

*Journal of Organometallic Chemistry*, 401 (1991) C37–C42  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21464PC

Preliminary communication

## Übergangsmetall-Carbin-Komplexe

### C\*. Synthese elektronenreicher Diethylaminocarbin-Komplexe des Wolframs aus $\text{Cp}(\text{Br})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$

Alexander Constantin Filippou, Walter Grünleitner und Ernst Otto Fischer \*

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

(Eingegangen den 16. Oktober 1990)

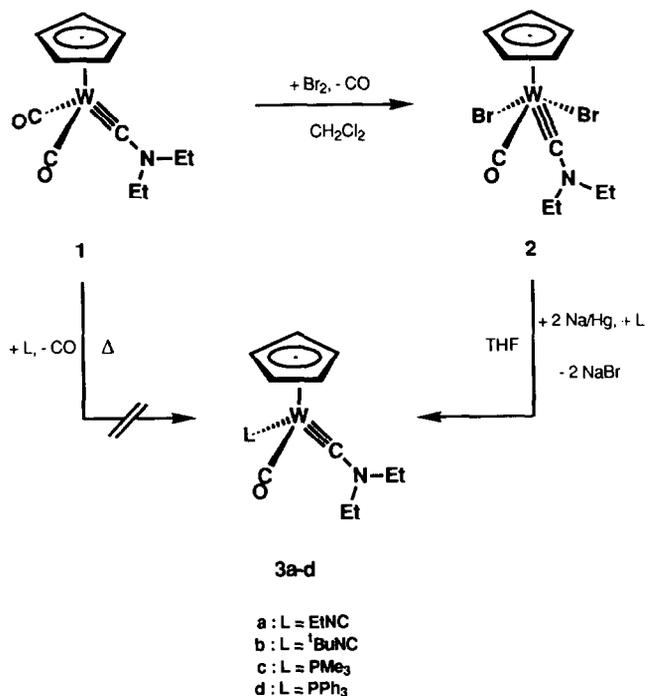
#### Abstract

Oxidative decarbonylation of  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) (**1**) with  $\text{Br}_2$  to give  $\text{Cp}(\text{Br})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (**2**) followed by reductive elimination of the bromide ligands in **2** by  $\text{Na}/\text{Hg}$  in the presence of a 2e-donor ligand L represents a convenient route to electron-rich diethylaminocarbyne complexes of the type  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ . This is demonstrated by the synthesis of the isocyanide and phosphane complexes  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{RNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (**3a**, **3b**) (a: R = Et; b: R = <sup>t</sup>Bu) and  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (**3c**, **3d**) (c: R = Me; d: R = Ph).

Aminocarbin-Komplexe unterscheiden sich deutlich in ihrem Reaktionsverhalten von analogen Aryl- und Alkylcarbin-Komplexen. Dieser Unterschied läßt sich am Beispiel ihrer Reaktionen mit Nucleophilen [2], Elektrophilen [3] und insbesondere mit Oxidationsmitteln [2b,4] eindrucksvoll demonstrieren. So setzen sich die Aryl- und Alkylcarbin-Komplexe vom Fischer-Typ *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$  (M = Mo, W; R = Ph, Me, Neopentyl) mit  $\text{Br}_2$  in 1,2-Dimethoxyethan (DME) zu den oktaedrischen, carbonylfreien Alkylidid-Komplexen vom Schrock-Typ  $(\text{Br})_3(\text{DME})\text{M}\equiv\text{CR}$  um [4a]. Dagegen reagieren Diethylaminocarbin-Komplexe wie  $\text{I}(\text{CO})_n\text{-L}_{4-n}\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  ( $n = 1, 2$ ; L = MeNC, <sup>t</sup>BuNC,  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ;  $\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen),  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CNEt}_2$  (R = H, Me; M = Mo, W) und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{<sup>t</sup>BuNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  mit Halogenen unter partieller oxidativer Decarbonylierung zu den siebenfach-koordinierten Komplexen  $(\text{I})_3(\text{CO})\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  [2b,4b,4c,4g],  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{X})_2(\text{CO})\text{M}\equiv\text{CNEt}_2$  (X = Br, I) [4d,4f,4h] und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})(\text{CO})(\text{<sup>t</sup>BuNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]\text{I}$  [4e]. Diese Verbindungen vereinigen Merkmale der Fischer-Carbin-Komplexe (Anwesenheit von guten  $\pi$ -Akzeptor-Liganden wie CO in der Koordinationssphäre) und der Schrock-Alkylidid-Kom-

\* XCIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

plexe (elektronenarmes Metallzentrum in einer hohen Oxidationszahl) und können somit als Brückenglied zwischen diesen Substanzklassen angesehen werden. Erste Untersuchungen zu ihrem Reaktionsverhalten haben ergeben, daß ihre CO- und Halogeno-Liganden substitutionslabil sind. Dementsprechend weisen solche Komplexe eine hohe Reaktionsbereitschaft gegenüber Nucleophilen auf, und sind als Ausgangsverbindungen für die Synthese zahlreicher hochvalenter Molybdän- und Wolfram-Diethylaminocarbim-Komplexe besonders wertvoll [4c,4e,4g]. Ferner führt ihre Reduktion in Gegenwart von 2e-Donor-Liganden zu elektronenreichen Aminocarbim-Komplexen des niedervalenten Molybdäns und Wolframs, wie die Darstellung der Verbindungen  $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{RNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{R} = \text{Me, Et, }^t\text{Bu}$ ), aus  $\text{Cp}^*(\text{Br})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ,  $\text{Na}/\text{Hg}$  und  $\text{RNC}$  zeigt [4i]. In Fortsetzung dieser Arbeiten berichten wir hier über die Synthese elektronenreicher, Cp-substituierter Wolfram-Diethylaminocarbim-Komplexe. Sie geht von  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (**1**) aus, einem aus  $\text{W}(\text{CO})_6$  nach einem kürzlich entwickelten Syntheseverfahren in großer Menge und hoher Ausbeute zugänglichen Komplex [4f], dessen oxidative Decarbonylierung mit einem Äquivalent  $\text{Br}_2$  zunächst zum Diethylaminocarbim-Komplex  $\text{Cp}(\text{Br})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (**2**) führt (Schema 1).

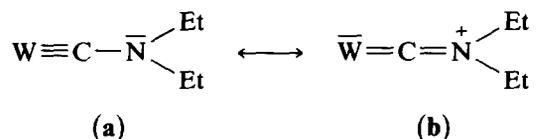


Schema 1.

**2** wird als violetter, thermisch stabiler Feststoff in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten. Er ähnelt in seinen Eigenschaften dem früher auf analoge Weise dargestellten Iodo-Komplex  $\text{Cp}(\text{I})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  [4j]. Anschließend erfolgt eine reduktive Eliminierung der Bromo-Liganden in **2** mit  $\text{Na}/\text{Hg}$ , sie führt in Gegenwart der 2e-Donor-Liganden  $\text{EtNC}$ ,  $^t\text{BuNC}$ ,  $\text{PMe}_3$  oder  $\text{PPh}_3$  zu den Zielverbindungen  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (**3a–3d**) (Schema 1). Sie werden nach chro-

matographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid als gelbe in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln lösliche Substanzen in guten Ausbeuten isoliert. Eine Darstellung von **3a–3d** auf direktem Wege z.B. durch thermische Decarbonylierung von **1** in Gegenwart von **L** gelingt nicht, da der Komplex **1** keine CO-Austauschreaktionen eingeht. Im Gegensatz dazu können die zu **1** analogen Arylcarbin-Komplexe  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) und  $\text{L}_R(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})$  ( $\text{L}_R^- = [\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})\text{R}_2\}_3]^-$ ,  $\text{R} = \text{OMe}, \text{OEt}, \text{O}^i\text{Pr}$ ) bei geeigneter Reaktionsführung mit 2e-Donor-Liganden wie  $\text{PMe}_3$  direkt in die Substitutionsprodukte  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{M}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})$  und  $\text{L}_R(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Mo}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})$  überführt werden [5].

Der Elektronenreichtum der Komplexe **3a–3d** dokumentiert sich in ihrer Oxidationsempfindlichkeit und wird durch die spektroskopischen Daten untermauert. So beobachtet man im IR-Spektrum von **3a–3d** eine  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbande, welche mit  $1847\text{--}1866\text{ cm}^{-1}$  (n-Pentan), deutlich tiefer liegt als die  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbande von **2** [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $2015\text{ cm}^{-1}$ ] oder von  $\text{W}(\text{CO})_6$  [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  in n-Pentan:  $1984\text{ cm}^{-1}$ ]. Ebenso findet man die  $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Absorptionsbande in **3a** und **3b** mit  $1947$  und  $1933\text{ cm}^{-1}$  (n-Pentan) [4e] bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen als die im freien Liganden [ $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$  und  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$  in n-Pentan:  $2146$  und  $2132\text{ cm}^{-1}$ ]. Beide Befunde zeigen die starke Metall–Carbonyl- und Metall–Isocyanid-Rückbindung in den Komplexen **3a–3d** an. Darüber hinaus beobachtet man in den IR-Spektren von **3a–3d** eine Absorptionsbande mittlerer Intensität bei  $1516\text{--}1532\text{ cm}^{-1}$  (n-Pentan), welche einer  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann und aus dem Beitrag der kanonischen Form **b** zur Wolfram-Diethylaminocarbin-Bindung resultiert:



