

Elektronenreiche isocyanid-substituierte Diethylaminocarbin-Komplexe des Wolframs mit einem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden

Alexander Constantin Filippou * und Walter Grünleitner

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

(Eingegangen den 1. Oktober 1990)

Abstract

Two high yield synthetic routes to the electron-rich diethylaminocarbyne complex $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{EtNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**5**) are described starting from a mixture of the W^{II} isomers *cis*- and *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ (**1a,1b**) ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$). The first route begins with the oxidative decarbonylation of **1a/1b** with I_2 to give the W^{IV} complex $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})(\text{I})_3$ (**2**). Reductive elimination of two iodide ligands in **2** by Na/Hg in the presence of EtNC yields subsequently a mixture of the W^{II} isomers *cis*- and *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2\text{I}$ (**3a,3b**). A minor product, *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2(\text{HgI}_3)$ (**3b'**), the HgI_2 -adduct of **3b** is also formed in this reaction. The isomeric mixture **3a/3b** is further reduced with Na to the W^0 isocyanide metallate $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2]$ (**4**), which is finally ethylated at one isocyanide nitrogen with Et_3OBF_4 to give **5**. The second route is based upon a recently reported method for the high yield transformation of **1a/1b** to $\text{Cp}^*(\text{Br})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**8**). This procedure involves reduction of **1a/1b** to the W^0 isocyanide metallate $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$ (**6**) followed by ethylation of **6** to give the diethylaminocarbyne complex $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**7**) and oxidation of **7** with Br_2 . Reductive elimination of the bromide ligands in the resulting diethylaminocarbyne complex **8** by Na/Hg in the presence of EtNC gives finally **5**. Using the second route, other electron rich diethylaminocarbyne complexes such as $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{RNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**9**: R = Me; **10**: R = ^tBu) and $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**11**) can be prepared. All new complexes have been fully characterized.

Zusammenfassung

Zwei Synthesewege werden beschrieben, welche ausgehend vom Gemisch der W^{II} -Isomere *cis*- und *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ (**1a,1b**) ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) in hoher Ausbeute zum elektronenreichen Diethylaminocarbin-Komplex $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{EtNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**5**) führen. Der erste Weg beginnt mit der oxidativen Decarbonylierung von **1a/1b**, welche mit Iod zum W^{IV} -Komplex $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})(\text{I})_3$ (**2**) führt. Anschließend erfolgt eine reduktive Eliminierung von zwei Iodid-Liganden aus **2** mit Na/Hg und führt in Gegenwart von EtNC zum Gemisch der W^{II} -Isomere *cis*- und *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2\text{I}$ (**3a,3b**). Bei dieser Redoxreaktion entsteht außerdem in geringer Ausbeute *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2(\text{HgI}_3)$ (**3b'**), ein Addukt von HgI_2 an **3b**. Das Isomergemisch **3a/3b** wird weiterhin mit Na zum W^0 -Isocyanidmetallat $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2]$ (**4**) isomiert, welches schließlich mit Et_3OBF_4 am Stickstoff eines Isocyanid-Liganden unter Bildung von **5** ethyliert wird. Der zweite Weg basiert auf einer kürzlich beschriebenen Methode zur Darstellung von $\text{Cp}^*(\text{Br})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**8**) in hoher Ausbeute aus **1a/1b**. Diese Methode beinhaltet die Reduktion von **1a/1b** zum W^0 -Isocyanidmetallat $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$ (**6**), gefolgt von dessen Ethylierung zum Diethylaminocarbin-Komplex $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**7**) und der anschließenden

Oxidation von **7** mit Br_2 . Aus dem resultierenden Diethylaminocarbin-Komplex **8** wird schließlich durch eine reduktive Eliminierung der zwei Bromid-Liganden mit Na/Hg in Gegenwart von EtNC die Zielverbindung **5** erhalten. Nach dem zweiten Reaktionsweg lassen sich auch andere elektronenreiche Diethylaminocarbin-Komplexe wie $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{RNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**9**: $\text{R} = \text{Me}$; **10**: $\text{R} = \text{t-Bu}$) und $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**11**) darstellen. Alle neuen Komplexe wurden vollständig charakterisiert.

Einleitung

Die Analogie in den elektronischen Verhältnissen von Isocyaniden und Kohlenmonoxid hat frühzeitig das Interesse an der Koordinationschemie von Isocyanid-Komplexen erweckt [1–5]. Im Vergleich zu CO zeigen Isocyanid-Liganden (RNC) ein, vom Rest R abhängiges, variables σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis und besitzen die ausgeprägte Fähigkeit Metalle in hohen und niedrigen Oxidationszahlen zu stabilisieren [6]. Ihre Reaktivität wird entscheidend durch die Metallkomplexierung beeinflusst. So zeigen an elektronenarme Metallzentren gebundene Isocyanid-Liganden eine hohe Reaktionsbereitschaft gegenüber Nucleophilen [2,3,5]. Eine Koordination an elektronenreiche Metallzentren führt dagegen zur Aktivierung der Isocyanid-Liganden für einen elektrophilen Angriff am Stickstoff. Sie kann für den Aufbau von terminal- oder verbrückend-gebundenen Aminocarbin-Liganden eingesetzt werden [5,7–9]. So haben wir vor kurzem gezeigt, daß sich die Ethylisocyanid-Metallate $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit Et_3OBF_4 zu den niedervalenten Diethylaminocarbin-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CNEt}_2$ alkylieren lassen. Diese Verbindungen verdienen besondere Aufmerksamkeit, da sie wichtige Vorstufen für eine neue Klasse hochvalenter Carbin-Komplexe sind [10–13]. Ein ähnliches Verhalten haben wir auch bei den homoleptischen Alkylisocyanid-Komplexen $\text{M}(\text{RNC})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Et}, \text{t-Bu}$) beobachtet, die mit Elektrophilen wie Et_3OBF_4 und SiMe_3OTf zu den elektronenreichen, carbonylfreien Aminocarbin-Komplexen $(\text{RNC})_5\text{M}\equiv\text{CN}(\text{Et})\text{R}] \text{BF}_4$ und $(\text{RNC})_5\text{M}\equiv\text{CN}(\text{SiMe}_3)\text{R}] \text{OTf}$ reagieren [14,15]. Solche Verbindungen sind wiederum wichtige Zwischenstufen bei der reduktiven CC-Kupplung von zwei Isocyanid-Liganden in siebenfachkoordinierten M^{II} -Komplexen vom Typ $[\text{M}(\text{RNC})_6\text{X}]^+$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$; $\text{X} = \text{Halogen}, \text{Pseudohalogen}$) [16–18]. Als elementarer Kupplungsschritt in der erst kürzlich von uns experimentell verifizierten Reaktionssequenz, welche von den Isocyanid-Komplexen $[\text{M}(\text{RNC})_6\text{X}]^+$ zu den Bis(alkylamino)acetylen-Verbindungen $[\text{X}(\text{RNC})_4\text{M}[(\eta^2\text{-R}(\text{H})\text{NC}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{R})]]^+$ führt, hat sich die säureinduzierte CC-Verknüpfung eines Carbin- mit einem Isocyanid-Liganden [15,19] erwiesen, eine für niedervalente, isocyanid-substituierte Carbin-Komplexe charakteristische Reaktion [20–22]. Diesem Kupplungsschritt ist die Reduktion von $[\text{M}(\text{RNC})_6\text{X}]^+$ zu den M^0 -Komplexen $\text{M}(\text{RNC})_6$ und ihre anschließende Protonierung zur Carbin-Zwischenstufe vorgelagert [15,19]. Untersuchungen zum Einfluß des Metallzentrums, der Ligandensphäre und des Restes R im Carbin- und Isocyanid-Liganden auf den Ablauf dieser Kupplungsreaktionen liegen dagegen kaum vor. Sie wären für die Klärung des bisher unbekanntem Reaktionsmechanismus der Carbin-Isocyanid-Kupplungsreaktion von besonderer Bedeutung [19–21]. Sie könnten zudem über offene, die reduktive Isocyanid-Isocyanid-Kupplungsreaktion betreffende Fragen wie z.B. die fehlende Reaktivität von M^{II} -Arylisocyanid-Komplexen ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) Aufschluß geben [17].

