

Isonitril-substituierte Halbsandwich-Komplexe von Wolfram(IV)

Isonitrile Substituted Half Sandwich Complexes of Wolfram(IV)

Alexander Constantin Filippou* und Walter Grünleitner

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **44b**, 666–672 (1989); eingegangen am 13. März 1989

cis- and *trans*-Iodo(η^5 -cyclopentadienyl)(*tert*-butylisonitrile)(dicarbonyl)tungsten(II),
Triiodo(η^5 -cyclopentadienyl)(*tert*-butylisonitrile)(carbonyl)tungsten(IV),
Diiiodo(η^5 -cyclopentadienyl)(di-*tert*-butylisonitrile)(carbonyl)tungsten(IV) Iodide,
Diiiodo(η^5 -cyclopentadienyl)(tri-*tert*-butylisonitrile)tungsten(IV) Iodide,
Diiiodo(cyano)(η^5 -cyclopentadienyl)(di-*tert*-butylisonitrile)tungsten(IV)

A good entry to cyclopentadienyl substituted isonitrile complexes of W(IV) is provided by $\text{CpW}(\text{CO})(t\text{-BuNC})(\text{I})_3$ (**4**), prepared by oxidative decarbonylation of *cis*- or *trans*- $\text{CpW}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})\text{I}$ (**2**, **3**) with elemental iodine. The isomers **2** and **3**, separable by column chromatography on silica at low temperature, are easily obtained from $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{I}$ (**1**) and *t*-BuNC using Me_3NO as a decarbonylating agent. Compound **4** reacts with *t*-BuNC to yield a mixture of the cationic complexes $[\text{CpW}(\text{CO})(t\text{-BuNC})_2(\text{I})_2]\text{I}$ (**5**) and $[\text{CpW}(t\text{-BuNC})_3(\text{I})_2]\text{I}$ (**6**). The neutral cyano complex $\text{CpW}(\text{CN})(t\text{-BuNC})_2(\text{I})_2$ (**7**), resulting from the dealkylation of one *tert*-butylisonitrile ligand, is also obtained. The insoluble main product **5** is easily separated from **6** and **7**, and is converted with AgBF_4 to the corresponding BF_4 -salt $[\text{CpW}(\text{CO})(t\text{-BuNC})_2(\text{I})_2]\text{BF}_4$ (**8**). The soluble by-products **6** and **7** have been purified by column chromatography on silica. The composition and structure of the new complexes **4**–**8** have been derived from elemental analyses and spectroscopic investigations. The ionic nature of **6** and **8** has been confirmed by comparison of their conductivity data in 1,2 dichloroethane with that of NR_4^+X^- salts (R = alkyl; X = Br, I).

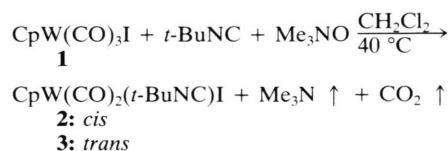
Untersuchungen von Lippard haben gezeigt, daß sich zwei Isonitril-Liganden in $[\text{M}(t\text{-BuNC})_6\text{X}]^+$ -Komplexen (M = Mo(II), W(II); X = Halogen) reduktiv zu einem Diaminoacetylen-Liganden koppeln lassen [1–3]. Struktur von Edukt und Produkt sowie Reaktionsbedingungen (z. B. die Anwesenheit einer Protonenquelle) lassen vermuten, daß bei dieser Reaktion zum Aufbau der Acetylen-Einheit, außer dem eigentlichen Kopplungsschritt, Redox- und Protonierungsschritte involviert sind. Jedoch konnten bis heute Zwischenstufen nicht isoliert werden, so daß der Reaktionsmechanismus unaufgeklärt geblieben ist.

In diesem Zusammenhang konnten wir zeigen, daß Protonen in elektronenreichen isonitrilsubstituierten Diethylamino- und Phenylcarbin-Komplexen eine saubere Kopplungsreaktion des Carbin- mit einem Isonitril-Liganden zu einer Acetylen-Einheit induzieren, und schlugen für die Lippard-Reaktion einen Mechanismus über isonitrilsubstituierte Carbin-komplex-Zwischenstufen vor [4,5]. Um diesen Mechanismus experimentell stützen zu können er-

schien es uns notwendig, den Bildungsweg des Carbin-Komplexes aufzuklären. Wir untersuchten dazu das Redoxverhalten von Isonitril-Komplexen des Molybdäns und Wolframs in einem aprotischen Lösungsmittel sowie dessen Reaktivität gegenüber Elektrophilen [6], entwickelten die Synthese erster cyclopentadienylsubstituierter Isonitril-Komplexe von Molybdän(IV) [7] und berichten hier über Ergebnisse zur Darstellung analoger Wolfram-Verbindungen.

