

## Alkylierungsreaktionen eines anionischen Ethylisocyanid-Komplexes von $W^0$ ; Synthese von Alkyl-, $\eta^2$ -Iminoacyl-, 1-Azaallyl- und Dialkylaminocarbin-Komplexen des Wolframs

Alexander Constantin Filippou <sup>\*</sup>, Walter Grünleitner und Paul Kiprof

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,  
 W-8046 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Dezember 1990)

### Abstract

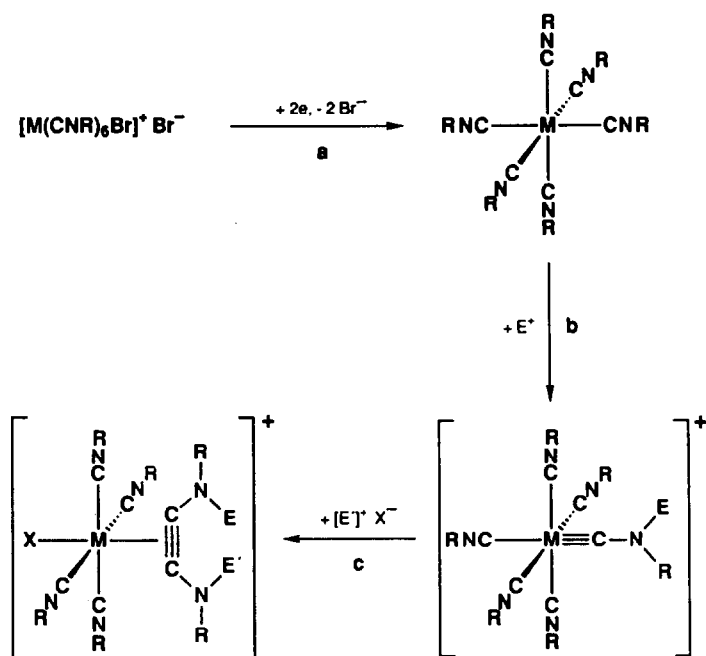
Methylation of the ethylisocyanide metallate  $Na[Cp^*W(CO)_2(EtNC)]$  ( $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$ ) (**1**) with  $CH_3I$  occurs exclusively at the metal center to yield *cis*- and *trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)(Me)$  (**2a**, **2b**) in high yield. The methyl compounds **2a** and **2b** are converted upon heating to a mixture of the iminoacyl complex  $Cp^*(CO)_2W[\eta^2-C(NEt)Me]$  (**3**) and the 1-azaallyl complex  $Cp^*(CO)_2W(\eta^3-CH_2=CH-NEt)$  (**4**). Complex **3** rearranges in refluxing toluene to the thermodynamically favoured isomer **4**. By analogy, reaction of **1** with  $CD_3I$  leads to the isomeric mixture of *cis*- and *trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)(CD_3)$  (**2a'**, **2b'**), which upon heating is transformed to  $Cp^*(CO)_2W[\eta^2-C(NEt)CD_3]$  (**3'**) and  $Cp^*(CO)_2W(\eta^3-CD_2=CD-NEt)$  (**4'**). Complex **3'** isomerizes in refluxing toluene to **4'**. By contrast to the reaction of **1** with  $MeI$ , methylation with  $Me_3OBF_4$  occurs also at the isocyanide nitrogen and gives the carbyne complex  $Cp^*(CO)_2W\equiv CN(Me)Et$  (**5**) in low yield. Similarly,  $EtI$  alkylates **1** at both the metal center and the isocyanide nitrogen. Reaction at the metal center leads via the isomeric mixture of the ethyl compounds *cis*- and *trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)(Et)$  (**6a**, **6b**) to the complexes  $Cp^*(CO)_2W[\eta^2-C(NEt)Et]$  (**7**) and  $Cp^*(CO)_2W(\eta^3-CH(Me)=CH-NEt)$  (**8**), while reaction at the isocyanide nitrogen gives the carbyne complex  $Cp^*(CO)_2W\equiv CNEt_2$  (**9**). In comparison, alkylation of **1** with  $Et_3OBF_4$  occurs exclusively at the isocyanide nitrogen to yield **9**. By analogy to **3**, the iminoacyl complex **7** isomerizes in refluxing toluene to the thermodynamically favoured 1-azaallyl complex **8**. A mechanism is suggested for the conversion of **2a/2b** to **3** and **4**, which involves a preequilibrium between **2a** and **2b** followed by methyl migration from the metal center to the isocyanide carbon in **2a** to give the 16e iminoacyl intermediate  $Cp^*(CO)_2W[\eta^1-C(NEt)Me]$ . This intermediate follows subsequently two competitive pathways. The first one involves simple coordination of the nitrogen to the metal center to give the  $\eta^2$ -iminoacyl complex **3**, the second one an intramolecular H-migration to give the 1-azaallyl complex **4**. The same intermediate is also assumed to be involved in the isomerization of **3** to **4**. Spectroscopic data show only one isomer for the 1-azaallyl complexes **4** and **8** in solution. The solid state structure of this isomer was established for **4** by a single-crystal X-ray crystallographic study. The molecule adopts the *endo* conformation with the *N*-ethyl substituent of the 1-azaallyl ligand in the *syn* position. For **8** the same conformation is derived from  $^1H$  NMR data. Both *N*-ethyl- and *C*-methyl-substituents of the 1-azaallyl ligand occupy *syn* positions. Variable temperature  $^1H$  NMR spectra of complexes **3** and **7** show these molecules to be fluxional. Two likely mechanisms for this dynamic process are discussed.

### Zusammenfassung

Die Methylierung des Ethylisocyanid-Metallats  $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) (**1**) mit  $\text{CH}_3\text{I}$  erfolgt ausschließlich am Metallzentrum und führt in hoher Ausbeute zu *cis*- und *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{Me})$  (**2a**, **2b**). Die Methyl-Verbindungen **2a** und **2b** wandeln sich beim Erwärmen zu einem Gemisch aus dem Iminoacyl-Komplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}]$  (**3**) und dem 1-Azaallyl-Komplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-CH}_2\text{-CH=NEt})$  (**4**) um. Der Komplex **3** lagert sich in siedendem Toluol zum thermodynamisch stabileren Konstitutionsisomeren **4** um. Analog führt die Umsetzung von **1** mit  $\text{CD}_3\text{I}$  zum Isomerengemisch aus *cis*- und *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{CD}_3)$  (**2a'**, **2b'**), welches sich anschließend thermisch zu  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{CD}_3]$  (**3'**) und  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-CD}_2\text{-CD=NEt})$  (**4'**) umwandelt. Der Komplex **3'** isomerisiert in siedendem Toluol zu **4'**. Im Gegensatz zur Umsetzung von **1** mit  $\text{MeI}$  erfolgt dessen Methylierung mit  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  auch am Isocyanid-Stickstoff und führt zusätzlich in geringer Ausbeute zum Carbin-Komplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CN}(\text{Me})\text{Et}$  (**5**). Analog dazu wird **1** von  $\text{EtI}$  sowohl am Metallzentrum als auch am Isocyanid-Stickstoff alkyliert. Die Reaktion am Metallzentrum führt über das Isomerengemisch der Ethylverbindungen *cis*- und *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{Et})$  (**6a**, **6b**) zu den Komplexen  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$  (**7**) und  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-CH}(\text{Me})\text{-CH=NEt})$  (**8**), die Reaktion am Isocyanid-Stickstoff dagegen zum Carbin-Komplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (**9**). Die Alkylierung von **1** mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  erfolgt dagegen am Metallzentrum und ergibt ausschließlich **9**. In Analogie zu **3** isomerisiert der Iminoacyl-Komplex **7** in siedendem Toluol zum thermodynamisch stabileren 1-Azaallyl-Komplex **8**. Für die Umwandlung von **2a/2b** in **3** und **4** wird ein Mechanismus vorgeschlagen, welcher ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen **2a** und **2b** beinhaltet, gefolgt von einer Wanderung der Methylgruppe vom Metall zum Isocyanid-Kohlenstoff in **2a**. Er führt zunächst zur 16e-Iminoacyl-Zwischenstufe  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^1\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}]$ , welche anschließend zwei parallelen Reaktionswegen folgt. Der erste Weg führt nach Koordination des Stickstoffs am Metallzentrum zum  $\eta^2$ -Iminoacyl-Komplex **3**, der zweite nach intramolekularer H-Wanderung zum 1-Azaallyl-Komplex **4**. Die gleiche Zwischenstufe wird auch bei der Isomerisierung von **3** zu **4** angenommen. Die spektroskopischen Daten zeigen jeweils nur ein Isomer in Lösung für die 1-Azaallyl-Komplexe **4** und **8**. Die Festkörperstruktur dieses Isomeren wurde für **4** durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Danach liegt das Molekül in der *endo*-Konformation vor, wobei sich der *N*-Ethyl-Substituent des 1-Azaallyl-Liganden in der *syn*-Position befindet. Die gleiche Konformation leitet sich für **8** aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ab. Sowohl der *N*-Ethyl- als auch der *C*-Methyl-Substituent des 1-Azaallyl-Liganden nehmen dabei eine *syn*-Position ein. Temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3** und **7** zeigen, daß diese Moleküle fluktuierend sind. Zwei mögliche Mechanismen für diesen dynamischen Prozeß werden diskutiert.

### Einleitung

Reaktionen, welche zur Knüpfung einer CC-Bindung führen, spielen in der metallorganischen Chemie eine herausragende Rolle [1]. Darunter sind reduktive CC-Kupplungsreaktionen von Kohlenmonoxid und seinen isoelektronischen Analoga, den Isocyaniden, von besonderer Bedeutung, da sie Modellcharakter für Elementarschritte des Fischer-Tropsch-Prozesses besitzen [2–13]. Zu dieser Klasse von Reaktionen gehört auch die von Lippard im Jahre 1977 berichtete Umsetzung der Isocyanid-Komplexe  $[\text{M}(\text{RNC})_6\text{X}]^+$  [ $\text{M} = \text{Mo}^{\text{II}}$ ,  $\text{W}^{\text{II}}$ ;  $\text{R} = \text{Cy}$  (Cyclohexyl),  $^t\text{Bu}$ ;  $\text{X} = \text{Halogen}$ ] mit  $\text{Zn}$  in wasserhaltigem THF, welche zu den Bis(alkylamino)acetylen-Komplexen  $[\text{X}(\text{RNC})_4\text{M}[\eta^2\text{-R}(\text{H})\text{NC}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{R}]]^+$  führt [14,15]. Für diese Kupplungsreaktion wurde zunächst ein konzertierter Ablauf angenommen, welcher durch den nahen CC-Kontakt von zwei Isocyanid-Liganden in der überladenen Koordinationssphäre der siebenfach-kordinierten Ausgangsverbindungen [14–16], durch eine Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum in  $[\text{M}(\text{RNC})_6\text{X}]^+$  [17] sowie eine Koordination der Stickstoffatome der kuppelnden Isocyanid-Liganden an Lewis-Säuren (wie z.B. das bei der Reaktion entstehende  $\text{Zn}^{2+}$ -Ion) gefördert wird [18]. Später wurde dagegen ein schrittweiser Mechanismus über Carbinkom-



M = Mo, W; X = Halogen; R = Et, <sup>t</sup>Bu; E = H, Et, SiMe<sub>3</sub>; E' = H

Schema 1. Schrittweise CC-Kupplung von zwei Isocyanid-Liganden in  $[M(RNC)_6]Br$ .

plex-Zwischenstufen postuliert [12,19], der im wesentlichen auf Analogieschlüssen aus dem Ablauf der reduktiven Kupplung von zwei Carbonyl-Liganden an niedervalenten Niob- und Tantalzentren basierte [11,12].

Erst vor kurzem gelang uns die experimentelle Verifizierung des Mechanismus der reduktiven Isocyanid-Kupplungsreaktion. Dabei konnten wir zeigen, daß ausgehend von den  $M^{II}$ -Isocyanid-Komplexen  $[M(RNC)_6Br]Br$  ( $M = Mo, W$ ;  $R = Et, {}^tBu$ ) zunächst in einem Redoxschritt die oktaedrischen  $M^0$ -Isocyanid-Komplexe  $M(RNC)_6$  gebildet werden (Schema 1, Schritt a) [20].

Diese reagieren anschließend mit einem Äquivalent eines Elektrophils ( $E^+$ ) zu kationischen Aminocarbene-Komplexen vom Typ  $[(RNC)_5M \equiv C(E)R]^+$  (Schema 1, Schritt b). Repräsentative Beispiele für diesen Schritt sind die Reaktionen von  $Mo(EtNC)_6$  und  $W({}^tBuNC)_6$  mit  $Et_3OBF_4$  zu  $[(EtNC)_5Mo \equiv CNEt_2]BF_4$  und  $[({}^tBuNC)_5W \equiv CNEt({}^tBu)]BF_4$  sowie von  $W(RNC)_6$  ( $R = Et, {}^tBu$ ) mit  $Me_3SiOTf$  zu  $[(RNC)_5W \equiv C(SiMe_3)R]OTf$  [20–22]. Die Addition eines weiteren Äquivalents eines Elektrophils führt schließlich in einer Carbin-Isocyanid-Kupplungsreaktion zu den Bis(amino)acetylen-Produkten (Schema 1, Schritt c). Illustrative Beispiele für diese charakteristische CC-Kupplungsreaktion niedervalenter Metallcarbin-Komplexe [23–26] sind die Umsetzungen von  $[(EtNC)_5M \equiv CNEt_2]BF_4$  ( $M = Mo, W$ ) und  $[({}^tBuNC)_5W \equiv CNEt({}^tBu)]BF_4$  mit HI zu  $[I(EtNC)_4M[{}^{\eta^2}-Et_2NC \equiv CN(H)Et]]BF_4$  und  $[I({}^tBuNC)_4W[{}^{\eta^2}-{}^tBu(Et)NC \equiv CN(H){}^tBu]]BF_4$  [21,22]. Einen weiteren experimentellen Beleg für die in Schema 1 wiedergegebene Reaktionsfolge bei der reduktiven Isocyanid-Kupplung in  $[M(RNC)_6X]^+$ -Komplexen liefert auch die HX-in-

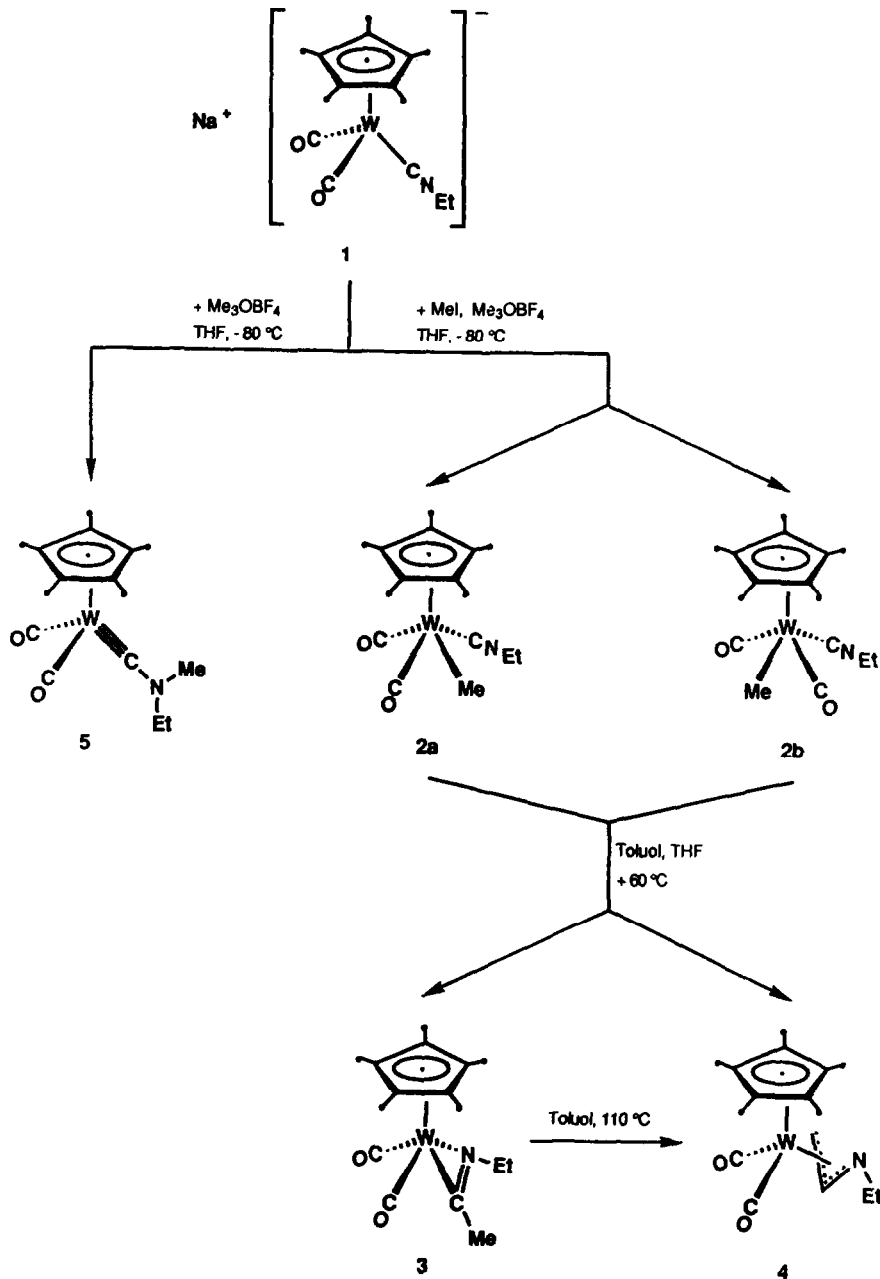
duzierte Umwandlung von  $M(\text{RNC})_6$  zu Bis(alkylamino)acetylen-Komplexen, den Produkten der Lippard-Reaktion [22].