In diesem Zusammenhang berichten wir hier über zwei mögliche Synthesewege zu Diethylaminocarbino-Komplexen vom Typ $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{RNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{R} = \text{Me, Et, } ^1\text{Bu}$). Diese Verbindungen enthalten einen Carbin- und einen Isocyanid-Liganden in *cis*-Anordnung an einem elektronenreichen Metallzentrum und sind daher für Studien zur Carbin-Isocyanid-Kupplungsreaktion prädestiniert.

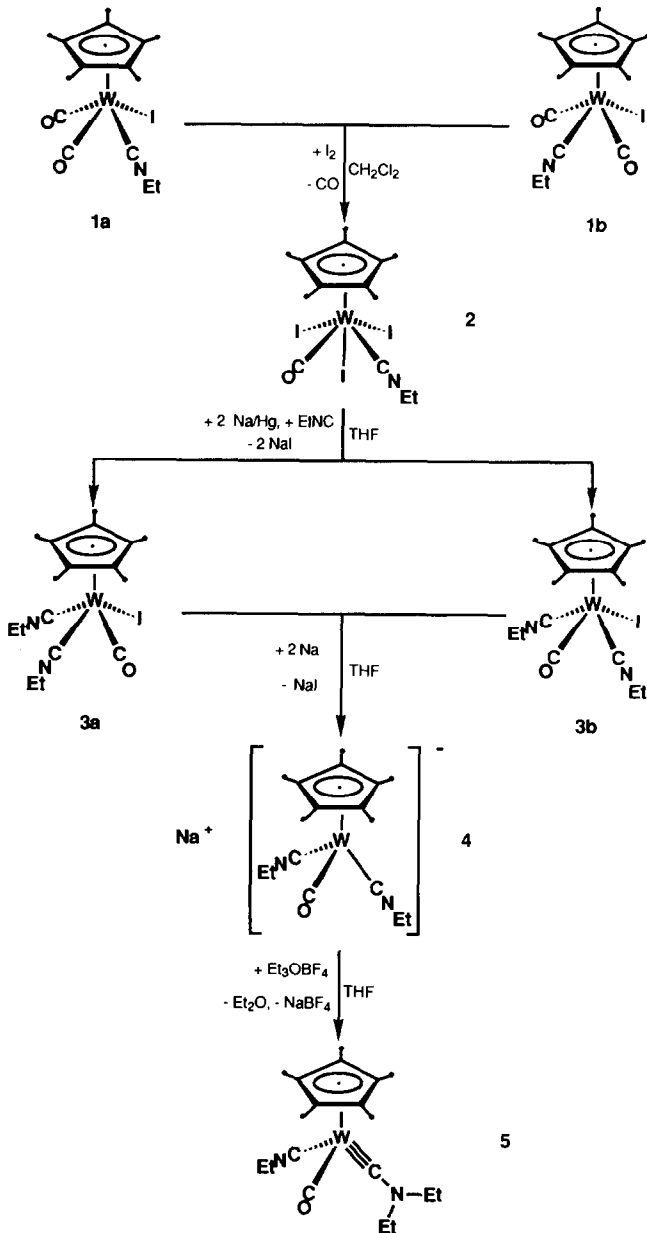
Präparative Ergebnisse

Das Isomerengemisch der W^{II} -Isocyanid-Komplexe *cis*- und *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ (**1a, 1b**) ist aus $\text{W}(\text{CO})_6$ nach einem kürzlich entwickelten Syntheseverfahren in großen Mengen und hoher Ausbeute zugänglich [10] und stellt daher ein ideales Ausgangsmaterial für die zwei nachfolgend beschriebenen Routen zu den Zielverbindungen $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{RNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et, } ^1\text{Bu}$) dar.

Der erste Weg führt nach der oxidativen Decarbonylierung von **1a/1b** mit elementarem Iod zunächst zum W^{IV} -Komplex $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})(\text{I})_3$ (**2**), welcher in quantitativer Ausbeute als rostfarbener, thermisch stabiler, in CH_2Cl_2 gut, in THF mäßig und in Toluol, Et_2O und *n*-Pentan unlöslicher Feststoff isoliert wird (Schema 1).

Bei der Umsetzung von **1a/1b** mit I_2 läßt sich IR-spektroskopisch eine Zwischenstufe nachweisen, welche sich durch eine $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ -Absorptionsbande bei 2232 cm^{-1} sowie zwei $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden nahezu gleicher Intensität bei 2086 und 2023 cm^{-1} (CH_2Cl_2) auszeichnet. Sie geht unter CO-Eliminierung bei 20°C langsam, bei 40°C dagegen schnell in **2** über. Für diese Zwischenstufe schlagen wir eine zu den früher beschriebenen W^{IV} -Komplexen $[\text{CpW}(\text{CO})_n(^1\text{BuNC})_{3-n}(\text{I})_2]\text{I}$ ($n = 0, 1$) analoge, ionische Struktur $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{I})_2]\text{I}$ vor [23].

Der Komplex **2** zeigt ein ähnliches Reaktionsverhalten wie die strukturell verwandten Cp-Verbindungen $\text{CpM}(\text{CO})\text{L}(\text{X})_3$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Mo}^{\text{IV}}, \text{W}^{\text{IV}}$; $\text{L} = \text{CO, } ^1\text{BuNC}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$), welche in Analogie zu **2** aus den M^{II} -Komplexen $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{LX}$ durch oxidative Decarbonylierung mit Halogenen erhalten werden [23–26]. Bei der Umsetzung von **2** mit Na/Hg beobachtet man eine reduktive Abspaltung zweier Iodid-Liganden [27]. In Gegenwart von EtNC führt sie zum Isomerengemisch der W^{II} -Isocyanid-Komplexe *cis*- und *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2\text{I}$ (**3a, 3b**), welches nach chromatographischer Reinigung an neutralem Al_2O_3 als rotes, luftempfindliches, in CH_2Cl_2 , THF, Toluol und Et_2O sehr gut, in *n*-Pentan dagegen wenig lösliches Pulver isoliert wird (Schema 1). Das *cis*-Isomere **3a** stellt dabei das kinetisch kontrollierte Produkt dieser Redoxreaktion dar. Es steht im Gleichgewicht mit dem thermodynamisch stabileren *trans*-Isomeren **3b**. Die Einstellung des Gleichgewichts läßt sich IR-spektroskopisch anhand der Änderung der relativen Intensität der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden bei 1868 cm^{-1} (**3a**) und 1842 cm^{-1} (**3b**) zeitlich verfolgen (siehe IR-Spektren). Außerdem entsteht bei dieser Reaktion ein gelber, in CH_2Cl_2 gut und in THF wenig löslicher, von **3a/3b** chromatographisch leicht abtrennbarer Feststoff. Nach Elementaranalyse und spektroskopischen Daten handelt es sich dabei um den Komplex *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2(\text{HgI}_3)$ (**3b'**), das Addukt von HgI_2 an **3b**. Die relative Ausbeute an **3a/3b** bzw. **3b'** ist stark von der Reaktionszeit abhängig. Mit fortschreitender Reaktionsdauer nimmt der Anteil von **3b'** auf Kosten des Isomerengemisches **3a/3b** zu. Durch eine Begrenzung der Reaktionszeit auf 10–20 min (siehe Experimenteller Teil) lassen sich reproduzierbar

