

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe

XCII *. Synthese Pentamethylcyclopentadienyl-substituierter Diethylaminocarbin-Komplexe des Wolframs in niedriger und mittlerer Oxidationszahl

Alexander Constantin Filippou und Ernst Otto Fischer*

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

(Eingegangen den 5. Februar 1988)

Abstract

The reaction of $I(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (I: L = py; II: L = 4-Mepy) with KC_5R_5 (R = H, Me) gives the yellow, crystalline solids $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (III: R = H; IV: R = Me) in high yields. The oxidative decarbonylation of IV with X_2 (X = Br, I) yields quantitatively the thermally stable, purple complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{X})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (V: X = Br; VI: X = I). The composition and structure of the new complexes II and IV–VI were determined by elemental analyses, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and mass spectroscopy.

Zusammenfassung

Aus der Umsetzung von $I(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (I: L = py; II: L = 4-Mepy) mit KC_5R_5 (R = H, Me) werden die gelben, kristallinen Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (III: R = H; IV: R = Me) in hohen Ausbeuten erhalten. Die oxidative Decarbonylierung von IV mit X_2 (X = Br, I) führt quantitativ zu den thermisch stabilen, violetten Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{X})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (V: X = Br; VI: X = I). Struktur und Zusammensetzung der neuen Komplexe II und IV–VI wurden durch Elementaranalysen, IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- sowie Massenspektren bestimmt.

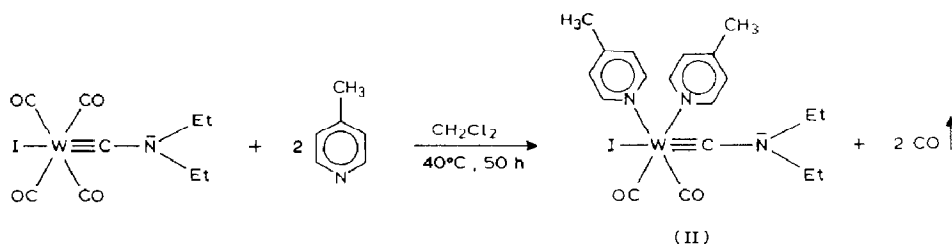
* XCI. Mitteilung s. Ref. 1.

Einleitung

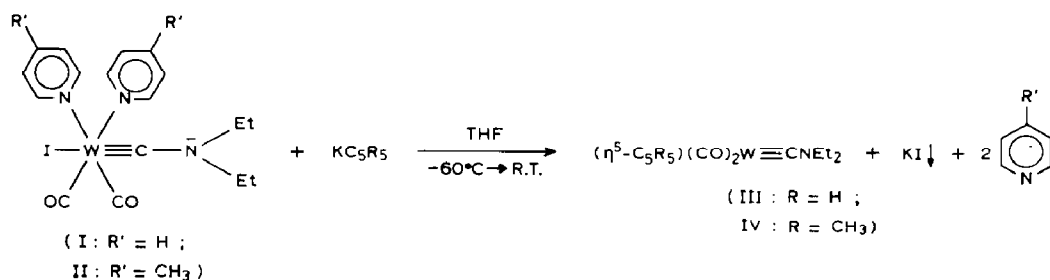
Im Rahmen unserer Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von Diethylaminocarin-Komplexen des Wolframs fanden wir in den substituierten Vertretern vom Typ $\text{I}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L} = \text{py}, \text{PMe}_3, \text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}, \text{MeNC}$; $\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen) [1–3] leicht zugängliche, thermisch stabile Verbindungen, welche ein vielfältiges Reaktivitätsmuster aufweisen. So konnte die leichte Substituierbarkeit des Iodid-Liganden gegen neutrale, sowie einfach und zweifach negativ geladene Nucleophile zur Synthese neuer, thermisch stabiler, kationischer, neutraler sowie anionischer Diethylaminocarin-Komplexe eingesetzt werden, bei denen sich Wolfram in einer niedrigen Oxidationszahl befindet [3–8]. Dagegen führt die oxidative Decarbonylierung von $\text{I}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ mit elementarem Iod zu siebenfach-koordinierten Carbin-Komplexen der Zusammensetzung $(\text{I})_3(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [1,2,9,10]. Diese Umwandlung niederwertiger, substituiertes Diethylaminocarin-Komplexe in carbonylhaltige Oxidationsprodukte mittels Iod wurde später als allgemein anwendbare Methode beim Halbsandwich-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ erfolgreich eingesetzt und führte zur Isolierung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$, einer reaktiven Verbindung mit "piano-stool"-Geometrie und *cis*-Anordnung der Iodid-Liganden [11]. Jedoch waren Reaktivitätsstudien an diesem Komplex dadurch eingeschränkt, dass $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ nur mit geringer Ausbeute aus *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und LiC_5H_5 dargestellt werden kann [12]. Unserer Vermutung nachgehend, ob eine Reduktion des Carbin-Komplexes durch C_5H_5^- verantwortlich für die niedrige Ausbeute sei, untersuchten wir die Reaktion von *trans*- $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ mit dem stärker reduzierenden KC_5Me_5 [13] und konnten IR-spektroskopisch nur noch Spuren der erwünschten Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ nachweisen [14]. In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage, ob die Einführung von leicht abspaltbaren Liganden mit einem stärkeren σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis als CO wie Pyridin und γ -Picolin (4-Mepy) in den Carbin-Komplex über eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall seine Reduktion in Gegenwart von C_5R_5^- ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) unterdrücken, die Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) in hoher Ausbeute ermöglichen und somit Untersuchungen über die Reaktivität ihrer Oxidationsprodukte erleichtern würden.

