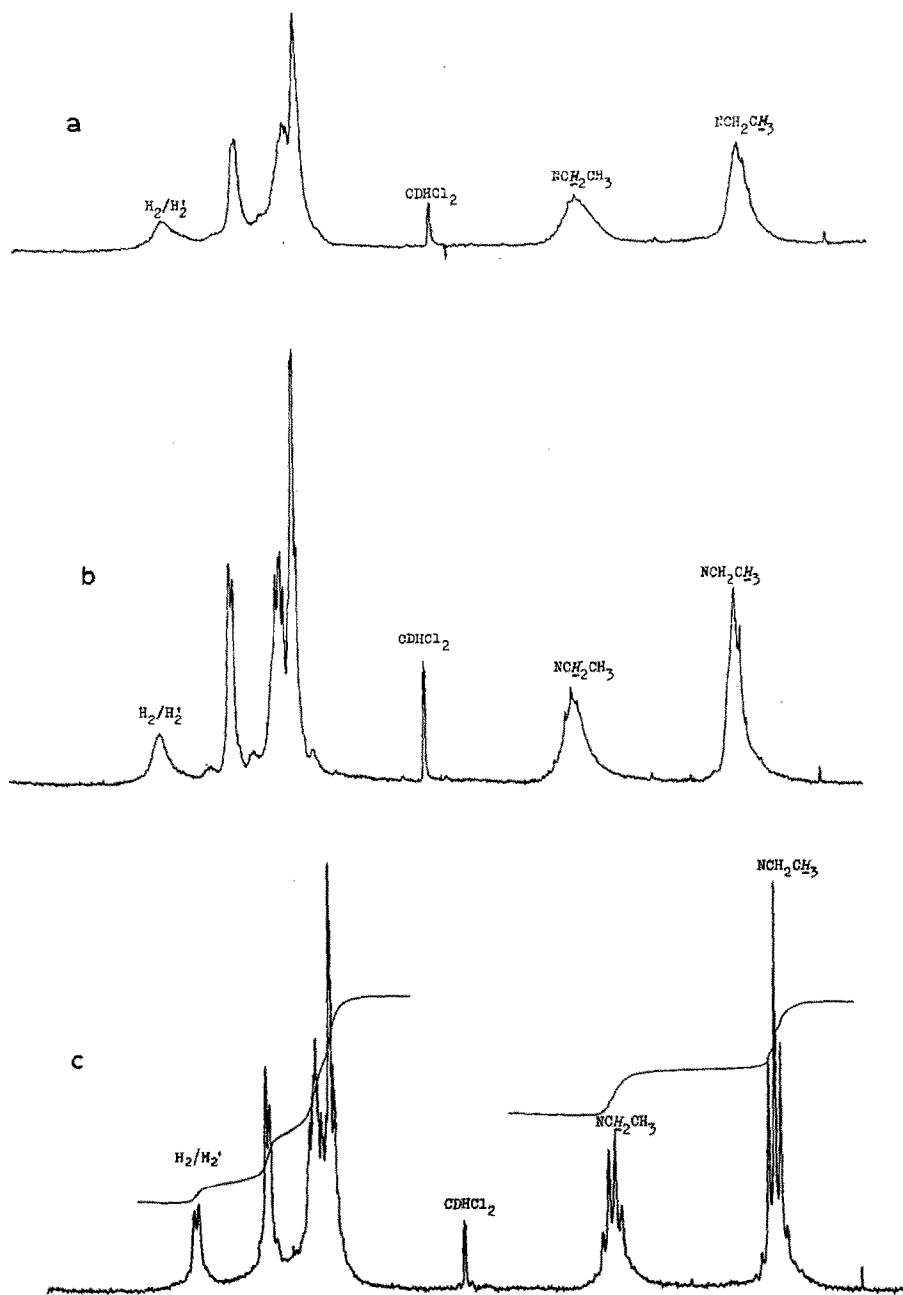


Fig. 6. (a) ^1H -NMR-Spektrum von VI in CD_2Cl_2 bei -8°C . (b) ^1H -NMR-Spektrum von VI in CD_2Cl_2 bei 0°C . (c) ^1H -NMR-Spektrum von VI in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur.

Mit steigender Temperatur stellt sich das Gleichgewicht zwischen dem *cis*- und *trans*-Stereoisomeren **A** und **B** bzw. **A'** und **B** so schnell ein, dass man bei Raumtemperatur einerseits ein Triplet und ein Quartett für die Diethyl-

TABELLE 7

³¹P-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE III UND IV IN CD₂Cl₂; CHEM.VERSCHIEBUNGEN IN δ REL. EXT. 85%-H₃PO₄-LÖSUNG; KOPPLUNGSKONSTANTEN IN Hz

Komplex	³¹ P	T(°C)
III,A	+3.5 (¹ J(¹⁸³ W- ³¹ P) 173.3)	-40
III,B	-3.2 (¹ J(¹⁸³ W- ³¹ P) 100.1)	
IV,A	+2.7 (¹ J(¹⁸³ W- ³¹ P) 172.1)	-60
IV,B	-3.5 (¹ J(¹⁸³ W- ³¹ P) 100.1)	

aminogruppe beider Stereoisomere (**A** und **B**) als zeitliches Mittelwertsignal und für die Protonen H(2) und H(2'), H(3) und H(3'), H(4) und H(4'), H(5) und H(5') des Chelat-Liganden andererseits nur ein zeitliches Mittelwertsignal beobachtet. Das bei hoher Temperatur erhaltene Mittelwertspektrum von IX (Fig. 5c) ist somit dem ¹H-NMR-Spektrum von *cis*-NC(CO)₂(ophen)WCNEt₂ bei +40 °C ähnlich [3,14]. Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe III, IV und VI–XII bei Raumtemperatur sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

³¹P-NMR-Spektren

Das Vorliegen von *cis*- und *trans*-Stereoisomeren wird durch die Tieftemperatur-³¹P-NMR-Spektren der Komplexe III und IV bestätigt (Tab. 7).

