

Ein neuer Weg zu polyisonitril-substituierten Halbsandwich-Komplexen des zweiwertigen Molybdäns und Wolframs

Alexander Constantin Filippou* und Walter Grünleitner

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

(Eingegangen den 26. Juni 1989)

Abstract

Starting from $\text{CpM}(\text{CO})(\text{t-BuNC})(\text{I})_3$ (**1**: $\text{M} = \text{Mo}^{\text{IV}}$; **2**: $\text{M} = \text{W}^{\text{IV}}$) we have developed a new high yield synthetic route to neutral and cationic polyisonitrile substituted Cp-complexes of Mo^{II} and W^{II} . The first step includes the reductive elimination of two iodide ligands in **1** and **2** by two equivalents of Na/Hg in the presence of t-BuNC to give an isomeric mixture of *cis/trans* $\text{CpMo}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_2\text{I}$ (**3a**, **3b**) and *cis/trans* $\text{CpW}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_2\text{I}$ (**4a**, **4b**), respectively. Treatment of **3a** or **3b** and **4a** or **4b** with one equivalent of t-BuNC and TlPF_6 results in the quantitative formation of the cationic complexes $[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_3]\text{PF}_6$ (**5**) and $[\text{CpW}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_3]\text{PF}_6$ (**6**). The carbonyl-free compound $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4]\text{I}$ (**8**) is obtained from $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4]\text{I}(\text{I})_2$ (**7**) by reduction with two equivalents of Na/K and converted with TlPF_6 into the corresponding PF_6 salt $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4]\text{PF}_6$ (**9**). In comparison, the analogous carbonyl free tungsten complex $[\text{CpW}(\text{t-BuNC})_4]\text{PF}_6$ (**10**) is quantitatively formed by the photoinduced decarbonylation of **6** in the presence of t-BuNC. The composition and structure of the complexes have been determined by elemental analyses, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR spectroscopy and mass spectrometry.

Zusammenfassung

Ausgehend von $\text{CpM}(\text{CO})(\text{t-BuNC})(\text{I})_3$ (**1**: $\text{M} = \text{Mo}^{\text{IV}}$; **2**: $\text{M} = \text{W}^{\text{IV}}$) haben wir einen neuen Syntheseweg für neutrale und kationische polyisonitril-substituierte Cp-Verbindungen von Mo^{II} und W^{II} entwickelt. Der erste Schritt beinhaltet die reduktive Eliminierung von zwei Iodid-Liganden aus **1** und **2** mit zwei Äquivalenten Na/Hg und führt in Gegenwart von t-BuNC jeweils zum Isomerengemisch aus *cis/trans*- $\text{CpMo}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_2\text{I}$ (**3a**, **3b**) und *cis/trans*- $\text{CpW}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_2\text{I}$ (**4a**, **4b**). Die Umsetzung von **3a** oder **3b** und **4a** oder **4b** mit einem Äquivalent t-BuNC und TlPF_6 führt quantitativ zu den carbonylhaltigen, kationischen Kom-

plexen $[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_3]\text{PF}_6$ (**5**) und $[\text{CpW}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_3]\text{PF}_6$ (**6**). Die carbonylfreie Verbindung $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4]\text{I}$ (**8**) wird aus $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4]\text{I}(\text{I})_2$ (**7**) durch Reduktion mit zwei Äquivalenten Na/K erhalten und mit TIPF_6 in das entsprechende PF_6 -Salz $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4]\text{PF}_6$ (**9**) umgewandelt. Die analoge Wolfram-Verbindung $[\text{CpW}(\text{t-BuNC})_4]\text{PF}_6$ (**10**) dagegen entsteht quantitativ bei der photoinduzierten Decarbonylierung von **6** in Gegenwart von t-BuNC. Die Zusammensetzung und Struktur der Mo^{II} - und W^{II} -Komplexe wurden durch Elementaranalysen, IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und Massenspektren bestimmt.

Einleitung

Carbin-Komplexe sind Übergangsmetallverbindungen, welche eine Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung enthalten. Seit der Synthese erster Vertreter dieser Substanzklasse im Jahre 1973 durch E.O. Fischer und Mitarbeiter [1], hat sich dieses Gebiet der metallorganischen Chemie enorm entwickelt [2–9].

Prinzipiell unterscheidet man zwei Sorten von Carbin-Komplexen. Verbindungen vom ersten Typ, welche nach ihrem Entdecker auch Fischer-Carbin-Komplexe genannt werden, enthalten ein niedervalentes Metall in einer oktaedrischen Koordinationssphäre, welches durch gute π -Akzeptor-Liganden (in den meisten Fällen CO-Liganden) stabilisiert wird [10]. Verbindungen vom zweiten Typ dagegen, welche nach ihrem Entdecker auch Schrock-Carbin(Alkyldin)-Komplexe genannt werden, enthalten ein hochvalentes, vier- bis siebenfach-koordiniertes Metall und werden durch gute π -Donoren, wie Alkoxy, Imido oder Halogeno-Liganden stabilisiert [11–14]. Fischer- und Schrock-Carbin-Komplexe lassen sich in einzelnen Fällen durch oxidative Additions- und reduktive Eliminierungsreaktionen ineinander umwandeln [15–17].

Als Brückenglied zwischen den zwei Verbindungsklassen können Komplexe der Zusammensetzung $(\text{I})_3(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L} = 2\text{e-Donor}$) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{X})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{R} = \text{H, Me; X} = \text{Br, I}$) angesehen werden, welche charakteristische Merkmale von Fischer- (Anwesenheit von π -Akzeptor-CO-Liganden) und Schrock-Carbin-Komplexen (Metall in einer hohen Oxidationszahl) vereinigen [18–24]. Für die Synthese dieser neuartigen Komplexe hat sich die partielle, oxidative Decarbonylierung niedervalenter Vorstufen mit Halogenen als besonders effektive Methode erwiesen (Fig. 1). Die neuen Komplexe enthalten substitutionslabile Halogeno- und CO-Liganden und zeigen daher eine hohe Reaktivität gegenüber

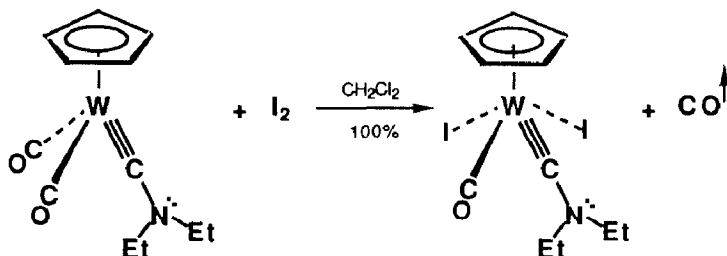


Fig. 1. Beispiel zur partiellen oxidativen Decarbonylierung niedervalenter Diethylaminocarbin-Komplexe.

