

Übergangsmetall–Carbin-Komplexe

LXXXVI *. Synthese mono-, bis-, und tris-Trimethylphosphan-substituierter Diethylaminocarbin-Komplexe des Wolframs

Alexander Constantin Filippou, Ernst Otto Fischer * und Jun Okuda

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

(Eingegangen den 17. Juli 1987)

Abstract

The reaction of *trans*-I(CO)₄W≡CNEt₂ (I) with a slight excess of PMe₃ results in the replacement of one carbonyl group to give *mer*-I(CO)₃(PMe₃)W≡CNEt₂ (II). Complex II reacts at room temperature with additional PMe₃ under CO replacement to give a mixture of *cis*- and *trans*-dicarbonyl-I(CO)₂(PMe₃)₂W≡CNEt₂ (III, IV). Complexes III and IV, which can be separated by column chromatography, isomerize slowly at room temperature, the thermodynamic equilibrium favouring the more stable *trans* complex IV. The *cis* isomer III can be obtained from I(CO)₂py₂W≡CNEt₂ (V) and PMe₃. Another CO ligand can be eliminated from III or IV by an excess of PMe₃ in boiling hexane and gives *mer*-I(CO)(PMe₃)₃W≡CNEt₂ (VI). Moreover complex VI can be prepared by oxidative decarbonylation from III or IV by iodine and subsequent reduction of the intermediate, an isolable, seven-coordinated carbyne complex formulated as (I)₃(CO)(PMe₃)₂W≡CNEt₂ (VII), by two equivalents of PMe₃.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von *trans*-I(CO)₄W≡CNEt₂ (I) mit einem leichten Überschuss an PMe₃ führt unter Substitution einer CO-Gruppe zu *mer*-I(CO)₃(PMe₃)W≡CNEt₂ (II). Komplex II reagiert bei Raumtemperatur mit weiterem PMe₃ unter CO-Substitution zu einer Mischung von *cis*- und *trans*-Dicarbonyl-I(CO)₂(PMe₃)₂W≡CNEt₂

* LXXXV. Mitteilung s. Ref. 1.

(III, IV). Die Komplexe III und IV, welche durch Säulenchromatographie voneinander getrennt werden können, isomerisieren langsam bei Raumtemperatur, wobei das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite des stabileren *trans*-Komplexes liegt. Das *cis*-Isomere III kann aus $\text{I}(\text{CO})_2\text{py}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (V) und PMe_3 gewonnen werden. Die Eliminierung eines weiteren CO-Liganden in III oder IV gelingt mit überschüssigem PMe_3 in siedendem Hexan und führt zu *mer*- $\text{I}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (VI). Komplex VI kann darüber hinaus durch oxidative Decarbonylierung aus III oder IV mit Jod und anschließende Reduktion des intermediär auftretenden, isolierbaren, siebenfach-koodinierten Carbin-Komplexes der allgemeinen Formel $(\text{I})_3(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (VII) mit zwei Moläquivalenten PMe_3 dargestellt werden.

Einleitung

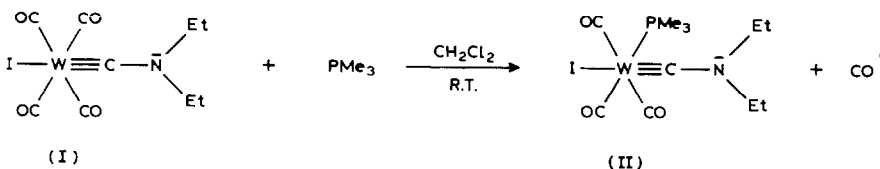
Das Reaktionsverhalten von Carbin-Komplexen gegenüber PMe_3 wird entscheidend vom Zentralmetall, Koordinationssphäre sowie Ladung des Komplexes beeinflusst. Eine Vielzahl von Reaktionsprodukten wird daher beobachtet. So führt die Umsetzung von Chrom-Carbin-Komplexen des Typs *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{CR}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) mit PMe_3 unter Angriff auf das elektrophile Carbin-C-Atom zu 1:1-Addukten, während bei analogen Wolfram-Carbin-Komplexen gleichzeitig eine CO-Abspaltung unter Bildung substituierter Ylid-Komplexe erfolgt [2]. Die Reaktion kationischer Carbin-Komplexe mit PMe_3 führt unter einfachem Angriff auf das Carbin-C-Atom zu kationischen Ylid-Komplexen [3] oder unter zweifachem Angriff nach Abspaltung des Carbin-Liganden zur Isolierung kationischer Halbylide [4]. Substituierte Carbin-Komplexe vom Typ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CR}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$) reagieren dagegen mit PMe_3 unter Insertion eines CO-Liganden in die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung zu η^1 - und η^2 -Ketenyl-Komplexen [5]. Die Synthese einfacher Substitutionsprodukte gelingt, wenn man die schwache Bindung von Pyridin-Liganden in substituierten Carbin-Carbonyl-Komplexen vom Typ $\text{Cl}(\text{CO})_2\text{py}_2\text{W}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4}$) zur Einführung von PMe_3 ausnutzt [6,7], während die Reduktion der Alkyldin-Komplexe $\text{X}_3(\text{PMe}_3)_3\text{W}\equiv\text{CR}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{CMe}_3, \text{Ph}$) in Gegenwart von PMe_3 zu Carbin-Komplexen der Zusammensetzung $\text{X}(\text{PMe}_3)_4\text{W}\equiv\text{CR}$ führt ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{CMe}_3, \text{Ph}$) [7,8].

