

*Journal of Organometallic Chemistry*, 438 (1992) C15–C22  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22970PC

Preliminary communication

## Übergangsmetall-Carbin-Komplexe

### CIII \*. Aktivierung von Ethylisocyanid an elektronenreichen Metallzentren; Synthese von einkernigen Wolfram-Aminocarbin-Komplexen des Typs $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CN}(\text{R})\text{Et}$ ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) \*\*

Alexander Constantin Filippou, Carola Wagner, Ernst Otto Fischer und Christian Völkl

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

(Eingegangen den 27. Mai 1992)

#### Abstract

A large-scale, high-yield synthesis of the aminocarbyne complexes  $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CN}(\text{R})\text{Et}$  (**5**:  $\text{R} = \text{Me}$ ; **6**:  $\text{R} = \text{Et}$ ) [ $\text{Tp}' = \text{hydridotris}(3,5\text{-dimethylpyrazol-1-yl})\text{borate}$ ] is reported, starting from  $\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_3\text{I}$  (**2**). The first step of the synthetic procedure involves thermal decarbonylation of **2** with  $\text{EtNC}$  to give *cis*- $\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEtI})$  (**3**). Complex **3** is then reduced with  $\text{Na}/\text{Hg}$  to give the metallate  $\text{Na}[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEtI})]$  (**4**). Finally, complex **4** is alkylated with  $\text{RI}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) exclusively at the isocyanide nitrogen to give the aminocarbyne complexes **5** and **6**. In contrast, the metallates  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEtI})]$  ( $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$ ) undergo alkylation with  $\text{RI}$  at the metal centre to afford the  $\text{W}^{\text{II}}$  alkyl complexes *cis* / *trans*-( $\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5$ ) $\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEtI})\text{R}$ . This difference in reactivity is ascribed to the steric demands of the  $\text{Tp}'$  ligand, which shields the metal centre from the incoming electrophile.

Im Rahmen von Untersuchungen zum Ablauf der metallzentrierten CC-Kuppelung von Isocyaniden zu Indiaminen [2], einer für die Synthesegas-Chemie [3] wichtigen Modellreaktion von Molybdän- und Wolfram-Isocyanid-Komplexen [4], haben wir vor kurzem über das Reaktionsverhalten elektronenreicher Isocyanid-Komplexe des Typs  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{M}(\text{CO})_n(\text{CNR})_{3-n}]$ ,  $\text{M}(\text{CNR})_6$  und  $\text{Cp}_2\text{MCNR}$  ( $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $n = 1, 2$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{}^t\text{Bu}$ ) berichtet [2e,5]. Wir konnten dabei zeigen, daß der Ablauf ihrer Reaktionen mit Elektrophilen stark vom

Correspondence to: Professor Dr. E.O. Fischer.

\* CII. Mitteilung siehe Ref. 1.

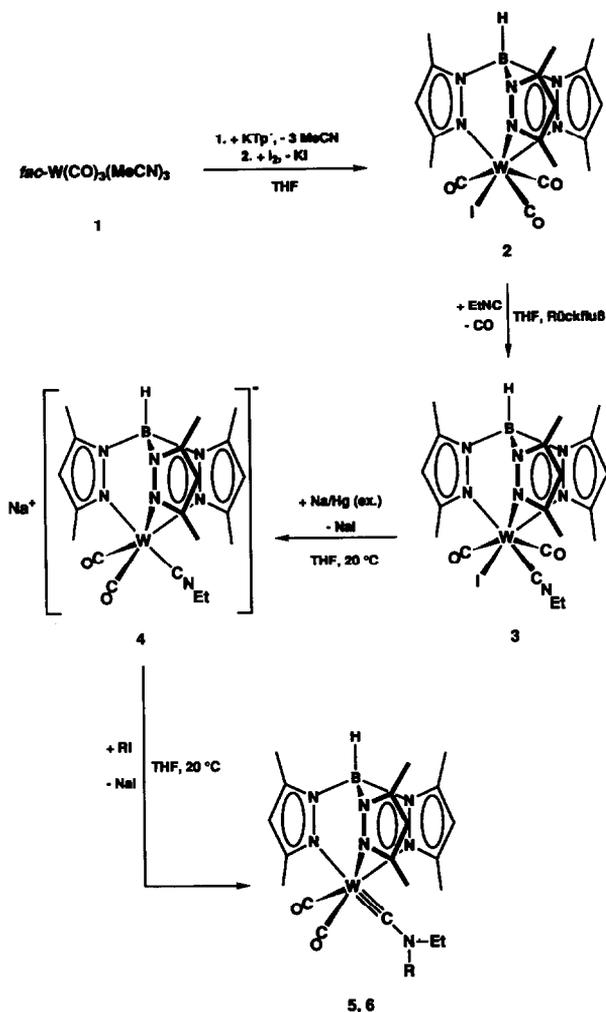
\*\* Herrn Professor Lamberto Malatesta zum 80. Geburtstag am 20. Juni 1992 gewidmet.

