

## Übergangsmetall–Carbin-Komplexe

### LXXXVIII \*. Synthese neuer, thermisch stabiler, kationischer Diethylaminocarbin-Komplexe des Wolframs

Alexander Constantin Filippou, Ernst Otto Fischer\*

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

und Helmut Guido Alt

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

(Eingegangen den 14. August 1987)

#### Abstract

*trans*-I(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>W≡CNEt<sub>2</sub> complexes (L<sub>2</sub> = 2,2'-bipyridyl (2,2'-bipy); 1,10-phenanthroline (ophen)) react with PR<sub>3</sub> (R = Me, Et) and thus undergo substitution of the iodine ligand by the phosphine to yield the new, thermostable, cationic carbyne complexes, [(PR<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>W≡CNEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup> I<sup>-</sup>. The ionic character of the compounds has been established from electrical conductivity studies of their solutions. Spectroscopic investigations of the complexes, whose composition has been determined by elemental analysis, indicate that in this reaction the halogen ligand in the *trans* position has been displaced by the chelate ligand, while the phosphine ligand occupies a *cis* coordination site, relative to carbyne moiety.

#### Zusammenfassung

Die Komplexe *trans*-I(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>W≡CNEt<sub>2</sub> (L<sub>2</sub> = 2,2'-Bipyridyl (2,2'-bipy), 1,10-Phenanthrolin (ophen)) reagieren mit PR<sub>3</sub> (R = Me, Et) unter Austausch des Iod-Liganden gegen das Phosphin zu den neuen, thermostabilen, kationischen Carbin-Komplexen vom Typ [(PR<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>W≡CNEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup> I<sup>-</sup>. Der ionische Charakter der Verbindungen wurde durch die elektrische Leitfähigkeit ihrer Lösungen bewiesen. Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe, deren Zusammensetzung durch Elementaranalysen bestimmt wurde, zeigen, dass bei dieser Reaktion der

\* LXXXVII. Mitteilung s. Ref. 1.

Halogen-Ligand in der *trans*-Position vom Chelat-Liganden verdrängt wurde, während der Phosphin-Ligand eine *cis*-Koordinationsstelle relativ zur Carbin-Einheit besetzt hat.

## Einleitung

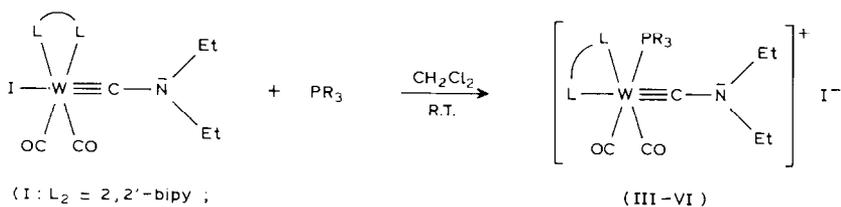
Bereits in der Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass bei der Umsetzung von Carben-Komplexen mit Bortrihalogeniden in Abhängigkeit von der Koordinationssphäre, dem Rest R im Carben-Liganden und der Wahl des eingesetzten Bortrihalogenids neutrale oder kationische Carbin-Komplexe isoliert werden können. Für die Synthese kationischer Verbindungen erwiesen sich dabei drei Methoden als besonders nützlich: (a) Die Einführung von Liganden mit einem grösseren  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis als CO in die *trans*-Position zum Carben-Liganden, wie die Umsetzungen der phosphin-, arsin- oder stibin-substituierten Carben-Komplexe vom Typ *trans*-Cr(CO)<sub>4</sub>(YMe<sub>3</sub>)[C(OMe)Me] (Y = P, As, Sb) mit BX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br) [2] oder die Reaktion von Carben-Komplexen, die  $\pi$ -gebundene Liganden enthalten, wie ( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>2</sub>[C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)OMe], ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)M(CO)<sub>2</sub>[C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)OMe] (M = Mn, Re) mit BCl<sub>3</sub> demonstrieren [3–5].