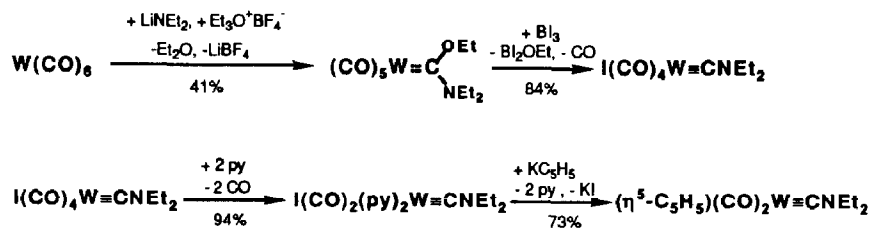


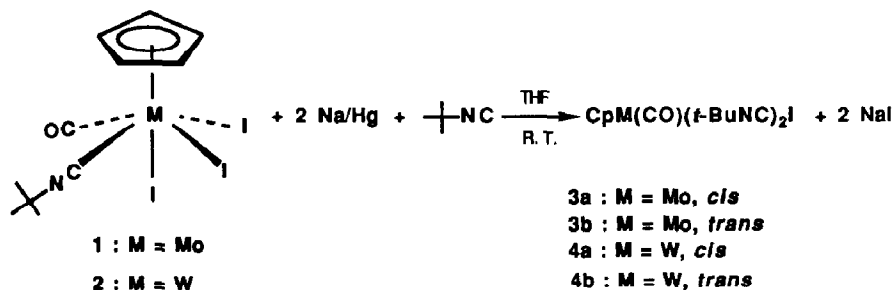
Fig. 2. Beispiel zur mehrstufigen Synthese von niedervalenten Diethylaminocarbin-Komplexen aus W(CO)_6 .

Nucleophilen [18,20–22,24]. Jedoch ist für weitere Studien ihres Reaktionsverhaltens eine Verbesserung der relativ aufwendigen, mit mäßiger Gesamtausbeute ablaufenden, mehrstufigen Synthese der niedervalenten Vorstufen aus W(CO)_6 notwendig (Fig. 2).

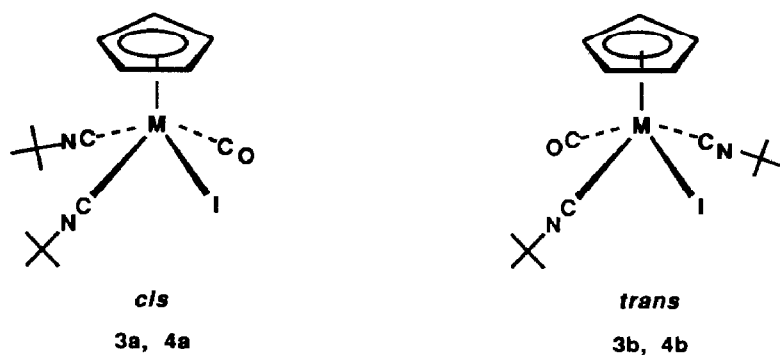
In diesem Zusammenhang erschien uns die Alkylierung elektronenreicher Isonitril-Komplexe als vielversprechende alternative Route zu niedrigervalenten Dialkylaminocarbin-Komplexen, da sie in einzelnen Systemen bereits erfolgreich eingesetzt werden konnte [25–29]. Die Untersuchung solcher Reaktionen könnte darüber hinaus einen Beitrag zur Aufklärung des bisher unbekanntem Mechanismus der reduktiven Kopplungsreaktion von zwei Isonitril-Liganden an einem Übergangsmetallzentrum leisten [30–32], bei welcher man das Auftreten von Carbin-Komplex-Zwischenstufen postuliert [33,34]. Wir berichten hier über einen neuen synthetischen Zugang zu polyisonitril-substituierten Cp-Verbindungen von Mo^{II} und W^{II} , welche geeignete Vorstufen auf dem Weg zu elektronenreichen Isonitril-Komplexen darstellen.

Präparative Ergebnisse

Ausgangsverbindungen für die Synthese der polyisonitril-substituierten Cp-Verbindungen von Mo^{II} und W^{II} sind die Komplexe $\text{CpMo(CO)(t-BuNC)(I)}_3$ (**1**) und $\text{CpW(CO)(t-BuNC)(I)}_3$ (**2**) [35,36]. Ihre Reduktion mit zwei Äquivalenten Na/Hg führt in Gegenwart von t-BuNC zu den neutralen, diisonitril-substituierten Komplexen $\text{CpMo(CO)(t-BuNC)}_2\text{I}$ (**3a**, **3b**) und $\text{CpW(CO)(t-BuNC)}_2\text{I}$ (**4a**, **4b**), welche als *cis/trans*-Isomerengemisch anfallen:



Die Molybdän-Isomere **3a** und **3b** können durch Säulenchromatographie an Kieselgel bei 0°C voneinander getrennt werden. Dabei wird das *cis*-Isomere **3a** als violettes und das *trans*-Isomere **3b** also oranges Pulver mit jeweils 32%-bzw. 38%-Ausbeute isoliert. Beide sind in CH_2Cl_2 , THF und Et_2O sehr gut, in Pentan dagegen mäßig löslich. Da sie in Lösung bei R. T. isomerisieren, erfolgte die



NMR-spektroskopische Charakterisierung bei tiefer Temperatur. Die Wolfram-Isomere **4a** und **4b** dagegen lassen sich wegen Zersetzung an Kieselgel nicht chromatographieren. Die Reinigung des Isomerengemisches gelingt zwar an neutralem Al_2O_3 ohne jedoch eine Trennung der Isomere zu erzielen. **4a** und **4b** zeigen ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie die analogen Molybdän-Verbindungen.