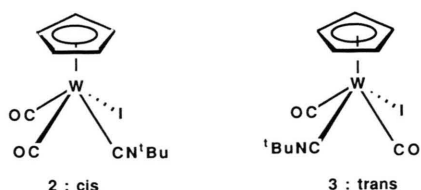
Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{I}$ (**1**) mit *t*-BuNC führt in Gegenwart eines Überschusses an Me_3NO in 85-proz. Ausbeute zum Isomerengemisch aus *cis*- und *trans*- $\text{CpW}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})\text{I}$ (**2**, **3**):



Im Gegensatz zum analogen Molybdän-Komplex $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{I}$ erfolgt in **1** die Substitution eines CO-Liganden durch *t*-BuNC nicht ohne die Zugabe von Me_3NO [7].

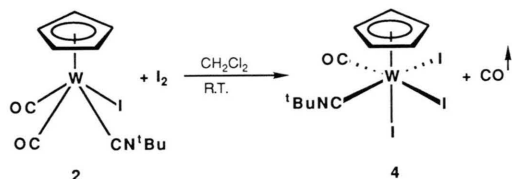
* Sonderdruckanforderungen an Dr. A. C. Filippou.



Durch Säulenchromatographie an Kieselgel bei 0 °C gelingt eine Trennung und Isolierung der isomerenreinen Komplexe **2** und **3** als rote, in Aceton, CH₂Cl₂, THF und Et₂O sehr gut, in Pentan dagegen wenig lösliche Pulver. In Lösung beobachtet man bei Raumtemperatur eine Isomerisierung, so daß die spektroskopische Charakterisierung bei tiefer Temperatur erfolgen muß.

Die Synthese des Isomerengemisches gelang bereits früher aus **1** und *t*-BuNC unter der katalytischen Wirkung von 2% [CpW(CO)₃]₂. Die Ausbeute lag jedoch hierbei mit 60% niedriger, und eine Trennung der Isomeren konnte nicht erzielt werden [8].

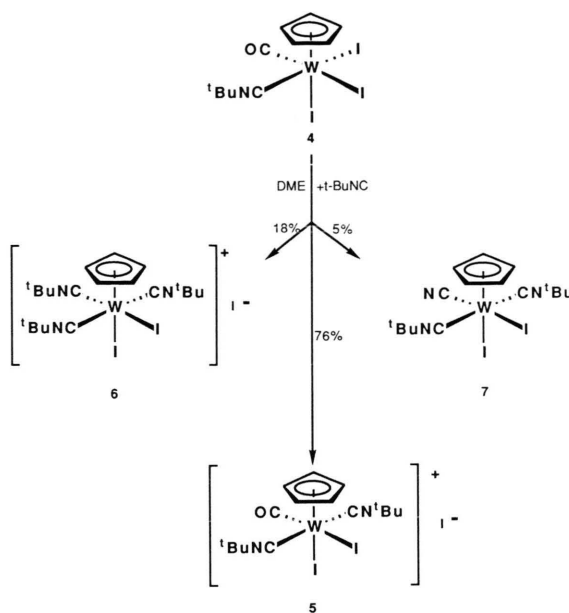
Die oxidative Decarbonylierung von **2** oder **3** mit I₂ führt in 96-proz. Ausbeute zum W(IV)-Komplex **4**:



4 fällt in Form orangebrauner Kristalle an, welche in Aceton, CH₂Cl₂ und THF sehr gut, in Et₂O und Pentan dagegen unlöslich sind.

4 ist weniger reaktiv als der analoge Molybdän-Komplex CpMo(CO)(*t*-BuNC)(I)₃ [7] und reagiert deshalb nicht mit *t*-BuNC in siedendem CH₂Cl₂. Eine Umsetzung beobachtet man erst bei 80 °C in DME (1,2-Dimethoxyethan), welche zu einem Gemisch der Verbindungen **5**, **6** und **7** führt (Schema 1).