(b) Die Substitution labil gebundener Tetrafluoroborato-Liganden in Carbin-Komplexen gegen neutrale Donor-Liganden wie die Synthese der kationischen Carbin-Komplexe *mer*-[(H<sub>2</sub>O)(CO)<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)Cr≡CMe]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> aus *mer*-(BF<sub>4</sub>)(CO)<sub>3</sub>-(PMe<sub>3</sub>)Cr≡CMe und H<sub>2</sub>O [6], *trans*-[L(CO)<sub>4</sub>W≡CPh]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (L = PPh<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NC) aus *trans*-BF<sub>4</sub>(CO)<sub>4</sub>W≡CPh und L [7,8] oder [(PMe<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>(dppe)W≡CCH<sub>2</sub>Ph]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> aus *trans*-(BF<sub>4</sub>)(CO)<sub>2</sub>(dppe)W≡CCH<sub>2</sub>Ph und PMe<sub>3</sub> (dppe = Ph<sub>2</sub>-PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) [9] eindrucksvoll zeigen.

(c) Der Einbau von Dialkylaminogruppen in den Carbin-Liganden, der die Isolierung unsubstituierter, kationischer Carbin-Komplexe vom Typ [(CO)<sub>5</sub>M≡CNR<sub>2</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (M = Cr, Mo, W; R = Me, Et, Ph) [10–15] erlaubt. Die nach diesen Methoden zugänglichen kationischen Carbin-Komplexe zeichnen sich in Abhängigkeit von der Art der Liganden in der Koordinationssphäre durch eine geringe bis mässige thermische Stabilität aus, welche uns den Anlass gab nach einem neuen Weg zur Synthese thermisch stabiler, kationischer Carbin-Komplexe zu suchen. In diesem Zusammenhang erschien uns die leichte Substituierbarkeit des Halogen-Liganden in Diethylaminocarbin-Komplexen vom Typ *trans*-X(CO)<sub>2</sub>-L<sub>2</sub>W≡CNEt<sub>2</sub> (X = Br, I; L<sub>2</sub> = 2,2'-bipy, ophen) [16], die bereits früher zur Synthese schwerzugänglicher Substitutionsprodukte eingesetzt werden konnte [17,18], als hilfreiche Eigenschaft. Wir untersuchten deswegen ihr Reaktionsverhalten gegenüber neutralen Nucleophilen wie PR<sub>3</sub> (R = Alkyl).

## Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung der Carbin-Komplexe *trans*-I(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>W≡CNEt<sub>2</sub> (L<sub>2</sub> = 2,2'-bipy, ophen) (I, II) mit PR<sub>3</sub> (R = Me, Et) im Molverhältnis 1/1 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei R.T. führt unter Verdrängung des Halogen-Liganden aus der *trans*-Position und Einbau des Phosphins in eine *cis*-Koordinationsstelle relativ zum Carbin-Liganden zu den kationischen Carbin-Komplexen III–VI. Die dunkelroten, kationischen Komplexe



I : L<sub>2</sub> = 2,2'-bipy ;

II : L<sub>2</sub> = ophen )

Komplex	L <sub>2</sub>	PR <sub>3</sub>
III	2,2'-bipy	PMe <sub>3</sub>
IV	ophen	PMe <sub>3</sub>
V	2,2'-bipy	PEt <sub>3</sub>
VI	ophen	PEt <sub>3</sub>

III–VI sind sowohl im festen Zustand als auch in Lösung bei R.T. stabil. Sie sind in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und THF sehr gut, in Et<sub>2</sub>O und Pentan dagegen nicht löslich.