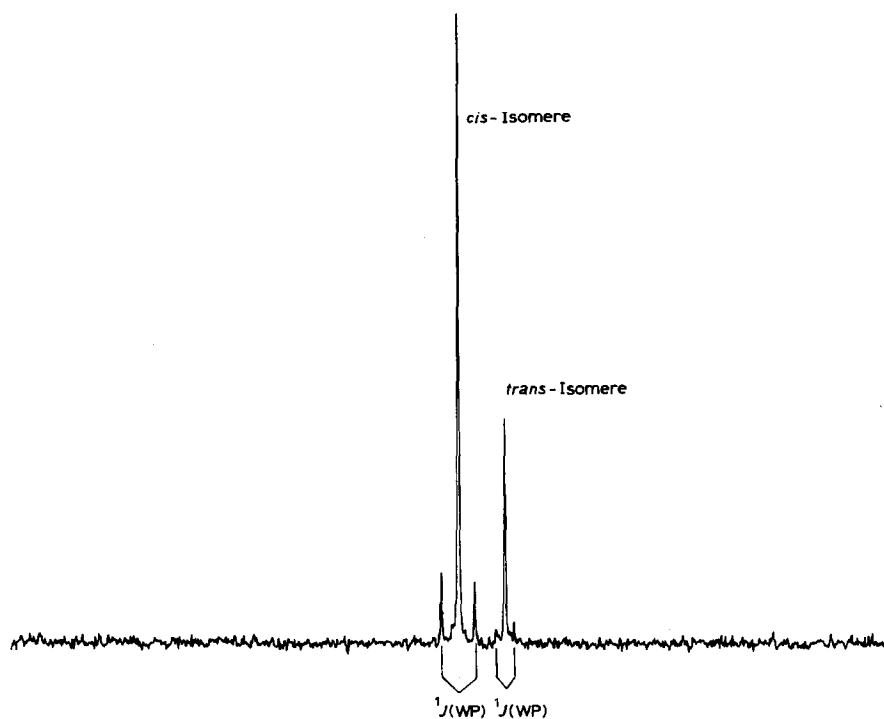


Fig. 7. ³¹P-NMR-Spektrum von III in CD₂Cl₂ bei -40 °C.

TABELLE 8

¹³C-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN III,IV UND VI-XIII IN CD₂Cl₂ BEI -60 °C; CHEM. VERSCHIEBUNGEN IN δ REL. CD₂Cl₂ (δ 53.8 ppm); MULTIPLIZITÄTEN IN KLAMMERN, KOPPLUNGSKONSTANTEN IN Hz

	Komplex	NCH ₂ CH ₃	NCH ₂ CH ₃	E(C ₆ H ₅) ₂ ;	2,2'-bipy;	M(CO) ₅		W-CO	C _{Carbin}
						o phen	CO _{cis}		
III,A	14.6	43.9	122.0;122.5;125.4; 125.8;126.9;132.6; 136.6;137.0;137.8;	219.3(d)	225.6(d)	- ^a ;226.3(d)	259.7(d)		
			144.9;145.1;145.7; 145.9;151.3;152.3; 152.9;153.7;153.9	² J(CP) 8.5	² J(CP) 6.8	² J(CP) 3.4	² J(CP) 5.1		
III,B	14.3	44.6	124.9;125.5;126.4; 126.9;129.5;129.9; 131.8;132.2;132.6; 135.7;136.8;144.1;	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b		
IV,A	14.6	44.0	144.5;145.1;145.3; 145.6;151.1;151.4; 152.0	219.4(d)	225.6(d)	- ^a ;226.4(d)	259.2(d)		
			122.0;122.2;122.5; 125.6;125.8;127.0; 127.3;133.0;133.5; 136.7;137.2;137.8;	² J(CP) 8.8	² J(CP) 6.8	² J(CP) 2.9	² J(CP) 4.8		
IV,B	14.3	44.5	142.8;143.7;144.0; 151.4;152.5;152.7; 153.5;153.8	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b		
VI,A	14.5	44.0	124.7;125.7;126.3; 127.0;129.4;132.2; 132.6;133.2;135.9;	219.9	226.5	218.7;225.6	258.7		
VI,B	14.2	44.6	136.2;136.8;142.1; 143.1;143.5;144.3; 145.4;151.5;152.3	219.4	- ^c	226.3	246.6		
VII,A	14.5	44.1	122.0;122.2;122.3; 125.5;125.8;127.1; 133.3;133.8;136.7; 137.0;137.7;143.9;	219.9	226.8	218.3;225.5	258.2		
VII,B	14.3	44.6	144.2;151.4;152.5; 152.7;153.4;153.5	219.3	- ^c	226.2	246.2		
VIII,A	14.5	44.1	124.6;125.2;126.5; 126.9;129.4;129.9; 132.7;133.1;135.8;	208.2	214.5	220.0;226.1	259.6		
VIII,B	14.3	44.7	136.0;136.6;143.2; 143.4;143.6;144.1; 145.0;151.5;152.0	207.8	- ^c	226.9	246.5		
IX,A	14.5	44.2	122.0;122.3;122.5; 125.8;127.2;133.3; 133.8;136.8;137.2;	208.1	214.6	219.8;225.8	259.2		
IX,B	14.2	44.6	137.9;143.2;143.7; 151.5;152.5;152.8; 153.5;153.7	207.7	- ^c	227.0	246.6		
X,A	14.6	44.2	124.7;125.6;126.6; 127.0;129.4;129.9; 132.8;133.3;135.9;	200.3	203.7	219.2;225.3	259.1		
X,B	14.3	44.8	136.2;136.9;142.6; 142.8;143.0;144.2; 145.2;151.7;152.2	199.8	- ^c	226.9	246.6		
XI,A	14.6	44.2		200.2	203.6	219.0;225.7	258.7		
XI,B	14.3	44.7		199.8	- ^c	227.1	246.6		

fortgesetzt

TABELLE 8 (Fortsetzung)