Wie man aus Fig. 3 erkennen kann, laufen ausgehend von $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{I}$ alle Einzelreaktionen über den indirekten Weg einer oxidativen Decarbonylierung und einer anschließenden reduktiven Eliminierung sauber ab und führen mit hoher Gesamtausbeute zu **3a–4b**. Darüber hinaus können die Zwischenprodukte $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})\text{I}$ und $\text{CpM}(\text{CO})(\text{t-BuNC})(\text{I})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) leicht und analy-

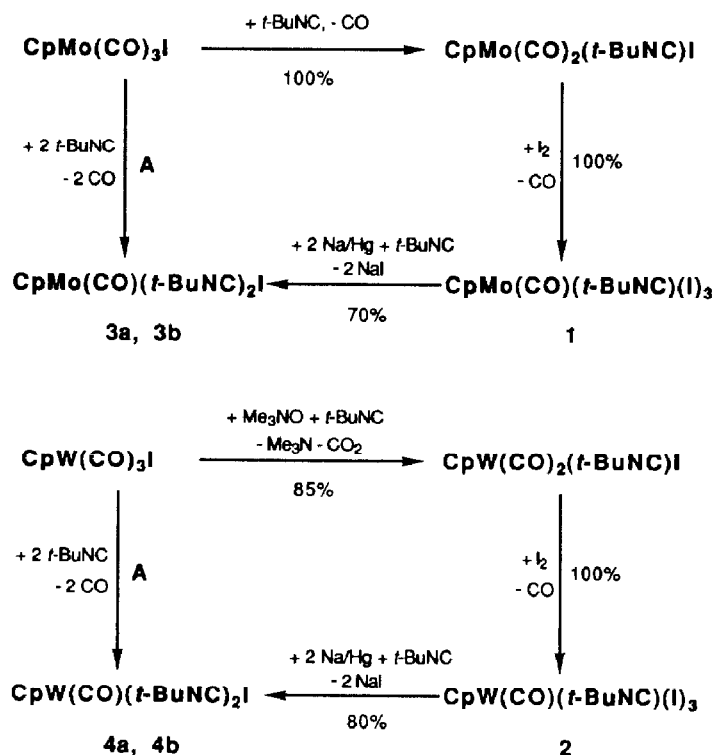
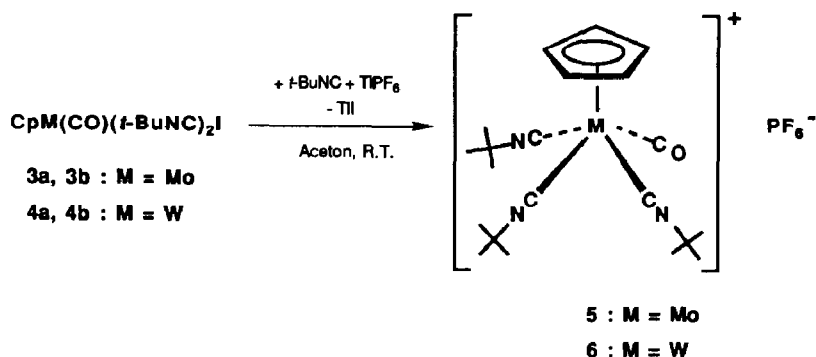


Fig. 3. Synthese von $\text{CpM}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_2\text{I}$.

senrein erhalten werden [35,36]. Dieser Weg eröffnet somit einen einfachen Zugang zu den diisonitril-substituierten Komplexen **3a**, **3b**, **4a** und **4b**. Er bietet deutliche Vorteile gegenüber der direkten Route über eine thermische oder photochemische Substitution von zwei CO- gegen zwei *t*-BuNC-Liganden in $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{I}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) (Fig. 3, Weg *A*), welche nach früheren Untersuchungen nur in Gegenwart von Katalysatoren und mit niedrigerer Ausbeute zu den Produkten **3a–4b** führt [37–41]. Darüber hinaus konnten die Wolfram-Verbindungen **4a** und **4b** wegen Zersetzung bei der Chromatographie nicht isoliert und die Molybdän-Isomere **3a** und **3b** nicht voneinander getrennt werden [41].

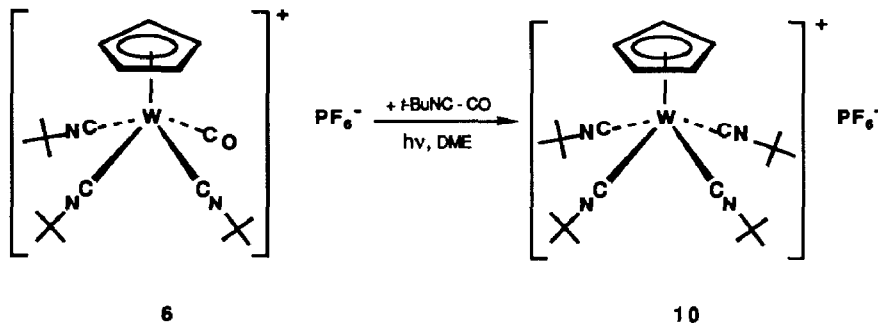
Die Einführung eines dritten *t*-Butylisocyanid-Liganden in die Koordinationssphäre des Metalls gelingt aus den $\text{CpM}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_2\text{I}$ -Verbindungen durch Abspaltung des Iodid-Liganden als schwerlösliches I^- mit TPF_6^- :



Die kationischen Komplexe **5** und **6** werden als gelbe, in Aceton, CH_2Cl_2 und THF sehr gut, in Et_2O und Pentan dagegen unlösliche Pulver mit hoher Ausbeute isoliert. Sie zersetzen sich beim Erhitzen unter Luftabschluß bei jeweils 160 und 168°C .