### Spektroskopische Untersuchungen

#### IR-Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe III–VI zeigen im Carbonylbereich (2200–1800 cm<sup>-1</sup>) zwei Absorptionsbanden annähernd gleicher Intensität der kürzerwelligen, symmetrischen A<sub>1</sub>-Schwingung und der längerwelligen asymmetrischen B<sub>1</sub>-Schwingung, die von den *cis*-ständig zueinander angeordneten CO-Liganden stammen [19]. Die ν(CO)-Banden in III–VI sind aufgrund der kationischen Natur der Komplexe und der damit verbundenen schwächeren Metall–CO-Rückbindung im Vergleich zu I und II [I, ν(CO) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: A<sub>1</sub> 1951, B<sub>1</sub> 1853 cm<sup>-1</sup>; II, ν(CO) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: A<sub>1</sub> 1951, B<sub>1</sub> 1856 cm<sup>-1</sup>] [16] nach höheren Wellenzahlen verschoben. Im Einklang mit früheren Befunden an Diethylaminocarbonyl-Komplexen [1,16–18,20] beobachtet man in den IR-Spektren der Verbindungen III–VI in KBr (Tab. 2) eine intensive Absorptionsbande, welche einer ν(C=N)-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Sie spricht für die starke π-Wechselwirkung der Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs.

Tabelle 1

ν(CO)-Valenzschwingungsfrequenzen (cm<sup>-1</sup>) der Komplexe III–VI in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Komplex	ν(CO)	
	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>
III	1964vs	1884vs
IV	1964vs	1884vs
V	1962vs	1882vs
VI	1962vs	1883vs

Tabelle 2

 $\nu(\text{W}\equiv\text{C}-\text{N}^{\ominus})$ -Strettschwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Komplexe III–VI in KBr

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
III	1557
IV	1560
V	1560
VI	1558

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

In den  $\{^{31}\text{P}\}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe III–VI beobachtet man ein Triplett und ein Quartett für die Methyl- und Methylen-Protonen der Diethylaminogruppe und ein Singulett für die Methyl-Protonen des  $\text{PMe}_3$ -Liganden in III und IV, zwei Multiplikette für die Methyl- und Methylen-Protonen

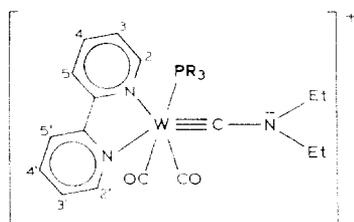
Tabelle 3

$\{^{31}\text{P}\}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe III–VI in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; chem. Verschiebungen in ppm rel.  $\text{CDHCl}_2$  ( $\delta$  5.32 ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

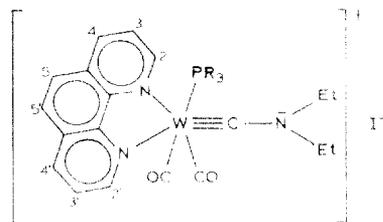
Komplex	$\text{PCH}_3$	$\text{PCH}_2\text{CH}_3$	$\text{NCH}_2\text{CH}_3$	$\text{NCH}_2\text{CH}_3$	2,2'-bipy: ophen	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
III	0.89(9,s)	–	1.23(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.2	3.37(4,q) $^3J(\text{HH})$ 7.2	7.64(2,m) <sup>a</sup> ; 8.15(2,m) <sup>a</sup> ; 8.53–8.96(4,m) <sup>b</sup>	–10
IV	0.87(9,s)	–	1.42(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.2	3.54(4,q) $^3J(\text{HH})$ 7.2	8.01(1,dd) $^3J_{2'3'}$ 5.2 <sup>c</sup> ; $^3J_{3'4'}$ 8.3; 8.11(1,dd) $^3J_{23}$ 5.2; $^3J_{34}$ 8.3; 8.25(2,s); 8.83(2,m) <sup>a</sup> ; 9.09(1,d) $^3J_{2'3'}$ 5.2; 9.48(1,d) $^3J_{23}$ 5.2	+20
V	0.74(9,m) <sup>a</sup>	1.13(6,m) <sup>a</sup>	1.27(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.2	3.40(4,q) $^3J(\text{HH})$ 7.2	7.62(2,m) <sup>a</sup> ; 8.18(2,m) <sup>a</sup> ; 8.60–8.98 (4,m) <sup>b</sup>	–10
VI	0.71(9,m) <sup>a</sup>	1.03(6,m) <sup>a</sup>	1.37(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.2	3.51(4,q) $^3J(\text{HH})$ 7.2	8.00(1,dd) $^3J_{2'3'}$ 5.1; $^3J_{3'4'}$ 8.3; 8.07(1,dd) $^3J_{23}$ 5.1 $^3J_{34}$ 8.3; 8.25(2,s); 8.83(2,m) <sup>a</sup> ; 9.08(1,d) $^3J_{2'3'}$ 5.1; 9.40(1,d) $^3J_{23}$ 5.1	–10