Präparative Ergebnisse

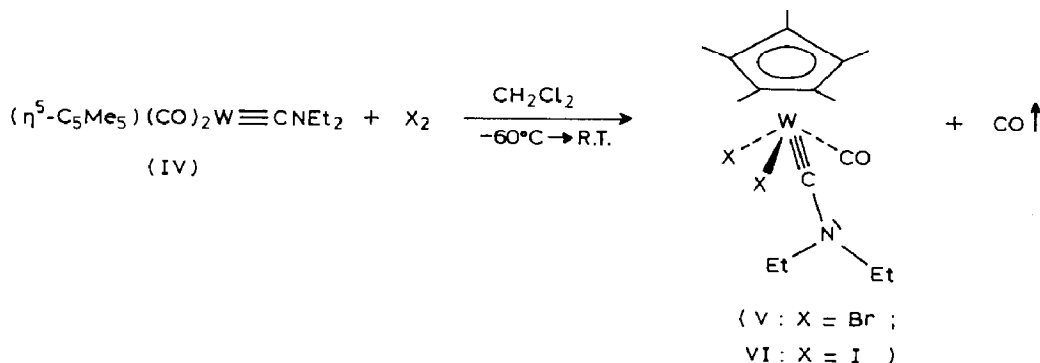
Analog zur Darstellung von $\text{I}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (I) [2] erhält man aus *trans*- $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und einem Überschuss an γ -Picolin in siedendem CH_2Cl_2 quantitativ $\text{I}(\text{CO})_2(4\text{-Mepy})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (II):



Aus der Umsetzung von I oder II mit KC_5R_5 ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) in THF lassen sich dann die Verbindungen III bzw. IV als hellgelbe bzw. intensivgelbe, mikrokristalline Pulver mit einer Ausbeute von 70–75 bzw. 65–70% isolieren:



Der Komplex IV ist in CH_2Cl_2 , Et_2O und Pentan sehr gut löslich und schmilzt in einer unter Argon abgeschmolzenen Kapillare bei 108°C ohne Zersetzung. Seine Lösungen sind geringfügig oxidationsempfindlich. Die Reaktion von IV mit X_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) im Molverhältnis 1/1 in CH_2Cl_2 führt unter Abspaltung eines CO-Liganden quantitativ zu den Oxidationsprodukten V und VI:



Verbindungen V und VI fallen in Form mikrokristalliner, violetter Pulver an, welche sich bei 118 bzw. 121°C zersetzen ohne zu schmelzen. Sie sind in CH_2Cl_2 sehr gut, in Et_2O und Pentan dagegen unlöslich. Ihre Lösungen sind hydrolyseempfindlich.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die IR-Spektren von II und IV zeigen im Carbonylbereich ($2200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) die aufgrund der *cis*-Anordnung der CO-Liganden erwarteten zwei Absorptionsbanden annähernd gleicher Intensität der kürzerwelligen, symmetrischen A_1 - und der längerwelligen, asymmetrischen B_1 -Schwingung. Dagegen weisen die Oxidationsprodukte V und VI im gleichen Bereich eine Absorptionsbande für die $\nu(\text{CO})$ -Stretschwingung des einzelnen CO-Liganden auf. Lage und Intensität der Absorptionen gehen aus Tabelle 1 hervor, in welcher zum Vergleich die $\nu(\text{CO})$ -Banden von I, III und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNET}_2$ (VII) [2,11] zusammengestellt sind.