Die ionische Verbindung **5** ist das Hauptprodukt der Reaktion. Sie läßt sich aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit in CH₂Cl₂ leicht von **6** und **7** abtrennen und in 76-proz. Ausbeute als gelbes, in DMF (N,N-Dimethylformamid) mäßig, in Aceton wenig, in CH₂Cl₂, THF und Et₂O dagegen unlösliches Pulver isolieren. Die Verbindungen **6** und **7** lassen sich chromatographisch voneinander trennen. **6** wird in 18-proz. Ausbeute als oranger, **7** in 5-proz. Ausbeute

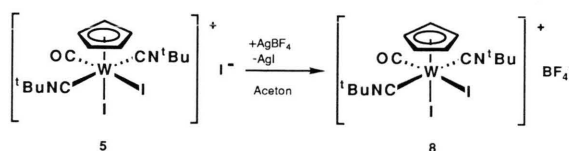


Schema 1

als violetter Feststoff isoliert. Beide sind in Aceton, CH₂Cl₂, THF und DME gut, in Et₂O und Pentan dagegen unlöslich.

Der Cyano-Ligand in **7** entsteht vermutlich durch die Abspaltung der *tert*-Butylgruppe eines Isonitril-Liganden. Eine ähnliche Desalkylierungsreaktion hat man bereits früher bei [M(*t*-BuNC)₇](PF₆)₂-Komplexen (M = Mo, W) in siedendem MeOH beobachtet, welche zur Bildung der Cyano-Komplexe [M(*t*-BuNC)₆(CN)]PF₆ geführt hat. Als möglicher Reaktionsweg wurde dabei die Eliminierung eines *tert*-Butylkations vorgeschlagen [9].

5 wird mit AgBF₄ in das analoge, besser lösliche, gelbe BF₄-Salz [CpW(CO)(*t*-BuNC)₂(I)₂]BF₄ (**8**) überführt:



Spektroskopische Untersuchungen

Die isomerenreinen Verbindungen **2** und **3** können erstmals infrarotspektroskopisch charakterisiert werden. Das Intensitätsverhältnis der bei höheren Wel-

Tab. I. $\nu(\text{C}\equiv\text{N}'\text{Bu})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Stretschwingungen von **2–8** in cm^{-1} ; Lsm.: CH_2Cl_2 (a), Aceton (b).

Komplex	Lsm.	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}'\text{Bu})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$
2	(a)	2147 w	–	1962 s, 1887 m
3	(a)	2129 w	–	1975 w, 1900 s
4	(a)	2188 s	–	2009 s
5	(b)	2214 s	–	2030 s
6	(a)	2210 sh, 2187 s	–	–
7	(a)	2187 s	2162 m	–
8	(b)	2211 s	–	2029 s

lenzahlen liegenden Absorptionsbande der symmetrischen CO-Stretschwingung zur bei tieferen Wellenzahlen liegenden Absorptionsbande der asymmetrischen CO-Stretschwingung ist in **2** und **3** von der relativen Lage der CO-Liganden (*cis* oder *trans*) abhängig (Tab. I). Dieser Befund stimmt mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen an $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{LX}$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = 2\text{e-Ligand}$; $\text{X} = \text{Alkyl}, \text{Acyl}, \text{Halogen}$) überein [7, 10, 11]. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{N}'\text{Bu})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden von **2** und **3** liegen bei tieferen Wellenzahlen als die analogen Banden von *cis*- und *trans*- $\text{CpMo}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})\text{I}$ [7].

Die beim Übergang von **2** oder **3** zu **4** beobachtete Verschiebung der $\nu(\text{C}\equiv\text{N}'\text{Bu})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden nach höheren Wellenzahlen hängt mit der geringeren Elektronendichte am Wolfram (höhere Oxidationszahl) und der damit verbundenen Schwächung der Metall-Isonitril- und Metall-CO-Rückbindung in **4** zusammen. Aus dem gleichen Grund liegen in der ionischen Verbindung **5** die $\nu(\text{C}\equiv\text{N}'\text{Bu})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden bei höheren Wellenzahlen als in **4**.

Der Austausch des Anions I^- in **5** durch BF_4^- in **8** übt erwartungsgemäß einen geringen Einfluß auf die Lage der Isonitril- und CO-Banden aus. Auch ihre Spektren in KBr ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) sind bis auf die intensiven Absorptionsbanden für die $\nu(\text{B-F})$ -Stretschwingungen des BF_4^- -Anions bei $1108\text{--}1083\text{ cm}^{-1}$ deckungsgleich [6].