Komplex	NCH ₂ CH ₃	NCH ₂ CH ₃	E(C ₆ H ₅) ₂ ; 2,2'-bipy; open	M(CO) ₅		W-CO	C _{Carbin}
				CO _{cis}	CO _{trans}		
XII,A	14.4	44.4	122.1;122.5;122.7; 125.5;126.7;127.6; 132.9;135.9;136.3;	221.4	227.5	215.8;225.0	257.7
XII,B	14.3	44.9	136.6;137.1;137.3 151.2;151.6;152.5; 152.8;153.1;153.7	221.0	- ^c	227.1	247.7
XIII,A	14.4	44.4	124.5;126.6;127.2; 127.7;129.6;130.0; 132.3;132.5;135.4;	221.4	227.5	215.7;224.8	257.6
XIII,B	14.3	44.8	135.7;136.3;144.1; 144.8;145.2;151.7 152.7	220.9	- ^c	227.2	247.9

^a Das zweite CO-Signal ist wahrscheinlich vom CO-Signal der M(CO)₅-Gruppe überdeckt. ^b Bei den Phosphor-verbrückten Komplexen III und IV werden aufgrund des Molverhältnisses A/B die CO-Signale sowie das Carbin-C-Signal des *trans*-Stereoisomeren nicht beobachtet. ^c Das Signal vom CO_{trans} der M(CO)₅-Gruppe im *trans*-Stereoisomeren fällt wahrscheinlich mit dem analogen Signal im *cis*-Stereoisomeren zusammen.

Die Zuordnung der Signale zu den Stereoisomeren A (*cis*) und B (*trans*) beruht auf ihrer relativen Intensität. Die Singulets werden von Satelliten begleitet, die auf die Kopplung des Phosphor-Kerns mit dem ¹⁸³W-Isotop zurückzuführen sind (Fig. 7).

Das dynamische Verhalten der Komplexe III und IV drückt sich erwartungsgemäss auch in den ³¹P-NMR-Spektren aus. So verschwinden die bei tiefer Temperatur als zwei Singulets vorliegenden Signale des *cis*- und *trans*-Stereoisomeren, wenn man die Temperatur erhöht. Bei Raumtemperatur werden nur sehr breite Signale beobachtet.

¹³C-NMR-Spektren

Das Vorliegen der *cis*- und *trans*-Stereoisomeren wird durch die Tieftemperatur-¹³C-NMR-Spektren der Komplexe III–XIII bestätigt. So beobachtet man für das *cis*- und *trans*-Isomere jeweils ein Carbin-C-Signal. Das entschirmtere Signal wird dem Carbin-C-Atom im *cis*-Stereoisomeren, das abgeschirmtere dem Carbin-C-Atom im *trans*-Stereoisomeren zugeordnet (Tab. 8, Fig. 8).

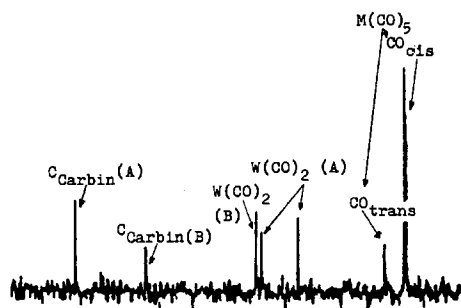
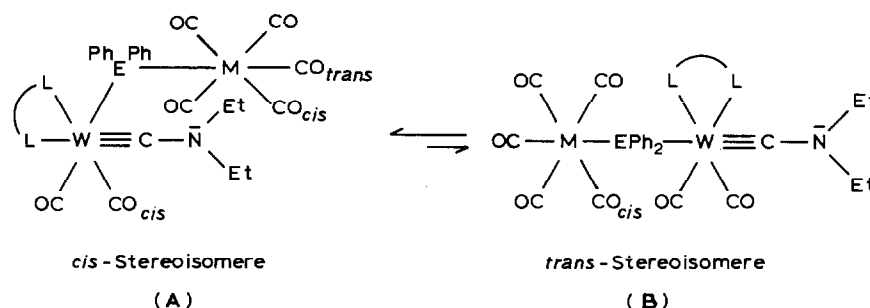


Fig. 8. ¹³C-NMR-Spektrum von X in CD₂Cl₂ bei -60 °C zwischen 200 und 260 ppm.

Die Zuordnung beruht einerseits auf dem Vergleich der chemischen Verschiebung der zwei Signale mit der chemischen Verschiebung der analogen Signale in den Komplexen $trans\text{-}X(\text{CO})_2(2,2'\text{-bipy})\text{WCNEt}_2$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) [3,14] bzw. $cis\text{-NC}(\text{CO})_2(2,2'\text{-bipy})\text{WCNEt}_2$ [3], bei denen das Vorliegen nur des $trans\text{-}$ bzw. nur des $cis\text{-}$ Stereoisomeren nachgewiesen werden konnte, und andererseits auf der Tatsache, dass das abgeschirmtere Signal bei den Phosphor-verbrückten Komplexen III und IV nicht beobachtet wird, da das thermodynamische Gleichgewicht zwischen dem $cis\text{-}$ und dem $trans\text{-}$ Stereoisomeren gerade bei diesen Komplexen besonders das $cis\text{-}$ Stereoisomere begünstigt (Tab. 5). Für das Methyl-C und Methylen-C-Atom der Diethylaminogruppe werden aufgrund der $cis/trans$ -Isomerie jeweils zwei Signale beobachtet (Tab. 8). Die Zuordnung der einzelnen Signale zum $cis\text{-}$ und zum $trans\text{-}$ Isomeren beruht auf ihrer relativen Intensität. Für die CO-Liganden der $\text{W}(\text{CO})_2$ -Gruppe erwartet man insgesamt drei Signale: ein Signal für die untereinander chemisch äquivalenten CO-Liganden im $trans\text{-}$ Stereoisomeren und zwei Signale für die untereinander chemisch nicht äquivalenten CO-Liganden im $cis\text{-}$ Stereoisomeren (Tab. 8, Fig. 8).