Darüber hinaus beobachtet man bei der Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{W}(\text{PMe}_3)_4$ mit AlMe_3 die Bildung von $\text{Cl}(\text{PMe}_3)_4\text{W}\equiv\text{CH}$ [8], während die Reaktion von WMe_6 mit PMe_3 zu $\text{Me}(\text{PMe}_3)_4\text{W}\equiv\text{CMe}$ führt [9].

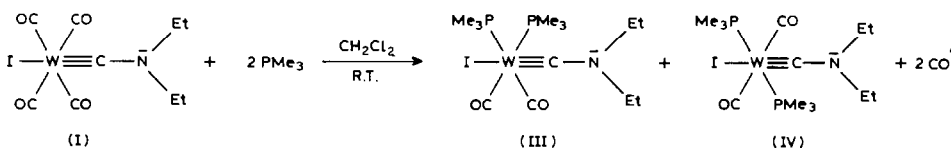
Bereits in der Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass die Einführung einer Diethylaminogruppe in den Carbin-Liganden einen starken Einfluss auf die Reaktivität der Carbin-Komplexe ausübt. So bleibt bei der Umsetzung substituierter Diethylaminocarbin-Komplexe vom Typ $\text{X}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$; $\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen) mit anionischen Nucleophilen im Gegensatz zur Reaktion analoger Phenyl- oder Methylcarbin-Komplexe die Insertion eines CO-Liganden in die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung aus [10–13]. Man erhält stattdessen Substitutionsprodukte, welche sonst schwer zugänglich sind [1,14,15]. Ihre Reaktion mit dianionischen Nucleophilen führt dagegen zu anionischen Carbin-Komplexen [16]. In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage nach dem Reaktionsverhalten nicht substituierter Diethylaminocarbin-Komplexe gegenüber PMe_3 .

Präparative Ergebnisse

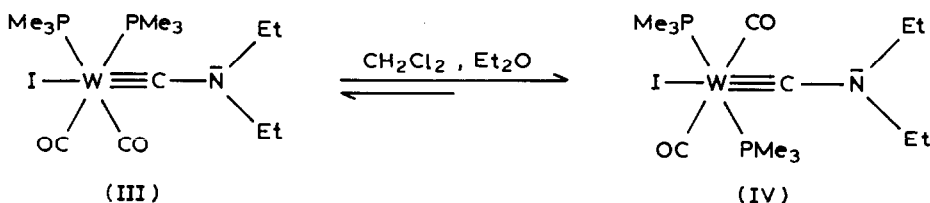
Die Reaktion von *trans*-I(CO)₄W≡CNEt₂ (I) [17] mit PMe₃ im Molverhältnis 1/1.1 führt innerhalb 3.5 h bei R.T. unter Abspaltung eines CO-Liganden zur Bildung von *mer*-I(CO)₃(PMe₃)W≡CNEt₂ (II):



Der Komplex II lässt sich nach chromatographischer Reinigung als gelboranges, mikrokristallines Pulver isolieren, welches in CH₂Cl₂ und Et₂O sehr gut, in Pentan dagegen nur mässig löslich ist. Es schmilzt bei +70°C ohne Zersetzung. Lässt man dagegen einen Überschuss an PMe₃ (Molverhältnis I/PMe₃ = 1/2.4) auf I länger (Reaktionszeit 19 h) einwirken, so bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe des Monosubstitutionsproduktes II stehen. Man beobachtet stattdessen die Bildung eines Isomergemisches aus *cis*- und *trans*-Dicarbonyl-I(CO)₂(PMe₃)₂W≡CNEt₂ (III, IV):

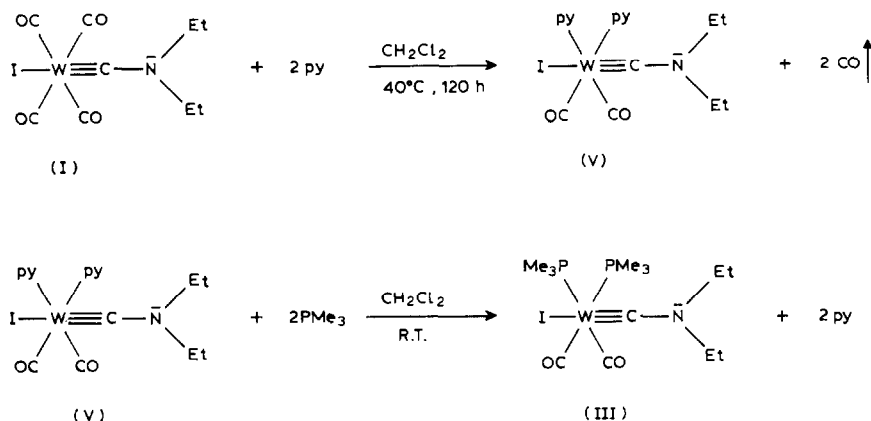


Die Verbindungen III und IV, welche auch aus *mer*-I(CO)₃(PMe₃)W≡CNEt₂ und PMe₃ erhalten werden können, lassen sich chromatographisch trennen und als intensivgelbes bzw. blaugelbes, mikrokristallines Pulver isolieren. Sie sind in CH₂Cl₂ und Et₂O sehr gut, in Pentan dagegen wenig (III) bzw. gut löslich (IV). Die Komplexe III und IV schmelzen jeweils bei 98 und 93°C ohne Zersetzung. IR-spektroskopische Untersuchungen der nach Aufnahme der Schmelzen in Et₂O erhaltenen Lösungen zeigen jedoch, dass beim Erwärmen eine geringe Isomerisierung stattgefunden hat. Eine gegenseitige, langsame Umwandlung von III und IV wird auch in Lösung bei R.T. beobachtet. Das thermodynamische Gleichgewicht liegt auf der Seite des stabileren *trans*-Komplexes IV:



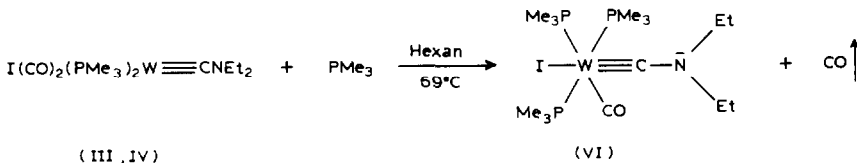
Die Durchführung der Umsetzung von I mit einem Überschuss an PMe₃ in THF erfordert längere Reaktionszeiten führt dafür aber zur Erhöhung der Ausbeute an III und IV, weil Nebenreaktionen, welche auf den Angriff von PMe₃ auf das Lösungsmittel CH₂Cl₂ und der Entstehung ionischer Produkte zurückzuführen sind, dadurch unterdrückt werden [18,19].

Die Reindarstellung vom *cis*-Isomeren III gelingt, wenn man die geringe thermische Stabilität von $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ zur Einführung zweier schwach gebundenen Pyridin-Liganden ausnutzt und diese anschliessend gegen PMe_3 substituiert:



Verbindung V lässt sich als ockergelbes, mikrokristallines Pulver isolieren und ist in CH_2Cl_2 sehr gut, in Et_2O und Pentan dagegen wenig löslich.

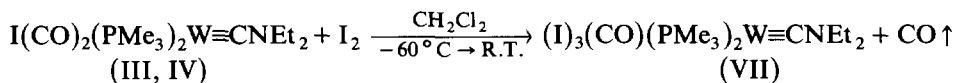
Die Komplexe III und IV reagieren erst in siedendem Hexan mit überschüssigem PMe_3 unter Austausch eines weiteren CO-Liganden zu *mer*- $\text{I}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (VI):

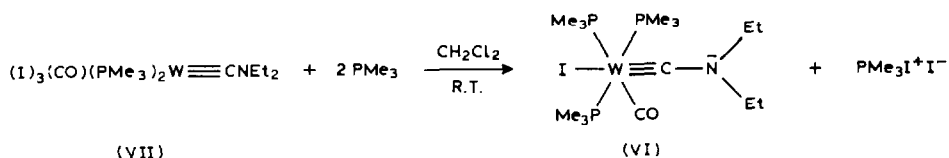


Der Komplex VI lässt sich nach chromatographischer Reinigung in Form kleiner, gelber Kristalle isolieren, welche in CH_2Cl_2 und Et_2O sehr gut, in Pentan dagegen mässig löslich sind. Die Kristalle färben sich beim Erwärmen in einer unter Argon abgeschmolzenen Kapillare bei 120°C braun und schmelzen bei $160\text{--}165^\circ\text{C}$ ohne Zersetzung.

Ausgehend von III oder IV gelangt man durch oxidative Decarbonylierung mit I_2 zum neutralen, siebenfach-koodinierten Carbin-Komplex der Zusammensetzung $\text{I}_3(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (VII).

Die Verbindung VII reagiert in einer zweiten Redoxreaktion mit zwei Moläquivalenten PMe_3 unter Abspaltung von $\text{PMe}_3\text{I}^+\text{I}^-$ zu VI. Auf diesem Weg lässt sich somit die Verbindung VI unter mildereren Bedingungen aus III bzw. IV gewinnen:





Verbindung VII lässt sich in Form eines mikrokristallinen, grünen Pulvers isolieren, welches in CH_2Cl_2 mit weinroter Farbe löslich ist. Die Lösungen sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Das IR-Spektrum von II zeigt im Carbonylbereich ($2200\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$), die aufgrund gruppentheoretischer Überlegungen unter Berücksichtigung der lokalen C_{2v} -Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts erwarteten drei Absorptionsbanden der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Rasse A_1 ($A_1^{(1)}$ und $A_1^{(2)}$) und B_1 [20]. Die kürzerwellige Absorptionsbande muss aufgrund ihrer Lage und Intensität der $A_1^{(2)}$ -Schwingung zugeordnet werden, welche hauptsächlich von zwei *trans*-ständig zueinander angeordneten CO-Liganden stammt [21]. In Analogie zu früheren Befunden beim ähnlich aufgebauten Komplex *mer*- $\text{Cl}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{W}\equiv\text{CN}^c\text{hex}_2$ [22] ordnen wir die Bande bei 1969 cm^{-1} der $A_1^{(1)}$ -, die bei 1932 cm^{-1} der B_1 -Schwingung zu (Tab. 1, Lsm. CH_2Cl_2). Während man in den IR-Spektren der Komplexe III und V, die von den *cis*-ständig zueinander angeordneten CO-Liganden, stammenden zwei Absorptionsbanden annähernd gleicher Intensität der kürzerwelligen, symmetrischen A_1 -Schwingung und der längerwelligen, asymmetrischen B_1 -Schwingung beobachtet [23], sieht man bei IV aufgrund der *trans*-Anordnung der CO-Liganden nur eine