Erwartungsgemäß tritt diese Absorptionsbande in den elektronenreichen Carbin-Komplexen **3a–3d** bei niedrigeren Wellenzahlen als in den elektronenärmeren Vertretern **1** und **2** auf [ $\nu(\text{C}=\text{N})$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $1568$  und  $1617\text{ cm}^{-1}$ ] [2b,4b -j].

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen sich ebenfalls bestens mit den vorgeschlagenen Strukturen vereinbaren. So weisen die Komplexe **2** und **3a–3d**  $\text{C}_1$ -Symmetrie auf und sind demnach chiral. Die Ethylgruppen im Carbin-Liganden sind wegen der auf der NMR-Zeitskala schnellen Rotation der Diethylaminogruppe um die  $\text{C}_{\text{Carbin}}\text{-N}$ -Bindung äquivalent und weisen daher den einfachen Signalsatz auf (z.B. ein Triplett für die Methylprotonen). Die Methylenprotonen dieser Gruppen sind diastereotop und bilden mit den Methylprotonen ein  $\text{ABX}_3$ -Spinsystem. In **2** und **3a** haben sie zufällig die gleiche chemische Verschiebung und zeigen daher einfache Quartetts bei  $\delta$  3.57 und 2.87. Gleiches trifft in diesem Zusammenhang auch für die diastereotopen Methylenprotonen des Ethylisocyanid-Liganden in **3a** zu, deren Resonanz in ein Quartett bei  $\delta$  3.27 aufgespalten ist. Dagegen beobachtet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3b–3d** für die Methylenprotonen im Carbin-Liganden zwei Doppelquartetts, wie sie für den AB-Teil eines  $\text{ABX}_3$ -Spinsystems zu erwarten sind [4e].

Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **2** und **3a–3d** zeichnen sich durch ein tieffeldverschobenes Resonanzsignal für den Carbinkohlenstoff bei  $\delta$  310.4 (hochvalentes Wolfram) und  $257.7\text{--}259.6$  (niedervalentes Wolfram) aus. Dieses Signal ist in **3c**

und **3d** wegen der Kopplung des Carbinkohlenstoffs mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern des Phosphan-Liganden zu einem Dublett aufgespalten. Die  $^2J(\text{PC}_{\text{Carbin}})$ -Kopplungskonstante ist in **3c** mit 10.6 Hz vergleichbar groß wie in  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})$  [ $^2J(\text{PC}_{\text{Carbin}})$ : 9.8 Hz] [5a]. Die Isocyanid- und Carbonylkohlenstoff-Resonanzen von **3a–3d** sind aufgrund des Elektronenreichtums dieser Verbindungen und der damit verbundenen starken Wolfram–Isocyanid- und Carbonyl-Rückbindung deutlich tieffeldverschoben [6].

Einen zusätzlichen Beleg für die Strukturen von **3c** und **3d** liefern die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, welche jeweils ein Singulett bei  $\delta -11.3$  und  $54.4$  zeigen (chem. Verschiebung rel. ext. 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung in  $\text{D}_2\text{O}$ ). Diese Signale werden wegen der  $^{183}\text{W}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung von Wolfram-Satelliten begleitet.

Der oben beschriebene Syntheseweg von  $\text{W}(\text{CO})_6$  zu den elektronenreichen Diethylaminocarin-Komplexen **3a–3d** ermöglicht in Zukunft Untersuchungen zum Reaktionsverhalten solcher Verbindungen mit Elektrophilen. Diese Untersuchungen stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit der kürzlich von uns berichteten säureinduzierten Carbin–Isocyanid-Kupplungsreaktion elektronenreicher Phenyl- und Aminocarin-Komplexe [7a–c] und ihrer Bedeutung als wichtigen Intermediaten bei der reduktiven CC-Kupplung von zwei Isocyanid-Liganden in den siebenfach-koordinierten M(II)-Komplexen  $[\text{M}(\text{RNC})_6\text{X}]^+$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{X} = \text{Halogen}$ ) [7d–f].