Unklar bleibt jedoch die Ursache für die fehlende Reaktivität der analogen Arylisocyanid-Komplexe  $[M(\text{RNC})_6]\text{PF}_6$  ( $R = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ) unter reduktiven Kupplungsbedingungen [15], zumal ihre Reduktionsprodukte, die homoleptischen Arylisocyanid-Komplexe  $M(\text{RNC})_6$ , schon seit längerer Zeit bekannt sind [27–30]. Eine mögliche Erklärung könnte in der Abhängigkeit der Regioselektivität der Reaktion elektronenreicher Isocyanid-Komplexe mit Elektrophilen von den elektronischen und sterischen Gegebenheiten im Komplex sowie im eingesetzten Elektrophil liegen. So führt eine Protonierung oder Alkylierung am Stickstoff terminaler Alkylisocyanid-Liganden zur Bildung von Alkylamino- und Dialkylaminocarbino-Komplexen. Dieser Reaktionsweg elektronenreicher Isocyanid-Komplexe wird eindrucksvoll durch die Umsetzungen von  $\text{trans-}M(\text{MeNC})_2(\text{dppe})_2$  ( $M = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) mit  $\text{HX}$  ( $X = \text{BF}_4$ ,  $\text{HSO}_4$ ,  $\text{SO}_3\text{F}$ ) und  $\text{MeSO}_3\text{F}$  zu  $\text{trans-}[(\text{MeNC})(\text{dppe})_2M\equiv\text{CN}(\text{H})\text{Me}]\text{X}$  und  $\text{trans-}[(\text{MeNC})(\text{dppe})_2M\equiv\text{CNMe}_2]\text{SO}_3\text{F}$ , von  $\text{trans-ReCl}(\text{RNC})(\text{dppe})_2$  ( $R = \text{Me}$ ,  $t\text{-Bu}$ ) und  $\text{ReCl}(t\text{-BuNC})_2(\text{PMe}_3)_3$  mit  $\text{HBF}_4$  zu  $\text{trans-}[\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Re}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{R}]\text{BF}_4$  und  $[\text{Cl}(t\text{-BuNC})(\text{PMe}_3)_3\text{Re}\equiv\text{CN}(\text{H})t\text{-Bu}]\text{BF}_4$  oder von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)M(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$  ( $R = \text{H}$ ,  $\text{Me}$ ;  $M = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  zu  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2M\equiv\text{CNEt}_2$  demonstriert [31–38]. Alternativ kann jedoch eine Protonierung oder Alkylierung am Metallzentrum erfolgen. Sie führt zu isocyanid-substituierten Hydrido- oder Alkyl-Komplexen wie die Reaktionen von  $\text{trans-W}(\text{RNC})_2(\text{dppe})_2$  ( $R = \text{Me}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ ) mit  $\text{HBF}_4$  zu  $[\text{W}(\text{H})(\text{RNC})_2(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$  oder von  $\text{Na}[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{MeNC})]$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ),  $\text{Mo}(t\text{-BuNC})_6$  und  $\text{CpCo}(\text{PMe}_3)(t\text{-BuNC})$  mit  $\text{MeI}$  zu  $\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{MeNC})(\text{Me})$ ,  $[\text{Mo}(t\text{-BuNC})_6\text{Me}]\text{I}$  und  $[\text{CpCo}(\text{PMe}_3)(t\text{-BuNC})\text{Me}]\text{I}$  zeigen [39–42]. Solche Verbindungen sind von besonderem Interesse, da sie Intermediate bei der metallinduzierten Polymerisation von Isocyaniden sind [43] und eine Vielzahl von interessanten, katalyserelevanten CC-Kupplungsreaktionen eingehen [44–50]. Um einen genauen Einblick in die Faktoren zu erhalten, welche die Regioselektivität solcher Reaktionen beeinflussen, berichten wir im nachfolgenden Beitrag über Reaktionen des elektronenreichen Isocyanid-Komplexes  $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$  (**1**) mit Alkylierungsmitteln.

### Präparative Ergebnisse

Der anionische  $\text{W}^0$ -Isocyanid-Komplex  $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$  (**1**) wird in quantitativer Ausbeute durch Reduktion des Isomerengemisches *cis/trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$  mit zwei Äquivalenten Natrium in THF erhalten [36].

**1** reagiert als starkes Nucleophil mit  $\text{MeI}$  in THF bereits bei  $-80^\circ\text{C}$ . Nach ausschließlicher Methylierung am elektronenreichen Metallzentrum erhält man in hoher Ausbeute das Isomerengemisch der Methyl-Komplexe *cis*- und *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{Me})$  (**2a**, **2b**). Dieses wird als analysenreines, gelbes, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Toluol, THF und  $\text{Et}_2\text{O}$  sehr gut, in *n*-Pentan dagegen nur mäßig lösliches Pulver isoliert (Schema 2). Anders als die Iodo-Komplexe **1a** und **1b** lassen sich die Alkyl-Verbindungen **2a** und **2b** an Kieselgel oder Aluminiumoxid wegen Zersetzung nicht chromatographieren. Im festen Zustand sind sie bei Raumtemperatur beständig. Ihre Lösungen sind dagegen nur unterhalb  $0^\circ\text{C}$  unbegrenzt haltbar. So beobachtet man in Lösung bei Raumtemperatur eine langsame, bei  $60^\circ\text{C}$  eine schnelle Umwandlung von **2a** und **2b** in die thermischen Folgeprodukte, den



Schema 2. Methylierungsprodukte von 1.

Iminoacyl-Komplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}]$  (**3**) und den 1-Azaallyl-Komplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-CH}_2\text{-CH=NEt})$  (**4**) (Schema 2).

Die Verbindungen **3** und **4** lassen sich chromatographisch an Aluminiumoxid voneinander trennen und als rote bzw. gelbe, in allen organischen Lösungsmitteln gut lösliche, mikrokristalline Feststoffe isolieren. Während der elektronenärmere

1-Azaallyl-Komplex **4** nur mäßig luftempfindlich ist, wird der elektronenreichere Iminoacyl-Komplex **3** im festen Zustand und insbesondere in Lösung schnell von Luft oxidiert (als Maß für den Elektronenreichtum von **3** und **4** kann die Lage der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen in den IR-Spektren genommen werden). Das Molverhältnis **3/4** ist lösungsmittelabhängig. Koordinierende Lösungsmittel wie THF begünstigen die Bildung des Iminoacyl-Komplexes **3** (Molverhältnis **3/4** in THF bei  $60^\circ\text{C} = 4.7/1$ ), Lösungsmittel mit schwächer koordinierenden Eigenschaften wie Benzol, Toluol und n-Pentan fördern dagegen die Bildung des Azaallyl-Komplexes **4** (Molverhältnis **3/4** in Benzol bei  $60^\circ\text{C} = 1.8/1$ , in n-Pentan bei  $36^\circ\text{C} = 1.7/1$ ).

Wie Experimente mit reinem **3** und **4** zeigen, findet unter den oben genannten, Reaktionsbedingungen (Benzol, Toluol und THF,  $60^\circ\text{C}$ ; n-Pentan,  $36^\circ\text{C}$ ) keine gegenseitige Umwandlung von **3** und **4** statt. Erst nach längerem Erhitzen in siedendem Toluol entsteht aus **3** das thermodynamisch stabilere Konstitutionsisomere **4** (Schema 2).

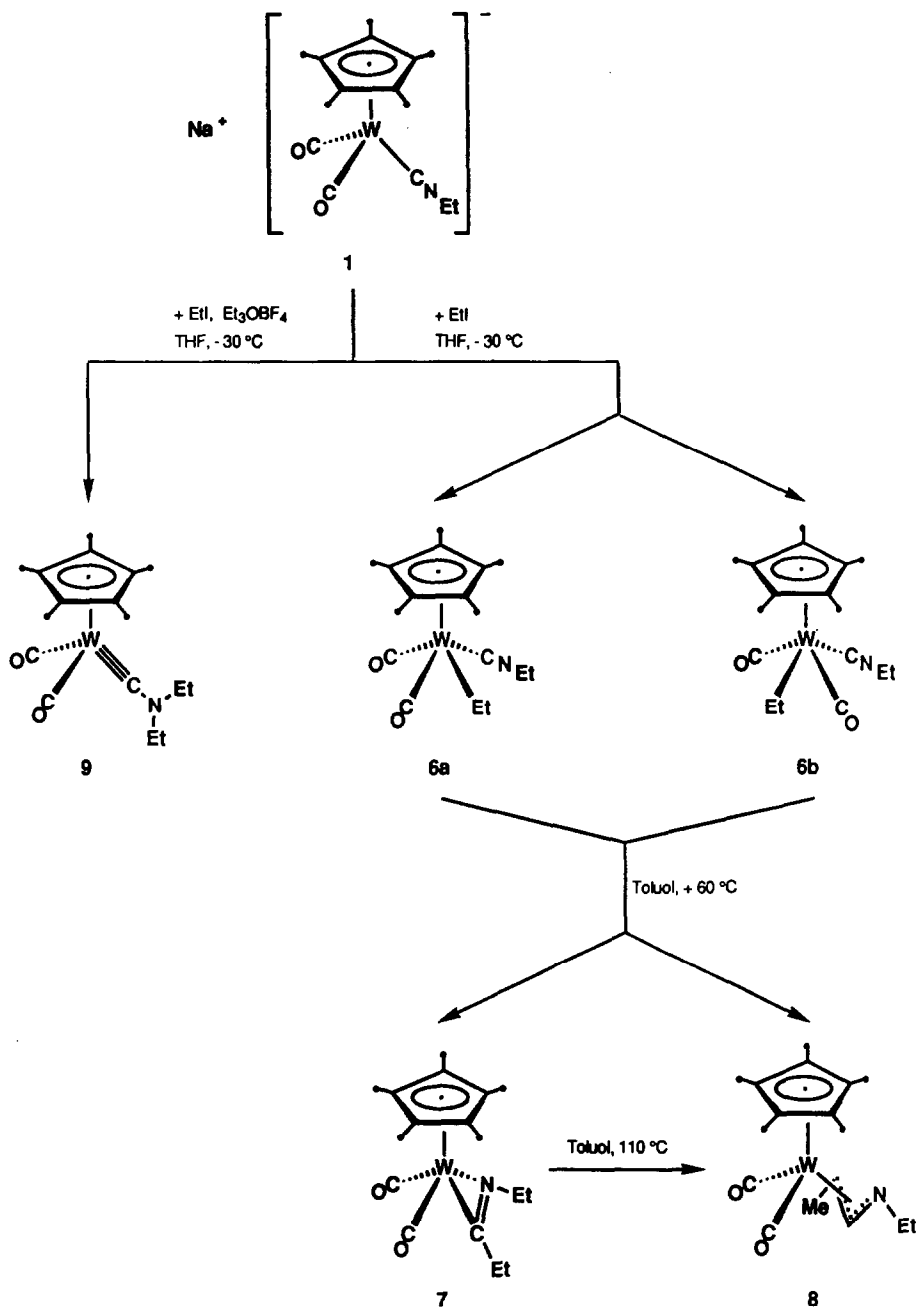
Die Methylierung von **1** mit  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  in THF bei  $-80^\circ\text{C}$  erfolgt anders als mit MeI sowohl am elektronenreichen Metallzentrum als auch am Isocyanid-Stickstoff und führt zu einem Gemisch aus **2a/2b** und dem Aminocarbin-Komplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CN}(\text{Me})\text{Et}$  (**5**) (IR-spektroskopischer Nachweis) (Schema 2). Eine Trennung der Methylkomplexe **2a** und **2b** von **5** ist durch Säulenchromatographie (wegen Zersetzung von **2a** und **2b**) und fraktionierte Kristallisation bei tiefer Temperatur (wegen vergleichbarer Löslichkeit der Komponenten in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln) nicht möglich. Erst nach der Umwandlung der Methyl-Komplexe **2a** und **2b** in die thermischen Folgeprodukte **3** und **4** (siehe 6., Experimenteller Teil) gelingt es diese von **5** chromatographisch abzutrennen und aus den relativen Ausbeuten an **3**, **4** und **5** von jeweils 48, 11 und 7% Rückschlüsse auf die Regioselektivität der Methylierungsreaktion zu ziehen. Demnach erfolgt die Methylierung von **1** mit  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  bevorzugt am Metallzentrum.

**5** ähnelt in seinen Eigenschaften (Farbe, Löslichkeit, thermische Stabilität) dem analogen Diethylaminocarbin-Komplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (**9**) [36,51].

Die Umsetzung von **1** mit EtI verläuft analog wie die mit  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  und führt nach Ethylierung am Metallzentrum und am Isocyanid-Stickstoff zunächst zu einem Gemisch der isomeren Ethyl-Komplexe *cis*- und *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{Et})$  (**6a**, **6b**) und des Diethylaminocarbin-Komplexes  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (**9**) (Schema 3). Die Ethyl-Komplexe **6a** und **6b** zeichnen sich jedoch durch eine größere thermische Labilität als ihre Methyl-Analoga **2a** und **2b** aus und wandeln sich in Lösung bereits bei der Reaktionstemperatur (ca.  $-30^\circ\text{C}$ ) teilweise in die thermischen Folgeprodukte, den Iminoacyl-Komplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$  (**7**) und den 1-Azaallyl-Komplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-CH}(\text{Me})\equiv\text{CH}\equiv\text{NEt})$  (**8**) um (Schema 3). Ihre Bildung wurde daher nur IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Nach Erhitzen des Reaktionsgemisches in Toluol bei  $60^\circ\text{C}$  (vollständige Umwandlung der Ethyl-Komplexe in **7** und **8**) werden die Produkte **7**, **8** und **9** chromatographisch voneinander getrennt und in jeweils 50, 10 und 13% Ausbeute isoliert. Ein Vergleich der relativen Ausbeuten zeigt, daß der Angriff des Elektrophils auch bei der Umsetzung von **1** mit EtI bevorzugt am Metallzentrum erfolgt. Dagegen haben wir früher bei der Ethylierung von **1** mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  die ausschließliche Bildung des Carbin-Komplexes **9** beobachtet (Angriff am Isocyanid-Stickstoff) [36].

Die Verbindungen **7** und **8** ähneln in ihren Eigenschaften wie Farbe, Löslichkeit



Schema 3. Ethylierungsprodukte von 1.

und thermische Stabilität den Komplexen 3 und 4. In Analogie zu 3 wandelt sich der Iminoacyl-Komplex 7 erst in siedendem Toluol in den thermodynamischen stabileren 1-Azaallyl-Komplex 8 um (Schema 3).

Um einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Bildung von 3 und 4 aus 2a/2b und von 7 und 8 aus 6a/6b zu erhalten, haben wir durch Methylierung von 1

mit  $\text{CD}_3\text{I}$  in THF bei  $-30^\circ\text{C}$  die zu **2a** und **2b** analogen deuterierten Methylkomplexe *cis*- und *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{CD}_3)$  (**2a'**, **2b'**) hergestellt und ihre thermische Isomerisierung untersucht. Sowohl in Benzol als auch in THF erhält man bei  $60^\circ\text{C}$  ausschließlich den Iminoacyl-Komplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{CD}_3]$  (**3'**) und den 1-Azaallyl-Komplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-CD}_2\text{=CD=NEt})$  (**4'**). Das Produktverhältnis **3'/4'** zeigt die gleiche Lösungsmittelabhängigkeit (**3'/4'** in THF = 21/1; **3'/4'** in  $\text{C}_6\text{H}_6$  = 8.5/1) wie das der nicht deuterierten Verbindungen **3** und **4**. Ein Vergleich der Produktverhältnisse **3/4** und **3'/4'** bei gleichem Lösungsmittel zeigt zudem einen ausgeprägten Isotopeneffekt. In Analogie zu **3** lagert sich der Komplex **3'** in siedendem Toluol in das thermodynamisch stabilere Konstitutionsisomere **4'** um.

Bei der Umwandlung von **2a'/2b'** zu **3'** und **4'** ( $\text{C}_6\text{H}_6$  oder THF,  $+60^\circ\text{C}$ ) sowie der thermischen Isomerisierung von **3'** zu **4'** (Toluol,  $110^\circ\text{C}$ ) wird ein Einbau von Wasserstoff aus dem  $\text{Cp}^*$ -Liganden oder dem Lösungsmittel in den Iminoacyl- bzw. Azaallyl-Liganden der Produkte nicht beobachtet. Dies wird durch die thermische Isomerisierung von **2a/2b** in den deuterierten Lösungsmitteln  $\text{C}_6\text{D}_6$  oder THF- $d_8$  bei  $+60^\circ\text{C}$  bestätigt, welche ausschließlich zu **3** und **4** führt (kein Einbau von Deuterium aus dem Lösungsmittel in die Produkte). Zudem erhält man aus einem Gemisch von **3** und **3'** in siedendem Toluol ausschließlich **4** und **4'** und keine H/D-Austauschprodukte (Kreuzungsprodukte).