Die carbonylfreien Analoga von **5** und **6** $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4]\text{PF}_6^-$ (**9**) und $[\text{CpW}(\text{t-BuNC})_4]\text{PF}_6^-$ (**10**) sind auf verschiedenen Wegen zugänglich. **9** wird aus $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4\text{I}](\text{I})_2$ (**7**) in zwei Schritten erhalten. Im ersten Schritt wird der Mo^{IV} -Komplex **7**, welcher quantitativ aus **1** und *t*-BuNC gewonnen wird [36], mit Na/K zum Mo^{II} -Komplex $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4\text{I}]$ (**8**) reduziert. Anschließend erfolgt in **8** ein I^-/PF_6^- -Austausch mit TPF_6^- (Fig. 4).

$[\text{CpW}(\text{t-BuNC})_4]\text{PF}_6^-$ (**10**) dagegen wird bei der photochemischen Decarbonylierung von **6** in Gegenwart von *t*-BuNC erhalten:



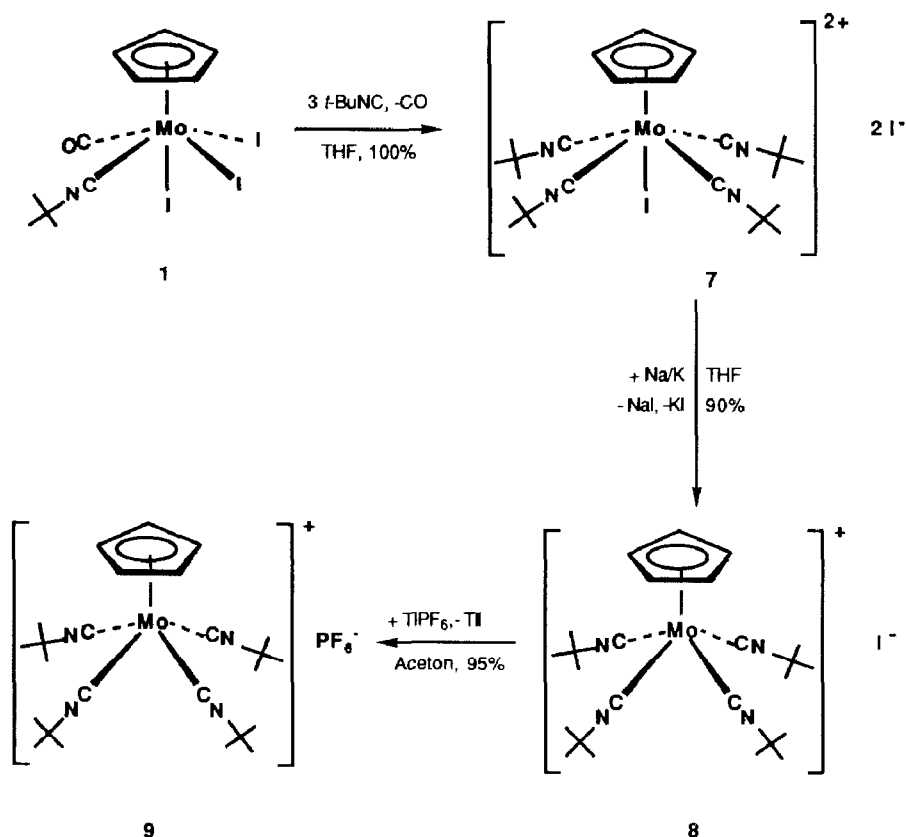


Fig. 4. Synthese von $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4]\text{PF}_6$ (**9**).

Eine zum Molybdän analoge Synthesevariante ist bisher nicht möglich, da die dazu notwendige Ausgangsverbindung $[\text{CpW}(\text{t-BuNC})_4\text{I}](\text{I})_2$ nicht bekannt ist [35].

Die kationischen Molybdän-Komplexe $[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden früher auf direktem Wege von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{X}$ durch thermische oder photochemische Decarbonylierung in Gegenwart von überschüssigem t-BuNC gewonnen und mit NH_4PF_6 in **9** überführt [37,39,41]. Die Komplexe **8**, **9** und **10** sind gelbe, in Aceton, CH_2Cl_2 und THF sehr gut, in Et_2O und Pentan dagegen unlösliche Verbindungen, welche sich beim Erhitzen unter Luftabschluß ab ca. 190°C zersetzen.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, liegen die $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden sämtlicher Wolfram-Verbindungen bei tieferen Wellenzahlen als die der analogen Molybdän-Verbindungen.

Erwartungsgemäß zeigen die M^{IV} -Komplexe ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) wegen der geringeren Elektronendichte am Metallzentrum (höhere Oxidationszahl) und der damit verbundenen Schwächung der Metall-Isonitril- und Metall-CO-Rückbindung die $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden bei höheren Wellenzahlen als die M^{II} -Komplexe.

Tabelle 1

$\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Streckschwingungen der Komplexe **1–10** und früher beschriebener isonitril-substituierter Cp-Verbindungen von Molybdän und Wolfram in cm^{-1} ; Lsm.: CH_2Cl_2