<sup>a</sup> Für die Angabe der chemischen Verschiebung wurde das Zentrum des Multiplikettensignals gewählt.

<sup>b</sup> Chemischer Verschiebungsbereich für die Protonen H(2), H(2'), H(5) und H(5'). <sup>c</sup> Unter der Bezeichnung  $^3J_{2'3'}$  versteht man die Kopplung der Protonen in den Positionen 2' (H(2')) und 3' (H(3')) miteinander.



(III : R = Me ; V : R = Et)



(IV : R = Me ; VI : R = Et)

nen des  $\text{PEt}_3$ -Liganden in V und VI und ein komplexes Aufspaltungsmuster für die Protonen des Bipyridyl- bzw. Phenanthrolin-Liganden. Die Protonen H(2)/H(2'), H(3)/H(3'), H(4)/H(4') und H(5)/H(5') sind untereinander chemisch und somit magnetisch nicht äquivalent (Tab. 3).

Bei den Bipyridyl-substituierten Komplexen III und V überlagern sich die erwarteten zwei Dubletts für H(2) und H(2') mit dem Multiplettsignal der Protonen H(5) und H(5') [16], sodass nur der Bereich für die chemische Verschiebung dieser Protonen angegeben wurde (Tab. 3). Die abgeschirmteren Multipletts bei 8.15 (III), 8.18 (V), bzw. 7.64 (III), 7.62 ppm (V) werden in Analogie zu früheren Befunden den Protonen H(4)/H(4') bzw. H(3)/H(3') zugeordnet [16].

Die chemische Nichtäquivalenz der Pyridin-Ringe wird bei den Phenanthrolin-substituierten Komplexen IV und VI sichtbar, da die Protonen H(2), H(3), H(4) und H(5) bzw. H(2'), H(3'), H(4') und H(5') nicht an einen Ring gebunden sind und somit die Anzahl der Kopplungsmöglichkeiten kleiner wird. So beobachtet man zwei Dubletts für die Protonen H(2) und H(2') bei 9.48 (IV) bzw. 9.40 (VI) und 9.09 (IV) bzw. 9.08 ppm (VI). Die Zuordnung des entschirmteren Signals zum H(2)-Proton ist nur ein Vorschlag und erfolgt in Analogie zu *cis*-NC(CO)<sub>2</sub>(*o*phen)W≡CNEt<sub>2</sub> [16]. Die erwarteten zwei Doppeldubletts für die Protonen H(4) und H(4') überlagern sich zu einem Multiplett bei 8.83 ppm (IV und VI). Trotz chemischer Nichtäquiva-