Die Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden in IV bzw. V und VI im Vergleich zu III bzw. VII nach tieferen Wellenzahlen ist auf das stärkere σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden gegenüber seinem unsub-

Tabelle 1

$\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungsfrequenzen der Komplexe I–VII; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (a), Et_2O (b), n-Pentan (c)

Komplex	Lsm.	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})
I	a	1953vs, 1855vs
II	a	1951vs, 1852vs
III	a	1943vs, 1854vs
	b	1954vs, 1874vs
	c	1962vs, 1885vs
IV	a	1930vs, 1841vs
	b	1943vs, 1863vs
	c	1950vs, 1873vs
V	a	1987vs
VI	a	1984vs
VII	a	2008vs

stituierten Analogon zurückzuführen. Die starke π -Wechselwirkung der Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs der Diethylaminogruppe im Carbin-Liganden wird in den IR-Spektren der Komplexe I–VII in KBr (Tab. 2) durch eine starke Absorptionsbande zwischen $1530\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ sichtbar, welche einer $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann [2,11].

Sie spricht für die starke Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur **B** am Resonanzhybrid:

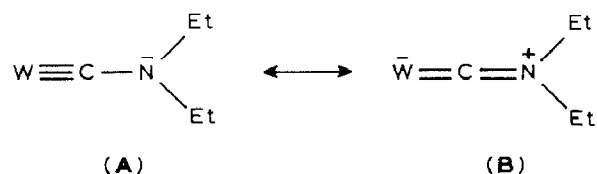


Tabelle 2

$\nu(\overline{\text{W}}=\text{C}=\text{N}^+\text{Et}_2)$ -Streckschwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) der Komplexe I–VII in KBr

Komplex	$\nu(\text{C}=\text{N})$
I	1533
II	1532
III	1578
IV	1570
V	1607
VI	1614
VII	1620

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

Das Vorliegen eines *cis*-Isomeren lässt sich bei den Verbindungen V und VI durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beweisen (Tab. 3). Aufgrund der *cis*-Anordnung der Halogen-Liganden besitzen die Moleküle nämlich kein Symmetrieelement und sind

Tabelle 3

$^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe II und IV–VI in CD_2Cl_2 ; chem. Verschiebungen in ppm rel. CDHCl_2 (δ 5.32 ppm); Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	NCH_2CH_3	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CH}_3$	NCH_2CH_3	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CH}_3$	T ($^\circ\text{C}$)
II	1.20(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	–	2.36(6,s)	3.27(4,q) $^3J(\text{HH})$ 7.3	7.07(4,m); 8.78(4,m)	+ 25
IV	1.26(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	2.16(15,s)	–	3.22(4,q) $^3J(\text{HH})$ 7.3	–	+ 25
V	1.32(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	2.10(15,s)	–	3.47(2,dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 13.2 $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X})$ 7.3; 3.50(2,dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 13.2 $^3J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{X})$ 7.3	–	0
VI	1.35(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	2.26(15,s)	–	3.46(2,dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 13.2 $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X})$ 7.3; 3.53(2,dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 13.2 $^3J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{X})$ 7.3	–	+ 25

chiral (Bei einer *trans*-Anordnung wären die Moleküle aufgrund der Existenz einer Spiegelebene achiral). Deswegen beobachtet man ausser dem Singulett für die Methyl-Protonen des C_5Me_5 -Liganden und dem Triplett für die Methyl-Protonen der Diethylaminogruppe vier überlagerte Quartetts für die diastereotopen Methylen-Protonen in den NMR-Spektren von V und VI, welche einem Spinsystem vom ABX_3 -Typ zugeordnet werden [11,15].

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

Das CO-Signal in den Oxidationsprodukten V und VI erscheint abgeschirmt als das CO-Signal in IV (Tab. 4) im Einklang mit früheren Befunden, wonach eine Verringerung der Elektronendichte am Metall verbunden mit einer Schwächung der Metall–CO-Rückbindung zu einer Hochfeldverschiebung des CO-Signals führt [16]. Dagegen wird das Carbin-C-Signal in V und VI im Vergleich zu IV tieffeldverschoben [1,2,11].