Komplex	$(\text{CH}_3)_3\text{CNC}$	Me_3CNC	C_5H_5	Me_3CNC	CO	t (°C)
2	30,5	58,7	91,9	140,3	228,1; 237,3	–20
3	30,7	59,7	90,6	149,0	218,3	–20
4	29,8	60,4	93,3	127,7	196,9	20
6	29,7 ^a 29,8	59,9 ^a 60,3	91,9	125,5 ^a 126,7	–	0

Die Bande für die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Stretschwingung des Cyano-Liganden in **7** liegt bei 2162 cm^{-1} . Ein Vergleich mit der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Absorptionsbande von $\text{N}[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]^+\text{CN}^-$ (2114 cm^{-1} in CH_2Cl_2) [6] zeigt, daß der Cyano-Ligand in **7** als guter σ -Donor und schwacher π -Akzeptor wirkt [12].

¹H-NMR-Spektren

Im Einklang mit früheren Befunden erscheint das Cp-Signal vom *trans*-Isomer **3** bei höherem Feld als das Cp-Signal vom *cis*-Isomer **2** [7, 13, 14].

Für die *trans*-ständig zueinander angeordneten, chemisch äquivalenten *tert*-Butylisonitril-Liganden in **5**, **7** und **8** beobachtet man jeweils ein Singulett (Tab. II). Dagegen zeigen in **6** die zwei Singulett bei 1,57 und 1,59 ppm das Vorliegen von zwei chemisch nicht äquivalenten Sorten von Isonitril-Liganden im Verhältnis 1/2.

Tab. II. ¹H-NMR-Daten der Komplexe **2–8**; Lsm.: CD_2Cl_2 (a), DMF-d_7 (b); chem. Verschiebungen in ppm rel. CDHCl_2 ($\delta = 5,32\text{ ppm}$), DMF-d_7 ($\delta = 2,74\text{ ppm}$); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern. ^c Signal für die *trans*-ständig zueinander angeordneten Isonitril-Liganden.

Komplex	$\text{CN}(\text{CH}_3)_3$	C_5H_5	t (°C)	Lsm.
2	1,47 (9, s)	5,57 (5, s)	–20	(a)
3	1,47 (9, s)	5,39 (5, s)	–20	(a)
4	1,56 (9, s)	5,69 (5, s)	20	(a)
5	1,64 (18, s)	6,54 (5, s)	70	(b)
6	1,57 (9, s); 1,59 (18, s) ^c	5,77 (5, s)	0	(a)
7	1,58 (18, s)	5,31 (5, s)	20	(a)
8	1,60 (18, s)	6,08 (5, s)	20	(a)

¹³C-NMR-Spektren

Die CO-Liganden sind im *trans*-Isomer **3**, anders als im *cis*-Isomer **2**, chemisch äquivalent und geben ein Signal (Tab. III).

Tab. III. ¹³C-NMR-Daten der Komplexe **2–4** und **6** in CD_2Cl_2 ; chem. Verschiebungen in ppm rel. CD_2Cl_2 ($\delta = 53,8\text{ ppm}$).

^a Signal für die *trans*-ständig zueinander angeordneten Isonitril-Liganden.

In Carbonyl- und Isonitril-Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe führt eine stärkere Metall-Carbonyl- und Metall-Isonitril-Rückbindung zu einer Entschirmung des Carbonyl- und Isonitril-C-Signals [15–19]. Demzufolge ordnen wir in **2** das C-Signal bei 228,1 ppm dem *trans*-ständig zum Isonitril-Liganden, das C-Signal bei 237,3 ppm dem *trans*-ständig zum Iodid-Liganden angeordneten CO-Liganden zu. Aus dem gleichen Grund liegt das Isonitril-C-Signal im *trans*-Isomer **3** (*trans*-Anordnung des *tert*-Butylisonitril- zum Iodid-Liganden) bei tieferem Feld ($\delta = 149,0$ ppm) als das analoge Signal ($\delta = 140,3$ ppm) im *cis*-Isomer **2** (*trans*-Anordnung des *tert*-Butylisonitril- zu einem CO-Liganden). Die schwächere Metall-Isonitril- und Metall-Carbonyl-Rückbindung im W(IV)-Komplex **4** führt (im Vergleich zu den W(II)-Verbindungen **2** und **3**) zu einer Hochfeldverschiebung des Isonitril- und Carbonyl-C-Signals.