Tabelle 4

<sup>13</sup>C-NMR-Daten der Komplexe III–VI in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –10 °C; chem. Verschiebungen in ppm rel. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (δ 53.8 ppm); Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	PCH <sub>3</sub>	PCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2,2'-bipy; <i>o</i> phen	W-CO	W≡C
III	14.5(d) <sup>1</sup> J(PC) 25.6	–	14.1	44.2 <sup>a</sup>	124.3;124.4; 126.8;127.1; 138.7;139.6; 150.8;151.1; 153.1;153.4	210.7(d) <sup>2</sup> J(PC) 42.7; 224.5(d) <sup>2</sup> J(PC) 4.3	253.3(d) <sup>2</sup> J(PC) 8.5
IV	15.0(d) <sup>1</sup> J(PC) 25.4	–	14.5	44.7 <sup>a</sup>	125.9;126.4; 127.8;127.9; 130.4;130.6; 138.2;138.8; 144.7;144.8; 152.0	210.6(d) <sup>2</sup> J(PC) 42.0; 225.1(d) <sup>2</sup> J(PC) 4.9	253.5(d) <sup>2</sup> J(PC) 8.8
V	7.01(d) <sup>2</sup> J(PC) 2.6	16.1(d) <sup>1</sup> J(PC) 22.2	14.2	44.2 <sup>a</sup>	124.5;124.7; 126.8;127.0; 139.1;139.9; 151.1;151.4; 153.6;153.8	209.5(d) <sup>2</sup> J(PC) 41.0; 225.3(d) <sup>2</sup> J(PC) 5.1	252.7(d) <sup>2</sup> J(PC) 8.5
VI	7.00(d) <sup>2</sup> J(PC) 2.9	16.1(d) <sup>1</sup> J(PC) 22.2	14.2	44.4 <sup>a</sup>	125.6;126.0; 127.6;127.8; 130.3;130.5; 138.1;138.9; 144.5;144.6; 151.8;152.0	209.2(d) <sup>2</sup> J(PC) 42.0; 225.6(d) <sup>2</sup> J(PC) 4.9	252.6(d) <sup>2</sup> J(PC) 8.8

<sup>a</sup> Die Kopplung mit dem <sup>31</sup>P-Kern über vier Bindungen wird durch die Verbreiterung des Signals sichtbar, sie kann jedoch nicht aufgelöst werden.

lenz haben die Protonen H(5) und H(5') nahezu die gleiche Resonanzfrequenz, sodass für ihr AB-System nur ein Singulett bei 8.25 ppm (IV und VI) beobachtet wird [16]. Schliesslich werden die Doppeldoublets bei 8.11 (IV), 8.07 (VI) bzw. 8.01 (IV), 8.00 ppm (VI) im Einklang mit früheren Untersuchungen dem Proton H(3) bzw. H(3') zugeordnet [16].

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

Die asymmetrische Koordination des Chelat-Liganden in den Komplexen III–VI wird durch die grosse Anzahl von Signalen für die aromatischen C-Atome bestätigt. Darüber hinaus beobachtet man zwei Signale für die verschiedenen CO-Liganden, wobei das abgeschirmtere Signal dem *trans*-ständig zum Phosphin-Liganden angeordneten CO-Liganden, das entschirmtere Signal dem *cis*-ständig dazu angeordneten CO-Liganden zugeschrieben wird. Diese Zuordnung basiert einerseits auf der chemischen Verschiebung der Signale, welche vom  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis der *trans*-ständig angeordneten Gruppe abhängt [20,21], und andererseits auf der Grösse der beobachteten Kopplungskonstanten  ${}^2J(\text{PC})$ , die stark von der gegenseitigen Lage des CO- und des Phosphin-Liganden beeinflusst wird [22]. Das Carbin-C-Signal erscheint als Dublett mit einer Kopplungskonstante, die für eine *cis*-Anordnung des Carbin- zum Phosphin-Liganden spricht [20] (s. Tab. 4).