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Soweit eine chromatographische Reinigung der Produkte nötig war, wurde diese an einer thermostatisierbaren Säule ( $45 \times 1.5$  cm) durchgeführt. Als stationäre Phase diente Aluminiumoxid (0.063 mm–0.2 mm, neutral, Akt. I), welches vorher im HV getrocknet und mit Stickstoff beladen wurde. Die Darstellung von **1** erfolgte nach [4f], von  $\text{EtNC}$  und  $^t\text{BuNC}$  nach [8a] und von  $\text{PMe}_3$  nach [8b].

IR-Spektren: Nicolet FT IR-Spektrometer;  $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - und  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionen in  $\text{cm}^{-1}$  in n-Pentan (wenn nicht anders aufgeführt).  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Jeol FT NMR-Spektrometer GX 400; **2** wurde in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $+20^\circ\text{C}$ , **3a–3d** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $+20^\circ\text{C}$  vermessen;  $\delta$ -Werte sind auf das Lösungsmittelrestsignal bezogen ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta_{\text{H}}$  5.32 und  $\delta_{\text{C}}$  53.8 ppm;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta_{\text{H}}$  7.15 und  $\delta_{\text{C}}$  128.0 ppm); alle  $^3J(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten in den Ethylgruppen betragen 7.3 Hz. Massenspektren: Finnigan MAT 90 Spektrometer;  $m/z$ -Werte bezogen auf das  $^{184}\text{W}$ -Isotop.

1.  $\text{Cp}(\text{Br})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (**2**). Eine Lösung von 820 mg (2.11 mmol) **1** in 80 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-80^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 0.107 ml (2.10 mmol)  $\text{Br}_2$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Dabei beobachtet man unter augenblicklicher Entfärbung der orangeroten Brom-Lösung eine Änderung der Farbe der Reaktionslösung von gelb über dunkelrot zu rotviolett. Anschließend engt man die Lösung auf wenige ml ein und fällt **2** mit einer  $\text{Et}_2\text{O}/\text{n-Pentan}$ -Mischung (1/2) als violetten, mikrokristallinen Feststoff aus. Fp.:  $155^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute: 1.08 g (98% bez. auf **1**). Gef.: C, 25.65; H, 2.93; Br, 30.38; N, 2.67; O, 3.30; W, 35.37.  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{NOW}$  (520.91) ber.: C, 25.36; H, 2.90; Br, 30.68; N, 2.69; O, 3.07; W, 35.29%. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2015 vs [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ], 1617 s [ $\nu(\text{C}=\text{N})$ ].

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.35 (t, 6H,  $2 \times \text{Me}$ ,  $\text{NEt}_2$ ), 3.57 (q, 4H,  $2 \times \text{CH}_2$ ,  $\text{NEt}_2$ ), 5.71 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta$  14.3 ( $2 \times \text{Me}$ ,  $\text{NEt}_2$ ), 51.0 ( $2 \times \text{CH}_2$ ,  $\text{NEt}_2$ ), 97.6 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 216.4 (CO), 310.4 ( $\text{W}\equiv\text{C}$ ).

2.  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{EtNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (**3a**). Eine Lösung von 720 mg (1.38 mmol) **2** in 50 ml THF wird mit 0.15 ml (2.02 mmol) EtNC und 0.80 ml 0.89% Na/Hg (4.24 mmol Na) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ihre Farbe von violett nach braungelb ändert. Anschließend filtriert man mit einer Filterkanüle die Lösung vom Amalgam und ausgefallenem NaBr ab, zieht das Lösungsmittel im HV ab und chromatographiert den Rückstand an Aluminiumoxid bei  $0^\circ\text{C}$ . Mit THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  (1/10) wird eine gelbe Zone eluiert, das Eluat zur Trockne eingengt und der Komplex **3a** nach Kristallisation des Rückstands aus n-Pentan als gelber, mikrokristalliner Feststoff, der unterhalb Raumtemperatur schmilzt, erhalten. Ausbeute: 340 mg (59% bez. auf **2**). Gef.: C, 41.03; H, 5.10; N, 6.55; W, 43.59.  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OW}$  (416.17) ber.: C, 40.41; H, 4.84; N, 6.73; W, 44.18%. IR: 1947m [ $\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$ ], 1866vs [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ], 1532 m [ $\nu(\text{C}=\text{N})$ ].  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  0.95 (t, 3H, *Me*, EtNC), 1.09 (t, 6H,  $2 \times \text{Me}$ ,  $\text{NEt}_2$ ), 2.87 (q, 4H,  $2 \times \text{CH}_2$ ,  $\text{NEt}_2$ ), 3.27 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ , EtNC), 5.44 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta$  14.4 ( $2 \times \text{Me}$ ,  $\text{NEt}_2$ ), 16.7 (*Me*, EtNC), 41.6 ( $\text{CH}_2$ , EtNC), 45.5 ( $2 \times \text{CH}_2$ ,  $\text{NEt}_2$ ), 89.5 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 195.2 (EtNC), 227.5 (CO), 259.6 ( $\text{W}\equiv\text{C}$ ).