Tabelle 1

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

Komplex	Lösungsmittel	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$
II	a	2044w, 1969m, 1932s
	b	2045w, 1973m, 1939s
	c	2049w, 1980m, 1945s
III	a	1970vs, 1884vs
	b	1978vs, 1900vs
IV	a	1870vs
	b	1882vs
	c	1888vs
V	a	1953vs, 1855vs
VI	a	1836vs
	b	1860vs
	c	1869vs
VII	a	1912vs

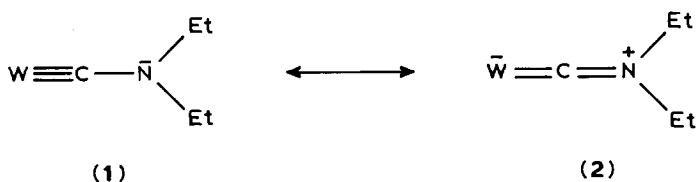
Tabelle 2

 $\nu(\text{W}\equiv\text{C}-\bar{\text{N}}\langle\rangle)$ -Streckschwingungsfrequenzen der Komplexe I–VII in KBr

Komplex	$\nu(\text{C}=\text{N})$ (cm^{-1})
I	1597
II	1568
III	1537
IV	1536
V	1533
VI	1513
VII	1613

infrarotaktive $\nu(\text{CO})$ -Schwingung. Die Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden von V nach tieferen Wellenzahlen im Vergleich zu III ist auf das stärkere σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis von Pyridin gegenüber PMe_3 zurückzuführen. Schliesslich geben die Komplexe VI und VII eine Absorptionsbande für die Streckschwingung des einzelnen CO-Liganden. Die starke π -Wechselwirkung der Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs der Diethylaminogruppe wird in den IR-Spektren der Komplexe I–VII in KBr (Tab. 2) durch eine starke Absorptionsbande zwischen 1510 – 1620 cm^{-1} sichtbar, welche einer $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann.

Sie spricht für die starke Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur 2 am Resonanzhybrid:



Aufgrund des stärkeren σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnisses von PMe_3 im Vergleich zu CO, führt die Einführung der PMe_3 -Liganden zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Metall und somit gleichzeitig zu einer Verringerung des Anteils der mesomeren Grenzformel 2 am Resonanzhybrid. Deswegen beobachtet man beim Übergang von I zu VI eine Verschiebung der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionsbande nach tieferen Wellenzahlen.

Die Erhöhung der Oxidationszahl in VII verbunden mit einer Abnahme der Elektronendichte am Metall übt dagegen den umgekehrten Effekt aus.

¹H-NMR-Spektren

In den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen II–VII (Tab. 3) beobachtet man ausser dem charakteristischen Triplett und Quartett für die Methyl- bzw. Methylenprotonen der Diethylaminogruppe im Carbin-Liganden, die Signale für die PMe_3 -Liganden in II–IV, VI und VII und die chemisch identischen Pyridin-Liganden in V. Die chemische Äquivalenz der zwei PMe_3 -Liganden in III, IV und VII wird durch das Auftreten von einem Singulett in den ³¹P-entkoppelten ¹H-NMR-Spektren von III, IV und VII bestätigt. Dagegen beobachtet man im ³¹P-entkoppelten ¹H-NMR-Spektrum von VI, statt einem Dublett und einem Multipllett, zwei Singu-

Tabelle 3

¹H-NMR-Daten der Verbindungen II–VII in CD₂Cl₂; chem. Verschiebungen in δ (ppm) rel. CDHCl₂ (δ 5.32 ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	NCH ₂ CH ₃	P(CH ₃) ₃	NCH ₂ CH ₃	C ₅ H ₅ N	T (° C)
II	1.20 (6,t) ³ J(HH) 7.1	1.68 (9,d) ² J(PH) 8.5	3.18 (4,q) ³ J(HH) 7.1	–	–20
III	1.19 (6,t) ³ J(HH) 7.3	1.63 (18,m)	3.16 (4,q) ³ J(HH) 7.3	–	+20
IV	1.19 (6,t) ³ J(HH) 7.3	1.73 (18,m)	3.14 (4,q) ³ J(HH) 7.3	–	+20
V	1.21 (6,t) ³ J(HH) 7.3	–	3.30 (4,q) ³ J(HH) 7.3	7.27 (4,m); 7.79 (2,m); 8.98 (4,m)	+20
VI	1.09 (6,t) ³ J(HH) 7.1	1.49 (9,d) ² J(PH) 6.3; 1.63 (18,m)	3.07 (4,q) ³ J(HH) 7.1	–	–20
VII	1.28 (6,t) ³ J(HH) 7.2	2.02 (18,m)	3.58 (4,q) ³ J(HH) 7.2	–	–20

letts der relativen Intensität 1/2, welche für das Vorliegen zweier Sorten von PMe₃-Liganden im Verhältnis 1/2 sprechen [18].