Die Zuordnung dieser Signale zum $cis\text{-}$ und $trans\text{-}$ Stereoisomeren beruht auf der Tatsache, dass eine Verstärkung der Metall-CO-Rückbindung mit der Tieffeldverschiebung der CO-Signale parallel läuft und dass CO-Liganden, die $trans\text{-}$ ständig zu Gruppen mit einem grossen $\sigma\text{-Donor}/\pi\text{-Akzeptor}$ -Verhältnis angeordnet sind, stets entschirmtere Signale als $cis\text{-}$ ständig dazu angeordnete Liganden liefern [15]. Geht man davon aus, dass der $(\text{CO})_5\text{M}^2\text{EPh}_2$ -Ligand in den Komplexen III–XIII ein kleineres $\sigma\text{-Donor}/\pi\text{-Akzeptor}$ -Verhältnis als der Chelat-Ligand L_2 hat, so kann man das abgeschirmtere Signal dem CO-Liganden im $cis\text{-}$ Stereoisomeren, der $trans\text{-}$ ständig zur $(\text{CO})_5\text{M}^2\text{EPh}_2$ -Gruppe steht, zuschreiben (Tab.8) (A). Von den restlichen zwei Signalen stammt das entschirmtere von den zwei CO-Liganden im $trans\text{-}$ Stereoisomeren, das abgeschirmtere von dem CO-Liganden im $cis\text{-}$ Stereoisomeren, der $cis\text{-}$ ständig zur $(\text{CO})_5\text{MEPh}_2$ -Gruppe angeordnet ist (Tab. 8, Fig. 8, Struktur A). Diese Zuordnung ist ein Vorschlag.



Die $cis/trans$ -Isomerie wird auch an den Signalen der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe sichtbar (Tab. 8, Fig. 8). So beobachtet man für die vier CO_{cis} -Liganden der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe zwei Signale (A) (B), wobei das entschirmtere, intensivere Signal dem $cis\text{-}$ Stereoisomeren, das abgeschirmtere schwächere Signal dem $trans\text{-}$ Stereoisomeren zugeordnet wird (Tab. 8, Fig. 8). Die ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe III–XIII sind aufgrund des dynamischen Gleichgewichts zwischen dem $cis\text{-}$ und dem $trans\text{-}$ Stereoisomeren temperaturabhängig (Tab. 9).

So werden bei Raumtemperatur aufgrund des schnellen Austausches zwischen dem $cis\text{-}$ und $trans\text{-}$ Stereoisomeren die Signale für das Carbin-C-Atom und die zwei

TABELLE 9. ^{13}C -NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE III, IV UND VI-XIII IN CD_2Cl_2 BEI RAUMTEMPERATUR; CHEM.VERSCHIEBUNGEN IN δ REL. CD_2Cl_2 (δ 53.8 ppm)

Komplex	NCH_2CH_3	NCH_2CH_3	$\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; 2,2-bipy; ophen	$\text{M}(\text{CO})_5$		W-CO	C_{Carbin}
				CO_{cis}	CO_{trans}		
III	14.9	44.8	122.7;125.8;126.1; 127.2;127.5;133.2; 133.7;137.5;146.5; 146.8;152.3;154.3	219.8(d) $^2J(\text{CP})$ 8.5	225.8(d) $^2J(\text{CP})$ 6.8	-	-
IV	15.0	45.0	125.2;125.7;126.9; 127.2;127.6;130.7; 133.1;133.5;136.6; 146.2;146.4;152.5	219.9(d) $^2J(\text{CP})$ 7.8	225.8(d) $^2J(\text{CP})$ 6.5	-	-
VI	14.8	45.0	122.8;126.2;127.7; 134.0;137.6;144.6; 152.7;154.3	220.3	226.5	-	-
VII	14.8	45.0	125.2;126.1;127.3; 127.5;130.6;133.5; 136.7;144.1;145.9; 152.6	220.3	226.5	-	-
VIII	14.7	44.7	122.5;125.7;126.0; 127.4;133.8;137.3; 144.5;152.3;153.7	208.4	214.8	-	-
IX	14.9	45.1	125.2;125.8;127.3; 127.5;130.5;133.7; 136.5;144.5;145.8; 152.5	208.7	214.9	-	-
X	14.8	45.0	122.8;126.3;127.6; 134.2;137.6;144.3; 152.7;154.3	200.9	203.7	-	-
XI	14.9	45.1	125.3;126.1;127.3; 127.6;130.5;133.7; 136.7;143.4;145.8; 152.6	200.8	203.6	-	-
XII	14.7	45.2	122.9;126.0;127.1; 128.1;133.8;136.8; 137.5;152.6;154.0	221.9	227.6	-	-
XIII	14.8	45.3	125.1;127.0;127.5; 127.9;130.8;133.5; 136.4;145.6;152.7	221.8	227.7	-	-

TABELLE 10. DIE WICHTIGSTEN ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) VON III