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$
$\text{CpMo}(\text{CO})(\text{t-BuNC})(\text{I})_3$ (1) [36]	2189s	2021s
$\text{CpW}(\text{CO})(\text{t-BuNC})(\text{I})_3$ (2) [35]	2188s	2009s
<i>cis</i> - $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})\text{I}$ [36]	2153w	1975s, 1903m
<i>trans</i> - $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})\text{I}$ [36]	2138w	1988w, 1916s
<i>cis</i> - $\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})\text{I}$ [35]	2147w	1962s, 1887m
<i>trans</i> - $\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})\text{I}$ [35]	2129w	1975w, 1900s
<i>cis</i> - $\text{CpMo}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_2\text{I}$ (3a)	2133s; 2109m; 2065w,sh	1880vs
<i>trans</i> - $\text{CpMo}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_2\text{I}$ (3b)	2137m,sh; 2112s; 2067w,sh	1862vs
<i>cis/trans</i> - $\text{CpW}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_2\text{I}$ (4a, 4b)	2124s; 2105s,sh; 2065m,sh	1867vs
$[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_3]\text{PF}_6$ (5)	2178w; 2140s	1930m
$[\text{CpW}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_3]\text{PF}_6$ (6)	2175w; 2131s	1916m
$[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4\text{I}](\text{I})_2$ (7) [36]	2206s	–
$[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4\text{I}](\text{I})_2$ (8) [41]	2159w; 2098s; 2062m	–
$[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_4]\text{PF}_6$ (9)	2159w; 2098s; 2065m	–
$[\text{CpW}(\text{t-BuNC})_4]\text{PF}_6$ (10)	2157w; 2091s; 2057m	–

Der t-BuNC-Ligand hat ein stärkeres σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis als der CO-Ligand. Deswegen beobachtet man in den Mo^{II} - und W^{II} -Komplexen mit zunehmender Substitution von CO- gegen t-BuNC-Liganden eine Verschiebung der $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden nach tieferen Wellenzahlen (vgl. die IR-Daten von $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})\text{I}$ mit $\text{CpM}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_2\text{I}$, von **5** mit **9** und **6** mit **10**).

Die infrarotspektroskopische Charakterisierung der isomerenreinen Molybdän-Komplexe **3a** und **3b** gelingt erstmals nach ihrer chromatographischen Trennung. Im *trans*-Isomeren **3b** liegt die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbande bei tieferer Wellenzahl als die im *cis*-Isomeren **3a**. Wir führen dies auf die *trans*-Anordnung des als guten π -Donor wirkenden Iodid-Liganden zum CO-Liganden und der damit verbundenen stärkeren Metall–CO-Rückbindung in **3b** zurück. Einen ähnlichen Einfluß des Iodid-Liganden auf die Lage der $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ -Absorptionsbande haben wir früher bei den *cis/trans*-Isomeren $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})\text{I}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) (Tab. 1) beobachtet [35,36].

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen für die Mo^{II} - und W^{II} -Komplexe (Tab. 2). So sind die zwei t-Butylisonitril-Liganden im *cis*-Isomeren **3a** chemisch nicht äquivalent und geben zwei Signale der relativen Intensität 1/1 bei 1.46 und 1.47 ppm. Dagegen sind die t-Butylisonitril-Liganden im *trans*-Isomeren **3b** chemisch äquivalent und geben ein Signal bei 1.46 ppm. Das Cp-Signal des *cis*-Isomeren **3a** erscheint bei höherem Feld als das analoge Signal des *trans*-Isomeren **3b**. Bei den analogen Wolfram-Verbindungen erfolgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches die Zuordnung der Cp-Signale zu **4a** und **4b** nach ihrer relativen Lage unter Berücksichtigung der ¹H-NMR-Spektren der isomerenreinen Molybdän-Verbindungen **3a** und **3b**. Die relative Intensität der Cp-Signale ermöglicht über eine Bestimmung des **4a/4b**-Molverhältnisses [42] auch die Zuordnung der Signale für die t-Butylisonitril-Liganden (Tab. 2).

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten der Komplexe **3a–4b**, **5**, **6**, **8** und **10**; Lsm.: CD₂Cl₂ (a), Aceton-*d*₆ (b); chem. Verschiebungen in ppm rel. CDHCl₂ (δ = 5.32 ppm) bzw. Aceton-*d*₅ (δ = 2.04 ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in ()

Komplex	(CH ₃) ₃ CNC	C ₅ H ₅	T (°C)	Lsm.
3a [41]	1.46 (9, s); 1.47 (9, s)	5.13 (5, s)	– 10	a
3b [41]	1.46 (18, s)	5.18 (5, s)	– 10	a
4a [41]	1.46 (9, s); 1.49 (9, s)	5.25 (5, s)	+ 20	a
4b [41]	1.48 (18, s)	5.33 (5, s)	+ 20	a
5	1.53 (27, s) ^a	5.32 (5, s)	+ 20	a
6	1.51 (18, s); 1.52 (9, s)	5.41 (5, s)	+ 20	a
8 [41]	1.52 (36, s)	5.21 (5, s)	+ 20	b
10	1.47 (36, s)	5.18 (5, s)	+ 20	a

^a Die *t*-Butyl-Signale für die zwei chemisch nicht äquivalenten Sorten von Isonitril-Liganden in **5** fallen zusammen.

¹³C-NMR-Spektren

Im Einklang mit den ¹H-NMR-Spektren zeigen die ¹³C-NMR-Spektren der Molybdän-Komplexe **3a** und **3b**, daß die zwei *t*-Butylisonitril-Liganden im *cis*-Isomeren chemisch nicht äquivalent, im *trans*-Isomeren dagegen chemisch äquivalent sind (Tab. 3). Bei den analogen Wolfram-Isomeren **4a** und **4b** wurde das ¹³C-NMR-Spektrum des Isomerengemisches aufgenommen und die Signale den Komplexen **4a** und **4b** durch Vergleich mit den ¹³C-NMR-Spektren der isomerenreinen Molybdän-Verbindungen **3a** und **3b** zugeordnet.