3.  $\text{Cp}(\text{CO})(^i\text{BuNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (**3b**). Eine Lösung von 550 mg (1.06 mmol) **2** in 50 ml THF wird mit 0.15 ml (1.32 mmol)  $^i\text{BuNC}$  und 0.50 ml 0.89% Na/Hg (2.65 mmol Na) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtriert man mit einer Filterkanüle die entstandene braungelbe Lösung vom Amalgam und ausgefallenem NaBr ab, zieht das Lösungsmittel im HV ab, extrahiert mit  $\text{Et}_2\text{O}$  den löslichen Anteil aus dem Rückstand, filtriert das Extrakt über eine kurze Aluminiumoxid-Schicht ab und engt das gelbe Filtrat zur Trockne ein. Gelbes Öl. Ausbeute: 400 mg (85% bez. auf **2**). Die IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren des Produktes sind identisch mit denen einer nach [4e] früher erhaltenen, analysenreinen Probe von **3b**.

4.  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (**3c**). Wie unter 2. beschrieben, werden 700 mg (1.34 mmol) **2**, 0.20 ml (1.93 mmol)  $\text{PMe}_3$  und 1.00 ml 0.89% Na/Hg (5.31 mmol Na) in 60 ml THF 1 h lang umgesetzt und die entstandene bräunliche Suspension aufgearbeitet. Der Komplex **3c** wird bei der chromatographischen Reinigung an Aluminiumoxid bei  $0^\circ\text{C}$  mit  $\text{Et}_2\text{O}$  eluiert und nach Kristallisation aus n-Pentan als gelber, mikrokristalliner Feststoff, welcher bei Raumtemperatur klebrig wird und bei  $43^\circ\text{C}$  schmilzt, erhalten. Ausbeute: 380 mg (65% bez. auf **2**). Gef.: C, 38.26; H, 5.54; N, 3.16; W, 41.80.  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NOPW}$  (437.17) ber.: C, 38.46; H, 5.53; N, 3.20; W, 42.05%. EI-MS:  $m/z$  437 ( $M^+$ ),  $m/z$  378 ( $[M - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_6]^+$ ). IR: 1847vs [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ], 1516m [ $\nu(\text{C}=\text{N})$ ].  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.01 (t, 6H,  $2 \times \text{Me}$ ,  $\text{NEt}_2$ ), 1.38 (d,  $^2J(\text{PH})$  8.6 Hz, 9H,  $\text{PMe}_3$ ), 2.85 (dq,  $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$  13.3 Hz, 2H,  $2 \times \text{CH}_A\text{H}_B$ ,  $\text{NEt}_2$ ), 2.89 (dq,  $^2J(\text{H}_B\text{H}_A)$  13.3 Hz, 2H,  $2 \times \text{CH}_A\text{H}_B$ ,  $\text{NEt}_2$ ), 5.17 (d,  $^3J(\text{PH})$  1.2 Hz, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta$  14.6 ( $2 \times \text{Me}$ ,  $\text{NEt}_2$ ), 26.8 (d,  $^1J(\text{PC})$  30.5 Hz,  $\text{PMe}_3$ ), 45.4 (d,  $^4J(\text{PC})$  3.9 Hz,  $2 \times \text{CH}_2$ ,  $\text{NEt}_2$ ), 87.8 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 232.6 (d,  $^2J(\text{PC})$  7.7 Hz, CO), 257.7 (d,  $^2J(\text{PC})$  10.6 Hz,  $\text{W}\equiv\text{C}$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta$  -11.3 (s,  $^1J(\text{WP})$  429.4 Hz).