### <sup>31</sup>P-NMR-Spektren

Tabelle 5

<sup>31</sup>P-NMR-Daten der Komplexe III–VI in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –10 °C; chem. Verschiebungen in ppm rel. ext. 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung; Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	<sup>31</sup> P
III	–20.7 ( ${}^1J({}^{183}\text{W} - {}^{31}\text{P})$ 229.5)
IV	–21.5 ( ${}^1J({}^{183}\text{W} - {}^{31}\text{P})$ 231.9)
V	+6.3 ( ${}^1J({}^{183}\text{W} - {}^{31}\text{P})$ 229.5)
VI	+5.9 ( ${}^1J({}^{183}\text{W} - {}^{31}\text{P})$ 229.5)

### Leitfähigkeitsmessungen

Wie aus der Tabelle 6 hervorgeht, liegen die Äquivalentleitfähigkeiten der Komplexe III–VI und der NR<sub>4</sub><sup>+</sup>X<sup>–</sup>-Salze in der gleichen Grössenordnung. Somit

Tabelle 6

Äquivalentleitfähigkeiten  $\Lambda$  (S cm<sup>2</sup> mol<sup>–1</sup>) der Komplexe III–VI sowie von NR<sub>4</sub><sup>+</sup>X<sup>–</sup> (R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; X = Br, I, PF<sub>6</sub>) in 1,2-Dichlorethan bei 19.7 °C

Verbindung	$\Lambda$	$c$ ( $\times 10^{-4}$ mol l <sup>–1</sup> )
III	29	6.4
IV	33	7.0
V	32	6.5
VI	34	6.1
N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> I <sup>–</sup>	27	6.9
N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> Br <sup>–</sup>	22	10.5
N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>–</sup>	31	7.2
N(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> I <sup>–</sup>	23	12.6
N(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> Br <sup>–</sup>	26	5.8

wird der salzartige Charakter der Verbindungen III–VI bestätigt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit der Verbindungen III–VI und der  $\text{NR}_4^+ \text{X}^-$ -Salze wurde ermittelt. Es zeigt sich in allen Fällen kein linearer Zusammenhang zwischen  $\Lambda$  und  $c$ . Jedoch nimmt  $\Lambda$  mit zunehmender Verdünnung im gemessenen Konzentrationsbereich von  $1 \times 10^{-2}$ – $5 \times 10^{-4}$  mol  $\text{l}^{-1}$  zu [23].

### Diskussion

Die Umsetzung von *trans*- $\text{I}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  ( $\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen) (I, II) mit  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) stellt durch den Austausch eines fest gebundenen Halogen-Liganden gegen ein neutrales Nucleophil einen neuen Weg zur Synthese kationischer Carbin-Komplexe dar. Wir betrachten die Einführung von Chelat-Liganden mit grossem  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis in die Koordinationssphäre des Metalls bei den Diethylaminocarbin-Komplexen als entscheidende Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode. Dadurch erhöht man die thermische Stabilität der Carbin-Komplexe und blockiert somit eine unter CO-Abspaltung ablaufende Substitutionsreaktion, wie die Produkte der Umsetzung von *trans*- $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  mit  $\text{PMe}_3$  zeigen [20]. Darüber hinaus verhindert der Chelat-Effekt Substitutionsreaktionen, die unter Eliminierung des Donor-Liganden ablaufen könnten, wie die Reaktion von  $\text{I}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  mit  $\text{PMe}_3$  oder  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$  demonstriert [20,23]. Auffallend hoch ist die thermische Stabilität der isolierten Verbindungen, welche auf die hohe Elektronendichte und die damit verbundene Stärkung der Metall–CO-Bindung zurückzuführen sein dürfte. Aufgrund der spektroskopischen Daten schlagen wir für die Verbindungen III–VI die Struktur A vor (Fig. 1).