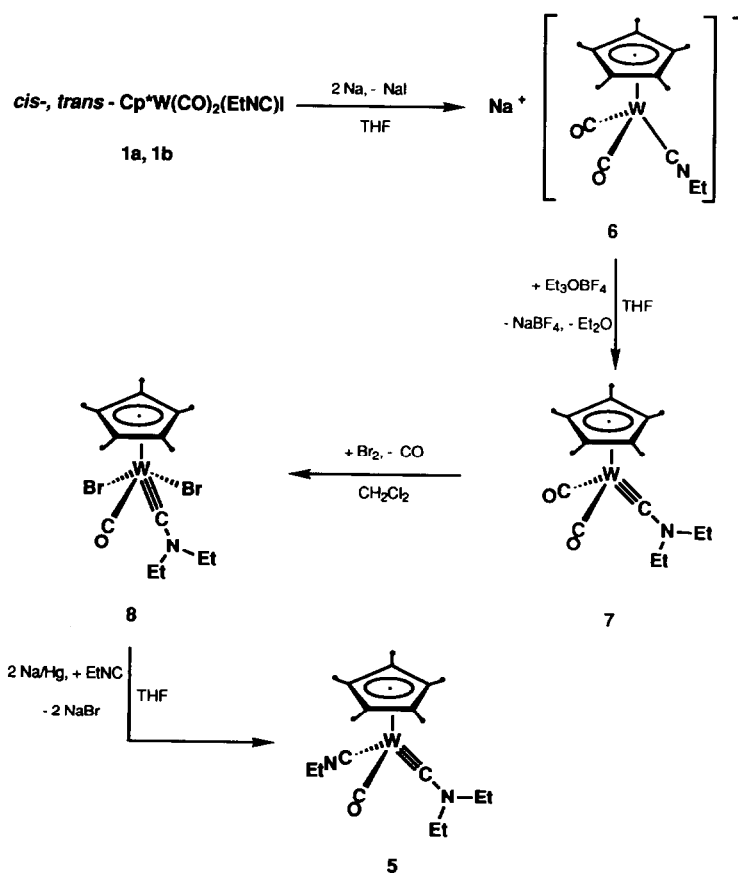


Schema 1

hohe Ausbeuten (80–85%) an **3a/3b** erzielen. Der Komplex **3b'** entsteht unter diesen Bedingungen nur in geringem Maße (10–15%). Seine Bildung kann darüber hinaus durch den Einsatz anderer Reduktionsmittel umgangen werden. So führt die Umsetzung von **2** mit zwei Äquivalenten einer Na/K-Legierung in Gegenwart von EtNC ausschließlich zu **3a/3b**. Die Ausbeute an isoliertem **3a/3b** liegt jedoch hierbei mit 30% deutlich niedriger als bei der Reduktion von **2** mit Na/Hg.

Das Isomerengemisch **3a/3b** wird anschließend mit Na-Staub in THF zum elektronenreichen Isocyanidmetallat $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2]$ (**4**) reduziert. Der Komplex **4** läßt sich als gelber, pyrophorer und äußerst wasserempfindlicher Feststoff isolieren. Sein Elektronenreichtum wird sowohl spektroskopisch durch die extrem tiefe Lage der $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden (siehe IR-Spektren) als auch durch die hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen dokumentiert. So wird **4** von einem Äquivalent Et_3OBF_4 in THF bei -80°C schnell und selektiv unter Bildung des Diethylaminocarin-Komplexes $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{EtNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**5**) ethyliert. Die Zielverbindung **5** wird als gelber, thermisch stabiler, luftempfindlicher Feststoff in 60%-iger Ausbeute isoliert. Sie ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. In CH_2Cl_2 tritt langsame Zersetzung von **5** ein (vermutlich oxidativer Abbau durch das Lösungsmittel).

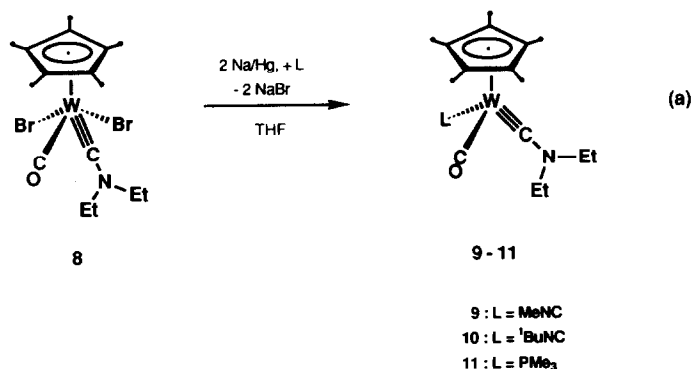
Der zweite Syntheseweg zu **5** basiert auf einer früher von uns beschriebenen Route, welche ausgehend von **1a/1b** nach Reduktion mit Na-Staub zum Isocyanidmetallat $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$ (**6**), dem carbonylreicheren Analogon von **4**, führt (Schema 2). Anschließend wird aus **6** selektiv durch Ethylierung mit Et_3OBF_4 der Diethylaminocarin-Komplex $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**7**) gewonnen und



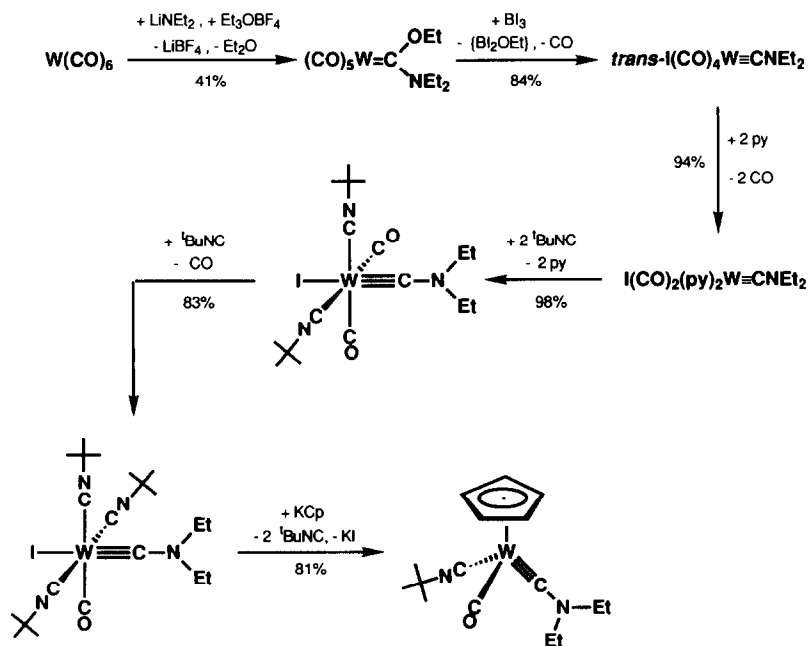
Schema 2

durch oxidative Decarbonylierung mit Br_2 in $\text{Cp}^*(\text{Br})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**8**) überführt [10,28]. Der Komplex **8** zeichnet sich wie andere hochvalente, carbonylhaltige Diethylaminocarbim-Komplexe durch eine hohe Reaktivität aus [13,29] und wird schließlich mit Na/Hg in Gegenwart von EtNC zur Zielverbindung **5** reduziert (Schema 2).

Eine analoge Redoxreaktion von **8** führt in Gegenwart von anderen Zweielektronendonator-Liganden wie MeNC , $^t\text{BuNC}$ und PMe_3 zu den niedervalenten Diethylaminocarbim-Komplexen $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{MeNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**9**), $\text{Cp}^*(\text{CO})(^t\text{BuNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**10**) und $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**11**) (Gl. a).



Diese Verbindungen werden als gelbe Feststoffe in jeweils 51, 71 und 63%-iger Ausbeute isoliert und weisen ähnliche Eigenschaften wie **5** auf.



Schema 3

Tabelle 1

 $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionsbanden der Komplexe 2-5, 7, 9-11 und analoger Cp-substituierter Wolfram-Verbindungen in cm^{-1}

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	Lösungs- mittel
$\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})\text{I}_3$ (2)	2203m, 2188s	1986vs	—	a
$\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})\text{I}_3$ [32]	2211s, 2195m,sh	2009vs	—	a
<i>cis,trans</i> - $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2\text{I}$ (3a,3b)	2134m,sh, 2113s, 2092vs	1831vs	—	a
<i>cis,trans</i> - $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2\text{I}$ (3a,3b)	2131m,sh, 2110m,sh, 2085s	1868m, 1842vs	—	b
<i>trans</i> - $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2(\text{HgI}_3)$ (3b')	2196m,sh, 2178vs	1922s	—	a
<i>cis,trans</i> - $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2\text{I}$ [32]	2142s, 2123s, 2099m	1868s	—	a
$\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2]\text{I}$ (4)	1833vs, 1733s, 1708s	1656vs	—	b
$\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2]\text{I}$ [32]	1843vs, 1741vs	1677vs	—	b
$\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{EtNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (5)	1929m	1818vs	1531m	a
$\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{EtNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (5)	1928m	1837vs	1529m	b
$\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{EtNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (5)	1926m	1850vs	1525m	c
$\text{Cp}(\text{CO})(\text{EtNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [32]	1942w	1830vs	1540m	a
$\text{Cp}(\text{CO})(\text{EtNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$	1939w	1848vs	1534m	b
$\text{Cp}(\text{CO})(\text{EtNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$	1947m	1866vs	1532m	c
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (7) [10]	—	1930vs, 1841vs	1556s	a
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (7)	—	1935vs, 1854vs	1552s	b
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (7)	—	1950vs, 1873vs	1542s	c
$\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{MeNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (9)	1920m	1856vs	1525m	c
$\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{BuNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (10)	1907m	1816vs	1532m	a
$\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{BuNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (10)	1909m	1833vs	1529m	b
$\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{BuNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (10)	1916m	1845vs	1524m	c
$\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (11)	—	1784vs	1517m	a
$\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (11)	—	1815vs	1513m	b
$\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (11)	—	1836vs	1511m	c

^a In CH_2Cl_2 . ^b In THF. ^c In n-Pentan.