Metall, der Ligandensphäre, dem Isocyanid-Substituenten und dem Elektrophil abhängt [1,5,6]. So fanden wir z.B. daß die Isocyanid-Metallate  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{W}(\text{CO})_n(\text{CNEt})_{3-n}]$  von harten Elektrophilen wie  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  selektiv am Isocyanid-Stickstoff alkyliert werden und die Aminocarbin-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{W}(\text{CO})_n(\text{EtNC})_{2-n}\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  bilden [2e,5a,c]. Dagegen setzen sie sich mit weichen Elektrophilen wie  $\text{MeI}$  nach selektiver Alkylierung des Metallzentrums zu den  $\text{W}^{\text{II}}$ -Methyl-Komplexen *cis/trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEt})\text{Me}$  um [2e,5d]. Der Ort des elektrophilen Angriffs hängt ferner von den sterischen Eigenschaften des Elektrophils ab, wie ein Vergleich der Produkte bei der Umsetzung von  $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEt})]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) mit  $\text{MeI}$  und  $\text{EtI}$  oder mit  $\text{Me}_3\text{OBF}_4$  und  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  zeigt [5a,d]. Ein Einfluß des sterischen Anspruchs des Isocyanid-Substituenten auf die Chemoselektivität der Alkylierungsreaktionen von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{M}(\text{CO})_n(\text{CNR})_{3-n}]$  wurde ebenfalls gefunden [1,2e]. In Fortsetzung dieser Arbeiten berichten wir hier über Alkylierungsreaktionen des Metallats  $\text{Na}[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEt})]$  [ $\text{Tp}' = \text{Hydridotris}(3,5\text{-dimethylpyrazol-1-yl})\text{borat}$ ] mit Alkyl-iodiden. Diese Untersuchungen wurden von der Idee stimuliert, daß der  $\text{Tp}'$ -Ligand aufgrund des größeren Kegelöffnungswinkels das Wolfram-Zentrum im Metallat  $\text{Na}[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEt})]$  besser als ein Cp- oder  $\text{Cp}^*$ -Ligand abschirmen und somit den Angriff von Elektrophilen auf die Komplex-Peripherie lenken sollte [7]. Dieser Abschirmungseffekt, welcher durch die Einführung von sterisch anspruchsvolleren Alkyl-Substituenten in die 3-Position der Pyrazolyl-Ringe verstärkt werden kann [8], wurde in der Vergangenheit wiederholt zur Modifizierung der Reaktivität von Metall-Ligand-Fragmenten ausgenutzt [9].

Für die Darstellung des Metallats  $\text{Na}[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEt})]$  wurde vom  $\text{W}^{\text{II}}$ -Komplex  $\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_3\text{I}$  (**2**) ausgegangen. Die Synthese dieser literaturbekannten Verbindung wurde modifiziert und erfolgte ausgehend von *fac*- $\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$  (**1**) in zwei Stufen [10]. Dazu wurde zunächst der Komplex **1** mit  $\text{KTp}'$  in siedendem THF zum  $\text{W}^0$ -Metallat  $\text{K}[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_3]$  umgesetzt, und dieses anschließend *in situ* mit einem Äquivalent Iod zu **2** oxidiert (Schema 1). Diese Route bietet im Vergleich zum bisher beschrittenen Syntheseweg von  $\text{W}(\text{CO})_6$  zu **2** den Vorteil [11], daß das Kaliumsalz  $\text{K}[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_3]$  direkt zu **2** weiterverarbeitet werden kann, wodurch die Gesamtausbeute an **2** mit 92% bezüglich  $\text{W}(\text{CO})_6$  verdoppelt wird.

Die thermische Decarbonylierung von **2** mit  $\text{EtNC}$  in siedendem THF führt glatt zum Monosubstitutionsprodukt *cis*- $\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEt})\text{I}$  (**3**), welches nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel als rotbrauner, thermisch beständiger, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  sehr gut, in Pentan dagegen wenig löslicher Feststoff in 72%-Ausbeute isoliert wird (Schema 1). Seine reduktive Enthalogenerung mittels  $\text{Na}/\text{Hg}$  führt schließlich in quantitativer Ausbeute zur Zielverbindung  $\text{Na}[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEt})]$  (**4**). Diese läßt sich als gelber, luft- und wasserempfindlicher Feststoff isolieren, kann jedoch auch *in situ* erzeugt und nach Filtration der Reaktionslösung vom bei der Reduktion ebenfalls entstehenden  $\text{NaI}$  direkt umgesetzt werden.