Massenspektren

Die Verbindungen **2–7** zeigen bei der Elektronenstoßionisation ein einheitliches Fragmentierungsverhalten. Ausgehend vom Molekülion (bei den ionischen Verbindungen **5** und **6** vom Kation) beobachtet man, wie bei den analogen Mo(II)- und Mo(IV)-Komplexen [7], die Abspaltung der CO-, *t*-BuNC- oder Iodid-Liganden sowie eine Fragmentierung der *tert*-Butylisonitril-Liganden unter Abspaltung von Isobuten ($\text{CMe}_2=\text{CH}_2$).

Leitfähigkeitsmessungen

Die Äquivalentleitfähigkeit der Komplexe **6** und **8** in 1,2-Dichlorethan ist vergleichbar groß mit der Äquivalentleitfähigkeit von Molybdän-Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung sowie von NR_4^+X^- -Salzen ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$; $\text{X} = \text{Br}$, I) (Tab. V). Bei allen Verbindungen wurde die Konzentrationsabhängigkeit von Λ gemessen. Λ nimmt mit zunehmender Konzentration der Elektrolyt-Lösung ab [6]. Dagegen leiten Lösungen von **4** und **7** in 1,2-Dichlorethan den Strom nicht. **4** und **7** liegen somit in Lösung nicht ionisch vor [20].

Diskussion

Die oxidative Decarbonylierung der W(II)-Isomere *cis*- und *trans*- $\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})\text{I}$ (**2**, **3**) mit Iod führt nahezu quantitativ zu $\text{CpW}(\text{CO})(\text{t-BuNC})(\text{I})_3$ (**4**) und eröffnet somit einen einfachen Weg zu Cp-

Tab. IV. Massenspektren der Komplexe **2–7**; m/e -Werte bezogen auf das ^{184}W -Isotop.

Komplex	m/e	Fragmentierung
2, 3	515	M^{+a}
	487	$[\text{M}-\text{CO}]^+$
	431	$[\text{M}-\text{CO}-\text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$
	403	$[\text{M}-2\text{CO}-\text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$ (Basispeak)
	376	$[\text{M}-2\text{CO}-\text{t-BuNC}]^+$
	249	$[\text{M}-2\text{CO}-\text{t-BuNC}-\text{I}]^+$
	388	$[\text{M}-\text{I}]^+$
	332	$[\text{M}-\text{I}-\text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$
	304	$[\text{M}-\text{I}-\text{CMe}_2=\text{CH}_2-\text{CO}]^+$
4	713	$[\text{M}-\text{CO}]^+$
	630	$[\text{M}-\text{CO}-\text{t-BuNC}]^+$
	586	$[\text{M}-\text{CO}-\text{I}]^+$
	530	$[\text{M}-\text{CO}-\text{I}-\text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$
	503	$[\text{M}-\text{CO}-\text{t-BuNC}-\text{I}]^+$ (Basispeak)
	376	$[\text{M}-\text{CO}-\text{t-BuNC}-2\text{I}]^+$
5	697	K^{+b}
	669	$[\text{K}-\text{CO}]^+$
	613	$[\text{K}-\text{CO}-\text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$
	486	$[\text{K}-\text{CO}-\text{CMe}_2=\text{CH}_2-\text{I}]^+$
	430	$[\text{K}-\text{CO}-2\text{CMe}_2=\text{CH}_2-\text{I}]^+$ (Basispeak)
	570	$[\text{K}-\text{I}]^+$
	542	$[\text{K}-\text{I}-\text{CO}]^+$
	443	$[\text{K}-2\text{I}]^+$
	387	$[\text{K}-2\text{I}-\text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$
6	752	K^+ (Basispeak)
	696	$[\text{K}-\text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$
	669	$[\text{K}-\text{t-BuNC}]^+$
	613	$[\text{K}-\text{t-BuNC}-\text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$
	586	$[\text{K}-2\text{t-BuNC}]^+$
	530	$[\text{K}-2\text{t-BuNC}-\text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$
	625	$[\text{K}-\text{I}]^+$
	542	$[\text{K}-\text{I}-\text{t-BuNC}]^+$
	486	$[\text{K}-\text{I}-\text{t-BuNC}-\text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$
7	695	M^+
	568	$[\text{M}-\text{I}]^+$
	429	$[\text{M}-\text{I}-\text{t-BuNC}-\text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$ (Basispeak)
	402	$[\text{M}-\text{I}-2\text{t-BuNC}]^+$
	556	$[\text{M}-\text{t-BuNC}-\text{CMe}_2=\text{CH}_2]^+$
	529	$[\text{M}-2\text{t-BuNC}]^+$

^a Molekülion; ^b Kation bei den ionischen Verbindungen **5** und **6**.