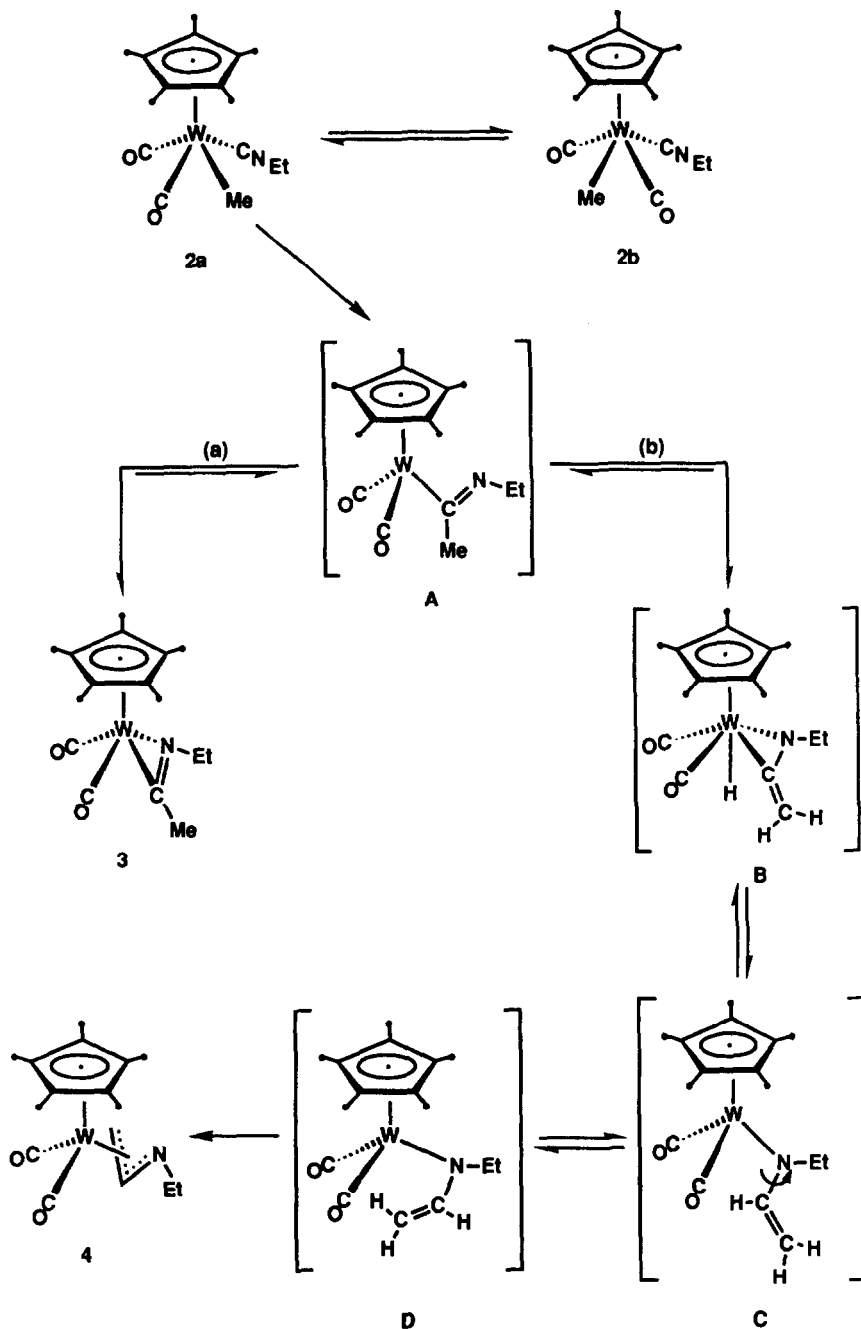
IR und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie liefern keinen Hinweis auf mögliche Zwischenstufen bei diesen Reaktionen. So zeigt beispielsweise das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung von **2a/2b** zu **3** und **4** und von **2a'/2b'** zu **3'** und **4'** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  oder THF- $d_8$  bei  $+20^\circ\text{C}$  nur Signale für Edukte und Produkte. Für die isomeren Alkyl-Komplexe **2a** und **2b** bzw. **2a'** und **2b'**, deren Molverhältnis [**2a/2b** = **2a'/2b'** = 1.6/1 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und 1.8/1 (THF- $d_8$ )] sich während der Umsetzung nicht ändert, beobachtet man unterschiedliche, scharfe Signale. Sie sprechen für eine langsame *cis/trans*-Isomerisierung auf der NMR-Zeitskala bei dieser Temperatur.

Basierend auf diesen Ergebnissen schlagen wir für die Umwandlung von **2a/2b** zu **3** und **4** (bzw. von **2a'/2b'** zu **3'** und **4'**) einen Reaktionsweg über eine  $16e\text{-}\eta^1$ -Iminoacyl-Zwischenstufe (**A**) vor (Schema 4).

Diese Zwischenstufe entsteht aus dem *cis*-Isomeren **2a** entweder durch Wanderung der metallgebundenen Methylgruppe zum Isocyanid-Kohlenstoff oder durch Insertion des Isocyanid-Liganden in die Metall-Alkyl-Bindung. Das Auftreten solcher Zwischenstufen wurde bereits früher bei der nucleophil-induzierten, mehrfachen Insertion von Isocyanid-Liganden in Metall-Alkyl-Bindungen, der metallinduzierten Polymerisation von Isocyaniden, sowie der oxidativen Addition von Imidoacylchloriden an elektronenreiche Metallzentren postuliert [43–46,52–54]. In zahlreichen Fällen gelang sogar die Isolierung von  $\eta^1$ -Iminoacyl-Komplexen wie z.B. bei der oxidativen Addition von Alkylhalogeniden an niedervalente, durch Isocyanid-Liganden stabilisierte Metall-Zentren [42,55], der nucleophilen Addition von Lithiumorganylen an Isocyanid-Liganden [44,45] oder der Reaktion von Carbonylmetallaten mit Imidoacylchloriden [56,57].

Eine verglichen mit der Bildung von **A** schnelle Isomerisierung der Methylkomplexe **2a** und **2b** sorgt für die Gleichgewichtseinstellung zwischen **2a** und **2b** und erklärt das konstant bleibende Molverhältnis **2a/2b** (NMR-Experiment) während der Umsetzung zu **3** und **4**. Einen zusätzlichen experimentellen Beleg für diesen Isomerisierungsvorgang liefern die unmittelbar nach dem Auflösen einer bei





Schema 4. Mechanismus der Umwandlung von 2a/2b zu 3 und 4.

–30 °C isolierten Probe des Isomerengemisches 2a/2b in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> oder THF-*d*<sub>8</sub> bei Raumtemperatur aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (bei –30 °C ist die Isomerisierung zwischen 2a und 2b eingefroren). Sie zeigen vor dem Auftreten der Protonenresonanzen für die Produkte 3 und 4 eine zeitliche Abhängigkeit der relativen

Intensität der Signale für die Alkylverbindungen **2a** und **2b** bis das thermodynamische Gleichgewicht, welches auf der Seite des *cis*-Isomeren **2a** liegt, erreicht ist. In diesem Zusammenhang sollte auch erwähnt werden, daß *cis/trans*-Isomerisierungsreaktionen von piano-stool-Komplexen vom Typ  $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{LX}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$ ;  $\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) schon länger bekannt und an ausgewählten Beispielen intensiv untersucht worden sind [58,59].

Für die Weiterreaktion der Zwischenstufe **A** schlagen wir zwei Wege vor. Der erste Weg (Weg a) führt nach Koordination des Iminoacyl-Stickstoffs mit seinem freien Elektronenpaar an das elektronisch ungesättigte Metallzentrum von **A** zum 18e-Komplex **3** (Änderung der Haptizität des Iminoacyl-Liganden von  $\eta^1$  zu  $\eta^2$ ). Der zweite Weg (Weg b) führt über eine  $\beta$ -H-Eliminierung zunächst zur Zwischenstufe **B**, einem 18e-Komplex mit einem Hydrid- und einem Ketenimin-Liganden (Schema 4). Anschließend wandelt sich **B** in die 16e- $\eta^1$ -Azaallyl (Vinylamid)-Spezies **C** um. Diese Umwandlung erfolgt durch eine intramolekulare Wanderung des metallgebundenen Wasserstoffs zum zentralen Kohlenstoff des Ketenimin-Liganden. Die Zwischenstufe **C** geht schließlich nach Koordination der olefinischen Doppelbindung ans Metall in den  $\eta^3$ -Azaallyl-Komplex **4** über. Von den drei Koordinationstypen, welche 2e-Donor Ketenimin-Liganden in einkernigen Metallkomplexen aufweisen, ist für die Zwischenstufe **B** die "side on" Koordination über die C=N-Bindung ausgewählt worden (Schema 4). Eine "side-on" Koordination des Ketenimin-Liganden über die C=C-Bindung oder eine "end-on" Koordination über den Iminostickstoff ist jedoch ebenso möglich [60–62].

Die mechanistischen Vorschläge für die Umwandlung von **2a/2b** zu **3** und **4** stehen im Einklang mit den experimentellen Daten. So beobachtet man keine Isomerisierung des  $\eta^2$ -Iminoacyl-Komplexes **3** zum 1-Azaallyl-Komplex **4** unter den relativ milden Reaktionsbedingungen ihrer Bildung aus **2a/2b**. Dies läßt wiederum den Schluß zu, daß die Umwandlung von **2a/2b** zu **3** und **4** über eine gemeinsame Zwischenstufe (**A**) abläuft. Der Isotopeneffekt zeigt (erkennbar in den Produktverhältnissen **3/4** und **3'/4'** unter gleichen Reaktionsbedingungen), daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktionsfolge von **A** zu **4** eine C–H-Bindung gespalten wird [63]. Die Lösungsmittelabhängigkeit des Produktverhältnisses **3/4** läßt sich auch erklären, wenn man eine unterschiedliche Solvensstabilisierung der 16e-Zwischenstufe **A** in den Lösungsmitteln *n*-Pentan, Benzol oder THF annimmt (siehe Diskussion). Eine Solvensstabilisierung vergleichbarer 16e- $\eta^1$ -Acyl-Zwischenstufen wurde früher in zahlreichen Beispielen für die Insertion von Kohlenmonoxid in Metall-Alkyl-Bindungen postuliert [64–66]. Die Isomerisierung von **3** und **4** kann auch mit Hilfe des vorgeschlagenen Mechanismus gedeutet werden. So erscheint eine erst bei höherer Temperatur langsam ablaufende Rückreaktion von **3** zur Zwischenstufe **A** durchaus plausibel. Wie oben beschrieben, wandelt sich **A** anschließend in das thermodynamisch stabilere Produkt **4** um. Das Kreuzungsexperiment (thermische Isomerisierung eines Gemisches von **3** und **3'** in siedendem Toluol zu **4** und **4'**) zeigt darüber hinaus, daß die H- bzw. D-Wanderung bei der Isomerisierung von **3** zu **4** bzw. **3'** zu **4'** intramolekular abläuft.

Der Reaktionsweg von **A** zu **4** zeigt große Ähnlichkeit mit einem früher vorgeschlagenen Mechanismus für die Bildung von  $\eta^3$ -Allyl-Verbindungen aus den Molybdän-Alkin-Komplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{L}_1\text{L}_2\text{Mo}(\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CR})]\text{BF}_4$  ( $\text{L}_1, \text{L}_2 = \text{CO}, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{PEt}_3$ ;  $\text{R} = \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}$ ) mit Hydrid-Übertragungsreagenzien, bei welcher man das Auftreten von  $\eta^1$ -Vinyl- und Hydrido(keten)-Zwischenstufen annimmt [67,68].

Für die Umwandlung von **A** in **4** besteht jedoch eine mechanistische Alternative. Sie beinhaltet eine 1,2-Wasserstoff-Wanderung vom Methyl- zum Iminoacyl-Kohlenstoff in **A** und führt direkt zur Vinylamid-Spezies **C**. Solche 1,2-Wasserstoff-Wanderungen wurden allerdings bisher nur bei  $\eta^2$ -Acyl- und  $\eta^2$ -Iminoacyl-Komplexen elektropositiver Metalle wie Zr, Hf und Th beobachtet, bei welchen man, basierend auf strukturellen, spektroskopischen und Reaktivitätsbefunden, einen carbenähnlichen Charakter für die Acyl- und Iminoacyl-Liganden annimmt [10,47,69–71].

## Spektroskopische Untersuchungen

### IR-Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe **1–9** im Bereich 2200–1500  $\text{cm}^{-1}$  sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Sämtliche Verbindungen zeichnen sich erwartungsgemäß durch charakteristische  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et})-$  bzw.  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden aus, deren Lage von der Stärke der Metall–Isocyanid- bzw. Metall–Carbonyl-Rückbindung abhängt und Aussagen über den Elektronenreichtum des jeweiligen Komplexes ermöglicht. So ist beispielsweise die Umwandlung des elektronenreichen Isocyanid-Metallats **1** in die Methyl-Komplexe **2a** und **2b**, bzw. ihre deuterierten Analoga **2a'** und **2b'** mit einer dramatischen Verschiebung der  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et})-$  und  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden nach höheren Wellenzahlen verbunden (Tab. 1).

Im IR-Spektrum des Isomerengemisches **2a/2b** in *n*-Pentan beobachtet man zwei  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et})-$  und drei  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen. Die kürzerwellige  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et})$ -Absorption bei 2114  $\text{cm}^{-1}$  wird dem *cis*-Isomeren **2a**, die längerwellige  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et})$ -Absorption bei 2093  $\text{cm}^{-1}$  dem *trans*-Isomeren **2b** zugeordnet. Ebenso wird die Absorption bei 1883  $\text{cm}^{-1}$  der asymmetrischen CO-Streckschwingung des *trans*-Isomeren **2b**, die Absorption bei 1873  $\text{cm}^{-1}$  der asymmetrischen CO-Streckschwingung des *cis*-Isomeren **2a** zugeordnet. Dagegen sind die Absorptionen der symmetrischen CO-Streckschwingung beider Isomere zu einer Bande bei 1933  $\text{cm}^{-1}$  überlagert (Tab. 1). Diese Zuordnungen basieren auf IR-spektroskopischen Untersuchungen an den isomerenrein isolierten Komplexen *cis*- und *trans*- $\text{CpM}(\text{CO})_2(^1\text{BuNC})\text{I}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) [72,73]. Erwartungsgemäß zeigen die Methyl-Komplexe **2a** und **2b** und ihre deuterierten Analoga **2a'** und **2b'** deckungsgleiche  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et})-$  und  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden. Die Lage dieser Absorptionsbanden ist lösungsmittelabhängig. So sind beispielsweise die Absorptionen der asymmetrischen CO-Streckschwingung von **2a** und **2b** in Toluol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nicht aufgelöst und erscheinen als eine Bande bei 1863 und 1851  $\text{cm}^{-1}$ . Ein Vergleich des IR-Spektrums der Methyl-Komplexe **2a** und **2b** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit dem der Iodo-Komplexe *cis*- und *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$  zeigt, daß die Substitution des Iodo- durch den Methyl-Liganden zu einer Verschiebung der  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et})-$  und  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden nach niedrigeren Wellenzahlen führt (gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum) [36].

Die Iminoacyl-Komplexe **3**, **3'** und **7**, die Aminocarin-Komplexe **5** und **9** sowie die Azaallyl-Komplexe **4**, **4'** und **8** weisen zwei Absorptionsbanden nahezu gleicher Intensität der kürzerwelligen, symmetrischen und der längerwelligen, asymmetrischen  $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung auf. Diese Absorptionsbanden verschieben sich in den Reihenfolgen  $3 < 4$  ( $4'$ )  $< 5$  und  $7 < 8 < 9$  nach höheren Wellenzahlen,

Tabelle 1

 $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ -,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - und  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionsbanden der Komplexe 1–9 in  $\text{cm}^{-1}$ 

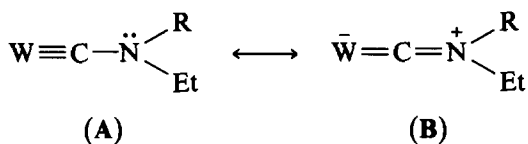
Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	Lsm. <sup>a</sup>
$\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$ (1) [36]	1855s	1750vs, 1697s	–	a
<i>cis/trans</i> - $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{Me})$ (2a, 2b)	2125m, 2104m	1920vs, 1861s, 1852s	–	a
	2119m, 2098m	1923vs, 1863vs	–	b
	2114m, 2093m	1933vs, 1883s, 1873s	–	c
	2128m, 2103m	1917vs, 1851vs	–	d
<i>cis/trans</i> - $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{CD}_3)$ (2a', 2b')	2115m, 2092m	1933vs, 1883vs, 1873s	–	c
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}]$ (3)	–	1902vs, 1800vs	1683w	a
	–	1905vs, 1803vs	1675w	b
	–	1919vs, 1823vs	1663w	c
	–	1893vs, 1781vs	1684w	d
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^3\text{-CH}_2\text{-CH}\equiv\text{NEt}]$ (4)	–	1927vs, 1843vs	–	a
	–	1928vs, 1845vs	–	b
	–	1939vs, 1861vs	–	c
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{CD}_3]$ (3')	–	1905vs, 1803vs	1675w	b
	–	1919vs, 1823vs	1663w	c
	–	1894vs, 1782vs	1685w	d
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^3\text{-CD}_2\text{-CD}\equiv\text{NEt}]$ (4')	–	1928vs, 1845vs	–	b
	–	1939vs, 1861vs	–	c
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CN}(\text{Me})\text{Et}$ (5)	–	1952vs, 1875vs	1551m	c
	–	1931vs, 1843vs	1570m	d
<i>cis/trans</i> - $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{Et})$ (6a, 6b)	2122m, 2102m	1918vs, 1854vs	–	a
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$ (7)	–	1902vs, 1800vs	1671w	a
	–	1904vs, 1803vs	1668w	b
	–	1917vs, 1822vs	1654w	c
	–	1894vs, 1782vs	1676w	d
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^3\text{-CH}(\text{Me})\text{-CH}\equiv\text{NEt}]$ (8)	–	1920vs, 1841vs	–	a
	–	1924vs, 1842vs	–	b
	–	1934vs, 1857vs	–	c
	–	1920vs, 1831vs	–	d
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (9) [36]	–	1935vs, 1854vs	1552m	a
	–	1950vs, 1873vs	1542m	c
	–	1930vs, 1841vs	1556m	d

<sup>a</sup> a = THF; b = Toluol; c = n-Pentan; d =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

gleichbedeutend mit einer Abnahme des  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnisses des Liganden in der Reihenfolge  $\eta^2$ -Iminoacyl >  $\eta^3$ -Azaallyl > Aminocarbon. Die Anzahl der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden in den IR-Spektren der Azaallyl-Komplexe 4, 4' und 8 spricht im Einklang mit den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten für das Vorliegen von jeweils nur einem Konformationsisomeren in Lösung (*endo*-Isomere, siehe Kristallstruktur von 4). Im Gegensatz dazu findet man in den IR-Spektren der strukturell verwandten  $\eta^3$ -Allyl-Komplexe ( $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ )( $\text{CO})_2\text{M}(\eta^3\text{-CH}_2\text{-CH}\equiv\text{CH}_2)$  (R = H, Me; M = Mo, W), bei welchen ein Konformationsgleichgewicht zwischen *exo*- und *endo*-Isomeren vorliegt, vier  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden [74–77].