Das Metallat **4** reagiert als starkes Nucleophil bereitwillig mit Alkylhalogeniden. So führt seine Umsetzung mit  $\text{RI}$  in THF zu den Aminocarbin-Komplexen  $\text{Tp}'(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CN}(\text{R})\text{Et}$  (**5**:  $\text{R} = \text{Me}$ ; **6**:  $\text{R} = \text{Et}$ ), welche als gelbe, thermisch äußerst stabile, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  sehr gut, in Pentan dagegen wenig lösliche Feststoffe in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden (Schema 1).



Schema 1.

Die Zusammensetzung und Struktur der Komplexe 2–6 wurde elementaranalytisch und spektroskopisch abgesichert. Die IR-Spektren sämtlicher Verbindungen zeigen im Bereich  $2600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  außer der Absorption für die  $\nu(\text{B-H})$ - und die Pyrazolring-Schwingung des Tp'-Liganden bei *ca.*  $2550$  und  $1545\text{ cm}^{-1}$  charakteristische  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen, deren Lage und relative Intensität Aussagen über die Elektronendichte am Metallzentrum und die Anordnung der CO-Liganden ermöglicht. So beobachtet man im IR-Spektrum von **3** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eine intensivere, energiereichere Absorption der symmetrischen  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung bei  $1939\text{ cm}^{-1}$  und eine weniger intensive, energieärmere Absorption der asymmetrischen  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung bei  $1853\text{ cm}^{-1}$ , wie man für eine *cis*-Dicarbonyl-Anordnung in "four-legged piano-stool"-Komplexen des Typs  $\text{L}_3\text{M}(\text{CO})_2\text{L}'\text{X}$  ( $\text{L}_3$ : dreizähliger 5e-Donor-Ligand;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{L}' = 2\text{e-Donor-Ligand}$ ;  $\text{X} = 1\text{e-Donor-Ligand}$ ) erwarten würde [12]. Im Vergleich dazu findet man im IR-Spektrum der elektronenreicheren Verbindung  $\text{Na}[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNet})]$  (**4**)

in THF drei energiearme  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen bei 1731, 1685 und 1649  $\text{cm}^{-1}$ . Ihre Zahl spricht für die Bildung von Ionenpaaren in Lösung [13]. Sowohl die  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen von **3** als auch die von **4** erscheinen entsprechend dem größeren Donor/Akzeptor-Verhältnis des Tp'-Liganden bei tieferen Wellenzahlen als die der analogen Cp\*-Verbindungen *cis*-Cp\*W(CO)<sub>2</sub>(CNet)I [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1948, 1868  $\text{cm}^{-1}$ ] und Na[Cp\*W(CO)<sub>2</sub>(CNet)] [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  in THF: 1750, 1697  $\text{cm}^{-1}$ ] [5a]. Besonders auffällig ist die mit *ca.* 300  $\text{cm}^{-1}$  drastische Abnahme der  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingungsfrequenz beim Übergang vom W<sup>II</sup>-Komplex **3** [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 2163  $\text{cm}^{-1}$ ] zum elektronenreichen W<sup>0</sup>-Komplex **4** [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  in THF: 1850  $\text{cm}^{-1}$ ] [1,5a,c,d,]. Die Aminocarbin-Komplexe **5** und **6** zeichnen sich IR-spektroskopisch durch eine langwellige Absorption mittlerer Intensität für die  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung des Aminocarbin-Liganden bei 1537 und 1528  $\text{cm}^{-1}$  aus. Ihre Lage ist charakteristisch für einkernige W<sup>0</sup>-Dialkylaminocarbin-Komplexe [siehe z.B.  $\nu(\text{C}=\text{N})$  von Cp\*(CO)<sub>2</sub>W≡CN(Me)Et in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1570  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  von Cp\*(CO)<sub>2</sub>W≡CNEt<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1556  $\text{cm}^{-1}$ ] (der Carbin-Ligand wird hierbei als kationischer 2e-Donor-Ligand betrachtet) [5a-d]. Ferner beobachtet man in den IR-Spektren von **5** und **6** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zwei charakteristische, nahezu intensitätsgleiche  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen bei 1936 und 1833  $\text{cm}^{-1}$ .

Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren liefern einen weiteren Beleg für die vorgeschlagenen Strukturen. So beobachtet man in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Aminocarbin-Komplexe **5** und **6** für die Methylprotonen des Tp'-Liganden zwei Sätze von Singulett-Resonanzen der relativen Intensität 1/2. Auch die Tp'-Ringprotonen geben wegen der C<sub>s</sub>-Symmetrie dieser Komplexe Anlaß zu zwei Singulett-Resonanzen der relativen Intensität 1/2. Im Einklang damit stehen auch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **5** und **6**, welche für die drei Pyrazolyl-Ringkohlenstoffe jeweils zwei Resonanzen der relativen Intensität 1/2, für die zwei äquivalenten Carbonyl-Liganden eine Resonanz bei  $\delta$  225.5 (**5**) und 225.6 (**6**) und für den Carbinkohlenstoff eine Resonanz bei  $\delta$  249.0 (**5**) und 248.6 (**6**) zeigen. Erwartungsgemäß wird die Carbonyl- und Carbinkohlenstoff-Resonanz von Wolfram-Satelliten flankiert. Die <sup>1</sup>J(WC<sub>Carbin</sub>)-Kopplungskonstante von **5** und **6** ist mit 207.5 Hz etwas kleiner als die der W<sup>0</sup>-Dialkylaminocarbin-Komplexe Cp\*(CO)<sub>2</sub>W≡CN(Et)CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> [<sup>1</sup>J(WC) = 235.6 Hz], Cp\*(CO)(MeNC)W≡CNEt<sub>2</sub> [<sup>1</sup>J(WC) = 241.6 Hz] und Tp'(EtNC)<sub>2</sub>W≡CN(R)Et [R = Me: <sup>1</sup>J(WC) = 231.9 Hz; R = Et: <sup>1</sup>J(WC) = 230.9 Hz] [14].

Der Komplex **3** zeigt dynamisches Verhalten auf der NMR-Zeitskala. So beobachtet man im Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -80°C) für die Methylprotonen des Tp'-Liganden sechs scharfe Singulett-Signale bei  $\delta$  2.10, 2.20, 2.31, 2.32, 2.38 und 2.41. Zwei von den drei nicht äquivalenten Tp'-Ringprotonen sind dabei zufällig isochron (Singulett-Resonanz bei  $\delta$  5.92). Auch das Tieftemperatur-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -65°C) zeigt getrennte Resonanzen für jeden Pyrazolyl-Ring und spricht für das Vorliegen eines C<sub>1</sub>-symmetrischen Komplexes (chirales Metallzentrum) mit einer 3:4 Koordinationsgeometrie ("four-legged piano-stool" Komplex) [9b,g]. Dementsprechend werden im Tieftemperatur-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3** auch zwei Carbonyl-Resonanzen bei  $\delta$  228.8 und 250.6 beobachtet.

Mit zunehmender Temperatur verändern sich vier der sechs Resonanzen für die Tp'-Methylprotonen. So verbreitern sich die Singulett-Signale bei  $\delta$  2.38 und 2.41

und verschmelzen bei  $-27^{\circ}\text{C}$  zu einem breiten Signal. Auch die Singulett-Signale bei  $\delta$  2.20 und 2.32 sind von der Temperatur abhängig und koaleszieren bei  $-16^{\circ}\text{C}$ . Bei  $+10^{\circ}\text{C}$  beobachtet man schließlich für die  $\text{Tp}'$ -Methylprotonen insgesamt vier Singulett-Resonanzen bei  $\delta$  2.17, 2.35, 2.38 und 2.45 im Intensitätsverhältnis 3/6/3/6. Diese Fakten können erklärt werden, wenn man für **3** den gleichen dynamischen Prozeß annimmt, wie er früher für die *cis-cis*-Racemisierung von "four-legged piano-stool" Komplexen des Typs *cis*- $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{LX}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{L} = 2\text{e-Donor-Ligand}$ ;  $\text{X} = 1\text{e-Donor-Ligand}$ ) vorgeschlagen worden ist [15]. Danach kommt es in **3** zu einem Positionswechsel des Isocyanid- und des Iodo-Liganden. Diese Umlagerung erfolgt über eine Zwischenstufe mit überdacht oktaedrischer Koordinationsgeometrie (3:3:1-Geometrie), in welcher sich der Iodo-Ligand auf der Dachspitze befindet. Die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^{\ddagger}$  läßt sich für diese Umlagerung aus der Eyring'schen Gleichung abschätzen, wenn man die Gutowsky-Holm-Beziehung zur Bestimmung von  $k_{\text{ex}}$  bei der Koaleszenztemperatur anwendet [16]. Sie beträgt bei **3** 52.6 kJ/mol und ist im Einklang mit früheren Befunden deutlich kleiner als die Energiebarriere für die *cis-cis*-Racemisierung der Cp-Verbindungen *cis*- $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{LX}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{L} = 2\text{e-Donor-Ligand}$ ;  $\text{X} = 1\text{e-Donor-Ligand}$ ) [15,17].