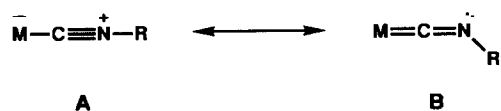
Eine dritte Methode zur Darstellung von elektronenreichen Diethylaminocarbinkomplexen wie **5**, **9–11** besteht in der schrittweisen Umwandlung von $W(CO)_6$ zum Diethylaminocarbinkomplex *trans*- $I(CO)_4W\equiv CNEt_2$. Dieser kann anschließend über Ligandenaustauschreaktionen in die Zielverbindungen überführt werden. Schema 3 verdeutlicht diesen Weg am Beispiel der Darstellung von $(\eta^5-C_5H_5)(CO)({}^tBuNC)W\equiv CNEt_2$, dem Cp-Analogon von **10** [10,29–31].

Er ist im Vergleich zu den zwei oben beschriebenen Routen wegen der relativ aufwendigen Synthese und Handhabung des thermolabilen Komplexes *trans*- $I(CO)_4W\equiv CNEt_2$ und der mit 21% etwas niedriger liegenden Gesamtausbeute an $(\eta^5-C_5H_5)(CO)({}^tBuNC)W\equiv CNEt_2$ (vgl. Gesamtausbeute an **5** nach Route 1 (33%) und Route 2 (29%)) mit Nachteilen behaftet.

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Cp^* -Komplexe **2–5** und analoger Cp-substituierter Verbindungen sowie von **7** und **9–11** sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Erwartungsgemäß zeichnen sich sämtliche Verbindungen durch charakteristische $\nu(C\equiv NR)$ - und $\nu(C=O)$ -Absorptionsbanden aus, deren Lage stark von der Elektronendichte am Metallzentrum und der damit verbundenen Stärke der Metall-Isocyanid- bzw. Metall-Carbonyl-Rückbindung abhängt. So werden die $\nu(C\equiv NEt)$ - und $\nu(C=O)$ -Absorptionen der Cp^* -Komplexe **2**, **3a/3b**, **4** und **5** bei niedrigeren Wellenzahlen als die ihrer Cp-Analoga gefunden und demonstrieren somit den elektronenschiebenden Effekt der ringgebundenen Methylgruppen. Analog beobachtet man beim Übergang vom W^{IV} -Komplex **2** über das Isomerengemisch der W^{II} -Verbindungen **3a** und **3b** zum W^0 -Isocyanidmetallat **4** eine drastische Abnahme der $\nu(C\equiv NEt)$ - und $\nu(C=O)$ -Schwingungsfrequenzen. Besonders auffällig ist dabei die mit 1833, 1733 und 1708 cm^{-1} extrem tiefe Lage der $\nu(C\equiv NEt)$ -Absorptionsbanden von **4**, welche sonst für verbrückende Isocyanid-Liganden charakteristisch ist [33–35] [vgl. dazu auch die $\nu(C\equiv NEt)$ -Absorptionsbande von nicht koordiniertem $EtNC$ in THF bei 2149 cm^{-1}]. Ähnlich tief liegende $\nu(C\equiv NR)$ -Absorptionsbanden findet man auch bei anderen elektronenreichen Isocyanid-Komplexen wie $Na[Cp^*M(CO)_2(EtNC)]$ ($M = Mo$, $\nu(C\equiv NEt)$ in THF: 1860 cm^{-1} ; $M = W$, $\nu(C\equiv NEt)$ in THF: 1855 cm^{-1}) [10,12], $Na[CpMo(CO)(MeNC)_2]$ ($\nu(C\equiv NMe)$ in THF: $1855, 1745\text{ cm}^{-1}$) [36], *trans*- $M({}^tBuNC)_2(dppe)_2$ ($M = Mo$, $\nu(C\equiv N{}^tBu)$ in THF: 1918 cm^{-1} ; $M = W$, $\nu(C\equiv N{}^tBu)$ in THF: 1904 cm^{-1}) [37], *trans*- $Mo(PhNC)_2(Me_8[16]aneS_4)$ ($\nu(C\equiv NPh)$ in Toluol: $1959, 1658\text{ cm}^{-1}$) [38], $K[Co(ArNC)_4]$ ($Ar = 2,6\text{-dimethylphenyl}$, $\nu(C\equiv NAr)$ in THF: 1815 cm^{-1}) [39] und $Na[Nb(dmpe)_2(CO)(MeNC)]$ ($\nu(C\equiv NMe)$ in THF: 1590 cm^{-1}) [40]. Die Lage der $\nu(C\equiv NR)$ -Absorptionen läßt sich in solchen Verbindungen mit einer starken Metall-Isocyanid-Rückbindung, wie sie durch die mesomere Grenzform **B** wiedergegeben wird, erklären:



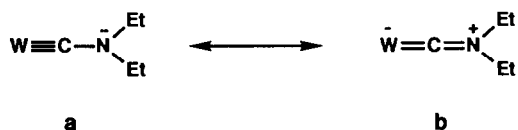
Dementsprechend zeigen die Festkörperstrukturen dieser Verbindungen eine deutliche Abwinkelung der M-CNR-Einheit am Stickstoff [8,9,38,41]. Zudem beobachtet man in solchen Komplexen häufig einen Angriff von Elektrophilen am

Stickstoff [8,9–12,14,15,19]. Ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigt auch **4** in der Umsetzung mit Et_3OBF_4 zu **5**.

Ein weiteres Indiz für den Elektronenreichtum der Verbindung **4** liefert seine $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbande, die mit 1656 cm^{-1} (Tab. 1) bei ähnlich niedrigen Wellenzahlen erscheint, wie sie bei den "super-reduzierten" Carbonyllattaten $\text{Na}_3\text{Re}(\text{CO})_4$ ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ in HMPA: $1821, 1689\text{ cm}^{-1}$) [42] und $\text{Na}_3\text{Ir}(\text{CO})_3$ ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ in Mineralöl: $1744, 1615\text{ cm}^{-1}$) zu finden ist [43].

Das IR-Spektrum des Isomerengemisches aus **3a** und **3b** zeigt in THF erwartungsgemäß zwei $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden bei 1868 und 1842 cm^{-1} . In Methylchlorid sind diese nicht aufgelöst und fallen in einer Absorptionsbande bei 1831 cm^{-1} zusammen. Die intensivere, längerwellige Absorption bei 1842 cm^{-1} wird im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Daten von **3a/3b** und mit früheren IR-spektroskopischen Ergebnissen an den isomerenrein isolierten Molybdän-Verbindungen *cis*- und *trans*- $\text{CpMo}(\text{CO})(^t\text{BuNC})_2\text{I}$, dem thermodynamisch stabileren *trans*-Isomeren **3b** zugeordnet [27]. Das IR-Spektrum des elektronenärmeren HgI_2 -Adduktes **3b'** zeigt im Vergleich zu **3a/3b** eine kürzerwellige $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorption bei 1922 cm^{-1} sowie zwei kürzerwellige Absorptionen der symmetrischen und asymmetrischen $\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et})$ -Streckschwingung bei 2196 und 2178 cm^{-1} (Tab. 1). Das Intensitätsverhältnis der $\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et}))$ -Absorptionsbanden spricht für eine *trans*-Anordnung der zwei Ethylisocyanid-Liganden in einem Komplex mit "four-legged piano-stool" Koordinationsgeometrie [23,26,44,45].