W-C(1)	196.9(9)	C(1)-O(1)	115.7(12)	Cr-C(40)	183.2(7)
W-C(2)	197.0(8)	C(2)-O(2)	116.3(10)	Cr-C(41)	189.5(9)
W-C(3)	187.7(8)	C(3)-N(1)	130.8(10)	Cr-C(42)	188.1(7)
W-N(2)	222.0(6)	C(4)-N(1)	145.5(10)	Cr-C(43)	188.6(10)
W-N(3)	225.0(6)	C(6)-N(1)	147.9(11)	Cr-C(44)	188.3(8)
W-P	266.5(2)	Cr-P	248.1(2)		
C(1)-W-C(2)	82.2(3)	C(3)-W-N(3)	167.0(3)		
C(1)-W-C(3)	82.4(3)	W-P-Cr	121.4(1)		
C(1)-W-P	175.3(2)	W-P-C(20)	104.3(3)		
C(1)-W-N(2)	98.7(3)	W-P-C(26)	111.8(3)		
C(1)-W-N(3)	88.4(3)	Cr-P-C(20)	111.6(2)		
C(2)-W-C(3)	87.7(3)	Cr-P-C(26)	104.2(2)		
C(2)-W-N(2)	172.3(3)	P-Cr-C(40)	176.5(3)		
C(2)-W-N(3)	100.2(3)	P-Cr-C(41)	86.1(2)		
C(3)-W-N(2)	100.0(3)	W-C(3)-N(1)	171.5(7)		

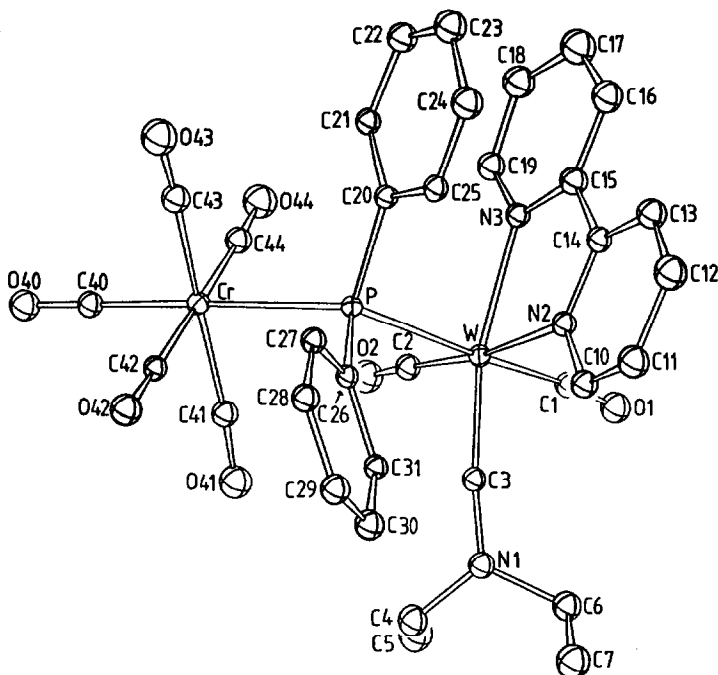


Fig. 9. Molekülstruktur von $(\text{CO})_5\text{CrPPh}_2(\text{CO})_2(2,2'\text{-bipy})\text{WCNEt}_2$ (III).

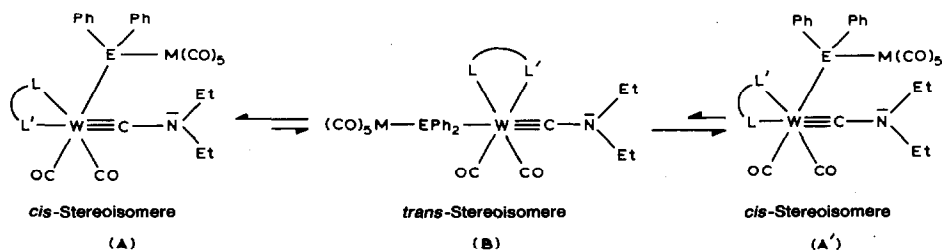
CO-Liganden am Wolfram nicht beobachtet. Für das Methyl-C und Methylen-C-Atom der Diethylaminogruppe wird jeweils nur ein Signal beobachtet. Ebenso wird für die vier CO_{cis} und das CO_{trans} der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe jeweils nur ein Signal beobachtet.

Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CO})_5\text{CrPPh}_2(\text{CO})_2(2,2'\text{-bipy})\text{WCNEt}_2$ (III)

Durch langsames Abkühlen einer Lösung von III in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1/2.5) von +20 auf -30°C gelingt es geeignete Kristalle von III für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse von III (Fig. 9) bestätigt eindeutig das Vorliegen des *cis*-Stereoisomeren im kristallinen Zustand, welches bei tiefer Temperatur auch in Lösung thermodynamisch stabiler ist. Der $\text{W}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Abstand weicht im Rahmen der Fehlergenauigkeit wenig von den analogen Abständen bisher untersuchter Carbin-Komplexe des Wolframs [16,17] ab. Das $\text{W}-\text{C}-\text{NEt}_2$ -Fragment ist nahezu linear. Die $\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{N}$ -Bindungslänge mit 130.8 pm spricht für einen deutlichen Doppelbindungscharakter in der C-N-Bindung. Das Atom N(1) liegt nur 8 pm ausserhalb der Ebene, die von seinen unmittelbaren Nachbarn C(3), C(4) und C(6) aufgespannt wird. Das N-Atom dürfte somit nahezu sp^2 -hybridisiert sein. Die Pyridin-Ringe des Bipyridyl-Liganden sind geringfügig gegeneinander geneigt. So beträgt der Winkel zwischen den zugehörigen besten Ebenen 5.6° . Der am Phosphor-Atom gebundene Phenyl-Ring, der C(20) enthält, ist nahezu parallel zu den Pyridin-Ringen des Bipyridyl-Liganden orientiert (Winkel mit dem N(2) enthaltenden Ring 170.9° ; Winkel mit dem N(3) enthaltenden Ring 168.9°). Dabei kommen sich die Atome bemerkenswert nahe (engste Kontakte in pm: C(14)...C(25) 306; N(3)...C(21) 320; C(15)...C(20) 329).