Tabelle 4

$^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Komplexe II und IV–VI in CD_2Cl_2 ; chem. Verschiebungen in ppm rel. CD_2Cl_2 (δ 53.8 ppm)

Komplex	$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$	NCH_2CH_3	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_3$	NCH_2CH_3	C_5Me_5	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{-Me}$	W-CO	W=C	T ($^\circ\text{C}$)
II	–	15.0	21.1	44.3	–	125.7; 150.0; 153.9	222.8	237.9	– 20
IV	11.6	14.4	–	45.8	104.0	–	231.1	268.7	– 20
V	12.2	14.7	–	49.7	108.2	–	224.5	306.0	0
VI	13.1	14.3	–	48.6	106.9	–	220.0	299.6	+ 20

Massenspektren

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden an den Komplexen V und VI durchgeführt. Sie zeigen beim elektronenstossinduzierten Zerfall ein recht einheitliches Verhalten. Ausgehend vom Molekulation-Peak geringer Intensität (V: $m/e = 589$, VI: $m/e = 685$; Massenzahlen bezogen auf die Isotope ^{184}W und ^{79}Br) beobachtet man die Abspaltung des CO-Liganden (V: $m/e = 561$, VI: $m/e = 657$) und anschliessend die Eliminierung eines Ethylradikals, die zum Ion $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{X})_2\text{WCN-Et}]^+$ (V: $m/e = 532$, VI: $m/e = 628$) führt. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Fragmentierungsverhalten anderer Diethylaminocarin-Komplexe [17]. Als Basispeak tritt in beiden Spektren das Fragment $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{X})_2\text{W}]^+$ (V: $m/e = 477$, VI: $m/e = 573$) auf.

Diskussion

Die Komplexe $\text{I}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L} = \text{py}$, 4-Mepy) erweisen sich als besonders geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese der Halbsandwich-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{R} = \text{H}$, Me). Wir nehmen an, dass die Einführung der guten Donor-Liganden Pyridin und γ -Picolin in die Koordinationssphäre des Metalls über eine Erhöhung der Elektronendichte die Reduktion der Komplexe $\text{I}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ in Gegenwart von C_5R_5^- zurückdrängt und somit verantwortlich für die erhebliche Steigerung der Gesamtausbeute an $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{R} = \text{H}$: 65–70%, $\text{R} = \text{Me}$: 60–65% bezogen auf *trans*- $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$) ist. Die äusserst niedrigen Ausbeuten an $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{R} = \text{H}$, Me), die bei den Umsetzungen von *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ mit LiC_5H_5 in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ (12%) [12] bzw. *trans*- $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ mit KC_5Me_5 (< 10%) [14] früher erzielt worden sind, scheinen diese Annahme zu bestätigen. Über eine oxidative Decarbonylierung mit Br_2 oder I_2 gelangt man ausgehend von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ zu den reaktiven Oxidationsprodukten $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{X})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{X} = \text{Br}$, I), deren Reaktionsverhalten zur Zeit untersucht wird.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Nicolet 5-DX FT IR-Spektrometer; ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: JEOL FT NMR-Spektrometer GX 270; Massenspektren: Massenspektrometer Varian MAT CH7, Elektronenstoss-Ionenquelle IXB. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer N_2 - bzw. Argon-Atmosphäre durchgeführt, wobei die Lösungsmittel sorgfältig getrocknet (Pentan, Et_2O und THF über Na; CH_2Cl_2 über P_2O_5 und Na/Pb-Legierung) und mit Stickstoff gesättigt waren. Das zur Filtration verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt, Korngrösse 0.063–0.2 mm) wurde im HV bei R.T. getrocknet, von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Verbindungen $\text{I}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ wurden nach [2] und [18] hergestellt.

*I(CO)*₂(4-Mepy)₂W≡CNEt₂ (II)

2.24 g (4.42 mmol) $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und 2 ml (20.5 mmol) γ -Picolin werden in 150 ml CH_2Cl_2 50 h unter Rückfluss erhitzt. Die Farbe der orangen Lösung nimmt dabei einen helleren Ton an. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel ab, trocknet den öligen Rückstand bei R.T. 3 h, nimmt ihn in möglichst wenig CH_2Cl_2

auf, kühlt auf -30°C ab und fällt mit einer vorgekühlten $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ -Mischung (1/4) II als mikrokristallinen, gelben Niederschlag aus, der nach Entfernung der überstehenden hellgelben Flüssigkeit im HV bei R.T. getrocknet wird. Ausbeute: 2.65 g (94% bez. auf $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$).