¹³C-NMR-Spektren

Im ¹³C-NMR-Spektrum von II wird das intensivere, abgeschirmtere CO-Signal bei 198.9 ppm den zwei *trans*-ständig zueinander angeordneten CO-Liganden, das schwächere, entschirmtere CO-Signal bei 202.0 ppm dem einen zum PMe₃-Liganden *trans*-ständig angeordneten CO-Liganden zugeordnet (Tab. 4). Diese Zuordnung basiert auf früheren Befunden, wonach CO-Liganden in substituierten Carbonyl-Komplexen der VI. Nebengruppe, die *trans*-ständig zu Liganden mit einem grösseren σ-Donor/π-Akzeptor-Verhältnis als CO am Metall koordiniert sind, Signale bei tieferem Feld, als *cis*-ständig dazu angeordnete Liganden liefern [24]. Deswegen wird das Signal für die zwei chemisch äquivalenten CO-Liganden in III, welche jeweils zu einem PMe₃-Liganden *trans*-ständig am Metall gebunden sind, bei tieferem Feld als das analoge Signal in IV beobachtet, das von den chemisch äquivalenten CO-Liganden, die *cis*-ständig zu beiden PMe₃-Liganden angeordnet sind, stammt (Tab. 4).

Ein weiteres Indiz für die relative Lage der Liganden in den Komplexen II–VII gibt die Multiplizität der Signale sowie die Grösse der beobachteten Kopplungskonstanten. Bereits früher konnte gezeigt werden, dass in substituierten Carbonyl-Komplexen des Wolframs die ²J(PC)-*trans*-Kopplungskonstanten stets grösser als die analogen *cis*-Kopplungskonstanten sind [25,26]. So beobachtet man aufgrund der *cis*-Anordnung der PMe₃-Liganden zum Carbin-Liganden in den Komplexen II, III, IV, VI und VII vergleichbar kleine Kopplungskonstanten für die Kopplung des Carbin-C-Kerns mit den ³¹P-Kernen. Das CO-Signal von VI ist, aufgrund der grossen Kopplung mit dem ³¹P-Kern der *trans*-ständig zum CO angeordneten PMe₃-Gruppe und der kleinen Kopplung mit den zwei magnetisch äquivalenten

Tabelle 4

¹³C-NMR-Daten der Komplexe II–VII in CD₂Cl₂; chem. Verschiebungen in δ (ppm) rel. CD₂Cl₂ (δ 53.8); Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	NCH ₂ CH ₃	P(CH ₃) ₃	NCH ₂ CH ₃	C ₅ H ₅ N	W–CO	W≡C	T (°C)
II	14.2	19.9(d) ¹ J(PC) 30.3	44.6(d) ⁴ J(PC) 2.9	–	198.9(d) ² J(PC _{cis}) 7.8; ^a 202.0(d) ² J(PC _{trans}) 35.2 ^a	241.0(d) ² J(PC) 8.8	–20
III	14.2	20.6(m) ^b	43.5(t) ⁴ J(PC) 2.3	–	211.8(m) ^b	236.1(t) ² J(PC) 9.1	–20
IV	14.6	22.5(m) ^b	45.1(t) ⁴ J(PC) 3.4	–	205.2(t) ² J(PC) 6.9	246.3(t) ² J(PC) 10.3	–20
V	15.0	–	44.2	124.9; 137.8; 154.6	222.4	237.8	–20
VI	14.5	22.0(m) ^b ; 23.0(m) ^b	44.0(m) ^b	–	220.0(dt) ² J(PC _{cis}) 6.8 ^a ² J(PC _{trans}) 40.0 ^a	240.2(q) ² J(PC) 9.8	–20
VII	14.4	19.4(m) ^b	45.9 ^c	–	233.4(t) ² J(PC) 39.7	284.3(t) ² J(PC) 10.2	0

^a Unter ²J(PC_{cis}) versteht man die Kopplung des ³¹P-Kerns mit dem ¹³C-Kern der *cis*-ständig zum Phosphor-enthaltenden Liganden angeordneten CO-Gruppe. ^b Für die Angabe der chemischen Verschiebung wurde das Zentrum des Multiplettsignals gewählt. ^c Die Kopplung mit den ³¹P-Kernen über vier Bindungen wird nicht beobachtet.

³¹P-Kernen der *cis*-ständig zum CO angeordneten PMe₃-Liganden, in ein Dublett von Triplets aufgespalten. Daher ist auch das CO-Signal in IV in ein Triplett mit kleiner Kopplungskonstante aufgespalten.

Tabelle 5

³¹P-NMR-Daten der Komplexe II–IV, VI und VII in CD₂Cl₂ bei –20 °C; chem. Verschiebungen in δ (ppm) rel. ext. 85% H₃PO₄-Lösung, Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	³¹ P
II	–42.3 (¹ J(¹⁸³ W– ³¹ P) 244.2)
III	–42.3 (¹ J(¹⁸³ W– ³¹ P) 229.5)
IV	–37.7 (¹ J(¹⁸³ W– ³¹ P) 271.0)
VI	–34.9(d) (¹ J(¹⁸³ W– ³¹ P) 273.4, ² J(³¹ P– ³¹ P) 19.5); –41.5(t) (¹ J(¹⁸³ W– ³¹ P) 205.0, ² J(³¹ P– ³¹ P) 19.5)
VII	–29.6 (¹ J(¹⁸³ W– ³¹ P) 178.2)