Die vorliegenden Ergebnisse beweisen, daß der  $\text{Tp}'$ -Ligand das Metallzentrum in  $\text{Na}[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEt})]$  (**4**) so stark abschirmt, daß selbst weiche Elektrophile wie MeI und EtI ausschließlich an der Komplex-Peripherie, d.h. am Isocyanid-Stickstoff, angreifen. Dieser Abschirmungseffekt zeigt sich besonders deutlich beim Vergleich mit den analogen Cp- und  $\text{Cp}'$ -substituierten Metallaten  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEt})]$ , deren Alkylierung mit RI ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) anders als die von **4** bevorzugt oder ausschließlich am Metallzentrum erfolgt und zu den  $\text{W}^{\text{II}}$ -Alkyl-Komplexen *cis/trans*- $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEt})\text{R}$  führt [2e,5d]. Der gleiche sterische Effekt wird auch bei den Alkylierungsreaktionen analoger Molybdän-Verbindungen beobachtet [5e,9g].

Die Aminocarbin-Komplexe **5** und **6** stellen wertvolle Edukte für die Synthese von Bis(aminocarbin)-Komplexen des Typs  $[\text{Tp}'(\text{EtNC})\text{W}[\equiv\text{CN}(\text{R})\text{Et}][\equiv\text{CNEt}_2]]\text{BF}_4$  (**7**:  $\text{R} = \text{Me}$ ; **8**:  $\text{R} = \text{Et}$ ) dar, Verbindungen, welche für Untersuchungen zum Ablauf der metallzentrierten Carbin-Carbin-Kupplungsreaktion zu Alkinen bestens geeignet sind [2c,d]. So lassen sich nach vorläufigen Untersuchungen die Verbindungen **5** und **6** durch Halogene selektiv zu den 16e-Aminocarbin-Komplexen  $\text{Tp}'(\text{X})_2\text{W}\equiv\text{CN}(\text{R})\text{Et}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) oxidativ decarbonylieren. Ihre reduktive Enthalogenierung führt in Gegenwart von EtNC zu den elektronenreichen 18e-Aminocarbin-Komplexen  $\text{Tp}'(\text{EtNC})_2\text{W}\equiv\text{CN}(\text{R})\text{Et}$ , welche mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  nach selektiver Alkylierung eines Isocyanid-Stickstoffs zu den Zielverbindungen **7** und **8** überführt werden können [14].

## 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 ( $45 \times 2.5$  cm) durchgeführt. Als stationäre Phase diente Kieselgel (0.063–0.2 mm, Akt. I), welches zunächst im Hochvakuum getrocknet und anschließend 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 Darstellung von KTp' erfolgte nach [7a] und von *fac*-W(CO)<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub> (1) nach [10]. MeI und EtI wurden vor Gebrauch umkondensiert und unter Stickstoff aufbewahrt.

IR-Spektren: Nicolet FT-IR-Spektrometer 5-DX;  $\nu(\text{BH})$ -,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - und  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionen in  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Jeol FT NMR-Spektrometer GX 400; die Verbindungen wurden, wenn nichts anderes aufgeführt, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei +20°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); alle <sup>3</sup>J(HH)-Kopplungskonstanten in den Ethylgruppen betragen 7.3 Hz. Massenspektren: Finnigan MAT 90 Spektrometer; *m/z*-Werte sind auf das <sup>11</sup>B- und <sup>184</sup>W-Isotop bezogen.

### 1. *Tp'*W(CO)<sub>3</sub>I (2)

Eine Suspension von 7.68 g (19.64 mmol) 1 in 100 ml THF wird mit 6.67 g (19.83 mmol) KTp' versetzt und die Mischung solange unter Rückfluß erhitzt (*ca.* 3 h) bis im IR-Spektrum der Reaktionslösung nur die  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen des Metallats  $\text{K}[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_3]$  bei 1875, 1757, 1746 und 1715  $\text{cm}^{-1}$  nachzuweisen sind. Die leicht braune Reaktionslösung wird auf -30°C abgekühlt, tropfenweise mit einer Lösung von 5.00 g (19.70 mmol) Iod in 75 ml THF versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min gerührt. Die nun rotbraune Reaktionslösung wird auf Kieselgel aufgezogen und das Produkt mit  $\text{Et}_2\text{O}$  eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels aus dem Eluat bleibt der Komplex 2 als rotbraunes, mikrokristallines Pulver zurück. Fp.: 214°C. (Zers.). Ausbeute: 12.44 g (92% bez. auf 1). Gef.: C, 31.77; H, 3.11; I, 17.55; N, 12.08; O, 7.37; W, 27.10.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{BIN}_6\text{O}_3\text{W}$  (691.97) ber.: C, 31.24; H, 3.20; I, 18.34; N, 12.15; O, 6.93; W, 26.57%. IR: 2563 w [ $\nu(\text{BH})$ ], 2020 s, 1918 vs [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ], 1546 m [ $\nu(\text{C}=\text{C})$  oder  $\nu(\text{C}=\text{N})$  vom Pyrazolylingl]. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -70°C):  $\delta$  2.08, 2.28, 2.36, 2.42 (s, 3:6:3:6H,  $\text{Tp}'\text{CCH}_3$ ); 5.96, 5.99 (s, 1:2H,  $\text{Tp}'\text{CH}$ ). <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -90°C):  $\delta$  12.5, 13.0, 15.2, 17.8 (2:1:1:2C,  $\text{Tp}'\text{CCH}_3$ ); 107.0, 107.3 (2:1C,  $\text{Tp}'\text{CH}$ ); 145.8, 147.6, 151.0, 152.7 (2:1:1:2C,  $\text{Tp}'\text{CCH}_3$ ); 226.3 (2 × CO, <sup>1</sup>J(WC) = 131.8 Hz); 242.2 (broad, 1 × CO). EI-MS (70 eV): *m/z* 636 [*M* - 2 CO]<sup>+</sup>, 608 [*M* - 3 CO]<sup>+</sup>, 481 [*M* - 3 CO - I]<sup>+</sup>.