Diskussion

Der bei der Umsetzung von $\text{trans-Br}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{WCNEt}_2$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen) mit den komplexierten Organylanionen der V. Hauptgruppe $[(\text{CO})_5\text{MEPh}_2]^-$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{E} = \text{P, As, Sb}$) beobachtete Austausch des Bromo-Liganden, der zur Bildung der verbrückten Komplexe $(\text{CO})_5\text{MEPh}_2(\text{CO})_2\text{L}_2\text{WCNEt}_2$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{E} = \text{P, As, Sb}$; $\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen) führt, steht im Einklang mit dem früheren Befund der leichten Substituierbarkeit des Halogen-Liganden gegen andere Nucleophile als dominierende Reaktion der Komplexe $\text{trans-Br}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{WCNEt}_2$. Während ihre Umsetzung mit Cyanid ausschliesslich zur Bildung eines *cis*-Stereoisomeren führt, dessen dynamisches Verhalten mit dem Auftreten eines nicht beobachtbaren *trans*-Stereoisomeren als Zwischenstufe erklärt werden kann [3] und ihre Umsetzung mit Diphenylarsenid ausschliesslich zur Bildung eines *trans*-Stereoisomeren führt [6], beobachtet man bei ihrer Reaktion mit $[(\text{CO})_5\text{MEPh}_2]^-$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{E} = \text{P, As, Sb}$) die Bildung eines *cis/trans*-Isomerengemisches. Das thermodynamische Gleichgewicht liegt bei tiefer Temperatur auf der Seite des *cis*-Stereoisomeren, dessen Struktur am Beispiel des Phosphor-verbrückten Komplexes $(\text{CO})_5\text{CrPPh}_2(\text{CO})_2(2,2'\text{-bipy})\text{WCNEt}_2$ (III) durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte. Das NMR-spektroskopisch nachweisbare *trans*-Stereoisomere tritt als Zwischenstufe beim dynamischen Vorgang auf, bei welchem der Chelat-Ligand zwischen zwei *cis/trans*-Positionen zum Carbin-Liganden fluktuiert, und somit eine schnelle gegenseitige Umwandlung der Stereoisomeren bewirkt:



Im Gegensatz zu $\text{trans-Ph}_2\text{As}(\text{CO})_2(2,2'\text{-bipy})\text{WCNEt}_2$ ist in den Komplexen III–XIII das freie Elektronenpaar am Heteroatom E in die Bindung zwischen E und dem Metall M des $\text{M}(\text{CO})_5$ -Restes einbezogen, so dass sich die verbrückten Komplexe bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 lösen, ohne dass eine chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel beobachtet wird [6].

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 283B ($\nu(\text{CO})$ -Bereich); Perkin-Elmer Modell 577 (KBr); $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -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 N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Die Verbindungen I und II wurden nach [3], die Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Cr, W}$) nach [9] und die Verbindungen $\text{M}^1[(\text{CO})_5\text{M}^2\text{EPh}_2]$ ($\text{M}^1 = \text{Li, Na, K}$; $\text{M}^2 = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{E} = \text{P, As, Sb}$) nach [10] hergestellt.

cis,trans-[Pentacarbonyl(diphenylphosphano)chrom](diethylaminocarbin)(cis-dicarbonyl-2,2'-bipyridyl)wolfram (III)

Zur Suspension von 80 mg (2.0 mmol) KH in 10 ml THF tropft man eine Lösung von 530 mg (1.4 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrPPh}_2\text{H}$ in 20 ml THF zu und rührt 4 h bei Raumtemperatur, wobei unter Gasentwicklung eine tieforange Lösung von $\text{K}[(\text{CO})_5\text{CrPPh}_2]$ entsteht. Man filtriert überschüssiges KH über wasserfreiem Na_2SO_4 ab und gibt das orange Filtrat bei -20°C zu einer Suspension von 560 mg (1 mmol) I in 10 ml THF. Man rührt bei Raumtemperatur 3 h, wobei sich die violette Suspension in eine dunkelrote Lösung umwandelt. Anschliessend entfernt man das Lösungsmittel im Hochvakuum, nimmt in 60 ml CH_2Cl_2 auf, filtriert die Lösung über Na_2SO_4 , engt das rote CH_2Cl_2 -Filtrat ein und fällt mit einem Gemisch Et_2O /Pentan (2/3) aus. Der Rückstand wird in 20 ml THF gelöst, die Lösung mit 40 ml Et_2O versetzt und III mit 150 ml Pentan ausgefällt. Das dunkelrote Pulver wird bei Raumtemperatur 5 h getrocknet. Ausbeute: 720 mg (84% bez. auf I). Gef.: C, 47.39; H, 3.25; Cr, 6.03; N, 4.91; O, 13.09; P, 3.44; W, 21.44. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{CrN}_3\text{O}_7\text{PW}$ (857.37) ber.: C, 47.63; H, 3.29; Cr, 6.06; N, 4.90; O, 13.06; P, 3.61; W, 21.44%.

cis,trans-[Pentacarbonyl(diphenylphosphano)chrom](diethylaminocarbin)(cis-dicarbonyl-1,10-phenanthrolin)wolfram (IV)

Analog zur Darstellung von III werden 530 mg (0.91 mmol) II mit 1.3 mmol $\text{K}[(\text{CO})_5\text{CrPPh}_2]$ in 25 ml THF umgesetzt und aufgearbeitet. Dunkelrotes Pulver. Ausbeute: 650 mg (81% bez. auf II). Gef.: C, 48.67; H, 3.34; Cr, 5.98; N, 4.48; O, 13.21; P, 3.35; W, 19.80. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{CrN}_3\text{O}_7\text{PW}$ (881.39) ber.: C, 49.05; H, 3.20; Cr, 5.90; N, 4.77; O, 12.70; P, 3.51; W, 20.86%.