³¹P-NMR-Spektren

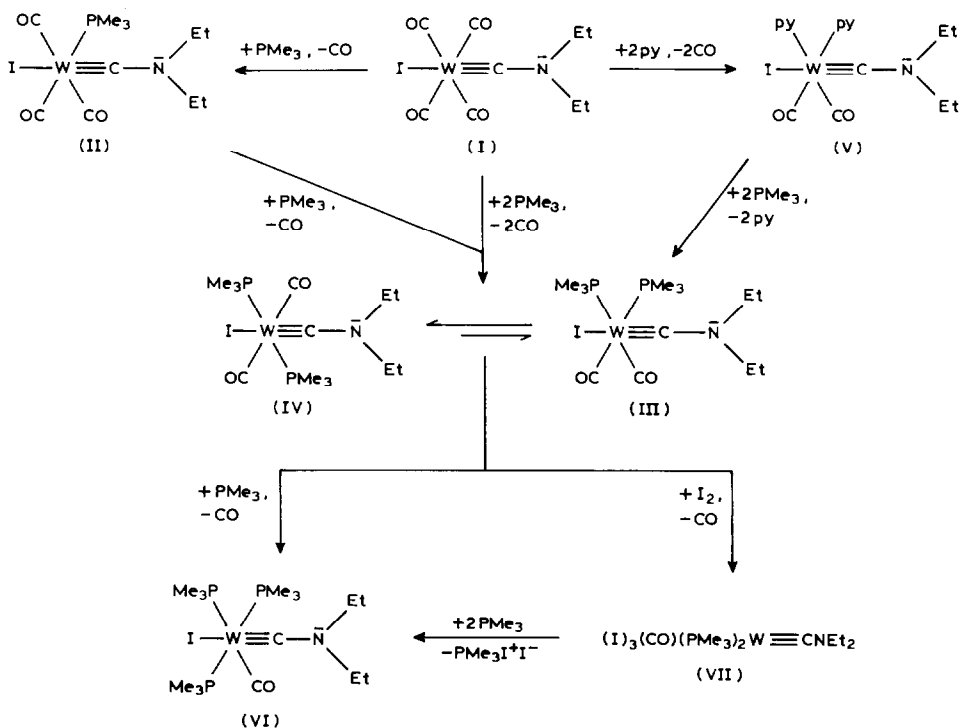
Das Auftreten eines Singulets in den ³¹P-NMR-Spektren von III, IV und VII bestätigt die chemische Äquivalenz der zwei PMe₃-Liganden in diesen Komplexen (Tab. 5). Im ³¹P-NMR-Spektrum von VI beobachtet man ein Dublett und ein Triplett wegen der Kopplung der zwei verschiedenen, im Molverhältnis 1/2 vorliegenden ³¹P-Kerne.

Diskussion

Die Einführung einer Diethylaminogruppe in den Carbin-Liganden ruft im Einklang mit früheren Befunden [1,14–16] eine starke Änderung des Reaktionsverhaltens der Carbin-Komplexe hervor. So wird der Angriff des nucleophilen PMe₃ auf das elektrophile Carbin-C-Atom unterbunden. Wie aus Schema 1 hervorgeht, beobachtet man stattdessen die Entstehung von Substitutionsprodukten unter CO-Abspaltung.

Die relative Anordnung der Liganden in den sechsfach-koordinierten Diethylaminocarbin-Komplexen II–VI kann mit Hilfe der IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR und ³¹P-NMR-Daten eindeutig bestimmt werden, wie man am Beispiel vom Komplex VI demonstrieren kann (Fig. 1).

Das Isomere **B** kann aufgrund der beobachteten zwei Signale im ³¹P-NMR-Spektrum ausgeschlossen werden. Darüber hinaus ist das CO-Signal im ¹³C-NMR-



Schema 1. Reaktionsschema der erhaltenen Substitutionsprodukte aus der Umsetzung von *trans*-I(CO)₄W≡CNEt₂ (I) mit PMe₃.

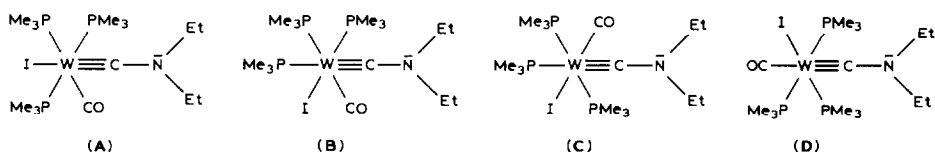


Fig. 1. Mögliche Stereoisomere von VI.

Spektrum wegen einer grossen und einer kleinen Kopplung in ein Dublett von Triplets aufgespalten. Deswegen muss der CO-Ligand *trans*- zu einem und *cis*-ständig zu den zwei anderen PMe_3 -Liganden angeordnet sein. Isomere C und D scheiden somit ebenfalls aus. In Übereinstimmung mit der Struktur A und der *cis*-Anordnung des Carbin- zu den drei PMe_3 -Liganden, ist das Carbin-C-Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum von VI in ein Quartett aufgespalten.