Die Verbindungen **5** und **9–11** zeichnen sich wie andere Diethylaminocarbin-Komplexe durch eine Absorptionsbande mittlerer Intensität bei ca. 1530 cm^{-1} aus (Tab. 1). Diese kann einer $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung zugeordnet werden und resultiert aus dem starken Beitrag der kanonischen Form **b** zur Metall-Diethylaminocarbin-Bindung in solchen Komplexen [7,9–14,28–31]:



Die $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Absorptionsbanden von **5**, **9** und **10** liegen bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen als die $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Absorptionsbande von nicht koordiniertem Isocyanid ($\nu(\text{C}\equiv\text{NMe})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ und $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ in CH_2Cl_2 : $2168, 2153$ und 2140 cm^{-1}) (Tab. 1). Gleiches trifft für die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden von **5** und **9–11** verglichen mit $\text{W}(\text{CO})_6$ zu ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ in THF: 1975 cm^{-1}). Beide Befunde zeigen den Elektronenreichtum dieser Diethylaminocarbin-Komplexe an.

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

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2**, **3a/3b**, **3b'**, **5** und **9–11** liefern einen weiteren Beleg für die vorgeschlagenen Strukturen (Tab. 2). So findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isomerengemisches **3a/3b** zwei Singulets für die Methylprotonen der Cp^* -Liganden. Das Cp^* -Signal des *cis*-Isomeren **3a** erscheint bei etwas tieferem Feld als das des *trans*-Isomeren **3b**.

Das *cis*-Isomere **3a** besitzt C_1 -Symmetrie und ist somit chiral. Demnach sind die Ethylisocyanid-Liganden nicht äquivalent und weisen den doppelten Signalsatz (z.B. zwei Triplets für die Methylprotonen) auf (Tab. 2). Darüber hinaus sind die

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten der Komplexe 2, 3a/3b, 3b', 5, und 9–11 in CD₂Cl₂ oder C₆D₆ bei +20°C; relative Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	CH ₃ CH ₂ NC	N(CH ₂ CH ₃) ₂	(CH ₃) ₃ CNC; P(CH ₃) ₃	Cp*	N(CH ₂ CH ₃) ₂	CH ₃ CH ₂ NC; C ₆ H ₅ NC	Lösungs- mittel
2	1.50 (3, t) J(HH) 7.3	-	-	2.28 (15, s)	-	4.09 (2, q) J(HH) 7.3	a
3a	1.37 (3, t) J(HH) 7.3	-	-	2.02 (15, s)	-	4.05 (2, q) J(HH) 7.3	a
	1.41 (3, t) J(HH) 7.3	-	-			4.07 (2, q) J(HH) 7.3	
3b	1.39 (6, t) J(HH) 7.3	-	-	2.01 (15, s)	-	4.11 (4, q) J(HH) 7.3	a
3b'	1.42 (6, t) J(HH) 7.3	-	-	2.14 (15, s)	-	4.25 (2, dq) J(H _A H _B) 15.2 J(H _A H _X) 7.3	a
						4.31 (2, dq) J(H _A H _B) 15.2 J(H _B H _X) 7.3	
5	1.01 (3, t) J(HH) 7.3	1.08 (6, t) J(HH) 7.3	-	2.17 (15, s)	2.77 (2, dq) J(H _A H _B) 12.8 J(H _A H _X) 7.3	3.30 (1, dq) J(H _A H _B) 13.9 J(H _A H _X) 7.3	b

9	-	1.07 (6, t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	-	2.17 (15, s)	2.93 (2, dq) $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 12.8 $^3J(\text{H}_B\text{H}_X)$ 7.3	3.36 (1, dq) $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 13.9 $^3J(\text{H}_B\text{H}_X)$ 7.3
	-	-	-	-	2.76 (2, dq) $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 12.8 $^3J(\text{H}_A\text{H}_X)$ 7.3	2.89 (3, s)
	-	-	-	-	2.95 (2, dq) $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 12.8 $^3J(\text{H}_B\text{H}_X)$ 7.3	-
	-	1.07 (6, t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	1.28 (9, s)	2.16 (15, s)	2.79 (2, dq) $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 12.8 $^3J(\text{H}_A\text{H}_X)$ 7.3	-
10	-	-	-	-	2.88 (2, dq) $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 12.8 $^3J(\text{H}_B\text{H}_X)$ 7.3	-
	-	-	-	-	2.67 (2, dq) $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 12.8 $^3J(\text{H}_A\text{H}_X)$ 7.3	-
	-	1.04 (6, t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	1.41 (9, d) $^2J(\text{PH})$ 7.9	2.11 (15, s)	3.02 (2, dq) $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 12.8 $^3J(\text{H}_B\text{H}_X)$ 7.3	-
	-	-	-	-	-	-

^a In CD_2Cl_2 , ^b In C_6D_6 .

Methylenprotonen in beiden Ethylisocyanid-Liganden von **3a** diastereotop und bilden mit den jeweiligen Methylprotonen ein ABX_3 -Spinsystem. Sie haben jedoch zufällig gleiche chemische Verschiebung und erscheinen daher als einfache Quartetts bei δ 4.05 und 4.07 (Tab. 2). Die *trans*-Isomere **3b** und **3b'** besitzen dagegen C_s -Symmetrie. Sie enthalten äquivalente Ethylisocyanid-Liganden, welche daher den einfachen Signalsatz aufweisen (z.B. ein Triplett für die Methylprotonen). Die Methylenprotonen der Ethylisocyanid-Liganden von **3b** und **3b'** bleiben trotz der, verglichen mit **3a** höheren Molekülsymmetrie diastereotop. In **3b** haben sie wie in **3a** zufällig die gleiche chemische Verschiebung und erscheinen daher als einfaches Quartett bei δ 4.11. Im 1H -NMR-Spektrum von **3b'** beobachtet man dagegen für diese Protonen zwei Doppelquartetts wie sie für den AB-Teil eines ABX_3 -Spinsystems zu erwarten sind (Tab. 2).

Die Diethylaminocarbin-Komplexe **5** und **9–11** weisen ebenso wie **3a** C_1 -Symmetrie auf und sind chiral. Daher sind die Methylenprotonen im Ethylisocyanid-Liganden von **5** und im Diethylaminocarbin-Liganden von **5** und **9–11** diastereotop und zeigen wie in **3b'** die für den AB-Teil eines ABX_3 -Spinsystems erwarteten zwei Doppelquartetts. Die Ethylgruppen im Carbin-Liganden von **5** und **9–11** sind wegen der schnellen Rotation der Diethylaminogruppe um die $C_{Carbin}-N$ -Bindung auf der NMR-Zeitskala äquivalent.

^{13}C -NMR-Spektren

Die breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren von **2**, **3a/3b**, **3b'**, **5** und **9–11** bestätigen zusammen mit den 1H -NMR-Daten die vorgeschlagenen Strukturen für diese Verbindungen (Tab. 3).

So sind die Ethylisocyanid-Liganden im *cis*-Isomeren **3a** anders als im *trans*-Isomeren **3b** und im HgI_2 -Addukt **3b'** chemisch nicht äquivalent und weisen daher den doppelten Signalsatz (z.B. zwei Methyl-C- und Methylen-C-Resonanzsignale) auf.

Die Isocyanid- und Carbonylkohlenstoff-Resonanzsignale erscheinen in **3b** bei tieferem Feld als in **2** und in **3b'**. Dieser Befund stimmt mit früheren Ergebnissen aus ^{13}C -NMR-Untersuchungen an Isocyanid- und Carbonyl-Komplexen von Metallen der VI Nebengruppe überein. Sie haben ergeben, daß eine Stärkung der Metall-Isocyanid- und Metall-Carbonyl-Rückbindung zur Entschirmung der Isocyanid- und Carbonylkohlenstoffe führt [21,23,26,27,29–31,46,47]. Diesem Trend folgen auch die Isocyanidkohlenstoff-Resonanzen der Diethylaminocarbin-Komplexe **5**, **9** und **10**, welche mit δ 209.7, 205.7 und 215.4 jeweils eine deutliche Tieffeldverschiebung aufweisen. Sie deuten zusammen mit der relativ tiefen Lage der $\nu(C\equiv NR)$ -Absorptionsbanden in den IR-Spektren von **5**, **9** und **10** auf den Elektronenreichtum dieser Verbindungen hin. Zum Vergleich liegen die Isocyanidkohlenstoff-Resonanzen von nicht koordiniertem $MeNC$, $EtNC$ und $tBuNC$ bei jeweils δ 158.2, 156.8 und 154.5 [48].