Die Iminoacyl-Komplexe 3, 3' und 7 zeichnen sich nicht nur durch die tiefe Lage der zwei  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen aus sondern auch durch eine Absorptionsbande

geringer Intensität bei 1650–1690  $\text{cm}^{-1}$ , welche der  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung des Iminoacyl-Liganden zugeordnet wird. Sie ist charakteristisch für an niedervalente Wolfram- oder Molybdän-Zentren dihaptogebundene Iminoacyl-Liganden [37,38, 40,78]. Die Lage dieser Absorptionsbande hängt von der Polarität des Lösungsmittels (vgl. IR-Spektren von **3** bzw. **7** in *n*-Pentan und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und von den Substituenten in der Iminoacyl-Einheit ab (vgl. IR-Spektren von **3** und **7** im gleichen Lösungsmittel). Sie wird zudem von der Art des Metallzentrums beeinflusst, wie ein Vergleich der IR-Spektren von **3** und **7** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit denen der analogen Molybdän-Verbindungen  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}]$  ( $\nu(\text{C}=\text{N})$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 1709  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$  ( $\nu(\text{C}=\text{N})$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 1702  $\text{cm}^{-1}$ ) zeigt [38]. Auch die Dialkylaminocarbin-Komplexe **5** und **9** weisen ein gemeinsames IR-spektroskopisches Merkmal auf, eine Absorptionsbande bei niedrigen Wellenzahlen (1540–1570  $\text{cm}^{-1}$ ). Diese Bande wird einer  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung zugeordnet und resultiert im Sinne der Theorie der Valenzbindung aus dem starken Beitrag der mesomeren Grenzstruktur **B** zur Metall–Carbin-Bindung in solchen Komplexen [79,80].



Sie ist charakteristisch für an niedervalente Wolfram- oder Molybdän-Zentren endständig gebundene Dialkylaminocarbin-Liganden [20–22,36–38,51,81,82]. Ihre Lage hängt im Einklang mit früheren Befunden von der Lösungsmittelpolarität (vgl.  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionsbande von **5** in *n*-Pentan und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und den Substituenten am Aminostickstoff ab (vgl.  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionsbanden von **5** und **9** im gleichen Lösungsmittel) [22,82].

Der spektroskopische Nachweis der in Substanz nicht faßbaren, Ethyl-Komplexe **6a** und **6b** gelingt durch einen Vergleich des IR-Spektrums der Reaktionslösung von **1** und EtI (THF,  $-30^\circ\text{C}$ ) mit dem IR-Spektrum einer analysenreinen Probe der Methyl-Isomere **2a** und **2b** in THF. So beobachtet man darin zwei Absorptionsbanden bei 2122 und 2102  $\text{cm}^{-1}$ , welche jeweils der  $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ -Streckschwingung des *cis*- und *trans*-Isomeren **6a** und **6b** zugeordnet werden. Anders als bei den Methyl-Komplexen **2a** [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})_{\text{as}}$ : 1852  $\text{cm}^{-1}$ ] und **2b** [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})_{\text{as}}$ : 1861  $\text{cm}^{-1}$ ] sind die Absorptionen der längerwelligen, asymmetrischen  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung von **6a** und **6b** in THF nicht aufgelöst und erscheinen als eine Bande bei 1854  $\text{cm}^{-1}$ . Die IR-spektroskopische Charakterisierung von **6a** und **6b** wird durch die Anwesenheit des Diethylaminocarbin-Komplexes **9**, welcher auch bei der Umsetzung von **1** mit EtI entsteht, nicht gestört [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  von **9** in THF: 1935 und 1854  $\text{cm}^{-1}$ , Tab. 1; Molverhältnis (**6a** + **6b**)/**9** = (7 + 8)/9 = 4.6/1, siehe Experimenteller Teil].

#### <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>2</sup>H-NMR-Spektren

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren liefern einen weiteren spektroskopischen Beleg für die Strukturen der Komplexe **2a–9** (Tab. 2).

So beobachtet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches **2a/2b** den doppelten Satz von Signalen für die Protonen der metallgebundenen Methylgruppe, des  $\text{Cp}^*$ - und des Ethylisocyanid-Liganden. Die chemische Verschiebung dieser Protonen ist stark vom Lösungsmittel abhängig wie ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-

Tabelle 2

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe 2a-9: relative Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	W-CH <sub>3</sub>	H <sub>a</sub>	CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cp*	CCH <sub>3</sub> ; NCH <sub>3</sub>	H <sub>b</sub>	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H <sub>c</sub>	T (°C)	Lsm. <sup>a</sup>
2a	0.35 (3, s) <sup>2</sup> J(WH) 4.3	-	0.60 (3, t) <sup>2</sup> J(HH) 7.3	1.78 (15, s)	-	-	2.77 (2, q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	-	+20	a
2b	0.57 (3, s) <sup>2</sup> J(WH) 3.7	-	0.74 (3, t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	1.73 (15, s)	-	-	2.96 (2, q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	-	+20	a
2a	-0.18 (3, s) <sup>2</sup> J(WH) 4.3	-	1.33 (3, t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	1.94 (15, s)	-	-	3.87 (2, q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	-	+20	c
2b	-0.05 (3, s) <sup>2</sup> J(WH) 3.7	-	1.41 (3, t) <sup>2</sup> J(HH) 7.3	1.91 (15, s)	-	-	4.00 (2, q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	-	+20	c
2a	-0.19 (3, s)	-	1.35 (3, t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	1.94 (15, s)	-	-	3.83 (2, q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	-	-15	d
2b	-0.04 (3, s)	-	1.42 (3, t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	1.90 (15, s)	-	-	3.96 (2, q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	-	-15	d
2a'	-	-	0.61 (3, t) <sup>2</sup> J(HH) 7.3	1.78 (15, s)	-	-	2.78 (2, q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	-	+20	a
2b'	-	-	0.74 (3, t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	1.73 (15, s)	-	-	2.97 (2, q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	-	+20	a
2a'	-	-	1.33 (3, t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	1.94 (15, s)	-	-	3.87 (2, q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	-	+20	c
2b'	-	-	1.41 (3, t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	1.91 (15, s)	-	-	4.00 (2, q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	-	+20	c
3	-	-	0.68 (3, t) <sup>3</sup> J(H <sub>x</sub> H <sub>B</sub> ) 7.3	1.84 (15, s)	1.95 (3, s)	-	2.59 (1, dq) <sup>2</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>A</sub> ) 12.8 <sup>3</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>x</sub> ) 7.3; 3.10 (1, dq) <sup>2</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 12.8 <sup>3</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>x</sub> ) 7.3	-	+20	a
3	-	-	0.65 (3, t) <sup>3</sup> J(H <sub>x</sub> H <sub>B</sub> ) 7.3	1.80 (15, s)	1.94 (3, s)	-	2.57 (1, dq) <sup>2</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>A</sub> ) 12.8 <sup>3</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>x</sub> ) 7.3; 3.10 (1, dq) <sup>2</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 12.8 <sup>3</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>x</sub> ) 7.3	-	+20	b

3	-	-	0.94 (3, t) $^3J(\text{H}_\text{X}\text{H}_\text{B})$ 7.3	2.02 (15, s)	2.48 (3, s)	-	3.26 (1, dq) $^2J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{A})$ 12.8 $^3J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{X})$ 7.3; 3.73 (1, dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 12.8 $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X})$ 7.3	-	+20	c
3'	-	-	0.69 (3, t) $^3J(\text{H}_\text{X}\text{H}_\text{B})$ 7.3	1.85 (15, s)	-	-	2.61 (1, dq) $^2J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{A})$ 12.8 $^3J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{X})$ 7.3; 3.12 (1, dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 12.8 $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X})$ 7.3	-	+20	a
3'	-	-	0.94 (3, t) $^3J(\text{H}_\text{X}\text{H}_\text{B})$ 7.3	2.02 (15, s)	-	-	3.26 (1, dq) $^2J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{A})$ 12.8 $^3J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{X})$ 7.3; 3.74 (1, dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 12.8 $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X})$ 7.3	-	+20	c
4	-	-	0.97 (1, dd) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{C})$ 6.7 $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 1.2	1.67 (15, s)	-	2.92 (1, dd) $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{C})$ 4.3 $^2J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{A})$ 1.2	2.70 (1, dq) $^2J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{A})$ 12.0 $^3J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{X})$ 7.3; 3.03 (1, dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 12.0 $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X})$ 7.3	4.67 (1, dd) $^3J(\text{H}_\text{C}\text{H}_\text{A})$ 6.7 $^3J(\text{H}_\text{C}\text{H}_\text{B})$ 4.3	+20	a
4	-	-	0.86 (1, dd) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{C})$ 6.7 $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 1.2	1.63 (15, s)	-	2.82 (1, dd) $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{C})$ 4.3 $^2J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{A})$ 1.2	2.60 (1, dq) $^2J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{A})$ 12.0 $^3J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{X})$ 7.3; 2.95 (1, dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 12.0 $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X})$ 7.3	4.56 (1, dd) $^3J(\text{H}_\text{C}\text{H}_\text{A})$ 6.7 $^3J(\text{H}_\text{C}\text{H}_\text{B})$ 4.3	+20	b
4	-	-	1.04 (1, dd) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{C})$ 6.7 $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 1.2	1.93 (15, s)	-	2.96 (1, dd) $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{C})$ 4.3 $^2J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{A})$ 1.2	2.76 (1, dq) $^2J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{A})$ 12.0 $^3J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{X})$ 7.3; 3.09 (1, dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ 12.0 $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X})$ 7.3	4.96 (1, dd) $^3J(\text{H}_\text{C}\text{H}_\text{A})$ 6.7 $^3J(\text{H}_\text{C}\text{H}_\text{B})$ 4.3	+20	d

(fortgesetzt)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Kom- plex	W-CH <sub>3</sub>	H <sub>a</sub>	CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cp*	CCH <sub>3</sub> ; NCH <sub>3</sub>	H <sub>s</sub>	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H <sub>c</sub>	T (°C)	Lsm. <sup>a</sup>
4'	-	-	1.09 (3, t) <sup>3</sup> J(H <sub>X</sub> H <sub>B</sub> ) 7.3	1.67 (15, s)	-	-	2.70 (1, dq) <sup>2</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>A</sub> ) 12.0 <sup>3</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3; 3.03 (1, dq) <sup>2</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 12.0 <sup>3</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3 3.23 (2, q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	-	+20	a
5	-	-	1.25 (3, t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	2.16 (15, s)	3.06 (3, s)	-	1.88 (1, dq) <sup>2</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>A</sub> ) 15.9 <sup>3</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3; 2.24 (1, dq) <sup>2</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 15.9 <sup>3</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3;	-	+20	d
7	-	-	0.67 (3, t) <sup>b</sup> <sup>3</sup> J(H <sub>X</sub> H <sub>B</sub> ) 7.3; 1.14 (3, t) <sup>3</sup> J(H <sub>X</sub> H <sub>B</sub> ) 7.3	1.81 (15, s)	-	-	2.59 (1, dq) <sup>b</sup> <sup>2</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>A</sub> ) 12.5 <sup>3</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3; 3.14 (1, dq) <sup>b</sup> <sup>2</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 12.5 <sup>3</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3	-	+20	b
8	-	1.54 (1, dq) <sup>3</sup> J(H <sub>a</sub> H <sub>c</sub> ) 6.3 <sup>3</sup> J(H <sub>a</sub> H <sub>Mc</sub> ) 6.1	1.12 (3, t) <sup>3</sup> J(H <sub>X</sub> H <sub>B</sub> ) 7.3	1.67 (15, s)	1.82 (3, d) <sup>3</sup> J(H <sub>Mc</sub> H <sub>a</sub> ) 6.1	-	2.77 (1, dq) <sup>2</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>A</sub> ) 12.1 <sup>3</sup> J(H <sub>B</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3; 3.05 (1, dq) <sup>2</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 12.1 <sup>3</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>X</sub> ) 7.3 3.21 (4, q) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	4.53 (1, d) <sup>3</sup> J(H <sub>c</sub> H <sub>a</sub> ) 6.3	+20	b
9 [36]	-	-	1.25 (6, t) <sup>3</sup> J(HH) 7.3	2.15 (15, s)	-	-	-	-	+20	d



Spektren von **2a/2b** in  $C_6D_6$ , THF- $d_8$  und  $CD_2Cl_2$  zeigt. Während die Protonen der metallgebundenen Methylgruppe beim Übergang von  $C_6D_6$  (**2a**:  $\delta_{Me}$  0.35; **2b**:  $\delta_{Me}$  0.57) zu den polaren Lösungsmitteln THF- $d_8$  (**2a**:  $\delta_{Me}$  -0.18; **2b**:  $\delta_{Me}$  -0.05) und  $CD_2Cl_2$  (**2a**:  $\delta_{Me}$  -0.19; **2b**:  $\delta_{Me}$  -0.04) eine deutliche Abschirmung erfahren, findet man für die Protonen des  $Cp^*$ - sowie des Ethylisocyanid-Liganden einen gegenläufigen Lösungsmiteleinfluß (Tab. 2). Die Singulets für die Protonen der metallgebundenen Methylgruppen werden erwartungsgemäß wegen der  $^{183}W-^1H$ -Kopplung (**2a**:  $^2J(WH) = 4.3$  Hz; **2b**:  $^2J(WH) = 3.7$  Hz) von Wolfram-Satelliten begleitet. Die Methylenprotonen des Ethylisocyanid-Liganden sind in **2a** wegen der Molekülchiralität ( $C_1$ -Symmetrie) diastereotop. Sie erscheinen jedoch als einfaches Quartett, da sie zufällig isochron sind. Wie ein Vergleich mit den  $^1H$ -NMR-Spektren der analogen Iodo-Komplexe *cis*- und *trans*- $Cp^*M(CO)_2(EtNC)I$  ( $M = Mo, W$ ) zeigt [36,38], erscheint auch bei den Methyl-Verbindungen **2a** und **2b** das  $Cp^*$ -Signal des *cis*-Isomeren bei etwas tieferem Feld ( $C_6D_6$ :  $\delta$  1.78;  $CD_2Cl_2$ :  $\delta$  1.94) als das des *trans*-Isomeren ( $C_6D_6$ :  $\delta$  1.73;  $CD_2Cl_2$ :  $\delta$  1.90). Aus der relativen Intensität dieser Signale wird das **2a/2b**-Molverhältnis bestimmt und die Zuordnung der restlichen Signale vorgenommen. Das **2a/2b**-Molverhältnis ist lösungsmittelabhängig und beträgt nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen **2a** und **2b** bei  $+20^\circ C$  in  $C_6D_6$  1.6/1 und THF- $d_8$  1.8/1 (siehe präparative Ergebnisse). Analog erfolgt die Zuordnung der Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum des Isomerengemisches **2a'/2b'**. Das Molverhältnis der deuterierten Verbindungen **2a'** und **2b'** weist in  $C_6D_6$  und THF- $d_8$  den gleichen Wert wie das von **2a/2b** auf.

Die Verbindungen **3-4'**, **7** und **8** besitzen wie **2a** und **2a'**  $C_1$ -Symmetrie und sind demnach chiral. Deswegen sind in diesen Komplexen die Methylenprotonen der *N*-gebundenen Ethylgruppen diastereotop. Sie bilden mit den jeweiligen Methylprotonen ein  $ABX_3$ -Spinsystem, welches sich in den  $^1H$ -NMR-Spektren durch das Auftreten von zwei Doppelquartetts dokumentiert [83]. Gleiches trifft auch für die Methylenprotonen der *C*-gebundenen Ethylgruppe im  $\eta^2$ -Iminoacyl-Komplex **7** zu (zwei Doppelquartetts bei  $\delta$  1.88 und 2.24). Die Zuordnung dieser Doppelquartetts zu den Methylenprotonen der *C*-gebundenen Ethylgruppe und der nach tieferem Feld verschobenen Doppelquartetts bei  $\delta$  2.59 und 3.14 zu den Methylenprotonen der *N*-gebundenen Ethylgruppe basiert auf dem Vergleich der  $^1H$ -NMR-Spektren von **3** und **7**. Dieser Vergleich zeigt außerdem, daß die Methylprotonen der *C*-gebundenen Ethylgruppe in **7** eine stärkere Entschirmung erfahren ( $\delta$  1.14) als die Methylprotonen der *N*-gebundenen Ethylgruppe ( $\delta$  0.67). Einen ähnlichen Effekt haben wir früher beim Vergleich der  $^1H$ -NMR-Spektren der analogen Molybdän-Iminoacyl-Komplexe  $Cp^*(CO)_2Mo[\eta^2-C(NEt)R]$  ( $R = Me, Et$ ) beobachtet [38].

Die Iminoacyl-Komplexe **3** und **7** zeigen dynamisches Verhalten auf der NMR-Zeitskala. So findet man mit zunehmender Temperatur eine Verbreiterung der in Toluol- $d_8$  bei  $+20^\circ C$  beobachteten zwei Doppelquartetts für die Methylenprotonen der *N*-gebundenen Ethylgruppe bei  $\delta$  2.57 und 3.10 (**3**) bzw.  $\delta$  2.59 und 3.14 (**7**). Die zwei Doppelquartetts für die Methylenprotonen der *C*-gebundenen Ethylgruppe unterliegen in **7** mit steigender Temperatur einer ähnlichen Veränderung. Eine Koaleszenz dieser Signale ist erst durch den Einsatz eines schwächeren Magnetfeldes zu erreichen, wie das temperaturvariable 100 MHz- $^1H$ -NMR-Spektrum von **7** beweist ( $T_c = 347$  K Tab. 3). Dieses Spektrum zeigt darüber hinaus, daß die Methylenprotonen-Signale beider Ethylgruppen im Bereich des schnellen Austausches zu einem Quartett verschmelzen (enantiotopes Verhalten). Der dynamische

Tabelle 3

Koaleszenztemperatur  $T_c$  der  $NCH_2CH_3$ -Protonen in **7** und freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  in kcal/mol für den dynamischen Prozeß in **7** und strukturell verwandten Molybdän-Iminoacyl-Komplexen

Komplex	$T_c$	$\Delta G^\ddagger (T_c)$
$Cp^*(CO)_2W[\eta^2-C(NEt)Et]$ ( <b>7</b> ) <sup>a</sup>	347	16.8
$Cp^*(CO)_2Mo[\eta^2-C(NEt)Me]$ <sup>b</sup>	363	17.2
$Cp^*(CO)_2Mo[\eta^2-C(NEt)Et]$ <sup>b</sup>	368	17.4
$Cp(CO)_2Mo[\eta^2-C(NEt)Et]$ <sup>b</sup>	330	15.8

<sup>a</sup> 100 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. <sup>b</sup> 400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

Vorgang führt außerdem zur Äquivalenz der Carbonyl-Liganden im <sup>13</sup>C-NMR-Hochtemperaturgrenzspektrum, wie wir früher am Beispiel des zu **7** analogen Molybdän-Iminoacyl-Komplexes  $Cp(CO)_2Mo[\eta^2-C(NEt)Et]$  zeigen konnten [37].