Über die Struktur des durch Oxidation mit I_2 aus III oder IV erhaltenen Carbin-Komplexes VII kann ohne eine Röntgenstrukturanalyse keine eindeutige Aussage gemacht werden, zumal, wie bereits früher gezeigt wurde, drei wichtige, geometrische Anordnungen in siebenfach-koodinierten Komplexen möglich sind, welche sich ausserdem, aufgrund des geringen, energetischen Unterschieds leicht ineinander umwandeln [27,28]. Die spektroskopischen Daten von VII sprechen für eine symmetrische Anordnung der chemisch äquivalenten PMe_3 -Liganden bezüglich sowohl des CO- als auch des Carbin-Liganden. Da darüber hinaus Lösungen von VII in 1,2-Dichlorethan den Strom nicht leiten, dürften ionische, sechsfach-koodinierte Spezies vom Typ $[(\text{I})_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+ \text{I}^-$ in Lösung auszuschliessen sein. Die Leitfähigkeitsmessungen konnten nicht in Aceton oder Nitromethan durchgeführt werden, da VII mit diesen Lösungsmitteln unter Freisetzung von Iodid-Ionen und CO-Eliminierung reagiert [18]. Die hohe Reaktivität der Verbindung VII lässt sich zur Synthese weiterer, substituierter Carbin-Komplexe einsetzen, wie erste Umsetzungen mit anderen Reduktionsmitteln ausser PMe_3 bereits zeigen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Nicolet 5-DX FT-IR-Spektrometer; ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren: JEOL FT-NMR-Spektrometer FX 90Q und GX 400. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in N_2 - oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Pentan, Et_2O , THF über Na , CH_2Cl_2 über P_2O_5 und Na/Pb -Legierung) und mit N_2 gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt, Korngrösse 0.063–0.2 mm) wurde bei R.T. im Hochvakuum getrocknet, von Sauerstoff befreit und unter N_2 aufbewahrt. Die Verbindung I wurde nach [17] dargestellt.

mer-I(CO)₃(PMe₃)W≡CNEt₂ (II)

Zur orangen Lösung von 430 mg (0.85 mmol) I in 30 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -40°C 0.1 ml (0.98 mmol) PMe_3 , bringt auf R.T., rührt 3.5 h bei R.T., zieht anschliessend das Lösungsmittel aus dem intensivgelben Solvat ab, nimmt den öligen Rückstand in möglichst wenig CH_2Cl_2 auf und chromatographiert bei -5°C an Kieselgel (3 × 30 cm). Mit Pentan/ Et_2O (5/1) lassen sich im Vorlauf 20

mg (0.03 mmol) von IV als schwachgelbe Zone abtrennen. Danach eluiert man mit Pentan/Et₂O (1/1) eine intensivgelbe Zone, aus welcher nach Entfernen des Lösungsmittels bei -5 °C II als gelboranges, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 360 mg (76% bez. auf I).

Gef.: C, 23.95; H, 3.55; I, 22.44; N, 2.47; O, 8.51; P, 5.69; W, 33.24. C₁₁H₁₉INO₃PW (555.00) ber.: C, 23.81; H, 3.45; I, 22.87; N, 2.52; O, 8.65; P, 5.58; W, 33.13%.

cis-I(CO)₂(PMe₃)₂W≡CNEt₂ (III) und trans-I(CO)₂(PMe₃)₂W≡CNEt₂ (IV)

Zu der orangen Lösung von 490 mg (0.97 mmol) I gibt man bei -40 °C 0.24 ml (2.36 mmol) PMe₃, bringt auf R.T. und rührt bei R.T. 19 h, wobei unter Gasen die Farbe der Lösung von orange nach gelb umschlägt. Man zieht anschliessend das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in möglichst wenig CH₂Cl₂ auf und chromatographiert bei -5 °C an Kieselgel. Mit Pentan/Et₂O (3/1) eluiert man eine schwachgelbe Zone, aus welcher nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0 °C IV als blassgelbes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 210 mg (36% bez. auf I).

Gef.: C, 26.12; H, 4.68; I, 20.75; N, 2.22; O, 5.02; P, 10.11; W, 30.24. C₁₃H₂₈INO₂P₂W (603.07) ber.: C, 25.89; H, 4.68; I, 21.04; N, 2.32; O, 5.31; P, 10.27; W, 30.49%.

Mit Et₂O/Pentan (2/1) eluiert man anschliessend eine intensivgelbe Zone, aus welcher nach Abziehen des Lösungsmittels bei 0 °C III als intensivgelbes, mikrokristallines Pulver erhalten wird. Ausbeute: 210 mg (36% bez. auf I).

Gef.: C, 26.09; H, 4.80; I, 20.60; N, 2.27; O, 5.34; P, 9.76; W, 30.69. C₁₃H₂₈INO₂P₂W (603.07) ber.: siehe oben.

I(CO)₂py₂W≡CNEt₂ (V)

Zu der orangen Lösung von 740 mg (1.46 mmol) I in 50 ml CH₂Cl₂ gibt man bei -40 °C 0.3 ml (3.72 mmol) Pyridin, bringt auf R.T. und erhitzt unter Rückfluss 120 h, wobei sich die Farbe der Lösung ins Gelbe aufhellt. Man engt dann auf einige ml ein und fällt mit Et₂O/Pentan (1/1) V aus. Das ockergelbe, mikrokristalline Pulver wird im HV bei R.T. 2 h getrocknet. Ausbeute: 840 mg (94% bez. auf I).