Die Verbindungen **5** und **9–11** zeichnen sich wie andere cyclopentadienylsubstituierte Diethylaminocarbin-Komplexe des Wolframs durch eine Carbinkohlenstoff-Resonanz bei δ 260–270 aus [10,29]. Bei **11** ist das Signal des Carbinkohlenstoffs wegen der Kopplung mit dem ^{31}P -Kern des PMe_3 -Liganden zu einem Dublett aufgespalten (Tab. 3). Die $^2J(PC_{Carbin})$ -Kopplungskonstante ist mit 7.3 Hz vergleichbar groß wie bei anderen Carbin-Komplexen mit einer *cis*-Anordnung von PMe_3 -Liganden relativ zur Carbin-Einheit [49–53].

Tabelle 3

¹³C-NMR Daten der Komplexe **2**, **3a**/**3b**, **3b'**, **5**, und **9–11** in CD₂Cl₂ oder C₆D₆ bei +20°C; Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	C ₅ Me ₅	N(CH ₂ CH ₃) ₂	CH ₃ CH ₂ NC MeNC; Me ₂ CNC; P(Me) ₃	CH ₃ CH ₂ NC	N(CH ₂ CH ₃) ₂	Me ₂ CNC	C ₅ Me ₅	RNC	CO	W≡C	Lösungsmittel
2	14.0	–	14.5	42.1	–	–	104.8	138.0	203.7	–	^a
3a	11.6	–	16.8; 17.5	40.8; 41.8	–	–	101.5	– ^c	240.0	–	^a
3b	11.4	–	16.8	41.2	–	–	101.6	164.8	251.9	–	^a
3b'	11.3	–	15.4	43.3	–	–	103.2	143.7	221.8	–	^a
5	11.9	14.5	17.2	42.1	45.5	–	102.8	209.7	231.6	263.1	^b
9	12.0	14.5	31.7	–	45.4	–	102.7	205.7	232.0	262.8	^b
10	11.9	14.5	31.9	–	45.6	58.9	102.9	215.4	231.2	263.5	^b
11	12.4	14.8	25.4 (d) ¹ J(PC) 29.3	–	45.2 (d) ⁴ J(PC) 2.5	–	101.5	–	239.3 (d) ² J(PC) 7.3	261.1 (d) ² J(PC) 7.3	^b

^a In CD₂Cl₂. ^b In C₆D₆. ^c Die Isoyanid-C-Signale des in geringer Konzentration vorliegenden *cis*-Isomeren **3a** konnten nicht beobachtet werden.

Einen zusätzlichen Beleg für die Struktur von **11** liefert das ^{31}P -NMR-Spektrum (C_6D_6 , $+20^\circ\text{C}$, chem. Verschiebung rel. ext. 85% H_3PO_4 -Lösung in D_2O), welches erwartungsgemäß ein Singulett bei $\delta -11.8$ zeigt. Dieses Signal ist wegen der $^{183}\text{W}-^{31}\text{P}$ -Kopplung [$^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 416.4 \text{ Hz}$] von Wolfram-Satelliten flankiert.

Schließlich sei das ^{199}Hg -NMR-Spektrum von **3b'** erwähnt (CD_2Cl_2 , $+20^\circ\text{C}$, chem. Verschiebung rel. ext. 37.3 mol-% HgMe_2 -Lösung in C_6D_6), welches ein Singulett bei $\delta -1048$ zeigt.

Massenspektren

Der elektronenstoßinduzierte Zerfall des W^{IV} -Komplexes **2** führt ausgehend vom Molekülion ($m/z = 783$) durch sukzessive Abspaltung des CO-, EtNC- und eines Iodo-Liganden zu den Fragmentationen $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{EtNC})(\text{I})_3]^+$ ($m/z = 755$), $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{I})_3]^+$ ($m/z = 700$) und $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{I})_2]^+$ ($m/z = 573$) (Tab. 4). Die Diethylaminocarbin-Komplexe **5**, **9** und **10** zeigen dagegen unter EI-Bedingungen ausgehend vom Molekülion eine Fragmentierung des Diethylaminocarbin- oder Isocyanid-Liganden.

Diskussion

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese oktaedrischer Diethylaminocarbin-Komplexe vom Typ $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{RNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$. Solche Verbindungen enthalten einen Carbin- und einen Isocyanid-Liganden in *cis*-Anordnung an einem elektronenreichen Metallzentrum und sind daher wie maßgeschneidert für Un-

Tabelle 4

Massenspektren der Komplexe **2**, **5**, **9** und **10**; m/z -Werte bezogen auf das ^{184}W -Isotop

Komplex	m/z	Fragmentierung
2	783	M^+
	755	$[M - \text{CO}]^+$
	700	$[M - \text{CO} - \text{EtNC}]^+$
	573	$[M - \text{CO} - \text{EtNC} - \text{I}]^+$
5	486	M^+
	456	$[M - \text{C}_2\text{H}_6]^+$
	427	$[M - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_5]^+$
	401	$[M - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CN}]^+$
	399	$[M - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO}]^+$
9	472	M^+
	442	$[M - \text{C}_2\text{H}_6]^+$
	413	$[M - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_5]^+$
	401	$[M - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{MeNC}]^+$
	387	$[M - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CN}]^+$
10	514	M^+
	458	$[M - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	428	$[M - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2 - \text{C}_2\text{H}_6]^+$
	400	$[M - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{CO}]^+$
	373	$[M - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{CO} - \text{HNC}]^+$

tersuchungen zum Mechanismus der säureinduzierten Carbin-Isocyanid-Kuppelungsreaktion [19–22]. Dieser Reaktion ist besondere Bedeutung beizumessen, da sie den elementaren CC-Verknüpfungsschritt bei der reduktiven Kupplung von Isocyanid-Liganden an niedervalenten Metallzentren darstellt [15,19].

Beide in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Routen bieten einen guten Zugang zu solchen Komplexen, wie ein Vergleich am Beispiel der Synthese von $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{EtNC})\text{W}\equiv\text{CNet}_2$ (**5**) zeigt. So führen beide Synthesewege ausgehend von $\text{W}(\text{CO})_6$ in sieben Stufen mit einer Gesamtausbeute von jeweils 33 und 29% zu **5**. Darüber hinaus laufen alle Schritte, mit Ausnahme der Reduktion von **2** zu **3a/3b**, ohne die Bildung von Nebenprodukten ab, so daß aufwendige Trennoperationen vermieden werden. Die entstehenden Zwischenprodukte sind zudem thermisch stabile, in großer Menge (bis zu 5 g) isolierbare Feststoffe, welche lediglich (insbesondere **4** und **6**) einer Handhabung unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bedürfen. Ausschlaggebend für beide Synthesewege zu **5** ist die selektive Ethylierung eines elektronenreichen Isocyanidmetallats (Route 1: $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2]$ (**4**); Route 2: $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$ (**6**) am Isocyanid-Stickstoff. Sie wird mit Et_3OBF_4 erzielt. Die Wahl des Alkylierungsmittels ist dabei von entscheidender Bedeutung, da die Regioselektivität der Reaktionen solcher Isocyanid-Metallate mit Elektrophilen eine starke Abhängigkeit vom eingesetztem Elektrophil und vom Metall zeigen [11,12,54–56]. So findet z.B. die Alkylierung der Wolfram-Metallate $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) mit MeI ausschließlich am Metallzentrum statt und führt zum Isomerengemisch der Alkyl-Komplexe *cis*- und *trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{Me})$, welches sich anschließend thermisch zu einem Gemisch aus dem η^2 -Iminoacyl-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{NEt})\text{Me}]$ und dem Azallyl-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\eta^3\text{-CH}_2\text{=CH=NEt}]$ umwandelt [54]. Einen ähnlichen Reaktionsablauf beobachtet man bei der Umsetzung der analogen Molybdän-Metallate $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{R}'\text{NC})]$ ($\text{R} = \text{H, Me; R}' = \text{Me, Et}$) mit MeI , welcher jedoch anders als bei den Wolfram-Verbindungen ausschließlich zu den Iminoacyl-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-C}(\text{NR}')\text{Me}]$ führt [55,56].