### 2. *cis*-*Tp'*W(CO)<sub>2</sub>(CNEt)I (3)

Eine Lösung von 3.12 g (4.51 mmol) 2 in 40 ml THF wird mit 0.46 ml (6.19 mmol) EtNC versetzt und solange unter Rückfluß erhitzt (*ca.* 4 h), bis im IR-Spektrum der Reaktionslösung die  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen des Eduktes bei 2016 und 1913  $\text{cm}^{-1}$  verschwunden sind. Anschließend wird die rotbraune Reaktionslösung zur Trockne eingengt und der Rückstand an Kieselgel bei -10°C chromatographisch gereinigt. Der Komplex 3 wird mit  $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1) eluiert, das Eluat zur Trockne eingengt und der Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan umkristallisiert. Braune Nadeln. Fp.: 162°C (Zers.). Ausbeute: 2.32 g (72%). Gef.: C, 33.36; H, 4.05; I, 17.40; N, 13.84; O, 4.28; W, 25.78.  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{BIN}_7\text{O}_2\text{W}$  (719.04) ber.: C, 33.41; H, 3.78; I, 17.65; N, 13.64; O, 4.45; W, 25.57%. IR: 2556 w [ $\nu(\text{BH})$ ], 2163 m [ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ], 1939 vs, 1853 s [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ], 1545 m [ $\nu(\text{C}=\text{C})$  oder  $\nu(\text{C}=\text{N})$  vom Pyrazolylingl]. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -80°C):  $\delta$  1.23 (t, 3H,  $\text{CNCH}_2\text{CH}_3$ ); 2.10, 2.20, 2.31, 2.32, 2.38, 2.41 (s, 3:3:3:3:3:3H,  $\text{Tp}'\text{CCH}_3$ ); 3.80 (q, 2H,  $\text{CNCH}_2\text{CH}_3$ ); 5.86, 5.92 (s, 1:2H,  $\text{Tp}'\text{CH}$ ). <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,

–65°C):  $\delta$  12.5, 12.7, 13.0, 15.7, 17.2, 18.4 (Tp'CCH<sub>3</sub>); 14.6 (CNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 40.9 (CNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 106.5, 107.0, 107.1 (Tp'CH); 144.5, 145.6, 146.8, 151.3, 151.8, 153.6 (Tp'CCH<sub>3</sub>); 154.4 (CNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 228.8 (CO, <sup>1</sup>J(WC) = 162.4 Hz); 250.6 (CO).