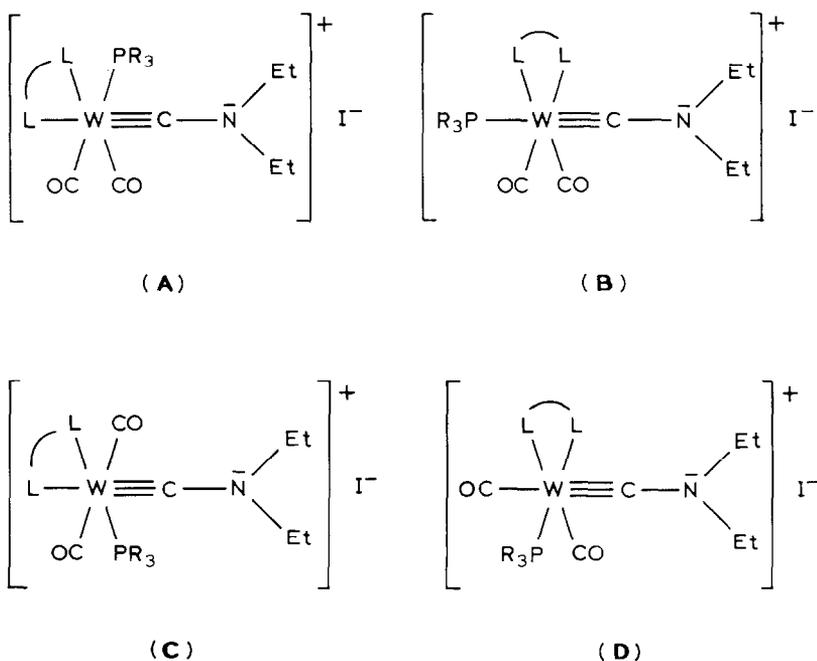
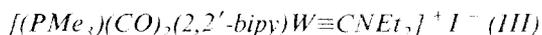


Fig. 1. Mögliche Stereoisomere von III–VI.

Die Isomere **B** und **C** können aufgrund der beobachteten zwei Signale für die CO-Liganden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ausgeschlossen werden. Im Isomeren **D** würde man aufgrund der *cis*-Anordnung von beiden CO-Liganden relativ zum  $\text{PR}_3$ -Liganden vergleichbar grosse Kopplungskonstanten für die Kopplung des  $^{13}\text{C}$ -Kerns der CO-Gruppen mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erwarten. Somit scheidet das Isomere **D** ebenfalls aus.

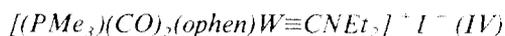
### Experimenteller Teil

IR-Spektren: Nicolet 5-DX FT-IR-Spektrometer;  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: JEOL FT-NMR-Spektrometer FX 90Q. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in  $\text{N}_2$ - oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Na/Pb-Legierung,  $\text{Et}_2\text{O}$  über Na) und mit Stickstoff gesättigt. Die Verbindungen I und II wurden nach [24] hergestellt. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit dem Leitfähigkeitsmessgerät der Firma WTW, Modell LF 2000 in einem thermostatisierbaren Schlenkrohr unter schwachem Argon-Strom, um eine Verdunstung des Lösungsmittels und eine damit verbundene Konzentrationsänderung während der Messung zu verhindern. Die Zellkonstante der Messzelle (LTA 01, Firma WTW) wurde mit einer 0.01 M KCl-Eichlösung, deren spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur genau bekannt ist, bestimmt. Die Temperatur sowohl der Eichlösung als auch der Messlösungen wurde mit einem auf die Temperatur des Eiswassers geeichten Lauda Digital-Thermometer R 42/2 mit einer Auflösung von  $0.01^\circ\text{C}$  gemessen. Sie schwankte bei den Messungen zwischen  $19.67$ – $19.75^\circ\text{C}$ . Sämtliche Verbindungen wurden unter Argon abgewogen und die Konzentration durch Zugabe definierter Lösungsmittelvolumina eingestellt.



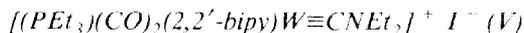
Zu einer Suspension von 310 mg (0.51 mmol) I in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man bei R.T. 0.51 mmol  $\text{PMe}_3$ . Die Suspension wandelt sich nach 30 min in eine dunkelrote Lösung um. Man engt anschliessend auf einige ml ein, kühlt die Lösung auf  $-50^\circ\text{C}$  und fällt mit  $\text{Et}_2\text{O}$  III aus. Das rote, mikrokristalline Pulver wird im HV bei R.T. 2 h getrocknet. Ausbeute: 330 mg (95% bez. auf I).