Tab. V. Äquivalentleitfähigkeit Λ in $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ von **6**, **8**, analogen Molybdän-Komplexen und NR_4^+X^- -Salzen in 1,2-Dichlorethan bei 19,7 °C.

Verbindung	Λ	c (mol/l)
$[\text{CpW}(\text{t-BuNC})_3(\text{I})_2]\text{I}$ (6)	23	$4,8 \cdot 10^{-4}$
$[\text{CpW}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_2(\text{I})_2]\text{BF}_4$ (8)	29	$1,9 \cdot 10^{-4}$
$[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_3(\text{I})_2]\text{I}$	23	$4,9 \cdot 10^{-4}$
$[\text{CpMo}(\text{t-BuNC})_3(\text{I})_2]\text{BF}_4$	25	$4,1 \cdot 10^{-4}$
$[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]\text{I}$	27	$6,9 \cdot 10^{-4}$
$[\text{N}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4]\text{I}$	23	$12,6 \cdot 10^{-4}$
$[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]\text{Br}$	22	$10,5 \cdot 10^{-4}$
$[\text{N}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4]\text{Br}$	26	$5,8 \cdot 10^{-4}$

Verbindungen von W(IV) mit *tert*-Butylisonitril-Liganden. Dabei zeigt sich zwischen **4** und dem analogen Mo-Komplex $\text{CpMo}(\text{CO})(t\text{-BuNC})(\text{I})_3$ ein deutlicher Unterschied im Reaktionsverhalten gegenüber *t*-BuNC. So führt die Umsetzung von $\text{CpMo}(\text{CO})(t\text{-BuNC})(\text{I})_3$ mit *t*-BuNC unter CO-Substitution und Verdrängung von einem bzw. zwei Iodid-Liganden aus der Koordinationssphäre des Molybdäns durch *t*-BuNC schrittweise zum carbonylfreien, mono- und dikationischen Mo(IV)-Komplex $[\text{CpMo}(t\text{-BuNC})_3(\text{I})_2]\text{I}$ und $[\text{CpMo}(t\text{-BuNC})_4(\text{I})](\text{I})_2$ [7]. Dagegen bleibt die Reaktion von $\text{CpW}(\text{CO})(t\text{-BuNC})(\text{I})_3$ mit *t*-BuNC auf der Stufe des carbonylhaltigen, kationischen W(IV)-Komplexes $[\text{CpW}(\text{CO})(t\text{-BuNC})_2(\text{I})_2]\text{I}$ (**5**) stehen. Daneben bilden sich in geringer Ausbeute das CO-Substitutionsprodukt von **5** $[\text{CpW}(t\text{-BuNC})_3(\text{I})_2]\text{I}$ (**6**) und der Cyano-Komplex $\text{CpW}(\text{CN})(t\text{-BuNC})_2(\text{I})_2$ (**7**).

Eine gezielte Darstellung von **6** aus **5** und *t*-BuNC durch thermische CO-Substitution gelingt nicht. Außer **6** entstehen dabei **7** und andere Nebenprodukte unbekannter Zusammensetzung [6].

Wir schlagen für die Komplexe **4–8** eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie um das W(IV)-Zentrum mit einer *trans*-Anordnung des pentahaptogebundenen Cp-Liganden zu einem Iodid-Liganden vor. Sowohl die spektroskopischen Daten von **4–8** als auch die früher durchgeführten Röntgenstrukturanalysen an den Mo(IV)-Komplexen ähnlicher Zusammensetzung $[\text{CpMo}(t\text{-BuNC})_4(\text{I})](\text{I})_2$ [7] und $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{I})_3$ [21] unterstützen experimentell diesen Vorschlag. Dabei fällt auf, daß gute π -Akzeptoren (CO-Liganden) und gute π -Donoren (Iodid-Liganden) in der äquatorialen Ebene *trans*-ständig zueinander angeordnet sind.

Experimenteller Teil

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

Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N_2 - oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet (DME und Et_2O über Na, Pentan über CaH_2 , Aceton über CaCl_2 und dynamische Trocknung mit Molekularsieb 3 Å, CH_2Cl_2 und

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 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 Kieselgel 60, Akt. I, welches vorher im HV getrocknet und mit Stickstoff beladen wurde.