cis,trans-[Pentacarbonyl(diphenylphosphano)wolfram](diethylaminocarbin)(cis-dicarbonyl-2,2'-bipyridyl)wolfram (V)

Analog zur Darstellung von III werden 670 mg (1.2 mmol) I mit 1.6 mmol $\text{K}[(\text{CO})_5\text{WPPH}_2]$ in 50 ml THF umgesetzt und aufgearbeitet. Dunkelrotes Pulver. Ausbeute: 1 g (85% bez. auf I). Gef.: C, 41.07; H, 2.91; N, 4.16; O, 11.69; P, 2.90; W, 36.67. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_7\text{PW}_2$ (989.28) ber.: C, 41.28; H, 2.85; N, 4.25; O, 11.31; P, 3.13; W, 37.17%.

cis,trans-[Pentacarbonyl(diphenylarsano)chrom](diethylaminocarbin)(cis-dicarbonyl-2,2'-bipyridyl)wolfram (VI)

Zur Suspension von 470 mg (0.84 mmol) I in 10 ml THF tropft man bei -20°C eine gelborange Lösung von 1 mmol $\text{Na}[(\text{CO})_5\text{CrAsPh}_2]$ in 15 ml THF zu. Man rührt 4 h bei Raumtemperatur, wobei sich die violette Suspension in eine dunkelrote Lösung umwandelt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur Darstellung von III. Aus dem eingengten CH_2Cl_2 -Filtrat fällt man VI mit Et_2O /Pentan (1/4) aus, nimmt den Niederschlag in 5 ml THF auf und fällt mit Et_2O /Pentan (45/150 ml) nochmals um. Das dunkelrote Pulver wird im HV 5 h bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute: 605 mg (80% bez. auf I). Gef.: C, 45.16; H, 3.14; As, 8.20; Cr, 5.72; N, 4.46; O, 12.52; W, 20.47. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{AsCrN}_3\text{O}_7\text{W}$ (901.32) ber.: C, 45.31; H, 3.13; As, 8.31; Cr, 5.77; N, 4.66; O, 12.42; W, 20.40%.

cis,trans-[Pentacarbonyl(diphenylarsano)chrom](diethylaminocarbin)(cis-dicarbonyl-1,10-phenanthrolin)wolfram (VII)

Analog zur Darstellung von VI werden 490 mg (0.84 mmol) II mit 1.2 mmol $\text{Na}[(\text{CO})_5\text{CrAsPh}_2]$ in 20 ml THF umgesetzt und aufgearbeitet. Aus dem eingeeengten CH_2Cl_2 -Filtrat wird VII mit Et_2O /Pentan (1/2) ausgefällt und im Hochvakuum 6 h getrocknet. Dunkelrotes Pulver. Ausbeute: 645 mg (83% bez. auf II). Gef.: C, 46.78; H, 3.05; As, 7.10; Cr, 5.19; N, 4.54; O, 11.83; W, 20.39. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{AsCrN}_3\text{O}_7\text{W}$ (925.33) ber.: C, 46.73; H, 3.05; As, 8.10; Cr, 5.62; N, 4.54; O, 12.10; W, 19.87%.

cis,trans-[Pentacarbonyl(diphenylarsano)molybdän](diethylaminocarbin)(cis-dicarbonyl-2,2'-bipyridyl)wolfram (VIII)

Analog zur Darstellung von VI werden 530 mg (0.95 mmol) I mit 1.3 mmol $\text{Na}[(\text{CO})_5\text{MoAsPh}_2]$ in 30 ml THF umgesetzt und aufgearbeitet. Dunkelrotes Pulver. Ausbeute: 690 mg (77% bez. auf I). Gef.: C, 42.83; H, 3.00; As, 7.60; Mo, 9.43; N, 4.17; O, 12.24; W, 18.85. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{AsMoN}_3\text{O}_7\text{W}$ (945.26) ber.: C, 43.20; H, 2.99; As, 7.93; Mo, 10.15; N, 4.44; O, 11.84; W, 19.45%.

cis,trans-[Pentacarbonyl(diphenylarsano)molybdän](diethylaminocarbin)(cis-dicarbonyl-1,10-phenanthrolin)wolfram (IX)

Analog zur Darstellung von VI werden 520 mg (0.89 mmol) II mit 1.1 mmol $\text{Na}[(\text{CO})_5\text{MoAsPh}_2]$ in 35 ml THF umgesetzt und aufgearbeitet. Dunkelrotes Pulver. Ausbeute: 690 mg (80% bez. auf II). Gef.: C, 44.82; H, 3.08; As, 7.50; Mo, 9.83; N, 4.11; O, 11.84; W, 18.55. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{AsMoN}_3\text{O}_7\text{W}$ (969.28) ber.: C, 44.61; H, 2.91; As, 7.73; Mo, 9.90; N, 4.33; O, 11.55; W, 18.97%.

cis,trans-[Pentacarbonyl(diphenylarsano)wolfram](diethylaminocarbin)(cis-dicarbonyl-2,2'-bipyridyl)wolfram (X)

Analog zur Darstellung von VI werden 620 mg (1.1 mmol) I mit 1.5 mmol $\text{Na}[(\text{CO})_5\text{WAsPh}_2]$ in 40 ml THF umgesetzt und aufgearbeitet. Aus der eingeeengten CH_2Cl_2 -Lösung fällt man X mit Et_2O /Pentan (1/3) aus, wäscht mit 100 ml Et_2O einmal aus und trocknet im HV bei Raumtemperatur 5 h. Dunkelrotes Pulver. Ausbeute: 980 mg (86% bez. auf I). Gef.: C, 39.35; H, 2.55; As, 6.50; N, 3.85; O, 11.17; W, 35.21. $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{AsN}_3\text{O}_7\text{W}_2$ (1033.17) ber.: C, 39.53; H, 2.73; As, 7.25; N, 4.07; O, 10.83; W, 35.59%.