Die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  läßt sich für diesen dynamischen Prozeß aus der Eyringschen Gleichung näherungsweise berechnen, wenn man die Gutowsky-Holm-Beziehung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k_{ex}$  bei der Koaleszenztemperatur  $T_c$  anwendet [84–86]. Sie ist bei der Wolfram-Verbindung **7** ( $\Delta G^\ddagger = 16.8$  kcal/mol) vergleichbar groß wie bei den analogen Molybdän-Verbindungen  $Cp^*(CO)_2Mo[\eta^2-C(NEt)Me]$  und  $Cp^*(CO)_2Mo[\eta^2-C(NEt)Et]$  (Tab. 3).

Zur Interpretation der temperaturvariablen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gibt es zwei Möglichkeiten, wenn man einen intramolekularen Ablauf für den dynamischen Vorgang in **3** und **7** annimmt. Sie wurden bereits früher zur Deutung des fluktuierenden Verhaltens von  $\eta^2$ -Iminoacyl-Komplexen in Betracht gezogen [47]. Der erste Weg beinhaltet eine 180°-Drehung des Iminoacyl-Liganden um die Achse, welche das Metallatom mit dem Zentrum der C=N-Bindung verbindet. Der zweite Weg ist unmittelbar gekoppelt mit dem vorgeschlagenen Mechanismus für die bei hoher Temperatur beobachtete Isomerisierungsreaktion von **3** zu **4** und **7** zu **8**. Er beinhaltet eine Spaltung der W–N-Bindung, welche zu einem 16e- $\eta^1$ -Iminoacyl-Komplex führt. Diesem Schritt schließt sich eine 180°-Rotation des  $\eta^1$ -Iminoacyl-Liganden um die W–C-Bindung und eine Rückbildung der W–N-Bindung an. In beiden Reaktionswegen wird ein Übergangszustand mit  $C_s$ -Symmetrie durchlaufen, welcher einen Konfigurationsverlust des Metallzentrums in den chiralen Molekülen verursacht, und die diastereotopen Methylenprotonen in eine spiegelbildlich äquivalent Umgebung bringt.

Im Gegensatz zu den Iminoacyl-Komplexen **3** und **7** findet man bei den 1-Azaallyl-Komplexen **4** und **8** kein dynamisches Verhalten auf der NMR-Zeitskala. So beobachtet man beispielsweise im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** und **8** in Toluol-*d*<sub>8</sub> zwischen –80 und +100°C ein Singulett für die Methylprotonen des  $Cp^*$ -Liganden sowie ein Triplett und zwei Doppelquartetts für die Methyl- und Methylenprotonen der N-gebundenen Ethylgruppe im Azaallyl-Liganden. Diese Resonanzen zeigen nur eine geringfügige, temperaturbedingte Verschiebung. Das gleiche trifft auch für die restlichen Protonenresonanzen in **4** und **8** zu (siehe unten). Außerdem zeigen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **4** und **8** im Einklang mit den IR-spektroskopischen Daten das Vorliegen von nur einem der möglichen Isomeren in Lösung an (Fig. 1).

Die Festkörperstruktur dieses Isomeren wurde für **4** durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmt (siehe Kristallstruktur von **4**). Danach liegt der Komplex

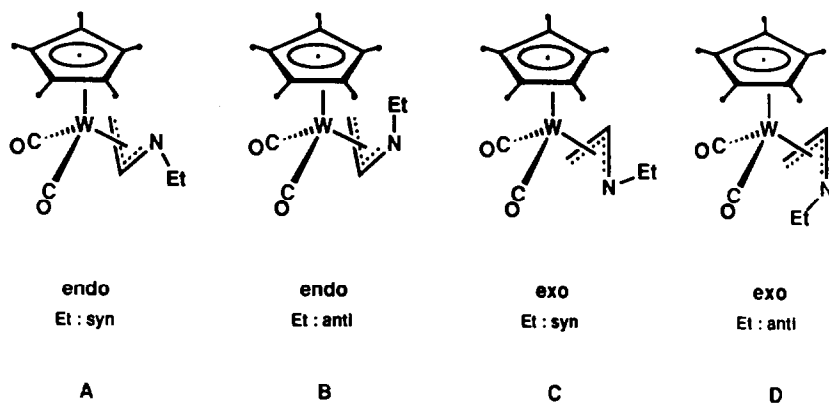


Fig. 1. Mögliche Isomere des 1-Azaallyl-Komplexes **4**.

in der *endo*-Konformation vor, wobei die Ethylgruppe im 1-Azaallyl-Liganden eine *syn*-Position einnimmt (Isomer A, Fig. 1). In Übereinstimmung damit, beobachtet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** in Toluol- $d_8$  drei Doppeldubletts bei  $\delta$  0.86, 2.82 sowie 4.56, welche jeweils dem Proton  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_s$ , und  $\text{H}_c$  in *anti*-, *syn*- und zentraler Position im Azaallyl-Fragment zugeordnet werden (Fig. 2).

Diese Zuordnung basiert auf dem Vergleich der geminalen  $[J(\text{H}_a\text{H}_s)]$  und vicinalen Kopplungskonstanten  $J(\text{H}_a\text{H}_c)$  und  $J(\text{H}_s\text{H}_c)$  in **4** mit den entsprechenden Kopplungskonstanten in den strukturell verwandten Allyl-Komplexen  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\eta^3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2)$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) [76]. Einen weiteren Beleg für diese Zuordnung liefert der nahezu identische Wert der *geminalen* Kopplungskonstante  $J(\text{H}_a\text{H}_s)$  (1.2 Hz) in **4** und  $J(\text{H}_a\text{H}_s)$  (1.32 Hz) im 1-Azaallyl-Komplex  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-CH}_2\text{-CPh=NH})$ , welcher nach früheren Befunden wie **4** auch in der *endo*-Konformation vorliegt [87].

Nimmt man für die Verbindung **8** in Analogie zu **4** eine *endo*-Konformation mit *syn*-Anordnung der Ethylgruppe im 1-Azaallyl-Liganden an, so sind zwei Stereoisomere (A und B, Fig. 3) möglich, welche sich in der Stellung der Methylgruppe im 1-Azaallyl-Liganden (*syn* oder *anti*) unterscheiden.

Aus dem Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **4** und **8** in Toluol- $d_8$  läßt sich dem Komplex **8** eindeutig die Struktur A zuordnen. So beobachtet man für das  $\text{H}_c$ -Proton in **8** ein Dublett bei  $\delta$  4.53 (Tab. 2). Die Aufspaltung dieses Signals rührt von der *vicinalen* Spin-Spin-Kopplung [ $^3J(\text{H}_c\text{H}_a) = 6.3$  Hz] zum Proton der  $\text{C}(\text{H})\text{Me}$ -Gruppierung bei  $\delta$  1.54 (Fig. 2) her, dessen Resonanz wiederum wegen der zusätzlichen Kopplung mit den Protonen der benachbarten Methylgruppe [ $^3J(\text{H}_a\text{H}_{\text{Me}}) = 6.1$  Hz] die Hyperfeinstruktur eines Doppelquartetts aufweist. Die Größe der Kopplungskonstante  $^3J(\text{H}_c\text{H}_a)$  (6.3 Hz) spricht für eine *anti*-Stellung des

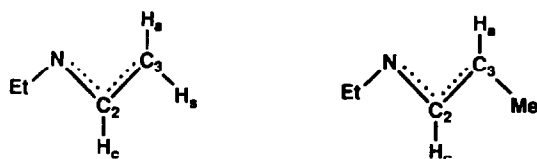


Fig. 2. Numerierung der H- und C-Atome im Azaallyl-Liganden von **4** und **8**.

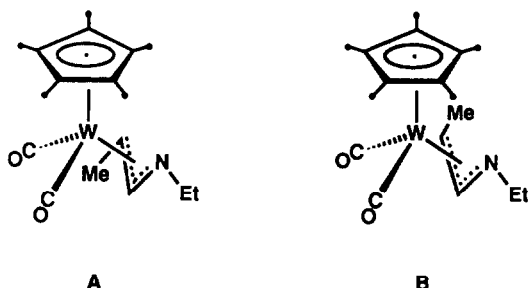


Fig. 3. Mögliche *endo*-Isomere für **8** mit *syn*-Anordnung der Ethylgruppe.

Protonen der C(H)Me-Gruppierung und somit eine *syn*-Position der Methylgruppe im 1-Azaallyl-Fragment (Fig. 2; Fig. 3, Isomer A). Die Resonanz bei  $\delta$  1.82 ist erwartungsgemäß wegen der Spin-Spin-Wechselwirkung der Methylprotonen mit dem  $H_a$ -Proton zu einem Dublett aufgespalten [ $^3J(H_{Me}H_a) = 6.1$  Hz] (Tab. 2).

Die strukturelle Verwandtschaft der Aminocarin-Komplexe **5** und **9** geht aus den  $^1H$ -NMR-Spektren in  $CD_2Cl_2$  hervor. Sie zeigen eine nahezu identische chemische Verschiebung der Protonen des  $Cp^*$ -Liganden sowie der Methyl- und Methylenprotonen der Ethylgruppe im Carbin-Liganden an.

Schließlich sind die  $^2H$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2a'**/**2b'**, **3'** und **4'** in Toluol erwähnt, welche erwartungsgemäß für die Deuterium-Atome der Methylgruppe (**2a'**, **2b'**, **3'**) und des 1-Azaallyl-Liganden (**4'**) breite Singulets aufweisen (Tab. 4) [88]. Sie zeigen in Übereinstimmung mit den  $^1H$ -NMR-Spektren den Ort der Deuterium-Substitution in diesen Verbindungen an.

### $^{13}C$ -NMR-Spektren

Die  $^1H$ -rauschentkoppelten  $^{13}C$ -NMR-Spektren unterstützen in Kombination mit den IR- und  $^1H$ -NMR-Spektren die Strukturen der Komplexe **2a**–**9** (Tab. 5).

So beobachtet man im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum des Isomerengemisches **2a**/**2b** den doppelten Signalsatz für die Kohlenstoffresonanzen der metallgebundenen Methylgruppe, des  $Cp^*$ - und des Ethylisocyanid-Liganden. Die Resonanz bei  $\delta$  162.5 wird dem Isocyanid-Kohlenstoff des *cis*-Isomeren **2a**, die bei  $\delta$  174.0 dem Isocyanid-Kohlenstoff des *trans*-Isomeren **2b** zugeordnet. Diese Zuordnung basiert auf  $^{13}C$ -NMR-Untersuchungen an Isocyanid-Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe. Sie haben ergeben, daß die Isocyanidkohlenstoffresonanzen mit zunehmendem  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis des *trans*-ständig zum Isocyanid-Liganden angeordneten Liganden nach tieferem Feld verschoben werden [22,36,37,72,73,89–91]. Diesen Trend beobachtet man auch für die Kohlenstoffresonanzen von CO-

Tabelle 4

$^2H$ -NMR-Daten der Komplexe **2a'**/**2b'**, **3'** und **4'** in Toluol; Multiplizitäten in Klammern

Komplex	$CD_3$	$D_a$	$D_s$	$D_c$	$T$ ( $^{\circ}C$ )
<b>2a'</b>	0.18 (s)	–	–	–	–20
<b>2b'</b>	0.40 (s)	–	–	–	–20
<b>3'</b>	1.94 (s)	–	–	–	+20
<b>4'</b>	–	0.88 (s)	2.86 (s)	4.62 (s)	+20

Liganden in Metall-Komplexen der VI. Nebengruppe [36,37,72,73,92,93]. Deswegen erscheinen die Signale für die chemisch nicht äquivalenten CO-Liganden von **2a** bei tieferem Feld ( $\delta$  235.2 und 246.8) als das Signal der äquivalenten CO-Liganden des *trans*-Isomeren **2b** ( $\delta$  227.6) (Tab. 5). Die Zuordnung der restlichen Resonanzen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2a/2b** erfolgte auf der Basis der mit dem **2a/2b**-Molverhältnis (siehe  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren) zusammenhängenden, unterschiedlichen Intensität vergleichbarer Signale. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der deuterierten Alkyl-Komplexe **2a'** und **2b'** sind die zwei Septetts für die C-Atome der metallgebundenen  $\text{CD}_3$ -Gruppen zu einem Multiplett bei  $-23.6$  überlagert. Die  $^1\text{J}(\text{CD})$ -Kopplungskonstante ist in **2a'** und **2b'** mit 19.5 Hz ca. um den Faktor 6.51 kleiner als die  $^1\text{J}(\text{CH})$ -Kopplungskonstante in  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  [ $^1\text{J}(\text{CH}) = 125$  Hz] oder in den  $\text{CH}_3$ -Gruppen des  $\text{Cp}^*$ - und 1-Azaallyl-Liganden von **4** [ $^1\text{J}(\text{CH}) = 127.8$  und 126.1 Hz] [94]. Dieser Faktor entspricht dem Verhältnis  $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}}$  ( $\gamma_{\text{H}}$ ,  $\gamma_{\text{D}}$ : gyromagnetisches Verhältnis des Protons und Deuteriums) [88]. Einen mit **2a'** und **2b'** identischen Wert findet man für die  $^1\text{J}(\text{CD})$ -Kopplungskonstante der  $\text{CD}_3$ -Gruppe in **3'**.

Die Komplexe **3**, **3'** und **7** zeichnen sich durch eine tieffeldverschobene Iminoacylkohlenstoff-Resonanz bei  $\delta$  194.7–204.2 aus, welche charakteristisch für an niedervalente Molybdän- und Wolfram-Zentren dihaptogebundene Iminoacyl-Liganden ist [37,38,78,95]. Das gleiche trifft auch für die Dialkylaminocarbinkomplexe **5** und **9** zu, welche für den Carbinkohlenstoff ein tieffeldverschobenes Resonanzsignal bei 269.9 und 268.6 aufweisen [20–22,32,36,51,89,90]. Die zwei CO-Liganden von **3** und **7** befinden sich in unterschiedlicher Umgebung (Tab. 5), da die Rotation des Iminoacyl-Liganden bei  $+20^\circ\text{C}$  auf der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Zeitskala zu langsam ist (siehe  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren).

Die  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der 1-Azaallyl-Komplexe **4** und **8** ermöglichen eine eindeutige Zuordnung der Signale. So spaltet beispielsweise das Singulett der  $\text{C}_3$ -Resonanz von **4** bei  $\delta$  32.4 im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zu einem Doppeldoublett von Doubletts auf [Kopplung von  $\text{C}_3$  mit  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_s$  über eine Bindung ( $^1\text{J}(\text{CH}) = 155.5$  und 159.3 Hz) und mit  $\text{H}_c$  über zwei Bindungen ( $^2\text{J}(\text{CH}) = 8.5$  Hz)] (Tab. 5, Fig. 2).