Gef.: C, 33.51; H, 3.41; I, 20.70; N, 7.01; O, 5.12; W, 29.95. C₁₇H₂₀IN₃O₂W (609.12) ber.: C, 33.52; H, 3.31; I, 20.83; N, 6.90; O, 5.25; W, 30.18%.

cis-I(CO)₂(PMe₃)₂W≡CNEt₂ (III) aus V und PMe₃

Zu der braungelben Lösung von 320 mg (0.53 mmol) V in 20 ml CH₂Cl₂ gibt man bei R.T. 0.11 ml (1.08 mmol) PMe₃. Die Farbe der Lösung nimmt sofort einen helleren Ton an. Man rührt bei R.T. 40 min, zieht dann das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand bei -50 °C in möglichst wenig Et₂O auf und fällt mit Pentan III aus. Das intensivgelbe Pulver wird bei R.T. im HV 2 h getrocknet. Ausbeute: 310 mg (97% bez. auf V). Die Identifizierung von III erfolgte durch IR-, ¹H-NMR- sowie ¹³C-NMR-Spektren.

mer-I(CO)(PMe₃)₃W≡CNEt₂ (VI)

Zu einer Suspension von 180 mg (0.3 mmol) III in 20 ml Hexan gibt man bei R.T. 0.12 ml PMe₃ (1.18 mmol) und erhitzt unter Rückfluss 5 h, wobei sich die Suspension in eine gelbe Lösung umwandelt. Man zieht anschliessend das

Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in möglichst wenig CH_2Cl_2 auf und chromatographiert an Kieselgel bei -5°C . Mit Pentan/ Et_2O (2/1) eluiert man eine gelbe Zone, aus welcher nach Entfernen des Lösungsmittels VI als gelbes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 140 mg (72% bez. auf III).

Gef.: C, 27.97; H, 5.48; I, 20.07; N, 2.01; O, 2.89; P, 13.87; W, 27.89.
 $\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{INO}_3\text{P}_3\text{W}$ (651.14) ber.: C, 27.67; H, 5.73; I, 19.49; N, 2.15; O, 2.46; P, 14.27; W, 28.24%.

(I)_3(CO)(PMe_3)_2W\equiv CNEt_2 (VII)

Zu der gelben Lösung von 400 mg (0.66 mmol) III bzw. IV in 50 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -60°C eine Lösung von 170 mg (0.67 mmol) I_2 in 20 ml CH_2Cl_2 . Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich unter gleichzeitiger Entfärbung der violetten I_2 -Lösung nach orangerot. Man bringt dann auf R.T. und rührt 45 min, wobei die Farbe der Lösung nach weinrot umschlägt. Anschliessend engt man auf einige ml ein und fällt mit Et_2O ein mikrokristallines, dunkelgrünes Pulver aus, welches im HV bei R.T. 3 h getrocknet wird. Ausbeute: 480 mg (88% bez. auf III bzw. IV).

Gef.: C, 17.55; H, 3.47; I, 45.47; N, 1.65; O, 2.16; P, 7.36; W, 21.64.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{I}_3\text{NOP}_2\text{W}$ (828.87) ber.: C, 17.39; H, 3.40; I, 45.93; N, 1.69; O, 1.93; P, 7.47; W, 22.18%.

mer-I(CO)(PMe_3)_3W\equiv CNEt_2 (VI) aus VII und PMe_3

Zu einer Lösung von 220 mg (0.26 mmol) VII in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man 0.06 ml (0.59 mmol) PMe_3 . Die Farbe der Lösung ändert sich von rot nach braungelb und gleichzeitig fällt ein farbloser Niederschlag aus. Man rührt 1 h bei R.T., zieht anschliessend das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in Et_2O /Pentan (1/2) auf, filtriert vom unlöslichen $\text{PMe}_3\text{I}^+\text{I}^-$ ab und engt das gelbe Filtrat zur Trockne ein, wobei VI als mikrokristallines, gelbes Pulver zurückbleibt. Es wird im HV bei R.T. 1 h getrocknet. Ausbeute: 160 mg (93% bez. auf VII). Die Charakterisierung von VI erfolgte durch das IR-Spektrum und eine Partialanalyse.

Gef.: C, 27.77; H, 5.71; N, 1.99; P, 13.97%.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. W.A. Herrmann für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln, Herrn Priv. Doz. Dr. H.G. Alt für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie Frl. U. Graf und Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 A.C. Filippou, E.O. Fischer, H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) 59.
- 2 F.R. Kreissl, W. Uedelhoven und G. Kreis, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3283.
- 3 F.R. Kreissl, P. Stückler und E.W. Meineke, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3040.
- 4 W. Uedelhoven, K. Eberl, W. Sieber und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 301.
- 5 W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreissl., *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3376.
- 6 A. Mayr, G.A. McDermott und A.M. Dorries, *Organometallics*, 4 (1985) 608.
- 7 A. Mayr, M.F. Asaro, M.A. Kjelsberg, K.S. Lee und D. Van Engen, *Organometallics*, 6 (1987) 432.
- 8 S.J. Holmes, D.N. Clark, H.W. Turner und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6322.

- 9 K.W. Chiu, R.A. Jones, G. Wilkinson, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse und K.M.A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1204.
- 10 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C21.
- 11 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 377.
- 12 A. Mayr, G.A. McDermott, A.M. Dorries, A.K. Holder, W.C. Fultz und A.L. Rheingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1986) 310.
- 13 F.R. Kreissl, W.J. Sieber und H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2527.
- 14 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 69.
- 15 A.C. Filippou, E.O. Fischer, K. Öfele und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 11.
- 16 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.
- 17 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C53.
- 18 A.C. Filippou und E.O. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 19 C.O. Gasser, Dissertation, T.U. München 1977.
- 20 F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd Edition J. Wiley-Interscience, New York, 1971.
- 21 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 22 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 357.
- 23 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1967.
- 24 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 25 P.S. Braterman, D.W. Milne, E.W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, (1973) 1027.
- 26 G.M. Bodner, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2694.
- 27 R. Hoffmann, B.F. Beier, E.L. Muetterties und A.R. Rossi, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 511.
- 28 M.G.B. Drew, *Prog. Inorg. Chem.*, 23 (1977) 67.