### 3. Tp'(CO)<sub>2</sub>W≡CN(Me)Et (5)

Eine Lösung von 600 mg (0.83 mmol) **3** in 40 ml THF wird mit 0.40 ml 0.85% Na/Hg (1.99 mmol Na) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs rotbraune Lösung wandelt sich dabei in eine gelbe Suspension um. Man läßt das ausgefallene NaI absitzen, filtriert die überstehende gelbe Lösung des Metallats Na[Tp'W(CO)<sub>2</sub>(CNEt)] (**4**) mit einer Filterkanüle ab, kühlt das Filtrat auf –80°C und versetzt dieses mit 0.068 ml (1.09 mmol) MeI. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Anschließend wird die gelbe Reaktionslösung auf Kieselgel aufgezogen und der Komplex **5** mit Et<sub>2</sub>O eluiert. Das Eluat wird auf wenige ml eingeeengt und das Produkt mit Pentan ausgefällt. Gelbes, mikrokristallines Pulver. Fp.: 267°C. Ausbeute: 480 mg (95% bez. auf **3**). Gef.: C, 41.65; H, 5.16; N, 16.07; O, 5.86; W, 29.92. C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>BN<sub>7</sub>O<sub>2</sub>W (607.17) ber.: C, 41.54; H, 4.98; N, 16.15; O, 5.27; W, 30.28%. IR: 2551 w, 2532 w [ $\nu$ (BH)], 1936 vs, 1833 vs [ $\nu$ (C≡O)], 1543 m [ $\nu$ (C=C) oder  $\nu$ (C=N) vom Pyrazolyling], 1537 m [ $\nu$ (C=N)]. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  1.30 (t, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.37, 2.40, 2.49, 2.54 (s, 3:6:3:6 H, Tp'CCH<sub>3</sub>); 3.16 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>); 3.44 (q, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.84, 5.92 (s, 1:2H, Tp'CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  12.7, 12.8, 15.6, 16.7 (1:2:1:2C, Tp'CCH<sub>3</sub>); 14.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 35.1 (NCH<sub>3</sub>); 47.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 106.5, 106.7 (2:1 C, Tp'CH); 145.0, 145.3, 151.9, 152.9 (2:1:2:1C, Tp'CCH<sub>3</sub>); 225.5 (CO, <sup>1</sup>J(WC) = 167.2 Hz); 249.0 (W≡C, <sup>1</sup>J(WC) = 207.5 Hz). EI-MS (70 eV): 607 [M]<sup>+</sup>, 579 [M – CO]<sup>+</sup>, 551 [M – 2 CO]<sup>+</sup>, 481 [M – 2 CO – CN(Me)Et]<sup>+</sup>.

### 4. Tp'(CO)<sub>2</sub>W≡CNEt<sub>2</sub> (6)

Wie unter 3. beschrieben wird aus 460 mg (0.64 mmol) **3** und 0.36 ml 0.85% Na/Hg (1.79 mmol Na) eine Lösung des Metallats **4** in 30 ml THF hergestellt, bei –80°C mit 0.056 ml (0.70 mmol) EtI versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Anschließend wird die gelbe Reaktionslösung auf Kieselgel aufgezogen und der Komplex **6** mit Et<sub>2</sub>O eluiert. Das Eluat wird auf wenige ml eingeeengt und das Produkt mit Pentan ausgefällt. Gelbes, mikrokristallines Pulver. Fp.: 234°C. Ausbeute: 380 mg (96% bez. auf **3**). Gef.: C, 43.15; H, 5.70; N, 15.38; O, 5.67; W, 29.43. C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>BN<sub>7</sub>O<sub>2</sub>W (621.19) ber.: C, 42.54; H, 5.19; N, 15.78; O, 5.15; W, 29.60%. IR: 2551 w, 2532 w [ $\nu$ (BH)], 1936 vs, 1833 vs [ $\nu$ (C≡O)], 1543 m [ $\nu$ (C=C) oder  $\nu$ (C=N) vom Pyrazolyling], 1528 m [ $\nu$ (C=N)]. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  1.30 (t, 6H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.37, 2.40, 2.48, 2.54 (s, 3:6:3:6H, Tp'CCH<sub>3</sub>); 3.46 (q, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 5.84, 5.91 (s, 1:2H, Tp'CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta$  12.7, 12.8, 15.6, 16.6 (1:2:1:2C, Tp'CCH<sub>3</sub>); 14.8 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 43.8 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 106.4, 106.7 (2:1C, Tp'CH); 145.0, 145.2, 152.0, 152.8 (2:1:2:1C, Tp'CCH<sub>3</sub>); 225.6 (CO, <sup>1</sup>J(WC) = 168.5 Hz); 248.6 (W≡C, <sup>1</sup>J(WC) = 207.5 Hz). EI-MS (70 eV): 621 [M]<sup>+</sup>, 593 [M – CO]<sup>+</sup>, 565 [M – 2 CO]<sup>+</sup>, 481 [M – 2 CO – CNEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

## Literatur

- 1 A.C. Filippou, W. Grünleitner und E.O. Fischer, J. Organomet. Chem., 428 (1992) C37.
- 2 (a) A.C. Filippou und W. Grünleitner, J. Organomet. Chem., 393 (1990) C10; (b) A.C. Filippou und