Analog beobachtet man für die  $\text{C}_2$ -Resonanz bei  $\delta$  116.7 ein Doublett von Triplets [Kopplung von  $\text{C}_2$  mit  $\text{H}_c$  über eine Bindung ( $^1\text{J}(\text{CH}) = 166.0$  Hz) und mit  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_s$  über zwei Bindungen ( $^2\text{J}(\text{C}_2\text{H}_a) = ^2\text{J}(\text{C}_2\text{H}_s) = 9.7$  Hz)]. Nahezu identische  $^1\text{J}$ -Werte findet man auch für die Kopplung von  $\text{C}_3$  mit  $\text{H}_a$  [ $\delta(\text{C}_3)$  47.0;  $^1\text{J}(\text{CH}) = 153.7$  Hz] und  $\text{C}_2$  mit  $\text{H}_c$  [ $\delta(\text{C}_2)$  118.1;  $^1\text{J}(\text{CH}) = 164.8$  Hz] in **8** (Fig. 2, Tab. 5). Die  $^1\text{J}(\text{CH})$ -Kopplungskonstanten im 1-Azaallyl-Liganden von **4** und **8** sind vergleichbar groß mit den  $^1\text{J}(\text{CH})$ -Kopplungskonstanten zwischen  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen und H-Atomen in ungesättigten Kohlenwasserstoffen (z.B.  $^1\text{J}(\text{CH})$  in  $\text{C}_2\text{H}_4 = 156$  Hz). Sie sprechen für eine  $sp^2$ -Hybridisierung der  $\text{C}_2$ - und  $\text{C}_3$ -Atome im 1-Azaallyl-Liganden (siehe auch Kristallstruktur von **4**). Einen weiteren Beleg für die Zuordnung der  $\text{C}_2$ - und  $\text{C}_3$ -Resonanzen in den Spektren von **4** und **8** liefert das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der deuterierten Verbindung **4'** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , welches für das  $\text{C}_3$ -Atom ein Quintett bei  $\delta$  31.6 [Kopplung von  $\text{C}_3$  mit zwei Deuterium-Atomen ( $^1\text{J}(\text{CD}) = 23.2$  Hz)] und für das  $\text{C}_2$ -Atom ein Triplett bei  $\delta$  115.6 [Kopplung von  $\text{C}_2$  mit einem Deuterium-Atom ( $^1\text{J}(\text{CD}) = 25.6$  Hz)] zeigt (Tab. 5). Auffällig ist auch in diesem Zusammenhang, daß im  $^1\text{H}$ -rauschenkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **8** das  $\text{C}_3$ -Resonanzsignal bei  $\delta$  47.0 wegen der  $^{183}\text{W}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung von Wolfram-Satelliten begleitet wird. Die  $^1\text{J}(\text{WC})$ -Kopplungskonstante ist mit 14.7 Hz größer als

Tabelle 5

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Komplexe 2a–9; Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	W-Me	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> N; CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C	C-Me; C <sub>5</sub> ; CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> N; NCH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	C <sub>2</sub>	CNEt	W-C	W-CO	W≡C	T (°C)	Lsm. <sup>a</sup>
2a	-24.1 <sup>1</sup> J(WC) 34.2	10.5	16.9	-	40.3	101.5	-	162.5	-	235.2; 246.8	-	-15	d
2b	-24.4 <sup>1</sup> J(WC) 34.2	10.3	16.9	-	41.5	100.5	-	174.0	-	227.6 <sup>1</sup> J(WC) 160.8	-	-15	d
2a'	-23.6 (m) <sup>1</sup> J(CD) 19.5	10.6	16.8	-	39.6	101.1	-	165.7	-	232.9; 245.6	-	-10	b
2b'	-23.6 (m) <sup>1</sup> J(CD) 19.5	10.4	16.7	-	40.9	100.3	-	178.0	-	226.6 <sup>1</sup> J(WC) 161.2	-	-10	b
3	-	11.5	14.1	17.2	40.5	105.8	-	-	194.7	248.5 <sup>1</sup> J(WC) 181.8; 251.4	-	+20	d
3'	-	11.4	14.1	16.5 (sept) <sup>1</sup> J(CD) 19.5	40.0	105.1	-	-	196.9	<sup>1</sup> J(WC) 180.6 246.6 <sup>1</sup> J(WC) 180.7; 249.3	-	+20	a
4	-	10.6	21.7	32.1	58.1	103.4	115.9	-	-	<sup>1</sup> J(WC) 180.8 237.9; 240.2	-	+20	a
4	-	10.9 <sup>1</sup> J(CH) 127.8	21.6 <sup>1</sup> J(CH) 126.1	32.4 <sup>1</sup> J(CH) 155.5 <sup>1</sup> J(CH) 159.3 <sup>2</sup> J(CH) 8.5	58.2 <sup>1</sup> J(CH) 134.7	104.1 <sup>1</sup> J(CH) 166.0 <sup>2</sup> J(CH) 9.7	-	-	-	239.2; 241.1	-	+20	d

4'	-	10.7	21.7	31.6 (quint) $^1J(\text{CD})$ 23.2	58.1	103.4	115.6 (t) $^1J(\text{CD})$ 25.6	-	-	237.9; 240.1 230.9	+20 a
5	-	11.7	13.8	-	37.7; <sup>b</sup> 47.6	104.6	-	-	-	269.9	+20 d
7	-	11.5	11.3; <sup>c</sup> 14.2	24.4	40.8	105.2	-	-	204.2 $^1J(\text{WC})$ 50.6	246.4; 248.6	+20 a
8	-	10.5	21.7	17.5 <sup>d</sup> $^1J(\text{CH})$ 125.5 $^2J(\text{CH})$ 2.9;	58.1 $^1J(\text{CH})$ 134.0	103.3	118.1 $^1J(\text{CH})$ 164.8	-	-	238.1; 241.5	+20 a
9 [36]	-	11.7	14.5	-	46.0	104.6	-	-	-	231.0	268.6 +20 d

<sup>a</sup> a = C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; b = Toluol-d<sub>6</sub>; d = CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>b</sup> Resonanz der N-gebundenen Methylgruppe. <sup>c</sup> Methyl-C-Resonanz der C-gebundenen Ethylgruppe. <sup>d</sup> Resonanz der C-gebundenen Methylgruppe.

die analoge Kopplungskonstante im Allyl-Komplex  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-CH}(\text{Me})\text{-CH}=\text{CH}_2]$  [ $^1J(\text{WC}) = 10.9 \text{ Hz}$ ] [77]. Das  $\text{C}_2$ -Resonanzsignal von **8** bei  $\delta 118.1$  weist dagegen keine Wolfram-Satelliten auf [ $^1J(\text{WC}) < 1 \text{ Hz}$ ]. Die  $^1J(\text{WC})$ -Kopplungskonstante ist somit deutlich kleiner als die analoge Kopplungskonstante in  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-CH}(\text{Me})\text{-CH}=\text{CH}_2]$  [ $^1J(\text{WC}) = 9.3 \text{ Hz}$ ] [77].

#### Kristallstruktur von **4**

Durch langsames Abkühlen einer gesättigten n-Pentan-Lösung von **4** auf  $-78^\circ\text{C}$  erhält man geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse in Form gelber Quader. Die Molekülstruktur von **4**, welche in Fig. 4 wiedergegeben ist zeigt eine "allylartige"  $\eta^3$ -Koordination des 1-Azaallyl-Liganden an das  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}$ -Fragment.

So liegen die Wolfram-Azaallylkohlenstoff-Abstände mit 228.6(5) und 229.9(6) [ $\text{W-C}(3)$  und  $\text{W-C}(4)$ , Tab. 6, Tab. 7] in einem Bereich, in welchem auch Wolfram-Kohlenstoff-Abstände in Allyl- oder Olefin-Komplexen gefunden werden wie z.B. in  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)$  [ $\text{W-C}(\text{terminal}) = 233(1) \text{ pm}$ ;  $\text{W-C}(\text{central}) = 221(1) \text{ pm}$ ] [77],  $\text{NEt}_4^+ \{(\text{Cl})_2\text{CO}\}_2(\text{PPh}_3)\text{W}(\eta^3\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)$  [ $\text{W-C}(\text{terminal}) = 233(2)$  und  $235.2 \text{ pm}$ ;  $\text{W-C}(\text{central}) = 220(2) \text{ pm}$ ] [96] und  $\text{Cp}(\text{NO})(\text{I})\text{W}(\eta^3\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)$  [ $\text{W-C}(\text{terminal}) = 224.4(7)$  und  $241.1(7) \text{ pm}$ ;  $\text{W-C}(\text{central}) = 232.9(8) \text{ pm}$ ] [97] oder in *trans*- $\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me})_2$  [ $\text{W-C} = 229.2(8)\text{-}231.0(7) \text{ pm}$ ] [98] und  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^4\text{-PhCH}=\text{CHCOMe})]\text{BF}_4$  [ $\text{W-C} = 231.8(7)$  und  $232.7(8) \text{ pm}$ ] [99]. Die  $\text{W-C}(3)$ - und  $\text{W-C}(4)$ -Bindungsabstände stimmen darüber hinaus recht gut mit den  $\text{W-C}$ -Bindungsabständen in Aryl- oder Alkyl-Komplexen des niedervalenten Wolframs überein [100–102].

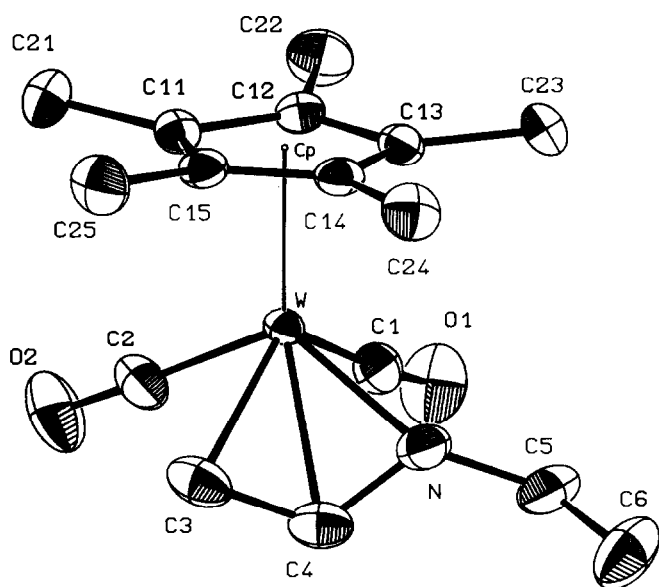


Fig. 4. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung) von **4** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Tabelle 6

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) des 1-Azaallylkomplexes 4 <sup>a</sup>

W-N	218.6(5)	N-W-C1	87.0(2)
W-Cl	195.2(6)	N-W-C2	126.9(2)
W-C2	195.8(6)	N-W-C3	62.9(2)
W-C3	228.6(5)	Cl-W-C2	78.6(2)
W-C4	229.9(6)	Cl-W-C3	121.5(2)
W-C11	232.9(5)	C2-W-C3	82.0(2)
W-C12	230.1(5)	C2-W-C4	94.3(2)
W-C13	230.7(5)	Cp* -W-C1	120.0
W-C14	238.8(5)	Cp* -W-C2	119.0
W-C15	241.1(5)	Cp* -W-N	112.5
W-Cp*	201	Cp* -W-C3	136.7
Cl-O1	116.4(7)	W-C1-O1	175.1(5)
C2-O2	117.7(7)	W-C2-O2	178.3(6)
N-C4	134.8(7)	N-C4-C3	115.6(5)
N-C5	145.5(8)	C4-N-C5	116.6(5)
C3-C4	141.3(9)		

<sup>a</sup> Cp\* bezeichnet das Zentrum des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden.

Der W-N-Abstand in 4 ist mit 218.6(5) pm (Tab. 6) vergleichbar groß wie die W-N-Abstände in  $W(CO)_3(2,2'\text{-bipy})(Br)(GeBr_3)$  [W-N = 220(4) und 221(4) pm] [103] und  $(2,2'\text{-bipy})WO_2Cl_2$  [W-N = 226.3(4) und 228.8(2) pm] [104]. Er ist etwas kürzer als der aus den Atomradien eines einfach gebundenen Wolfram- und  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoffatoms [ $r_W = 1/2(d_{W-N})$ ] in  $[CpW(CO)_3]_2 = 161.1$  pm;

Tabelle 7

Fraktionelle Koordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter des 1-Azaallyl-Komplexes 4

Atom	x	y	z	$U_{eq}^a$
W	0.06099(3)	0.05733(1)	0.23843(1)	0.018
O1	-0.0836(7)	-0.0963(3)	0.3561(3)	0.043
O2	-0.0712(7)	-0.0805(3)	0.0832(3)	0.046
N	-0.0996(6)	0.1514(3)	0.3107(3)	0.030
C1	-0.0372(8)	-0.0372(4)	0.3116(4)	0.030
C2	-0.0241(9)	-0.0280(4)	0.1413(4)	0.033
C3	-0.1184(8)	0.1528(4)	0.1483(4)	0.034
C4	-0.2011(8)	0.1363(4)	0.2303(4)	0.033
C5	-0.1801(8)	0.1326(5)	0.3961(5)	0.037
C6	-0.254(1)	0.2198(5)	0.4327(5)	0.048
C11	0.3433(7)	0.0411(3)	0.1888(4)	0.021
C12	0.3452(7)	0.0082(3)	0.2822(4)	0.023
C13	0.3105(7)	0.0823(3)	0.3401(3)	0.022
C14	0.2949(7)	0.1607(3)	0.2828(4)	0.023
C15	0.3160(7)	0.1356(4)	0.1906(4)	0.023
C21	0.3901(9)	-0.0124(5)	0.1070(4)	0.038
C22	0.3917(9)	-0.0870(4)	0.3147(4)	0.038
C23	0.3128(8)	0.0800(4)	0.4436(4)	0.030
C24	0.2640(8)	0.2538(4)	0.3175(4)	0.033
C25	0.3219(8)	0.1953(4)	0.1086(4)	0.035

<sup>a</sup> Die isotropen Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  werden nach der Formel  $U_{eq} = (U_1 \cdot U_2 \cdot U_3)^{1/3}$  berechnet, wobei  $U_1$ ,  $U_2$  und  $U_3$  die Eigenwerte der  $U_{ij}$ -Matrix sind.

$r_N = 1/2(d_{N-N})$  in  $N_2(CF_3)_4 = 70.1$  pm] [105,106] berechnete Abstand für eine W–N-Einfachbindung ( $d_{W-N} = 231.2$  pm).

Der in **4** beobachtete Koordinationsmodus des 1-Azaallyl-Liganden unterscheidet sich deutlich von dem der isoelektronischen Amidino- und Triazenido-Liganden. Letztere fungieren als zweizählige Chelatliganden (*N,N*-Koordination) in Komplexen wie  $Cp(CO)_2M[R'NC(R)NR']$  ( $M = Mo, W$ ;  $R = H, Aryl$ ;  $R' = Alkyl, Aryl$ ) [107,108],  $NEt_4[M(CO)_4[RNC(H)NR]]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ;  $R = ^iBu, Aryl$ ) [109],  $Cp(CO)_2M(RNNR)$  ( $M = Mo, W$ ;  $R = Aryl$ ) [110,111] und  $MNe_4[M(CO)_4(PhNNPh)]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) [112] und folgen somit dem von Carboxylate-, Dithiocarbamate- und Xanthato-Liganden wohl bekannten Koordinationsverhalten [113,114]. Dieser Unterschied wird ferner verdeutlicht durch den Diederwinkel zwischen den aus C(3), W, N und C(3), C(4), N aufgespannten Ebenen. Er zeigt mit  $66.6^\circ$  eine deutliche Abweichung der Atome C(3), C(4), N und W von der koplanaren Anordnung wie sie bei einer  $\eta^2$ - $\sigma, \sigma$ -Koordinations des 1-Azaallyl-Liganden in **4** zu erwarten wäre. Dabei befinden sich das mittlere Atom C(4) und der  $Cp^*$ -Ligand auf gegenüberliegenden Seiten der von C(3), W und N aufgespannten Ebene, gleichbedeutend mit einer *endo*-Konformation des 1-Azaallyl-Liganden. Die gleiche Konformation wurde früher für den 1-Azaallyl-Liganden in  $Cp(CO)_2Mo[\eta^2-CH_2 \equiv C(Ph) \equiv NH]$  beobachtet [87]. Im Gegensatz dazu findet man in den Kristallstrukturen der mit **4** eng verwandten Allyl-Komplexe  $Cp^*(CO)_2W[\eta^2-CH_2 \equiv CH \equiv CH_2]$  und  $Cp(CO)_2Mo[\eta^2-CH_2 \equiv CH \equiv CH_2]$  eine *exo*-Konformation des Allyl-Liganden [77,115].

Die C–C- und C–N-Bindungsabstände sprechen für eine weitgehende Bindungsdelokalisation im Azaallyl-Fragment. So liegt der N–C(4)-Abstand mit  $134.8(7)$  pm zwischen dem einer typischen C=N-Doppel- und  $C(sp^2)$ – $N(sp^2)$ -Einfachbindung ( $d_{C=N} = 127$  pm;  $d_{C-N} = 144$  pm) [116,117]. Er ist nahezu identisch mit dem C–N-Abstand in Pyridin ( $d_{C-N} = 135.2$  pm) [118]. Der C(5)–N-Bindungsabstand in **4** beträgt zum Vergleich  $145.5(8)$  pm und stimmt somit recht gut mit dem Abstand einer  $C(sp^3)$ – $N(sp^2)$ -Einfachbindung ( $d_{C-N} = 147$  pm) überein. Der C(3)–C(4)-Abstand in **4** liegt mit  $141.3(9)$  pm zwischen dem einer typischen C=C-Doppel- und  $C(sp^2)$ – $C(sp^2)$ -Einfachbindung ( $d_{C=C} = 134$  pm;  $d_{C-C} = 148$  pm) [118–120]. Er ist vergleichbar groß wie der C–C-Abstand in Benzol ( $d_{C-C} = 139.5$  pm) [118]. Weitere Indizien für die deutlich ausgeprägte Bindungsdelokalisation im Azaallyl-Fragment ( $sp^2$ -Hybridisierung der Atome C(3), C(4) und N) sind a) die nahezu koplanare Anordnung der Atome C(3), C(4), N und C(5) (Torsionswinkel C(3)–C(4)–N–C(5) =  $-178.4^\circ$ ) und b) die Bindungswinkel N–C(4)–C(3) [ $115.6(5)^\circ$ ] und C(4)–N–C(5) [ $116.6(5)^\circ$ ].

Erwartungsgemäß sind die Atomsequenzen W–C(1)–O(1) und W–C(2)–O(2) nahezu linear. Dabei sind die W–C<sub>CO</sub>-Abstände mit  $195.2(6)$  und  $195.8(6)$  pm deutlich kürzer als der aus Elektronenbeugungsexperimenten ermittelte W–C<sub>CO</sub>-Abstand in  $W(CO)_6$  [ $W-C_{CO} = 205.8(3)$  pm] [121]. Sie zeigen im Einklang mit den IR-spektroskopischen Daten die starke W–CO-Rückbindung in **4** an.

Auffällig ist die nahezu koplanare Anordnung der Atome C(1), C(2), C(3) und N (maximale Abweichung von den besten Ebene =  $7$  pm). Diese Ebene steht nahezu parallel zur  $Cp^*$ -Ringebene (Diederwinkel zwischen den Ebenen =  $5.0^\circ$ ). Das Wolfram-Atom liegt  $96$  pm über der Ebene aus C(1), C(2), C(3) und N. Eine anschauliche Beschreibung der Koordinationsgeometrie um das Wolframatom ist somit die einer tetragonalen Pyramide mit dem  $Cp^*$ -Liganden in der apicalen und

den Atomen C(1), C(2), C(3) und N in den basalen Positionen. Der Abstand des Wolfram-Atoms von der Cp<sup>\*</sup>-Ringebene beträgt 200.7 pm und ist somit nahezu identisch mit dem W–Cp<sup>\*</sup>-Abstand in anderen, das Cp<sup>\*</sup>W(CO)<sub>2</sub>-Fragment enthaltenden, Komplexen [77,122,123]. Dabei sitzt der Cp<sup>\*</sup>-Ligand dezentral über dem Wolfram-Zentrum. Dies geht eindeutig aus dem Vergleich der W–C(Ring)-Abstände hervor. Dieser Vergleich zeigt, daß die Ringatome C(14) und C(15) als Folge des *trans*-Einflusses der Carbonyl-Liganden am weitesten von Wolfram entfernt sind.