Die kationischen, trisubstituierten Isonitril-Komplexe **5** und **6** enthalten zwei Sorten von chemisch nicht äquivalenten *t*-Butylisonitril-Liganden. Dagegen sind in

Tabelle 3

¹³C-NMR-Daten der Komplexe **3a–4b**, **5**, **6**, **8** und **10**; Lsm.: CD₂Cl₂ (a), Aceton-*d*₆ (b); chem. Verschiebungen in ppm rel. CD₂Cl₂ (δ = 53.8 ppm) und Aceton-*d*₆ (δ = 29.8 ppm)

Komplex	(CH ₃) ₃ CNC	Me ₃ CNC	C ₅ H ₅	Me ₃ CNC	CO	T (°C)	Lsm.
<i>cis</i> -CpMo(CO)(<i>t</i> -BuNC) ₂ I (3a)	30.7; 30.9	57.6; 58.7	91.4	163.0 ^a ; 175.5	245.0	– 10	(a)
<i>trans</i> -CpMo(CO)(<i>t</i> -BuNC) ₂ I (3b)	30.6	58.4	91.6	164.8	259.0	– 10	(a)
<i>cis</i> -CpW(CO)(<i>t</i> -BuNC) ₂ I (4a)	31.3; 31.5	57.9; 59.2	89.7	155.0 ^a ; 168.5	233.7	+ 20	(a)
<i>trans</i> -CpW(CO)(<i>t</i> -BuNC) ₂ I (4b)	31.3	58.7	90.1	157.0	247.8	+ 20	(a)
[CpMo(CO)(<i>t</i> -BuNC) ₃]PF ₆ (5)	30.6 ^b ; 30.7	59.4; 60.1 ^b	91.2	158.4 ^a ; 160.0	241.0	+ 20	(a)
[CpW(CO)(<i>t</i> -BuNC) ₃]PF ₆ (6)	30.9 ^b ; 31.0	59.6; 60.2 ^b	89.6	144.5 ^a ; 145.6	229.4	+ 20	(a)
[CpMo(<i>t</i> -BuNC) ₄]I (8)	31.1	59.0	89.9	174.3	–	+ 20	(b)
[CpW(<i>t</i> -BuNC) ₄]PF ₆ (10)	31.5	58.9	87.9	159.6	–	+ 20	(a)

^a Signal für den *trans*-ständig zum CO-Liganden angeordneten Isonitril-Liganden. ^b Signal für die *trans*-ständig zueinander angeordneten Isonitril-Liganden (Zuordnung nach der relativen Intensität).

den kationischen, tetra-substituierten Isonitril-Komplexen **8** und **10** die t-Butylisonitril-Liganden chemisch äquivalent (Tab. 3).

^{13}C -NMR-Untersuchungen an Carbonyl- und Isonitril-Komplexen von Metallen der VI.Nebengruppe haben ergeben, daß eine stärkere Metall-CO- und Metall-Isonitril-Rückbindung zur Entschirmung des Carbonyl-C- und Isonitril-C-Signals führt [22,43–46]. Die ^{13}C -NMR-Daten der hier beschriebenen Mo^{II} und W^{II} -Verbindungen bestätigen diesen experimentellen Befund. So liegt das CO-Signal der *cis*-Isomeren **3a** und **4a** (*trans*-Anordnung des CO- zu einem t-Butylisonitril-Liganden) bei höherem Feld als das analoge Signal der *trans*-Isomeren **3b** und **4b** (*trans*-Anordnung des CO- zum Iodid-Liganden), und das Isonitril-C-Signal der carbonylfreien Verbindungen **8** und **10** bei tieferem Feld als das analoge Signal ihrer carbonylhaltigen Analoga **5** und **6**.

Tabelle 4

Massenspektren der Komplexe **4a(4b)**, **5** und **6**; m/e -Werte bez. auf das ^{98}Mo - bzw. das ^{184}W -Isotop

Komplex	m/e	Fragmentierung
4a, 4b	570	M^{+a}
	542	$[M - \text{CO}]^+$
	486	$[M - \text{CO} - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	443	$[M - \text{I}]^+$
	430	$[M - \text{CO} - 2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$ (Basispeak)
	403	$[M - \text{CO} - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2 - ^t\text{BuNC}]^+$
	387	$[M - \text{I} - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	376	$[M - \text{CO} - 2^t\text{BuNC}]^+$
	331	$[M - \text{I} - 2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
5	440	K^+ (Basispeak) ^b
	412	$[K - \text{CO}]^+$
	356	$[K - \text{CO} - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	329	$[K - \text{CO} - ^t\text{BuNC}]^+$
	300	$[K - \text{CO} - 2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
6	526	K^+
	498	$[K - \text{CO}]^+$

^a Molekülion. ^b Bei den ionischen Verbindungen das Kation.

Massenspektren

Die Massenspektren des Isomerengemisches aus **4a** und **4b** (Elektronenstoßionisation) und der ionischen Verbindungen **5** und **6** (SIMS-Methode) wurden aufgenommen. Die Komplexe zeigen ein ähnliches Fragmentierungsverhalten mit früher untersuchten isonitril-substituierten Cp-Verbindungen von Molybdän und Wolfram [35,36].

Diskussion

Die hohe Reaktivität und den leichten Zugang zu $\text{CpMo}(\text{CO})(t\text{-BuNC})(\text{I})_3$ (**1**) und $\text{CpW}(\text{CO})(t\text{-BuNC})(\text{I})_3$ (**2**) ausnutzend, entwickelten wir eine alternative vorteilhafte Syntheseroute zu polyisonitril-substituierten, neutralen und kationischen Cp-Verbindungen von Mo^{II} und W^{II} , welche geeignete Vorstufen für elektronenreiche Molybdän- und Wolfram-Komplexe mit benachbarten Isonitril-Liganden in

der Koordinationssphäre darstellen. Wir sind an solchen Verbindungen aus zwei Gesichtspunkten interessiert. Einerseits eignen sie sich für Untersuchungen des bisher unbekanntem Reaktionsmechanismus der reduktiven Kopplung von zwei benachbarten Isonitril-Liganden an einem Übergangsmetallzentrum [30–32] und andererseits sollten ihre Reaktionen mit Elektrophilen zu elektronenreichen Diethylaminocarbin-Komplexen, Verbindungen mit einem vielfältigen Reaktivitätsmuster führen [18–24,35].

Experimenteller Teil

IR-Spektren: 5-DX Nicolet FT IR-Spektrometer; ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: JEOL FT NMR-Spektrometer GX 400; Massenspektren: Varian MAT CH7 Massenspektrometer, Elektronenstoßionenquelle IXB.

Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N_2 - oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet (DME, THF und Et_2O über Na, Pentan über CaH_2 , Aceton über CaCl_2 und dynamische Trocknung mit Molekularsieb 3 Å, CH_2Cl_2 über P_2O_5 und Na/Pb-Legierung), mit Stickstoff gesättigt und vor Gebrauch frisch destilliert.

Soweit eine chromatographische Aufarbeitung der Rohprodukte nötig war, wurde diese an einer thermostatisierbaren Säule (Dimension $l=45$ cm, $d=1.5$ cm) durchgeführt. Als stationäre Phase dienen Kieselgel (0.063–0.2 mm, Akt. I) oder Al_2O_3 (0.063–0.2 mm, neutral, Akt. I), welche vorher im HV getrocknet und mit Stickstoff beladen wurden.

Die Synthese von $\text{CpM}(\text{CO})(t\text{-BuNC})(\text{I})_3$ (**1**: M = Mo; **2**: M = W) erfolgte nach [35,36] und von $t\text{-BuNC}$ nach [47].

1. *cis, trans-CpMo(CO)(t-BuNC)₂I (3a, 3b)*

Eine Lösung von 610 mg (0.93 mmol) **1** in 40 ml THF wird mit 0.11 ml (0.97 mmol) $t\text{-BuNC}$ und 0.38 ml 0.85% Na/Hg (1.89 mmol Na) versetzt und 30 min bei R.T. gerührt, wobei sich die Farbe der Suspension von braun nach rot ändert. Anschließend trennt man die Lösung mit einer Filterkanüle vom Quecksilber und ausgefallenem NaI ab, engt sie im HV zur Trockne ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel bei 0°C . Mit Pentan/ Et_2O (1/1) trennt sich eine orange Zone von einer dahinter laufenden violetten Zone ab. Aus dem orangen Eluat bleibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei 0°C das *trans*-Isomere **3b** als oranges Pulver zurück. Ausbeute: 170 mg (38% bez. auf **1**).

Gef.: C, 39.79; H, 4.81; I, 25.44; Mo, 19.41; N, 5.56; O, 3.49; $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{IMoN}_2\text{O}$ (482.22) ber.: C, 39.85; H, 4.81; I, 26.32; Mo, 19.89; N, 5.81; O, 3.32%.

Aus dem violetten Eluat isoliert man nach Entfernung des Lösungsmittels bei 0°C im HV das *cis*-Isomere **3a** als violetten Feststoff. Ausbeute: 145 mg (32% bez. auf **1**). Die Charakterisierung von **3a** erfolgte IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch.

2. *cis, trans-CpW(CO)(t-BuNC)₂I (4a, 4b)*

Eine rote Lösung von 570 mg (0.77 mmol) **2** in 50 ml THF wird mit 0.09 ml (0.79 mmol) $t\text{-BuNC}$ und 0.31 ml 0.85% Na/Hg (1.54 mmol Na) versetzt und 30 min bei R. T. gerührt. Man trennt anschließend mit einer Filterkanüle die rote Lösung vom

Quecksilber und ausgefallenem NaI ab, zieht das Lösungsmittel im HV ab und chromatographiert den Rückstand an Aluminiumoxid bei 0 °C. Mit CH₂Cl₂/THF (2/1) eluiert man eine rote Zone, aus welcher das Lösungsmittel im HV bei R. T. entfernt wird. Der ölige Rückstand wird in möglichst wenig Et₂O aufgenommen und das Isomerengemisch aus **4a** und **4b** mit Pentan bei -78 °C als rotes Pulver ausgefällt. Ausbeute: 350 mg (80% bez. auf **2**).

Gef.: C, 33.66; H, 4.10; I, 23.35; N, 4.92; O, 2.99; W, 32.05; C₁₆H₂₃IN₂O (570.13) ber.: C, 33.71; H, 4.07; I, 22.26; N, 4.91; O, 2.81; W, 32.24%.

3. [CpMo(CO)(t-BuNC)₃]PF₆ (**5**)

Eine Lösung von 130 mg (0.27 mmol) des Isomerengemisches aus **3a** und **3b** in 25 ml Aceton wird mit 0.03 ml (0.26 mmol) t-BuNC und 94 mg (0.27 mmol) TlPF₆ versetzt und 3 h bei R. T. gerührt. Dabei wandelt sich die rote Lösung unter Ausfallen von TlI in eine orangegelbe Suspension um. Man filtriert von TlI ab, zieht das Lösungsmittel aus dem Filtrat im HV ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel bei 0 °C. Mit CH₂Cl₂/THF (2/1) eluiert man eine gelbe Zone, aus welcher nach dem Einengen des Lösungsmittels auf wenige ml **5** mit einer Et₂O/Pentan-Mischung als intensiv gelbes Pulver ausgefällt wird. Ausbeute: 150 mg (95% bez. auf **3a** oder **3b**).

Gef.: C, 43.04; H, 5.66; F, 19.66; Mo, 16.41; N, 7.08; C₂₁H₃₂F₆MoN₃OP (583.41) ber.: C, 43.23; H, 5.53; F, 19.54; Mo, 16.44; N, 7.20%.

4. [CpW(CO)(t-BuNC)₃]PF₆ (**6**)

Eine Lösung von 200 mg (0.35 mmol) des Isomerengemisches aus **4a** und **4b** in 30 ml Aceton wird mit 0.04 ml (0.35 mmol) t-BuNC und 123 mg (0.35 mmol) TlPF₆ versetzt und 5 h bei R. T. gerührt. Die entstandene orangegelbe Suspension wird analog wie unter 3. beschrieben, aufgearbeitet. Als Elutionsmittel wurde bei der Chromatographie an Kieselgel CH₂Cl₂/Et₂O (1/1) verwendet. Intensiv gelbes Pulver. Ausbeute: 210 mg (89% bez. auf **4a** oder **4b**).

Gef.: C, 37.30; H, 4.90; F, 17.13; N, 6.16; P, 5.33; W, 26.68; C₂₁H₃₂F₆N₃OPW (671.32) ber.: C, 37.57; H, 4.80; F, 16.98; N, 6.26; P, 4.61; W, 27.39%.