Gef.: C, 35.80; H, 3.85; I, 19.42; N, 6.67; O, 5.09; W, 28.67. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{IN}_3\text{O}_2\text{W}$ (637.17) ber.: C, 35.82; H, 3.80; I, 19.92; N, 6.59; O, 5.02; W, 28.85%.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (III)

Zur Suspension von 75 mg (0.72 mmol) KC_5H_5 (hergestellt aus KH und C_5H_6 in THF) in 40 ml THF tropft man bei -70°C eine Lösung von 300 mg (0.49 mmol) I in 80 ml THF. Man bringt die Suspension auf R.T. und rührt 45 min, wobei sich ihre Farbe nach gelbbraun ändert. Anschliessend entfernt man das Lösungsmittel im HV, nimmt den Rückstand in einer $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ -Mischung (2/1) auf, filtriert über Kieselgel (4×8 cm) ab, engt das Filtrat zur Trockne ein und kristallisiert das gelbe, mikrokristalline Pulver aus Pentan um. Ausbeute: 140 mg (73% bez. auf I). Die Identifizierung von III erfolgte durch ihr IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [12].

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (IV)

Zur Suspension von 120 mg (0.69 mmol) KC_5Me_5 (hergestellt aus KH und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ in THF) in 25 ml THF tropft man bei -60°C eine Lösung von 280 mg (0.44 mmol) II in 50 ml THF. Man bringt auf R.T. und rührt 45 min, wobei die Suspension einen schmutziggelben Ton annimmt. Man entfernt anschliessend das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in einer $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ -Mischung (1/1) auf, filtriert über Kieselgel (4×8) ab, engt das intensivgelbe Filtrat zur Trockne ein und kristallisiert den öligen Rückstand einmal aus Pentan um. Das intensivgelbe, mikrokristalline Pulver wird im HV bei R.T. getrocknet. Ausbeute: 140 mg (69% bez. auf II).

Gef.: C, 44.50; H, 5.64; N, 3.00; O, 7.33; W, 39.75. $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{W}$ (459.24) ber.: C, 44.46; H, 5.49; N, 3.05; O, 6.97; W, 40.03%.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Br})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (V)

Zur intensivgelben Lösung von 230 mg (0.50 mmol) IV in 20 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -60°C eine Lösung von 26 μl Br_2 (0.51 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 . Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich unter augenblicklicher Entfärbung der orangeroten Brom-Lösung von gelb nach orange. Man bringt auf R.T., rührt 2 h, wobei die Farbe der Lösung von orange über dunkelrot nach rotviolett umschlägt. Man engt anschliessend auf einige ml ein und fällt mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ (1/2) einen mikrokristallinen, violetten Niederschlag, der im HV bei R.T. mehrere Stunden getrocknet wird. Ausbeute: 250 mg (84% bez. auf IV).

Gef.: C, 32.18; H, 4.06; Br, 27.60; N, 2.27; O, 3.15; W, 30.82. $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{NOW}$ (591.05) ber.: C, 32.51; H, 4.26; Br, 27.04; N, 2.37; O, 2.71; W, 31.11%.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{I})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (VI)

Analog zur Darstellung von V bringt man 130 mg (0.28 mmol) IV und 0.28 mmol I_2 in CH_2Cl_2 bei -60°C zur Reaktion. Die unter sofortiger Entfärbung der violetten Iod-Lösung entstandene rosafarbene Lösung erwärmt man auf R.T. und rührt 1 h, wobei ihre Farbe nach dunkelrot umschlägt. Man engt anschliessend auf einige ml ein und fällt mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ (1/2) VI aus. Nach der Trocknung bei

+ 50 °C im HV isoliert man VI als einen violetten, analysenreinen Feststoff. Ausbeute: 165 mg (85% bez. auf IV).

Gef.: C, 27.91; H, 3.72; I, 37.64; N, 2.02; O, 2.57; W, 27.18. $C_{16}H_{25}I_2NOW$ (685.04) ber.: C, 28.05; H, 3.68; I, 37.05; N, 2.04; O, 2.34; W, 26.84%.

Dank

Wir danken Herrn M. Barth, Frl. U. Graf und Frl. L. Eidel für die Durchführung der Elementaranalysen sowie Herrn Prof. Dr. H.G. Alt für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 A.C. Filippou, E.O. Fischer und R. Paciello, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 127.
- 2 A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* 339 (1988) 309.
- 3 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.
- 4 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 69.
- 5 A.C. Filippou, E.O. Fischer, K. Öfele und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 11.
- 6 A.C. Filippou, E.O. Fischer, H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) 59.
- 7 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) C1.
- 8 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 331.
- 9 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 10 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *Z. Naturforsch. B.*, im Druck.
- 11 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) C35.
- 12 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) C27.
- 13 J.E. Bercaw, R.H. Marvich, L.G. Bell und H.H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1219.
- 14 A.C. Filippou und E.O. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 15 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1983.
- 16 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 17 W. Kalbfus, E.O. Fischer und J.W. Buchler, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) 79.
- 18 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C53.