Gef.: C, 34.87; H, 4.08; I, 18.02; N, 6.07; O, 4.97; P, 4.38; W, 26.77.  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{IN}_3\text{O}_2\text{PW}$  (683.18) ber.: C, 35.16; H, 3.98; I, 18.58; N, 6.15; O, 4.68; P, 4.53; W, 26.91%.



Zu einer Suspension von 320 mg (0.51 mmol) II in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man bei R.T. 0.52 mmol  $\text{PMe}_3$ . Die Aufarbeitung erfolgt analog zur Darstellung von III. Rotes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 340 mg (95% bez. auf II).

Gef.: C, 37.34; H, 3.82; I, 17.86; N, 5.75; O, 4.86; P, 4.31; W, 26.20.  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{IN}_3\text{O}_2\text{PW}$  (707.20) ber.: C, 37.36; H, 3.85; I, 17.94; N, 5.94; O, 4.52; P, 4.38; W, 26.00%.



Zur Suspension von 300 mg (0.49 mmol) I in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man bei R.T. 0.50 mmol  $\text{PEt}_3$ . Nach 2 h hat sich die violette Suspension in eine dunkelrote

Lösung umgewandelt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur Darstellung von III. Rotes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 350 mg (98% bez. auf I).

Gef.: C, 37.69; H, 4.66; I, 17.65; N, 5.68; O, 4.94; P, 3.77; W, 25.26.  
 $C_{23}H_{33}IN_3O_2PW$  (725.26) ber.: C, 38.09; H, 4.59; I, 17.50; N, 5.79; O, 4.41; P, 4.27; W, 25.35%.

$[(PEt_3)(CO)_2(ophen)W\equiv CNEt_2]^+ I^-$  (VI)

Zur Suspension von 750 mg (1.19 mmol) II in 40 ml  $CH_2Cl_2$  gibt man bei R.T. 1.2 mmol  $PEt_3$ . Nach 2 h erhält man eine dunkelrote Lösung aus welcher die Isolierung von VI analog zu III erfolgt. Rotes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 860 mg (97% bez. auf II).

Gef.: C, 39.77; H, 4.27; I, 17.48; N, 5.69; O, 4.69; P, 3.53; W, 24.49.  
 $C_{25}H_{33}IN_3O_2PW$  (749.28) ber.: C, 40.08; H, 4.44; I, 16.94; N, 5.61; O, 4.27; P, 4.13; W, 24.54%.

## Literatur

- 1 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) C35.
- 2 E.O. Fischer und K. Richter, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3079.
- 3 E.O. Fischer, P. Stückler, H.J. Beck und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3089.
- 4 E.O. Fischer, E.W. Meineke und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1140.
- 5 E.O. Fischer, R.L. Clough und P. Stückler, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) C6.
- 6 K. Richter, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 187.
- 7 E.O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2765.
- 8 E.O. Fischer und F.J. Gammel, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1183.
- 9 K.R. Birdwhistell, T.L. Tonker und J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4474.
- 10 A.J. Hartshorn und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 761.
- 11 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 616.
- 12 U. Schubert, E.O. Fischer und D. Wittmann, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 643.
- 13 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, U. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3141.
- 14 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann und D. Neugebauer, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3152.
- 15 R. Märkl und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 277.
- 16 A.C. Filippou, Dissertation, Techn. Univ. München 1984.
- 17 A.C. Filippou, E.O. Fischer, K. Öfele und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 11.
- 18 A.C. Filippou, E.O. Fischer, H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) 59.
- 19 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1967.
- 20 A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 21 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 22 P.S. Braterman, D.W. Milne, E.W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1027.
- 23 A.C. Filippou und E.O. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 24 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 203.