5.  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (**3d**). Wie unter 4. beschrieben werden 300 mg (0.58 mmol) **2**, 160 mg (0.61 mmol)  $\text{PPh}_3$  und 0.50 ml 0.89% Na/Hg (2.65 mmol Na) in 50 ml THF 1 h lang umgesetzt und der Komplex **3d** bei der anschließenden chromatographischen Reinigung an Aluminiumoxid mit  $\text{Et}_2\text{O}$  eluiert und nach

Kristallisation aus n-Pentan als gelber, mikrokristalliner Feststoff, welcher bei Raumtemperatur schmilzt, isoliert. Ausbeute: 180 mg (50% bez. auf 2). Gef.: C, 55.76; H, 4.79; N, 2.48.  $C_{29}H_{30}NOPW$  (623.39)ber.: C, 55.88; H, 4.85; N, 2.25%. EI-MS:  $m/z$  623 ( $M^+$ ),  $m/z$  593 ( $[M - C_2H_6]^+$ ). IR: 1862 vs  $[\nu(C\equiv O)]$ , 1520  $m$   $[\nu(C=N)]$ .  $^1H$ -NMR:  $\delta$  0.91 (t, 6H,  $2 \times Me$ ,  $NEt_2$ ), 2.69 (dq,  $^2J(H_A H_B)$  13.1 Hz, 2H,  $2 \times CH_A H_B$ ,  $NEt_2$ ), 2.82 (dq,  $^2J(H_B H_A)$  13.1 Hz, 2H,  $2 \times CH_A H_B$ ,  $NEt_2$ ), 5.12 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 7.00–7.12 [m, 9H,  $P(C_6H_5)_3$ ], 7.70–7.76 [m, 6H,  $P(C_6H_5)_3$ ].  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR:  $\delta$  14.5 ( $2 \times Me$ ,  $NEt_2$ ), 44.7 ( $2 \times CH_2$ ,  $NEt_2$ ), 89.5 ( $C_5H_5$ ), 127.9 (d,  $^3J(PC)$  10.7 Hz,  $C_m$ ,  $PPh_3$ ), 129.1 ( $C_p$ ,  $PPh_3$ ), 134.0 (d,  $^2J(PC)$  12.2 Hz,  $C_o$ ,  $PPh_3$ ), 141.8 (d,  $^1J(PC)$  44.3 Hz,  $C_{ipso}$ ,  $PPh_3$ ), 232.7 (d,  $^2J(PC)$  9.1 Hz, CO), 259.0 (d,  $^2J(PC)$  10.7 Hz,  $W\equiv C$ ).  $^{31}P$ -NMR:  $\delta$  54.4 (s,  $^1J(WP)$  435.9 Hz).

## Literatur

- 1 A.C. Filippou, W. Grünleitner, E.O. Fischer, W. Imhof und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, im Druck (JOM 20998)
- 2 (a) E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805; (b) A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 309; (c) E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 377; (d) E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 89; (e) A. Mayr, G.A. McDermott, A.M. Dorries, A.K. Holder, W.C. Fultz und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 310; (f) A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) C1; (g) E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 215; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 203.
- 3 (a) F.R. Kreißl, W.J. Sieber, M. Wolfgruber und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 618; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 640; (b) F.R. Kreißl, W.J. Sieber und M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C45.
- 4 (a) A. Mayr und G.A. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 548; (b) A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 215; (c) A.C. Filippou, E.O. Fischer und R. Paciello, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 127; (d) A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 367; (e) A.C. Filippou, *Polyhedron*, 8 (1989) 1285; (f) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1572; (g) A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) 143; (h) A.C. Filippou, W. Grünleitner und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 333; (i) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; (j) A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) C35.
- 5 (a) F.R. Kreißl, W. Uedelhoven und D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) C27; (b) W. Kläui, H. Hamers, M. Pfeffer, A. de Cian und J. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 394 (1990) 213.
- 6 (a) L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1; (b) D.L. Cronin, J.R. Wilkinson und L.J. Todd, *J. Magn. Res.*, 17 (1975) 353.
- 7 (a) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1023; (b) A.C. Filippou, *Polyhedron*, 9 (1990) 727; (c) A.C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner und P. Kiprof, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 224; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 207; (d) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 393 (1990) C10; (e) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch.*, im Druck; (f) R.N. Vrtis, C.P. Rao, S. Warner und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2669.
- 8 (a) J. Casanova Jr., R.E. Schuster und N.D. Werner, *J. Chem. Soc.*, (1963) 4280; (b) M.L. Luetkens Jr., W.L. Elcesser, J.C. Huffman und A.P. Sattelberger, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1718.