Trotz der etwas geringer ausfallenden Ausbeute an **5** bietet die zweite Route den Vorteil der Darstellung weiterer elektronenreicher Diethylaminocarbin-Komplexe wie **9–11**. Der Elektronenreichtum dieser Verbindungen wird nicht nur spektroskopisch z.B. durch die tiefe Lage der $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ - und $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionsbanden in den IR-Spektren oder die starke Entschirmung der Isocyanid- und Carbonylkohlenstoffe in den ^{13}C -NMR-Spektren sondern auch durch ihre hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen dokumentiert. Ein illustratives Beispiel dafür bietet die spontane Umsetzung von **5** bzw. **10** mit HX ($\text{X} = \text{Br, I}$), welche nach vorläufigen Ergebnissen zu den Carben-Komplexen $\text{Cp}^*(\text{X})(\text{CO})(\text{RNC})\text{W}[\text{C}(\text{H})\text{NEt}_2]$ ($\text{R} = \text{Et, }^1\text{Bu}$) führt [56]. Aminocarbin-Komplexe wie **5**, **9** und **10** sind wegen ihrer vorrangigen Stellung bei der reduktiven CC-Kupplung zweier Isocyanid-Liganden an niedervalenten Molybdän- und Wolfram-Zentren von besonderer Bedeutung [9,15–19,57]. Reaktivitätsstudien an diesen Modellverbindungen werden daher zur Zeit intensiv betrieben.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Nicolet FT IR-Spektrometer DX 5; ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P - und ^{199}Hg -NMR-Spektren: JEOL FT NMR-Spektrometer GX 400; die chemischen

Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen sind auf das Lösungsmittelrestsignal bezogen (CD_2Cl_2 , δ_{H} 5.32 und δ_{C} 53.8 ppm; C_6D_6 , δ_{H} 7.15 und δ_{C} 128.0 ppm); Massenspektren: Finnigan MAT 90 Spektrometer.

Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N_2 - oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet (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 Schmelz- und Zersetzungspunkte 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*-($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})\text{I}$ (**1a**, **1b**) erfolgte nach [10], von EtNC nach [58] von Na-Staub nach [59] und von Et_3OBF_4 nach [60].

1. $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})(\text{I})_3$ (**2**)

Eine Lösung von 790 mg (1.42 mmol) des Isomerengemisches aus **1a** und **1b** in 50 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0.36 g (1.42 mmol) I_2 in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt und solange (~ 5 h) unter Rückfluß erhitzt, bis im IR-Spektrum der roten Reaktionslösung die $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ - bzw. $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden des Eduktes bei 2154 bzw. 1948 und 1868 cm^{-1} sowie des intermediär entstehenden Komplexes $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{EtNC})(\text{I})_2\text{I}]$ bei 2232 bzw. 2086 und 2023 cm^{-1} verschwunden sind. Anschließend engt man die Lösung auf wenige ml ein und fällt das Produkt **2** mit einer $\text{Et}_2\text{O}/n$ -Pentan-Mischung (2/1) aus. Rostfarbener, mikrokristalliner Feststoff. Fp.: 145°C (Zers.). Ausbeute: 1.10 g (99% bez. auf **1a/1b**). Gef.: C, 21.08; H, 2.58; I, 48.88; N, 1.74; O, 2.29; W, 22.98. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{I}_3\text{NOW}$ (782.88) ber.: C, 21.48; H, 2.58; I, 48.63; N, 1.79; O, 2.04; W, 23.48%.

2. *cis*-, *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2\text{I}$ (**3a**, **3b**) und *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2(\text{HgI}_3)$ (**3b'**)

Eine Lösung von 1.05 g (1.34 mmol) **2** in 50 ml THF wird bei Raumtemperatur mit 0.13 ml (1.75 mmol) EtNC und 0.70 ml 0.85% Na/Hg (3.48 mmol Na) versetzt und 10 min gerührt. Anschließend filtriert man mit einer Filterkanüle die überstehende rote Lösung vom Quecksilber und ausgefallenem NaI ab, zieht das Lösungsmittel im HV ab, nimmt den Rückstand in möglichst wenig CH_2Cl_2 auf und chromatographiert die Lösung an Aluminiumoxid bei 0°C . Mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1/5) wird zunächst das Isomerengemisch **3a/3b** als rote Zone eluiert, das Eluat dann zur Trockne eingengt und der Rückstand aus $\text{Et}_2\text{O}/n$ -Pentan umgefällt. Rotes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 665 mg (85% bez. auf **2**). Gef.: C, 35.25; H, 4.42; I, 21.14; N, 4.71; O, 2.94; W, 30.98. $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{IN}_2\text{OW}$ (584.15) ber.: C, 34.95; H, 4.31; I, 21.72; N, 4.80; O, 2.74; W, 31.47%.

Danach eluiert man mit $\text{THF}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/5) eine gelbe Zone, engt das Eluat auf wenige ml ein und fällt **3b'** mit Et_2O aus. Gelber Feststoff. Fp.: 206°C (Zers.). Ausbeute: 140 mg (10% bez. auf **2**). Gef.: C, 19.79; H, 2.53; I, 35.62; N, 2.60; W, 17.36. $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{HgI}_3\text{N}_2\text{OW}$ (1038.55) ber.: C, 19.66; H, 2.43; I, 36.66; N, 2.70; W, 17.70%.

3. *Synthese von $Cp^*(CO)(EtNC)W\equiv CNEt_2$ (5) aus $Na[Cp^*W(CO)(EtNC)_2]$ (4) und Et_3OBF_4*

Unter peinlichstem Luft- und Feuchtigkeitsschluß wird eine Lösung von 540 mg (0.92 mmol) des Isomergemisches aus **3a** und **3b** in 80 ml THF mit 50 mg (2.18 mmol) Na-Staub versetzt und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs rote Lösung wandelt sich dabei in eine gelbe Suspension um. Man läßt das ausgefallene NaI absitzen, filtriert mit einer Filterkanüle die überstehende, gelbe Lösung des Isocyanidmetallats $Na[Cp^*W(CO)(EtNC)_2]$ (**4**) ab, kühlt sie auf $-80^\circ C$ ab, versetzt sie mit 175 mg (0.92 mmol) Et_3OBF_4 und rührt die Lösung 2 h bei $-80^\circ C$. Anschließend zieht man das Lösungsmittel bei $-40^\circ C$ ab, extrahiert mit Et_2O den löslichen Anteil aus dem Rückstand, filtriert das Extrakt über eine kurze Aluminiumoxid-Schicht (2×2 cm) ab, engt das Filtrat zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand aus n-Pentan. Gelber, mikrokristalliner Feststoff. Fp.: $50^\circ C$. Ausbeute: 270 mg (60% bez. auf **3a/3b**). Gef.: C, 47.18; H, 6.21; N, 5.83; O, 3.65; W, 37.70. $C_{19}H_{30}N_2OW$ (486.31) ber.: C, 46.93; H, 6.22; N, 5.76; O, 3.29; W, 37.80%.

4. *Synthese von $Cp^*(CO)(EtNC)W\equiv CNEt_2$ (5) aus $Cp^*(Br)_2(CO)W\equiv CNEt_2$ (8)*

Eine Lösung von 0.47 g (0.80 mmol) **8** in 50 ml THF wird mit 0.08 ml (1.08 mmol) EtNC und 0.45 ml 0.85% Na/Hg (2.24 mmol Na) versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ihre Farbe von violett nach braungelb ändert. Anschließend filtriert man mit einer Filterkanüle die Lösung vom Quecksilber und ausgefallenem NaBr ab, zieht das Lösungsmittel im HV ab und chromatographiert den Rückstand an Aluminiumoxid bei $0^\circ C$. Mit Et_2O wird eine gelbe Zone eluiert, das Eluat zur Trockne eingengt und der Komplex **5** nach Kristallisation des Rückstands aus n-Pentan als gelber, mikrokristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 235 mg (61% bez. auf **8**).