### Diskussion

Wir haben das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber Elektrophilen untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war es, zum einen die Faktoren, welche den Ablauf von Reaktionen elektronenreicher Isocyanid-Komplexe mit Elektrophilen beeinflussen, zu durchleuchten und zum anderen die Folgereaktionen der dabei erhaltenen Produkte zu studieren.

Wir haben gefunden, daß **1** von Alkylierungsmitteln an zwei möglichen Positionen, dem elektronenreichen Metallzentrum und dem Isocyanid-Stickstoff angegriffen wird und so zu isocyanid-substituierten Alkyl-Komplexen und Dialkylaminocarbin-Verbindungen umgesetzt wird. Durch die Wahl des Elektrophils läßt sich der Reaktionsablauf so steuern, daß regioselektiv das eine oder das andere Produkt gebildet wird. Die selektive Bildung der Alkyl-Komplexe **2a** und **2b** aus **1** und MeI sowie des Diethylaminocarbin-Komplexes **9** aus **1** und Et<sub>3</sub>OBf<sub>4</sub> demonstrieren dies eindrucksvoll. Ein Vergleich der Produktverteilungen, welche bei den Reaktionen von **1** mit unterschiedlichen Elektrophilen erhalten werden, läßt den vorläufigen Schluß zu, daß harte Elektrophile bevorzugt am Isocyanid-Stickstoff, weiche Elektrophile dagegen bevorzugt am Metallzentrum angreifen (vgl. die Produktverteilung bei der Umsetzung von **1** mit MeI und Me<sub>3</sub>OBf<sub>4</sub> oder von **1** mit EtI und Et<sub>3</sub>OBf<sub>4</sub>). Eine Abhängigkeit der Regioselektivität dieser Reaktionen vom sterischen Anspruch des Elektrophils deutet sich ebenfalls an (vgl. die Produktverteilung bei der Umsetzung von **1** mit MeI und EtI oder von **1** mit Me<sub>3</sub>OBf<sub>4</sub> und Et<sub>3</sub>OBf<sub>4</sub>). Weitere Untersuchungen sind jedoch notwendig um diese Trends experimentell zu untermauern.

Eine unter Alkylgruppen-Wanderung vom Metallzentrum auf den Isocyanid-Stickstoff ablaufende Umwandlung der Alkyl-Komplexe **2a/2b** bzw. **6a/6b** in die Dialkylaminocarbin-Verbindungen **5** bzw. **9** und umgekehrt wird nicht beobachtet. Während letztere Komplexe thermisch beständig sind, gehen die Alkyl-Verbindungen **2a/2b** bzw. **6a/6b** bei thermischer Belastung eine Folgereaktion ein. Sie führt zu zwei Produkten, dem Iminoacyl-Komplex **3** bzw. **7** und dem 1-Azaallyl-Komplex **4** bzw. **8**. Bei dieser Folgereaktion wird eine gemeinsame Zwischenstufe, ein 16e-η<sup>1</sup>-Iminoacyl-Komplex durchlaufen. Diese Zwischenstufe entsteht aus dem *cis*-Isomeren **2a** (bzw. **6a**) entweder durch eine Alkylgruppen-Wanderung vom Metallzentrum auf den Isocyanid-Kohlenstoff oder durch eine Insertion des Isocyanid-Liganden in die Metall–Alkyl-Bindung. Diese Reaktion läuft auch in Lösungsmitteln mit schwach koordinierenden Eigenschaften wie *n*-Pentan und in Abwesenheit eines Nucleophils ab. Sie unterscheidet sich somit von den meisten, bisher untersuchten Isocyanid-Insertionsreaktionen in Metall–Alkyl-Bindungen, bei welchen eine nucleophile Induktion beobachtet wird [40,42,44–47,49,50,124,125]. Die geringere, thermische Stabilität des Ethyl-Komplexes **6a** zeigt eine im Vergleich zum

Methyl-Komplex **2a** kleinere Energiebarriere für die Wanderung der Ethylgruppe in **6a** an.

Die elektronische Absättigung der reaktiven  $16e-\eta^1$ -Iminoacyl-Zwischenstufe erfolgt über zwei Wege. Der erste beinhaltet eine Koordination des Iminoacyl-Stickstoffs mit seinem freien Elektronenpaar an das Metallzentrum und führt zum stabilen  $18e-\eta^2$ -Iminoacyl-Komplex **3** bzw. **7**. Dieser Weg ist früher insbesondere bei Isocyanid-Insertionsreaktionen in Alkyl-Bindungen von Lanthaniden, Actiniden sowie Übergangsmetallen der 3. bis 5. Nebengruppe beobachtet worden [47]. Der zweite Weg ist dagegen neu und führt zur 1-Azaallyl-Verbindung **4** bzw. **8**. Er zeigt, daß  $16e-\eta^1$ -Iminoacyl-Zwischenstufen prinzipiell zur  $\beta$ -Wasserstoff-Abstraktion aus den Alkylsubstituenten des Iminoacyl-Liganden befähigt sind. Dieser Schritt dürfte durch eine agostische  $\beta$ -C-H-Wechselwirkung mit dem elektronisch ungesättigten (Lewis-aciden) Metallzentrum der  $16e-\eta^1$ -Iminoacyl-Zwischenstufe begünstigt sein [126]. Eine vergleichbare agostische Wechselwirkung wurde früher im  $\eta^1$ -Acyl-Komplex  $\text{Mo}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\eta^2\text{-S}_2\text{CMe}_2\text{N})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  nachgewiesen und als attraktive Möglichkeit zur Stabilisierung der bei CO-Insertionsreaktionen in Metall-Alkyl-Bindungen auftretenden koordinativ ungesättigten Acyl-Intermediate diskutiert [127].

Die agostische C-H-Wechselwirkung konkurriert mit der Koordination des Iminoacyl-Stickstoffs um die Absättigung des Lewis-aciden Metallzentrums in der  $16e$ -Iminoacyl-Zwischenstufe und erklärt die gleichzeitige Bildung von **3** und **4** aus **2a/2b** und von **7** und **8** aus **6a/6b**. In diesem Zusammenhang läßt sich auch die beobachtete Lösungsmittelabhängigkeit des Produktverhältnisses **3/4** verstehen. So sollten stark koordinierende Lösungsmittel wie THF die agostische C-H...Metall-Wechselwirkung zurückdrängen (Abschwächung des Lewis-aciden Charakters des Metallzentrums in der  $16e$ -Zwischenstufe durch eine bessere Solvensstabilisierung) und die Bildung von **3** begünstigen. Aus synthetischer Sicht kann dieser Effekt zur gezielteren Darstellung der  $\eta^2$ -Iminoacyl-Komplexe **3** und **7** genutzt werden. Die nahezu quantitativ ablaufende, thermische Isomerisierung von **3** und **7** zu den 1-Azaallyl-Komplexen **4** und **8** eröffnet wiederum den Weg zu dieser äußerst seltenen Klasse von Verbindungen [87], deren Reaktionsverhalten zur Zeit untersucht wird.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Nicolet FT-IR-Spektrometer DX 5;  $^1\text{H}$ -,  $^2\text{H}$ -, und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: JEOL FT-NMR-Spektrometer GX 400, Bruker FT-NMR-Spektrometer WP 100 SY; die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen sind auf das Lösungsmittelrestsignal bezogen ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta_{\text{H}}$  7.15 und  $\delta_{\text{C}}$  128.0 ppm; Toluol- $d_8$   $\delta_{\text{H}}$  2.03 und  $\delta_{\text{C}}$  20.4 ppm; THF- $d_8$   $\delta_{\text{H}}$  1.73 und  $\delta_{\text{C}}$  25.2 ppm;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta_{\text{H}}$  5.32 und  $\delta_{\text{C}}$  53.8 ppm); die chemischen Verschiebungen der  $^2\text{H}$ -NMR-Resonanzen sind auf int.  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta(^2\text{H})$  7.15 ppm) bezogen.

Die Elementaranalysen der Verbindungen wurden im mikroanalytischen Labor des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München durchgeführt. Da bei der quantitativen Erfassung des Wasserstoffgehaltes von **2a'/2b'** und **3'** (als  $\text{H}_2\text{O}$  nach Verbrennung von **2a'/2b'** und **3'** im  $\text{O}_2$ -Strom) zwischen Wasserstoff und Deuterium nicht differenziert wird, wurden der

Berechnung des theoretischen Wasserstoffgehaltes von **2a'**/**2b'** und **3'** ( $H = 5.17\%$ ) die Summenformel  $C_{16}H_{23}NO_2W$  und das Molgewicht 448.24 zugrundegelegt.

Das lösungsmittelabhängige Molverhältnis der Produkte **3** und **4** bzw. **3'** und **4'** wurde  $^1H$ -NMR-spektroskopisch durch Integration der  $Cp^*$ -Signale bestimmt. Dazu wurden analysenreine Proben von **2a**/**2b** bzw. **2a'**/**2b'** in THF, Benzol oder n-Pentan gelöst, in einem thermostatisierbaren Ölbad bei  $+60$  oder  $+36^\circ C$  bis zur vollständigen Umwandlung in die Produkte erhitzt, das Lösungsmittel anschließend abgezogen und vom Rückstand die  $^1H$ -NMR-Spektren in  $C_6D_6$  oder THF- $d_8$  aufgenommen. Die gleiche Prozedur wurde bei der Untersuchung der thermischen Isomerisierung von **3'** zu **4'** in siedendem Toluol und beim Kreuzungsexperiment (Erhitzen eines Gemisches von **3** und **3'** in siedendem Toluol) ausgeführt. Die NMR-Experimente (Umwandlung von **2a**/**2b** zu **3** und **4** in  $C_6D_6$  oder THF- $d_8$  bei  $+20$  und  $+60^\circ C$ ; Umwandlung von **2a'**/**2b'** zu **3'** und **4'** in  $C_6D_6$  oder THF- $d_8$  bei  $+20^\circ C$ ) wurden in abgeschmolzenen NMR-Rohren durchgeführt.

Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet (Toluol, THF und  $Et_2O$  über Na, Pentan über  $CaH_2$ ,  $CH_2Cl_2$  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 diente Aluminiumoxid (0.063–0.2 mm, neutral, Akt. I), welches vorher im HV getrocknet und mit Stickstoff beladen wurde. Die Schmelzpunkte wurden in Kapillaren unter Argon mit der Schmelzpunktbestimmungsapparatur Büchi SMP 200 nach Dr. Tottoli, Pat. 320338 bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Synthese von *cis/trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)I$  erfolgte nach [36], von Na-Staub nach [128] und von  $Me_3OBF_4$  und  $Et_3OBF_4$  nach [129]. MeI und EtI wurden vor Gebrauch umkondensiert und unter Stickstoff aufbewahrt.

#### 1. *cis- und trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)(Me)$ (**2a**, **2b**)

Unter peinlichstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird eine Lösung von 630 mg (1.13 mmol) des Isomerengemisches aus *cis*- und *trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)I$  in 75 ml THF mit 55 mg (2.39 mmol) Na-Staub versetzt und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wandelt sich die anfangs rote Lösung in eine gelbe Suspension um. Man läßt das ausgefallene NaI absitzen, filtriert die überstehende gelbe Lösung des Carbonylmetallats  $Na[Cp^*W(CO)_2(EtNC)]$  (**1**) mit einer Filterkanüle ab, kühlt sie auf  $-80^\circ C$ , versetzt sie mit 0.07 ml (1.12 mmol) MeI und rührt 1 h bei  $-80^\circ C$ . Anschließend zieht man das Lösungsmittel bei  $-30^\circ C$  ab, suspendiert den Rückstand in einer auf  $-30^\circ C$  vorgekühlten n-Pentan/ $Et_2O$ -Mischung (1/3) und filtriert die gelbe Lösung von unlöslichem NaI mit einer Filterkanüle ab. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei  $-30^\circ C$  isoliert man das Isomerengemisch **2a**/**2b** als gelbes Pulver. Fp.:  $82^\circ C$ . Ausbeute: 480 mg [95% bez. auf *cis/trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)I$ ]. Gef.: C, 43.14; H, 5.36; N, 3.09; O, 7.64; W, 40.81.  $C_{16}H_{23}NO_2W$  (445.21) ber.: C, 43.16; H, 5.21; N, 3.15; O, 7.19; W, 41.29%.

#### 2. *cis- und trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)(CD_3)$ (**2a'**, **2b'**)

Wie unter 1. beschrieben, werden 1.65 g (2.96 mmol) des Isomerengemisches aus *cis*- und *trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)I$  mit 150 mg (6.52 mmol) Na-Staub in 100 ml

THF zu **1** reduziert, das Carbonylmetallat mit 0.185 ml (2.96 mmol)  $\text{CD}_3\text{I}$  bei  $-80^\circ\text{C}$  umgesetzt und die Reaktionslösung bei  $-30^\circ\text{C}$  aufgearbeitet. Man erhält das Isomerengemisch **2a'/2b'** als gelbes Pulver. Ausbeute: 1.30 g [98% bez. auf *cis/trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ ]. Gef.: C, 43.02; H, 5.10; N, 2.95; O, 7.67; W, 40.45.  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{D}_3\text{NO}_2\text{W}$  (448.24) ber.: C, 42.87; H, 5.17; N, 3.12; O, 7.14; W, 41.02%.

3.  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}]$  (**3**) und  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-CH}_2\text{=CH=NEt})$  (**4**) aus **2a/2b**

Eine Lösung von 360 mg (0.81 mmol) des Isomerengemisches **2a/2b** in 50 ml Toluol wird 4 h bei  $60^\circ\text{C}$  erhitzt, bis die  $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ - und  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionsbanden des Eduktes im IR-Spektrum der Reaktionslösung bei 2119 und 2098 sowie 1923 und  $1863\text{ cm}^{-1}$  verschwunden sind. Anschließend engt man die rote Lösung im Hochvakuum zur Trockne ein und chromatographiert den Rückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $+5^\circ\text{C}$ . Mit n-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  (5/1) eluiert man eine gelbe Zone, engt das Eluat zur Trockne ein und erhält nach dem Kristallisieren des Rückstands aus wenig n-Pentan **4** als gelbes, mikrokristallines Pulver. Fp.:  $75^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 105 mg (29% bez. auf **2a/2b**). Gef.: C, 43.42; H, 5.29; N, 2.82.  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{W}$  (445.21) ber.: C, 43.16; H, 5.21; N, 3.15%.

Anschließend eluiert man mit  $\text{Et}_2\text{O}$  eine rote Zone, aus welcher **3** nach dem Abziehen des Lösungsmittels als rotes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Fp.:  $114^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 220 mg (61% bez. auf **2a/2b**). Gef.: C, 43.10; H, 5.35; N, 2.97; O, 7.15; W, 41.39.  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{W}$  (445.21) ber.: C, 43.16; H, 5.21; N, 3.15; O, 7.19; W, 41.29%.

4.  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{CD}_3]$  (**3'**) und  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-CD}_2\text{=CD=NEt})$  (**4'**) aus **2a'/2b'**

Wie unter 3. beschrieben werden 550 mg (1.23 mmol) des Isomerengemisches **2a'/2b'** in 40 ml Toluol 3 h bei  $60^\circ\text{C}$  erhitzt und die rote Reaktionslösung durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $5^\circ\text{C}$  aufgearbeitet. Komplex **4'** wird mit n-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  (25/1) eluiert und als gelbes, mikrokristallines Pulver isoliert. Ausbeute: 60 mg (11% bez. auf **2a'/2b'**). Die Charakterisierung von **4'** erfolgte IR- $^1\text{H}$ -,  $^2\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch.

Komplex **3'** wird anschließend mit  $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10/1) eluiert und als rotes, mikrokristallines Pulver isoliert. Ausbeute: 440 mg (80% bez. auf **2a'/2b'**). Fp.:  $127^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 43.20; H, 5.43; N, 3.05; O, 7.33; W, 40.91.  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{D}_3\text{NO}_2\text{W}$  (448.24) ber.: C, 42.87; H, 5.17; N, 3.12; O, 7.14; W, 41.02%.

5.  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-CH}_2\text{=CH=NEt})$  (**4**) aus **3**

Eine Lösung von 150 mg (0.34 mmol) **3** in 25 ml Toluol wird 15 h unter Rückfluß erhitzt bis die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionsbanden des Eduktes im IR-Spektrum der Reaktionslösung bei 1905 und  $1803\text{ cm}^{-1}$  verschwunden sind. Die entstandene gelbe Lösung wird zur Trockne eingengt und der Rückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $5^\circ\text{C}$  chromatographiert. Mit n-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  (1/1) eluiert man eine gelbe Zone, engt sie zur Trockne ein und isoliert **4** nach dem Kristallisieren des Rückstands aus n-Pentan als gelbes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 140 mg (93% bez. auf **3**). Die Identifizierung des Produktes erfolgte durch Vergleich seiner IR- $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit denen einer nach 3. erhaltenen analysenreinen Probe von **4**.

6.  $Cp^*(CO)_2W[\eta^2-C(NEt)Me]$  (3) und  $Cp^*(CO)_2W[\eta^3-CH_2=CH=NEt]$  (4) und  $Cp^*(CO)_2W\equiv CN(Me)Et$  (5) aus 1 und  $Me_3OBF_4$

Wie unter 1. beschrieben wird aus 1.22 g (2.19 mmol) des Isomerengemisches aus *cis*- und *trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)I$  und 110 mg (4.78 mmol) Na-Staub eine Lösung des Carbonylmetallats 1 in 150 ml THF hergestellt, mit 310 mg (2.10 mmol) fein zermahlenem  $Me_3OBF_4$  bei  $-80^\circ C$  versetzt und 35 h bei  $-80^\circ C$  gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel bei  $-30^\circ C$  ab, suspendiert den Rückstand in einer auf  $-30^\circ C$  vorgekühlten *n*-Pentan/ $Et_2O$ -Mischung (1/3), filtriert die gelbe Lösung von unlöslichen Na-Salzen mit einer Filterkanüle ab und engt das Filtrat bei  $-30^\circ C$  zur Trockne ein. Der Rückstand, bestehend aus 2a/2b und 5, wird in 40 ml THF gelöst und die Lösung 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel der entstandenen roten Lösung im Hochvakuum ab und chromatographiert den Rückstand bei  $5^\circ C$  an  $Al_2O_3$ . Mit *n*-Pentan/ $Et_2O$  (5/1) trennen sich im Vorlauf zwei gelbe Zonen ab.