- W. Grünleitner, Z. Naturforsch., Teil B, 46 (1991) 216; (c) A.C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl und P. Kiprof, Angew. Chem., 103 (1991) 1188; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 30 (1991) 1167; (d) A.C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner und P. Kiprof, J. Organomet. Chem., 434 (1992) 201; (e) A.C. Filippou, Habilitationsschrift, TU München, 1992.
- 3 (a) B.K. Nefedov und Ya.T. Eidus, Russ. Chem. Rev., 34 (1965) 272; (b) H. Fichler und H. Schultz, Chem. Ing.-Tech., 42 (1970) 1162; (c) G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Angew. Chem., 88 (1976) 144; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 15 (1976) 136; (d) D.L. King, J. Catal., 51 (1978) 386; (e) E.L. Muetterties und J. Stein, Chem. Rev., 79 (1979) 479; (f) C. Masters, Adv. Organomet. Chem., 17 (1979) 61; (g) C.K. Rofer-De Poorter, Chem. Rev., 81 (1981) 447; (h) W.A. Herrmann, Angew. Chem., 94 (1982) 118; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21 (1982) 117.
  - 4 (a) C.T. Lam, P.W.R. Corfield und S.J. Lippard, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 617; (b) C.M. Giandomenico, C.T. Lam und S.J. Lippard, *ibid.*, 104 (1982) 1263; (c) R.N. Vrtis, C.P. Rao, S. Warner und S.J. Lippard, *ibid.*, 110 (1988) 2669; (d) R.N. Vrtis und S.J. Lippard, Isr. J. Chem., 30 (1991) 331; (e) E.M. Carnahan und S.J. Lippard, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1991) 699.
  - 5 (a) A.C. Filippou und W. Grünleitner, Z. Naturforsch., Teil B, 44 (1989) 1572; (b) A.C. Filippou und W. Grünleitner, J. Organomet. Chem., 398 (1990) 99; (c) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *ibid.*, 407 (1991) 61; (d) A.C. Filippou, W. Grünleitner und P. Kiprof, *ibid.*, 410 (1991) 175; (e) A.C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl und P. Kiprof, *ibid.*, 413 (1991) 181; (f) A.M. Martins, M.J. Calhorda, C.C. Romao, C. Völkl, P. Kiprof und A.C. Filippou, *ibid.*, 423 (1992) 367.
  - 6 (a) R.D. Adams, Inorg. Chem., 15 (1976) 169; (b) R.D. Adams und D.F. Chodosh, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 6544.
  - 7 (a) S. Trofimenko, Acc. Chem. Res., 4 (1971) 17; (b) E. Frauendorfer und H. Brunner, J. Organomet. Chem., 240 (1982) 371; (c) K. Niedenzu und S. Trofimenko, Topics Curr. Chem., 131 (1986) 1.
  - 8 S. Trofimenko, J.C. Calabrese und J.S. Thompson, Inorg. Chem., 26 (1987) 1507.
  - 9 (a) K-B. Shiu, M.D. Curtis und J.C. Huffman, Organometallics, 2 (1983) 936; (b) M.D. Curtis, K-B. Shiu und W.M. Butler, *ibid.*, 2 (1983) 1475; (c) T. Desmond, F.J. Lalor, G. Ferguson und M. Parvez, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1983) 457; (d) C.G. Young, S.A. Roberts, R.B. Ortega und J.H. Enemark, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 2938; (e) S.G. Feng, L. Luan, P. White, M.S. Brookhart, J.L. Templeton und C.G. Young, Inorg. Chem., 30 (1991) 2582; (f) L.L. Blosch, K. Abboud und J.M. Boncella, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 7066; (g) A.S. Gamble, P.S. White und J.L. Templeton, Organometallics, 10 (1991) 693; (h) G.M. Jamison, P.S. White und J.L. Templeton, *ibid.*, 10 (1991) 1954.
  - 10 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, S. 2020.
  - 11 (a) A.J.M. Caffyn, S.G. Feng, A. Dierdorf, A.S. Gamble, P.A. Eldredge, M.R. Vossen, P.S. White und J.L. Templeton, Organometallics, 10 (1991) 2842; (b) S.G. Feng, C.C. Philipp, A.S. Gamble, P.S. White und J.L. Templeton, *ibid.*, 10 (1991) 3504.
  - 12 (a) T.L. Brown und D.J. Darensbourg, Inorg. Chem., 6 (1967) 971; (b) A.R. Manning, J. Chem. Soc. A, (1967) 1984; (c) D.L. Beach, M. Dattilo und K.W. Barnett, J. Organomet. Chem., 140 (1977) 47.
  - 13 C.P. Horwitz und D.F. Shriver, Adv. Organomet. Chem., 23 (1984) 219.
  - 14 A.C. Filippou, unveröffentlichte Ergebnisse.
  - 15 (a) J.W. Faller und A.S. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 5852; (b) J.W. Faller, A.S. Anderson und A. Jakubowski, J. Organomet. Chem., 27 (1971) C47.
  - 16 (a) H.S. Gutowsky und C.H. Holm, J. Chem. Phys., 25 (1956) 1228; (b) H. Kessler, Angew. Chem., 82 (1970) 237; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 9 (1970) 219.
  - 17 M.D. Curtis und K-B. Shiu, Inorg. Chem., 24 (1985) 1213.