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit dem Leitfähigkeitsmeßgerät der Firma WTW, Modell LF 2000, in einem thermostatisierbaren Schlenkrohr unter schwachem Argon-Strom, um eine Verdunstung des Lösungsmittels und eine damit verbundene Konzentrationsänderung während der Messung zu verhindern. Sämtliche Verbindungen wurden unter Argon abgewogen und die Konzentration durch Zugabe definierter Lösungsmittelvolumina eingestellt. Die Zellkonstante der Meßzelle (LTA 01, Firma WTW) wurde mit einer 0,01-m-KCl-Eichlösung, deren spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur genau bekannt ist, bestimmt. Die Temperatur sowohl der Eichlösung als auch der Meßlösungen wurde mit einem auf die Temperatur des Eiswassers geeichten Lauda-Digital-Thermometer R42/2 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01^\circ\text{C}$ gemessen.

Wasserfreies Me_3NO wurde durch Sublimation von $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im HV bei 80°C erhalten. *t*-BuNC wurde nach [22] hergestellt. Die Synthese der aus der Literatur bekannten Verbindung **1** wurde modifiziert. Sie erfolgte, in Analogie zur Darstellung von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{I}$ [7], aus $\text{W}(\text{CO})_6$ über $\text{Na}[\text{CpW}(\text{CO})_3]$ und dessen anschließende Oxidation mit Iod in THF in 80-proz. Ausbeute [20].

cis- und *trans*-Iodo(pentahaptocyclopentadienyl)(*tert*-butylisonitril)(dicarbonyl)wolfram (**2**, **3**)

Zu einer Lösung von 910 mg (1,98 mmol) **1** in 50 ml CH_2Cl_2 gibt man bei R.T. 0,25 ml (2,21 mmol) *t*-BuNC und 190 mg (2,53 mmol) Me_3NO und erhitzt 3 h unter Rückfluß. Anschließend zieht man die rote Lösung auf Kieselgel auf und chromatographiert bei 0°C . Mit Pentan/ Et_2O (5/1) eluiert man eine rote Zone, aus welcher nach Abziehen des Lösungsmittels bei -20°C das *cis*-Isomer **2** als rotes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 370 mg (36% bez. auf **1**).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{INO}_2\text{W}$ (515,00)

Ber. C 27,99 H 2,74 I 24,64 N 2,72 O 6,21 W 35,70,
Gef. C 28,03 H 2,71 I 24,40 N 2,76 O 6,27 W 36,29.

Anschließend eluiert man mit Pentan/ Et_2O (2/1) das *trans*-Isomer **3**. Nach Entfernung des Lösungs-

mittels aus dem roten Eluat bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bleibt **3** als rotes, mikrokristallines Pulver zurück. Ausbeute: 500 mg (49% bez. auf **1**).

Die Charakterisierung von **3** erfolgte durch ihr IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum.

Triiodo(pentahaptocyclopentadienyl)(tert-butylisonitril)(carbonyl)wolfram (4)

Zu einer Lösung von 870 mg (1,69 mmol) **2** bzw. **3** in 50 ml CH_2Cl_2 gibt man bei R.T. 430 mg (1,69 mmol) I_2 zu, rührt 24 h, filtriert die rote Lösung über Kieselgel ab, engt das Filtrat auf einige ml ein und fällt mit einer Et_2O /Pentan-Mischung (1/2) **4** aus. Orangebraunes, mikrokristallines Pulver. Zsp.: $128\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ausbeute: 1,2 g (96% bez. auf **2** bzw. **3**).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{I}_3\text{N}_3\text{OW}$ (740,80)

Ber. C 17,83 H 1,90 I 51,39 N 1,89 O 2,16 W 24,82,

Gef. C 17,96 H 2,00 I 51,03 N 1,81 O 2,39 W 23,83.

Diiodo(pentahaptocyclopentadienyl)(di-tert-butylisonitril)(carbonyl)wolframiodid (5),

Diiodo(pentahaptocyclopentadienyl)(tri-tert-butylisonitril)wolframiodid (6),

Diiodo(cyano)(pentahaptocyclopentadienyl)(di-tert-butylisonitril)wolfram (7)

Eine Lösung von 600 mg (0,81 mmol) **4** in 50 ml DME wird mit 0,30 ml (2,65 mmol) *t*-BuNC versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei scheidet sich **5** als gelber Feststoff ab. Die überstehende rote Lösung wird abdekantiert, der Feststoff zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 ausgewaschen und anschließend im HV getrocknet. Zsp.: $195\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ausbeute: 510 mg (76% bez. auf **4**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{I}_2\text{N}_2\text{OW}$ (823,94)

Ber. C 23,32 H 2,81 I 46,21 N 3,40 O 1,94 W 22,31,

Gef. C 23,24 H 2,79 I 44,74 N 3,45 O 2,17 W 23,27.