Aus der ersten Zone erhält man 4 nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Kristallisieren des Rückstands aus wenig *n*-Pentan als gelbes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 110 mg [11% bez. auf *cis/trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)I$ ]. Die Identifizierung von 4 erfolgte durch das IR- und  $^1H$ -NMR-Spektrum.

Aus der zweiten gelben Zone isoliert man 5 nach dem Abziehen des Lösungsmittels als gelbes, mikrokristallines Pulver. Fp.:  $104^\circ C$ . Ausbeute: 70 mg [7% bez. auf *cis/trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)I$ ]. Gef. C, 42.96; H, 5.13; N, 2.99; W, 41.18.  $C_{16}H_{23}NO_2W$  (445.21) ber.: C, 43.16; H, 5.21; N, 3.15; W, 41.29%.

Mit  $Et_2O$  eluiert man anschließend eine rote Hauptzone, aus welcher 3 nach dem Entfernen des Lösungsmittels als rotes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 470 mg [48% bez. auf *cis/trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)I$ ]. Die Identifizierung von 3 erfolgte durch das IR- und  $^1H$ -Spektrum.

7.  $Cp^*(CO)_2W[\eta^2-C(NEt)Et]$  (7),  $Cp^*(CO)_2W[\eta^3-CH(Me)=CH=NEt]$  (8) und  $Cp^*(CO)_2W\equiv CNEt_2$  (9) aus 1 und  $EtI$

Wie unter 1. beschrieben werden 1.36 g (2.44 mmol) *cis/trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)I$  mit 115 mg (5.00 mmol) Na-Staub in 150 ml THF zu 1 reduziert. Die nach Filtration von ausgefallenem NaI und überschüssigem Na-Staub erhaltene Lösung von 1 wird mit 0.20 ml (2.47 mmol)  $EtI$  bei  $-80^\circ C$  versetzt, auf  $-30^\circ C$  erwärmt und bei dieser Temperatur 2 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel aus der roten Suspension bei  $-30^\circ C$  abgezogen, der Rückstand bei Raumtemperatur in Toluol suspendiert, die rote Lösung von NaI abfiltriert und 2 h bei  $60^\circ C$  erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der Rückstand an  $Al_2O_3$  bei  $5^\circ C$  chromatographiert. Mit *n*-Pentan/ $Et_2O$  (5/1) eluiert man zunächst eine gelbe Zone, welche nach erneuter chromatographischer Reinigung in zwei gelbe Fraktionen getrennt wird.

Aus der ersten Fraktion bleibt 8 nach dem Abziehen des Lösungsmittels und dem Kristallisieren des Rückstands aus wenig *n*-Pentan als gelbes, mikrokristallines Pulver zurück. Fp.:  $95^\circ C$ . Ausbeute: 110 mg [10% bez. auf *cis/trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)I$ ]. Gef.: C, 45.17; H, 5.48; N, 3.09.  $C_{17}H_{25}NO_2W$  (459.24) ber.: C, 44.46; H, 5.49; N, 3.05%.

Aus der zweiten Fraktion erhält man 9 nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelbes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 145 mg [13% bez. auf *cis/trans*-

$\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ ]. Die Identifizierung von **9** erfolgte durch Vergleich der IR- $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit Literaturdaten [36].

Mit  $\text{Et}_2\text{O}$  eluiert man anschließend eine rote Zone, aus welcher **7** nach dem Abziehen des Lösungsmittels als rotes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Fp.:  $110^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 560 mg [50% bez. auf *cis/trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ ]. Gef.: C, 44.52; H, 5.66; N, 2.87; O, 7.34; W, 39.50.  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{W}$  (459.24) ber.: C, 44.46; H, 5.49; N, 3.05; O, 6.97; W, 40.03%.

8.  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^3\text{-CH}(\text{Me})\text{-CH-NEt}]$  (**8**) aus  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Et}]$  (**7**)

120 mg (0.26 mmol) **7** werden in 25 ml Toluol 24 h unter Rückfluß erhitzt, bis die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionsbanden des Eduktes im IR-Spektrum der Reaktionslösung bei 1904 und  $1803\text{ cm}^{-1}$  verschwunden sind. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $5^\circ\text{C}$  chromatographiert und mit *n*-Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  (5/1) **8** als gelbe Zone eluiert. Ausbeute: 100 mg (83% bez. auf **7**). Die Identifizierung des Produktes erfolgte durch Vergleich seiner IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit denen einer nach **7**. erhaltenen analysenreinen Probe von **8**.

9. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des 1-Azaallyl-Komplexes **4**

Zur röntgenkristallographischen Untersuchung von **4** wurde ein gelber Quader mit den Maßen  $0.38 \times 0.26 \times 0.20\text{ mm}$  verwendet. **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Int. Tab. Nr. 14) mit den Gitterkonstanten  $a = 756.2(1)$ ,  $b = 1492.2(2)$ ,  $c = 1444.8(2)\text{ pm}$  und  $\beta = 95.49(1)^\circ$ , welche aus 15 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln bestimmt wurden. Die Datensammlung erfolgte auf einem Syntex  $P2_1$ -Einkristalldiffraktometer mit *Mo-K $\alpha$* -Strahlung ( $\lambda = 0.7107\text{ pm}$ ) bei  $-50^\circ\text{C}$ . Die Intensitätsdaten von 3608 Reflexen ( $\pm h, k, l$ ) im Winkelbereich für  $\theta$  von  $2.0$  bis  $26.0^\circ$  wurden erfaßt. Eine empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 68.1\text{ cm}^{-1}$ ) wurde mit 9 Reflexen durchgeführt. Ein innerhalb von 84.7 h Meßzeit eingetretener Intensitätsabfall von drei Kontrollreflexen um 14% wurde festgestellt, aber nicht korrigiert.

Mit Hilfe der Patterson-Methode konnte die Lage des Wolframatoms bestimmt werden. Anschließende "Least-Squares"-Verfeinerungen und Differenz-Fouriersynthesen erbrachten die Lagen aller weiteren Nichtwasserstoffatome. Die Wasserstoffatome der Azaallyleinheit konnten gefunden werden. Die Wasserstoffatome am  $\text{Cp}^*$ -Liganden sind dagegen in idealer Geometrie berechnet worden. Alle Nichtwasserstoffatome sind mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in die Strukturfaktorberechnung miteinbezogen, aber nicht verfeinert. Zur Verfeinerung der 181 Parameter wurden 3192 Reflexe ( $I/\sigma(I) > 0.0$ ) von 3200 unabhängigen Reflexen verwendet. Acht offensichtlich intensitätsgeschädigte Reflexe wurden ausgenommen. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei  $R = 0.036$  und  $R_w = 0.036$ .

Die Atomformfaktoren für Neutralatome wurden Ref. 130 entnommen, die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [131]. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten im Programmsystem STRUX-III [132] mit den Programmen SHELX-86 [133], SHELX-76 [134] und ORTEP [135] auf den Rechnern vom Typ MicroVAX 3100 bzw. VAX 8200. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der



Hinterlegungsnummer CSD-55280, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert, der wir an dieser Stelle danken. Wir danken ferner Herrn Prof. W.A. Herrmann und Herrn Prof. E.O. Fischer für die couragierte Unterstützung, Herrn M. Barth und Frau U. Graf für die zügige Durchführung der Elementaranalysen und Herrn J. Riede für die Hilfestellung bei der Röntgenstrukturanalyse.

## Literatur

- 1 J.P. Collman und L.S. Hegedus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Oxford University Press, 1980.
- 2 P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 121.
- 3 W.J. Evans, A.L. Wayda, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 706.
- 4 D.H. Berry, J.E. Bercaw, A.J. Jircitano und K.B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4712.
- 5 D.A. Katahira, K.G. Moloy und T.J. Marks, *Organometallics*, 1 (1982) 1723.
- 6 F.A. Cotton und W.J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3734.
- 7 G. Erker, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 103.
- 8 W.J. Evans, J.W. Grate, L.A. Hughes, H. Zhang und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3728.
- 9 J.R. Bocarsly, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Organometallics*, 5 (1986) 2380.
- 10 K.G. Moloy, P.J. Fagan, J.M. Manriquez und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 56.
- 11 P.A. Bianconi, R.N. Vrtis, C.P. Rao, I.D. Williams, M.P. Engeler und S.J. Lippard, *Organometallics*, 6 (1987) 1968.
- 12 R.N. Vrtis, C.P. Rao, S. Warner und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2669.
- 13 J. Wu, P.E. Fanwick und C.P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7812.
- 14 C.T. Lam, P.W.R. Corfield und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 617.
- 15 C.M. Giandomenico, C.T. Lam und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1263.
- 16 P.W.R. Corfield, L.M. Baltusis und S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 922.
- 17 C. Caravana, C.M. Giandomenico und S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1860.
- 18 R. Hoffmann, C.N. Wilker, S.J. Lippard, J.L. Templeton und D.C. Brower, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 146.
- 19 S. Warner und S.J. Lippard, *Organometallics*, 8 (1989) 228.
- 20 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 99.
- 21 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 393 (1990) C10.
- 22 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 46 (1991) 216.
- 23 A.C. Filippou, in U. Schubert (Ed.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, S. 101.
- 24 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1023.
- 25 A.C. Filippou, *Polyhedron*, 9 (1990) 727.
- 26 A.C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner und P. Kiprof, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 224; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 207.
- 27 L. Malatesta, A. Sacco und M. Gabaglio, *Gazz. Chim. Ital.*, 82 (1952) 548.
- 28 K.R. Mann, M. Cimolino, G.L. Geoffroy, G.S. Hammond, A.A. Orio, G. Albertin und H.B. Gray, *Inorg. Chim. Acta*, 16 (1976) 97.
- 29 D.D. Klendworth, W.W. Welters III und R.A. Walton, *Organometallics*, 1 (1982) 336.
- 30 Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 191.
- 31 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro und R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 492.
- 32 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro und R.L. Richards, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 357.
- 33 A.J.L. Pombeiro, in U. Schubert (Ed.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, S. 101.

- 34 A.J.L. Pombeiro, M.F.N.N. Carvalho, P.B. Hitchcock und R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1629.
- 35 K.W. Chiu, C.G. Howard, G. Wilkinson, A.M.R. Galas und M.B. Hursthouse, *Polyhedron*, 1 (1982) 803.
- 36 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1572.
- 37 A.C. Filippou, E.O. Fischer und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 333.
- 38 A.C. Filippou, W. Grünleitner, E.O. Fischer, W. Imhof und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, (JOM 20998, erscheint im Festschrift Pauson, August 1991).
- 39 J. Chatt, A.J.L. Pombeiro und R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1585.
- 40 R.D. Adams und D.F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6544.
- 41 K.W. Chiu, R.A. Jones, G. Wilkinson, A.M.R. Galas und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 2088.
- 42 H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 197.
- 43 S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7196.
- 44 Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *Coord. Chem. Rev.*, 8 (1972) 225.
- 45 P.M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.*, 11 (1973) 21.
- 46 E. Singleton und H.E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 209.
- 47 L.D. Durfee und I.P. Rothwell, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1059.
- 48 L.R. Chamberlain, B.D. Steffey, I.P. Rothwell und J.C. Huffman, *Polyhedron*, 8 (1989) 341.
- 49 P.L. Motz, J.J. Alexander und D.M. Ho, *Organometallics*, 8 (1989) 2589.
- 50 E. Carmona, P. Pilma, M. Paneque und M.L. Poveda, *Organometallics*, 9 (1990) 583.
- 51 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 367.
- 52 M.F. Lappert und A.J. Oliver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 65.
- 53 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.M. McLaughlin und A.J. Oliver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 68.
- 54 Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3182.
- 55 H. Werner, B. Heiser und A. Kühn, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 305; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 300.
- 56 R.D. Adams, D.F. Chodosh und N.M. Golembeski, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) C39.
- 57 H. Alper und M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) C5.
- 58 J.W. Faller und A.S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5852.
- 59 P. Kalck, R. Pince, R. Poilblanc und J. Roussel, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 445.
- 60 R. Aumann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1512; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1456.
- 61 B. Strecker und H. Werner, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 310; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 275.
- 62 R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 3141.
- 63 H. Simon und D. Palm, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 993; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 920.
- 64 F. Calderazzo, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 305; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 299.
- 65 A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.*, 11 (1973) 87.
- 66 E.J. Kuhlmann und J.J. Alexander, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 195.
- 67 S.R. Allen, P.K. Baker, S.G. Barnes, M. Bottrill, M. Green, A.G. Orpen, I.D. Williams und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 927.
- 68 M. Green, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 93.
- 69 P.J. Fagan, J.M. Manriquez, T.J. Marks, V.W. Day, S.H. Vollmer und C.S. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5393.
- 70 D.C. Sonnenberger, E.A. Mintz und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3484.
- 71 S.M. Beshouri, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell und J.C. Huffman, *Organometallics*, 6 (1987) 891.
- 72 A.C. Filippou, W. Grünleitner und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 325.
- 73 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 666.
- 74 A. Davison und W.C. Rode, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2124.
- 75 J.W. Faller und M.J. Incurvia, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 840.
- 76 J.W. Faller, C.-C. Chen, M.J. Mattina und A. Jakubowski, *J. Organomet. Chem.*, 52 (1973) 361.
- 77 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, B. Wrackmeyer und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 289.
- 78 R.D. Adams und D.F. Chodosh, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 41.
- 79 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 59.
- 80 H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.

- 81 A.C. Filippou, W. Grünleitner und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 401 (1991) C37.
- 82 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) 61.
- 83 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983.
- 84 H.S. Gutowsky und C.H. Holm, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 1228.
- 85 H. Kessler, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 237; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 219.
- 86 M. Oki, *Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985.
- 87 M. Green, R.J. Mercer, C.E. Morton und A.G. Orpen, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 422; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 422.
- 88 H.H. Mantsch, H. Saito und I.C.P. Smith, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 11 (1977) 211.
- 89 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 141.
- 90 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 317.
- 91 D.L. Cronin, J.R. Wilkinson und L.J. Todd, *J. Magn. Reson.*, 17 (1975) 353.
- 92 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 387.
- 93 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 94 L. Ernst, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, D. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1980, S. 77.
- 95 T. Yoshida, K. Hirotsu, T. Higuchi und S. Otsuka, *Chem. Lett.*, (1982) 1017.
- 96 M. Boyer, J.C. Daran und Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 177.
- 97 T.J. Greenhough, P. Legzdins, D.T. Martin und J. Trotter, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3268.
- 98 F.-W. Grevels, M. Lindemann, R. Benn, R. Goddard und C. Krüger, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1298.
- 99 H.G. Alt, G.S. Herrmann und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 237.
- 100 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, H.E. Tuinstra, L.D. Albin und J.C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3045.
- 101 V.A. Semion, Y.A. Chapovskii, Y.T. Struchkov und A.N. Nesmeyanov, *Chem. Commun.*, (1968) 666.
- 102 N.G. Bokiy, Y.V. Gatilov, Y.T. Struchkov und N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 213.
- 103 E.M. Cradwick und D. Hall, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) 91.
- 104 W.A. Herrmann, W.R. Thiel und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 271.
- 105 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1086.
- 106 L.S. Bartell und H.K. Higginbotham, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1346.
- 107 T. Inglis und M. Kilner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 930.
- 108 W.H. de Roode, M.L. Beekes, A. Oskam und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 142 (1977) 337.
- 109 W.H. de Roode, D.G. Prins, A. Oskam und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) 273.
- 110 E. Pfeiffer, J. Kuyper und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 105 (1976) 371.
- 111 E. Pfeiffer und K. Olie, *Cryst. Struct. Commun.*, 4 (1975) 605.
- 112 R.B. King und K.C. Nainan, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 271.
- 113 G.B. Deacon und R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 227.
- 114 B. Spivack und Z. Dori, *Coord. Chem. Rev.*, 17 (1975) 99.
- 115 J.W. Faller, D.F. Chodosh und D. Katahira, *J. Organomet. Chem.*, 187 (1980) 227.
- 116 C. Sandorfy, in S. Patai (Ed.), *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, Interscience Publishers, London, 1970, S. 2.
- 117 R. Allmann, in S. Patai (Ed.), *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, Interscience, London, 1975, S. 27.
- 118 *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1988-1989, S. F-165.
- 119 A. Almenningen, O. Bastiansen und M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.*, 12 (1958) 1221.
- 120 M.S.J. Dewar und H.N. Schmeising, *Tetrahedron*, 11 (1960) 96.
- 121 S.P. Arnesen und H.M. Seip, *Acta Chem. Scand.*, 20 (1966) 2711.
- 122 N.H. Dryden, P. Legzdins, F.W.B. Einstein und R.H. Jones, *Can. J. Chem.*, 66 (1988) 2100.
- 123 J.T. Malito, R. Shakir und J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1253.
- 124 P.L. Motz, J.P. Williams, J.J. Alexander, D.M. Ho, J.S. Ricci und W.T. Miller Jr., *Organometallics*, 8 (1989) 1523.
- 125 G. Bellachioma, G. Cardaci und P. Zanazzi, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 84.
- 126 M. Brookhart und M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 395.
- 127 E. Carmona, L. Sanchez, J.M. Marin, M.L. Poveda, J.L. Atwood, R.D. Priester und R.D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3214.
- 128 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978, S. 944.

- 129 H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.*, 147 (1937) 257.
- 130 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 321.
- 131 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 132 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof und E. Herdtweck, *STRUX-III, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Universität Marburg 1980, TU München, 1985–1989, Deutschland.
- 133 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- 134 G.M. Sheldrick, *SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination*, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, 1976.
- 135 C.K. Johnson, *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA, 1965.