5. [CpMo(t-BuNC)₄]I (**8**)

Eine Suspension von 350 mg (0.40 mmol) **7** in 50 ml THF wird mit 0.029 ml (0.80 mmol) Na/K (58% K, 42% Na) versetzt und 20 h bei R. T. gerührt. Man zieht anschließend das Lösungsmittel im HV ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel bei 0 °C. Mit CH₂Cl₂/Et₂O (1/1) eluiert man eine gelbe Zone aus welcher wie unter 3. beschrieben **8** als gelbes Pulver isoliert wird. Ausbeute: 225 mg (90% bez. auf **7**).

Die Charakterisierung von **8** erfolgte durch ihr IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum.

6. [CpMo(t-BuNC)₄]PF₆ (**9**)

Eine Lösung von 215 mg (0.35 mmol) **8** in 25 ml Aceton wird mit 160 mg TlPF₆ (0.46 mmol) versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die entstandene gelbe Suspension wird vom ausgefallenen TlI abfiltriert, das Filtrat im HV zur Trockne eingengt und der Rückstand an Kieselgel bei 0 °C chromatographiert. Mit CH₂Cl₂/Et₂O (2.5/1) eluiert man eine gelbe Zone aus welcher nach dem Einengen

des Lösungsmittels auf wenige ml **9** mit einer Et₂O/Pentan-Mischung ausgefällt wird. Gelbes Pulver. Ausbeute: 210 mg (95% bez. auf **8**).

Gef.: C, 45.76; H, 6.35; F, 17.37; Mo, 14.32; N, 7.83; P, 4.50; C₂₅H₄₁F₆MoN₄P (638.52) ber.: C, 47.03; H, 6.47; F, 17.85; Mo, 15.03; N, 8.77; P, 4.85%.

7. [CpW(*t*-BuNC)₄]PF₆ (**10**)

Eine Lösung von 420 mg (0.63 mmol) **6** in 40 ml DME wird mit 0.11 ml (0.97 mmol) *t*-BuNC versetzt und bei R. T. so lange bestrahlt, bis im IR-Spektrum der Reaktionslösung die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbande von **6** bei 1903 cm⁻¹ verschwunden ist. Anschließend engt man die gelbe Lösung zur Trockne ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel bei 0°C. Mit CH₂Cl₂/Et₂O (1/1) eluiert man eine gelbe Zone, aus welcher **10** analog wie unter 6. beschrieben als gelbes Pulver isoliert wird. Ausbeute: 430 mg (95% bez. auf **6**).

Gef.: C, 41.83; H, 5.50; F, 16.37; N, 7.43; P, 4.34; C₂₅H₄₁F₆N₄PW (726.44) ber.: C, 41.34; H, 5.69; F, 15.69; N, 7.71; P, 4.26%.

Dank

Wir danken der VW-Stiftung für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. W.A. Herrmann für die Bereitstellung von Institutsmitteln, Herrn M. Barth, Frl. U. Graf und Frl. L. Eidel für die Durchführung der Elementaranalysen und Herrn Prof. H.G. Alt für die Hilfestellung bei der Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564.
- 2 H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.
- 3 E.O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 1.
- 4 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 59.
- 5 E.O. Fischer, U. Schubert und H. Fischer, *Pure and Appl. Chem.*, 50 (1978) 857.
- 6 G. Huttner, A. Frank und E.O. Fischer, *Isr. J. Chem.*, 15 (1977) 133.
- 7 F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 89.
- 8 W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 167.
- 9 H.P. Kim und R.J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.*, 27 (1987) 51.
- 10 E.O. Fischer, Nobel-Vortrag 11-12-1973, Stockholm, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651.
- 11 J.D. Fellmann, G.A. Rupprecht, C.D. Wood und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5964.
- 12 D.N. Clark und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6774.
- 13 J.H. Wengrovius, J. Sancho und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3932.
- 14 D.S. Edwards, L.V. Biondi, J.W. Ziller, M.R. Churchill und R.R. Schrock, *Organometallics*, 2 (1983) 1505.
- 15 S.J. Holmes, D.N. Clark, H.W. Turner und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6322.
- 16 A. Mayr und G.A. McDermott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1986) 548.
- 17 A. Mayr, M.F. Asaro, M.A. Kjelsberg, K.S. Lee und D.V. Engen, *Organometallics*, 6 (1987) 432.
- 18 A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 309.
- 19 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) C35.
- 20 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 215.
- 21 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 654.
- 22 A.C. Filippou, E.O. Fischer und R. Paciello, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 127.
- 23 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 367.

- 24 A.C. Filippou, *Polyhedron*, 8 (1989) 1285.
- 25 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro, R.L. Richards, G.H.D. Royston, K.W. Muir und R. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 708.
- 26 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro und R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1585.
- 27 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro und R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 492.
- 28 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro und R.L. Richards, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 357.
- 29 A.J.L. Pombeiro, M.F.N.N. Carvalho, P.B. Hitchcock und R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1629.
- 30 C.T. Lam, P.W.R. Corfield und S.J. Lippard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 617.
- 31 P.W.R. Corfield, L.M. Baltusis und S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 922.
- 32 C.M. Giandomenico, C.T. Lam und S.J. Lippard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1263.
- 33 R.N. Vrtis, Ch.P. Rao, S. Warner und S.J. Lippard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2669.
- 34 A.C. Filippou in U. Schubert (Hrsg.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- 35 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 666.
- 36 A.C. Filippou, W. Grünleitner und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 37 R.B. King und M.S. Saran, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 364.
- 38 R.D. Adams, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 169.
- 39 R.B. King, M.S. Saran, D.P. McDonald und S.P. Diefenbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1138.
- 40 N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) C84.
- 41 N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 337.
- 42 A.C. Filippou und W. Grünleitner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 43 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 44 D.L. Cronin, J.R. Wilkinson und L.J. Todd, *J. Magn. Res.*, 17 (1975) 353.
- 45 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 141.
- 46 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 317.
- 47 J. Casanova, N.D. Werner und R.E. Schuster, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 3473.