Die vereinigten CH_2Cl_2 /DME-Lösungen werden auf einige ml eingengt und an Kieselgel bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 /Aceton (10/1) eluiert man eine rote Zone, welche erst nach erneuter chro-

matographischer Reinigung in eine violette Hauptfraktion und eine rote Nebenfraktion getrennt wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels aus der Hauptfraktion erhält man **7** als violettes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 30 mg (5% bez. auf **4**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{I}_2\text{N}_3\text{W}$ (695,04)

Ber. C 27,65 H 3,34 I 36,52 N 6,05 W 26,45,

Gef. C 27,78 H 3,43 I 36,27 N 5,83 W 25,88.

Mit CH_2Cl_2 /Aceton eluiert man anschließend eine zweite rote Fraktion, aus welcher nach dem Einengen des Lösungsmittels auf wenige ml **6** mit einer Et_2O /Pentan-Mischung (1/3) als oranges Pulver ausgefällt wird. Zsp.: $93\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ausbeute: 130 mg (18% bez. auf **4**).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{I}_3\text{N}_3\text{W}$ (879,06)

Ber. C 27,33 H 3,67 I 43,31 N 4,78 W 20,91,

Gef. C 27,22 H 3,85 I 42,73 N 4,59 W 20,53.

Diiodo(pentahaptocyclopentadienyl)(di-tert-butylisonitril)(carbonyl)wolframtetrafluoroborat (8)

Eine Suspension von 150 mg (0,18 mmol) **5** in 25 ml Aceton wird bei R.T. mit einer Lösung von 36 mg (0,18 mmol) AgBF_4 in 5 ml Aceton versetzt und 24 h unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend gibt man 120 ml Aceton dazu, filtriert die Suspension über Celite ab, engt das gelbe Filtrat auf wenige ml ein und fällt **8** mit Et_2O aus. Hellgelbes, mikrokristallines Pulver. Zsp.: $135\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ausbeute: 120 mg (85% bez. auf **5**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{I}_2\text{N}_2\text{OW}$ (783,84)

Ber. C 24,52 H 2,96 I 32,38 N 3,57 W 23,46,

Gef. C 24,39 H 2,89 I 32,36 N 3,45 W 22,98.

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

- [1] C. T. Lam, P. W. R. Corfield und S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 617 (1977).
- [2] P. W. R. Corfield, L. M. Baltusis und S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **20**, 922 (1981).
- [3] C. M. Giandomenico, C. T. Lam und S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1263 (1982).
- [4] A. C. Filippou, *Advances in Metal Carbene Chemistry*, im Druck.
- [5] A. C. Filippou, *Polyhedron*, im Druck.
- [6] A. C. Filippou, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] A. C. Filippou, W. Grünleitner und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [8] N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **218**, 337 (1981).
- [9] C. M. Giandomenico, L. H. Hanau und S. J. Lippard, *Organometallics* **1**, 142 (1982).
- [10] D. L. Beach und K. W. Barnett, *J. Organomet. Chem.* **97**, C27 (1975).
- [11] D. L. Beach, M. Dattilo und K. W. Barnett, *J. Organomet. Chem.* **140**, 47 (1977).
- [12] Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New York (1986).
- [13] R. B. King und M. S. Saran, *Inorg. Chem.* **13**, 364 (1974).
- [14] J. W. Faller und A. S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5852 (1970).
- [15] L. J. Todd und J. R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **77**, 1 (1974).
- [16] D. L. Cronin, J. R. Wilkinson und L. J. Todd, *J. Magn. Reson.* **17**, 353 (1975).
- [17] A. C. Filippou, E. O. Fischer und R. Paciello, *J. Organomet. Chem.* **347**, 127 (1988).
- [18] A. C. Filippou und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **352**, 141 (1988).
- [19] A. C. Filippou und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [20] W. Grünleitner, Diplomarbeit, Technische Universität München (1988).
- [21] B. S. Erler, J. C. Dewan, S. J. Lippard und D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* **20**, 2719 (1981).
- [22] J. Casanova, N. D. Werner und R. E. Schuster, *J. Org. Chem.* **31**, 3473 (1966).