Die Charakterisierung des Produktes erfolgte durch Vergleich seiner IR-, 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren mit denen einer nach 3. erhaltenen analysenreinen Probe.

5. *$Cp^*(CO)(MeNC)W\equiv CNEt_2$ (9)*

Analog zur Darstellung von **5** werden 0.39 g (0.66 mmol) **8**, 0.10 ml (1.84 mmol) MeNC und 0.54 ml 0.85% Na/Hg (2.70 mmol Na) in 50 ml THF umgesetzt und die nach 24 h entstandene braungelbe Suspension wie unter 4. beschrieben aufgearbeitet. Der Komplex **9** wird bei der chromatographischen Reinigung an Aluminiumoxid mit THF/ Et_2O (1/8) eluiert und nach Kristallisation aus n-Pentan als gelber, mikrokristalliner Feststoff isoliert. Fp.: $79^\circ C$. Ausbeute: 160 mg (51% bez. auf **8**). Gef.: C, 45.77; H, 5.96; N, 5.92; O, 3.73; W, 39.00. $C_{18}H_{28}N_2OW$ (472.28) ber.: C, 45.78; H, 5.97; N, 5.93; O, 3.39; W, 38.93%.

6. *$Cp^*(CO)(^tBuNC)W\equiv CNEt_2$ (10)*

Wie unter 4. beschrieben, werden 0.37 g (0.63 mmol) **8**, 0.10 ml (0.88 mmol) tBuNC und 0.48 ml 0.85% Na/Hg (2.40 mmol Na) in 50 ml THF umgesetzt und die nach 1 h entstandene rötliche Suspension aufgearbeitet. Gelber, mikrokristalliner Feststoff. Fp.: $22^\circ C$. Ausbeute: 230 mg (71% bez. auf **8**). Gef.: C, 49.10; H, 6.58; N, 5.40; O, 3.10; W, 35.85. $C_{21}H_{34}N_2OW$ (514.36) ber.: C, 49.04; H, 6.66; N, 5.45; O, 3.11; W, 35.74%.

7. $Cp^*(CO)(PMe_3)W\equiv CNEt_2$ (11)

Eine Lösung von 0.39 g (0.66 mmol) **8** in 60 ml THF wird mit 0.20 ml (1.96 mmol) PMe_3 und 0.66 ml 0.85% Na/Hg (3.30 mmol Na) versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ihre Farbe von violett nach braungelb ändert. Anschließend filtriert man die Lösung vom Quecksilber und ausgefallenem NaBr mit einer Filterkanüle ab, zieht das Lösungsmittel im HV ab, extrahiert mit Et_2O aus dem Rückstand den löslichen, braungelben Anteil und filtriert das Extrakt über eine kurze Aluminiumoxid-Schicht (2×2 cm) ab. Das gelbe Filtrat wird zur Trockne eingengt und Komplex **5** nach Kristallisation des Rückstands aus möglichst wenig n-Pentan als gelber, mikrokristalliner Feststoff isoliert. Fp.: $65^\circ C$. Ausbeute: 210 mg (63% bez. auf **8**). Gef.: C, 44.60; H, 6.45; N, 2.33; W, 35.95. $C_{19}H_{34}NOPW$ (507.31) ber.: C, 44.98; H, 6.76; N, 2.76; W, 36.24%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert, der wir an dieser Stelle danken. Wir danken ferner Herrn Prof. W.A. Herrmann für die Bereitstellung von Institutsmitteln und die couragierte Unterstützung, Herrn Prof. E.O. Fischer für das uns entgegengebrachte Vertrauen und Wohlwollen, Herrn M. Barth und Frau U. Graf für die Durchführung der Elementaranalysen und Herrn Prof. F.R. Kreißl, Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 L. Malatesta und F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley Interscience, New York, 1969.
- 2 P.M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.*, 11 (1973) 21.
- 3 F. Bonati und G. Minghetti, *Inorg. Chim. Acta*, 9 (1974) 95.
- 4 Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.*, 32 (1980) 193.
- 5 E. Singleton und H.E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 209.
- 6 A.C. Sarapu und R.F. Fenske, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 247.
- 7 H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.
- 8 A.J.L. Pombeiro in U. Schubert (Hrsg.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, S. 79.
- 9 S. Warner und S.J. Lippard, *Organometallics*, 8 (1989) 228.
- 10 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1572.
- 11 A.C. Filippou, E.O. Fischer und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 333.
- 12 A.C. Filippou, W. Grünleitner, E.O. Fischer, W. Imhof und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, (JOM 20998, erscheint im Festschrift P.L. Pauson, August 1991).
- 13 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) 143.
- 14 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 99.
- 15 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 16 C.T. Lam, P.W.R. Corfield und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 617.
- 17 C.M. Giandomenico, C.T. Lam und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1263.
- 18 S. Warner und S.J. Lippard, *Organometallics*, 5 (1986) 1716.
- 19 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 393 (1990) C10.
- 20 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1023.
- 21 A.C. Filippou, *Polyhedron*, 9 (1990) 727.
- 22 A.C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner und P. Kiprof, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 207.
- 23 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 666.
- 24 R.J. Haines, R.S. Nyholm und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1606.

- 25 M.L.H. Green und W.E. Lindsell, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 686.
- 26 A.C. Filippou, W. Grünleitner und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 325.
- 27 A.C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 387.
- 28 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 367.
- 29 A.C. Filippou, *Polyhedron*, 8 (1989) 1285.
- 30 A.C. Filippou, E.O. Fischer und R. Paciello, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 127.
- 31 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 141.
- 32 A.C. Filippou, W. Grünleitner und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- 33 W.E. Carroll, M. Green, A.M.R. Galas, M. Murray, T.W. Turney, A.J. Welch und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 80.
- 34 M. Ennis, R. Kumar, A.R. Manning, J.A.S. Howell, P. Mathur, A.J. Rowan und F.S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1251.
- 35 D.L. DeLaet, P.E. Fanwick und C.P. Kubiak, *Organometallics*, 5 (1986) 1807.
- 36 R.D. Adams, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 169.
- 37 J. Chatt, M.C. Elson, A.J.L. Pombeiro, R.L. Richards und G.H.D. Royston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 165.
- 38 T. Adachi, N. Sasaki, T. Ueda, M. Kaminaka und T. Yoshida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 1320.
- 39 G.F. Warnock und N.J. Cooper, *Organometallics*, 8 (1989) 1826.
- 40 E.M. Carnahan und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 3230.
- 41 J.-M. Bassett, D.E. Berry, G.K. Barker, M. Green, J.A.K. Howard und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1003.
- 42 J.E. Ellis und R.A. Faltynek, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1801.
- 43 J.E. Ellis, P.T. Barger und M.L. Winzenburg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 686.
- 44 A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1984.
- 45 D.L. Beach, M. Dattilo und K.W. Barnett, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 47.
- 46 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 47 D.L. Cronin, J.R. Wilkinson und L.J. Todd, *J. Magn. Reson.*, 17 (1975) 353.
- 48 R.W. Stephany, M.J.A. de Bie und W. Drenth, *Org. Magn. Reson.*, 6 (1974) 45.
- 49 A. Mayr, M.F. Asaro, M.A. Kjelsberg, K.S. Lee und D. Van Engen, *Organometallics*, 6 (1987) 432.
- 50 A. Mayr, M.A. Kjelsberg, K.S. Lee, M.F. Asaro und T.-C. Hsieh, *Organometallics*, 6 (1987) 2610.
- 51 A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 309.
- 52 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 215.
- 53 F.R. Kreißl, W. Uedelhoven und D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) C27.
- 54 A.C. Filippou, W. Grünleitner und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- 55 R.D. Adams und D.F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6544.
- 56 A.C. Filippou und W. Grünleitner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 57 R.N. Vrtis, C.P. Rao, S. Warner und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2669.
- 58 J. Casanova Jr., R.E. Schuster und N.D. Werner, *J. Chem. Soc.*, (1963) 4280.
- 59 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978, S. 944.
- 60 H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.*, 147 (1937) 257.