cis,trans-[Pentacarbonyl(diphenylarsano)wolfram](diethylaminocarbin)(cis-dicarbonyl-1,10-phenanthrolin)wolfram (XI)

Analog zur Darstellung von VI werden 610 mg (1.05 mmol) II mit 1.4 mmol $\text{Na}[(\text{CO})_5\text{WAsPh}_2]$ in 40 ml THF umgesetzt und aufgearbeitet. Aus dem eingeeengten CH_2Cl_2 -Filtrat fällt man XI mit Et_2O /Pentan (1/2) aus, wäscht einmal mit 50 ml Et_2O aus und trocknet im Hochvakuum bei Raumtemperatur 7 h. Dunkelrotes Pulver. Ausbeute: 985 mg (89% bez. auf II). Gef.: C, 40.63; H, 2.58; As, 6.60; N, 3.88; O, 10.85; W, 34.29. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{AsN}_3\text{O}_7\text{W}_2$ (1057.19) ber.: C, 40.90; H, 2.67; As, 7.09; N, 3.97; O, 10.59; W, 34.78%.

cis,trans-[Pentacarbonyl(diphenylstibano)chrom](diethylaminocarbin)(cis-dicarbonyl-2,2'-bipyridyl)wolfram (XII)

Zur Suspension von 310 mg (0.55 mmol) I in 10 ml THF tropft man bei -20°C eine Lösung von 0.65 mmol $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{CrSbPh}_2]$ in 15 ml THF zu und rührt bei

Raumtemperatur 2 h. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur Darstellung von VI. Dunkelrotes Pulver. Ausbeute: 375 mg (72% bez. auf I). Gef.: C, 42.87; H, 3.18; Cr, 5.08; N, 4.33; O, 11.60; Sb, 13.80; W, 19.30. $C_{34}H_{28}CrN_3O_7SbW$ (948.14) ber.: C, 43.07; H, 2.98; Cr, 5.48; N, 4.43; O, 11.81; Sb, 12.84; W, 19.39%.

cis,trans-[Pentacarbonyl(diphenylstibano)chrom](diethylaminocarbin)(cis-dicarbonyl-1,10-phenanthrolin)wolfram (XIII)

Analog zur Darstellung von XII werden 350 mg (0.6 mmol) II mit 1.0 mmol $Li[(CO)_5CrSbPh_2]$ in 35 ml THF umgesetzt und aufgearbeitet. Dunkelrotes Pulver. Ausbeute: 400 mg (69% bez. auf II). Gef.: C, 44.61; H, 3.02; Cr, 5.26; N, 3.97; O, 11.63; Sb, 12.90; W, 18.42. $C_{36}H_{28}CrN_3O_7SbW$ (972.16) ber.: C, 44.48; H, 2.90; Cr, 5.35; N, 4.32; O, 11.52; Sb, 12.52; W, 18.91%.

Kristalldaten und Strukturbestimmung von $(CO)_5CrPPh_2(CO)_2(2,2'-bipy)WCNEt_2$ (III)

Die Röntgenmessungen erfolgten auf einem Syntex-P2₁-Einkristalldiffraktometer an einem Kristall, der in einem Glasröhrchen eingeschmolzen war, mit graphit-monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ 0.71069 Å). Monoklin. P2₁/n, Gitterkonstanten bei -40 °C: a 18.185(5), b 10.340(2), c 18.701(5) Å, β 106.43(2)°, D_c 1.688 g/cm³ (für Z = 4 und M = 857.43 g/mol). Intensitätsmessungen bei -40 °C im ω-Scanmodus; 2θ_{max} 48°; Lp- und empirische Absorptionskorrektur angewandt (letztere basierend auf ψ-Scans; μ 36.5 cm⁻¹); 4812 Reflexe mit I ≥ σ(I) bei den folgenden Rechnungen benutzt.

Die Struktur wurde mittels der Patterson-Methode gelöst. Die Verfeinerung erfolgte mit anisotropen Temperaturfaktoren für W, Cr und P und isotropen Temperaturfaktoren für die übrigen Nicht-H-Atome. H-Atome wurden ignoriert. R = 0.049, R_w(F) = 0.051. Wichtige Abstände und Winkel sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52250 angefordert werden.

Literatur

- 1 A.C. Filippou und E.O. Fischer, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 2 A.C. Filippou und E.O. Fischer, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 587.
- 3 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 296 (1985) 69.
- 4 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und K. Ackermann, J. Organomet. Chem., 254 (1983) C21.
- 5 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 276 (1984) 377.
- 6 A.C. Filippou, E.O. Fischer, K. Öfele und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 11.
- 7 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, XIII/8 (1978) 130.
- 8 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, XIII/8 (1978) 471.
- 9 J.G. Smith und D.T. Thompson, J. Chem. Soc., A, (1967) 1694.
- 10 J.K.R. Wanner, Dissertation, Techn. Univ. München 1984.
- 11 D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold Publ., Ltd., London, 1967.
- 12 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 4432.
- 13 E.O. Fischer und U. Schubert, J. Organomet. Chem., 100 (1975) 59.
- 14 A.C. Filippou, Dissertation, Techn. Univ. München 1984.
- 15 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, J. Organomet. Chem., 77 (1974) 1.
- 16 G. Huttner, A. Frank und E.O. Fischer, Isr., J. Chem., 15 (1976) 133.
- 17 D. Neugebauer, E.O. Fischer, N.Q. Dao und U. Schubert, J. Organomet. Chem., 153 (1978) C41.