

Proton-induzierte Kopplung eines *tert*-Butylisonitril- mit einem Phenylcarbin-Liganden am Wolfram

Proton-Induced Coupling of one *tert*-Butylisonitrile with one Phenylcarbyne Ligand at Tungsten

Alexander Constantin Filippou* und Walter Grünleitner

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

Z. Naturforsch. **44b**, 1023–1034 (1989); eingegangen am 19. April 1989

trans-Bromo(tetra-*tert*-butylisonitrile)(phenylcarbyne)tungsten,
Dibromo(tri-*tert*-butylisonitrile)((*tert*-butylamino)phenylacetylene)tungsten,
Diiodo(tri-*tert*-butylisonitrile)((*tert*-butylamino)phenylacetylene)tungsten,
trans-Bromo(tetra-*tert*-butylisonitrile)((*tert*-butylamino)phenylacetylene)tungsten Hexafluorophosphate,
trans-Iodo(tetra-*tert*-butylisonitrile)((*tert*-butylamino)phenylacetylene)tungsten Hexafluorophosphate

A good entry to highly substituted phenylcarbyne complexes of tungsten containing *tert*-butylisonitrile ligands is provided via $\text{Br}(\text{CO})_2(\text{pic})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (**1**) (pic: γ -picoline). The first step includes the replacement of the picoline ligands in **1** by *t*-BuNC in refluxing CH_2Cl_2 to give $\text{Br}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (**2**) in high yield. Complex **2** is then transformed with excess *t*-BuNC in toluene at 90 °C to the carbonyl free carbyne complex *trans*- $\text{Br}(t\text{-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (**3**). The monocarbonyl substituted analogue of **3**, $\text{Br}(\text{CO})(t\text{-BuNC})_3\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (**4**), is observed by IR spectroscopy as an intermediate of this reaction. Its preparation is achieved by the CoCl_2 catalyzed decarbonylation of **2** in the presence of one equivalent of *t*-BuNC. *trans*- $\text{Br}(t\text{-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (**3**) and the analogous iodo compound *trans*- $\text{I}(t\text{-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (**5**) react with HX (X = Br, I) to give respectively, $\text{Br}_2(t\text{-BuNC})_3\text{W}[(t\text{-Bu})\text{HN}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (**6**) and $\text{I}_2(t\text{-BuNC})_3\text{W}[(t\text{-Bu})\text{HN}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (**7**) in high yield. Complexes **6** and **7** contain a 4e-donor acetylene ligand resulting from the proton induced coupling of one *tert*-butylisonitrile with the phenylcarbyne ligand at the tungsten center. The reaction of complex **4** with HBr leads also to the coupling product $\text{Br}_2(\text{CO})(t\text{-BuNC})_2\text{W}[(t\text{-Bu})\text{HN}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]$ (**8**), the carbonyl containing analogue of **6**, in low yield. With one equivalent of *t*-BuNC and TiPF_6 compounds **6** and **7** are converted to the cationic complexes $[\text{Br}(t\text{-BuNC})_4\text{W}[(t\text{-Bu})\text{HN}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]]^+\text{PF}_6^-$ (**9**) and $[\text{I}(t\text{-BuNC})_4\text{W}[(t\text{-Bu})\text{HN}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]]^+\text{PF}_6^-$ (**10**) respectively. The analogous chloro compound $[\text{Cl}(t\text{-BuNC})_4\text{W}[(t\text{-Bu})\text{HN}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5]]^+\text{PF}_6^-$ (**11**) is obtained by halogen exchange from **10** and PPN^+Cl^- . The composition and structure of the new complexes **3**, **4**, and **6–11** have been determined by elemental analyses, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and mass spectra.

Einleitung

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe vom Fischer-Typ reagieren sowohl mit Nucleophilen als auch mit Elektrophilen und zeigen daher ein vielfältiges Reaktivitätsmuster.

Der Angriff von Nucleophilen erfolgt entweder am Carbin-Kohlenstoff oder am Metall und ist grenz-orbitalkontrolliert [1, 2]. Die zahlreichen Synthesen neuartiger Carben-Komplexe aus kationischen Carbin-Komplexen mit anionischen Nucleophilen sind repräsentativ für Reaktionen am Carbin-Kohlenstoff [3–9], die Bildung substituierter Carbin-Komplexe der Zusammensetzung $\text{X}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n\text{M}\equiv\text{CR}$ (X = Cl, Br, I; n = 1–4; L = PPh_3 , $\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$,

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, AsPh_3 , *t*-BuNC, PMe_3 , Alken; L_2 = 2,2'-Bi-pyridin, 1,10-Phenanthrolin; R = Me, Ph, NET_2) aus $\text{X}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$ und L charakteristisch für einen nucleophilen Angriff am Metall [10–21]. Darüber hinaus sind nucleophil-induzierte Carbin-Carbonyl-Kopplungsreaktionen, welche zur Bildung neutraler oder anionischer Ketenyl-Komplexe führen [22–26], von besonderer Bedeutung für das Verständnis des Reaktionsablaufs von metallkatalysierten CO-Reduktionen mit molekularem H_2 [27, 28].

Das Reaktionsverhalten von Carbin-Komplexen gegenüber Elektrophilen ist dagegen nicht so intensiv untersucht worden. Bisherige Studien konzentrierten sich hauptsächlich auf Reaktionen mit Protonen [16, 29–35] und anderen Elektrophilen wie AlMe_3 , SiMe_3X (X = I, OTf), BH_3 , CO_2 und MeOTf [36–40]. Ähnlich wie bei den Reaktionen mit Nucleophilen beobachtet man hierbei einen Angriff des

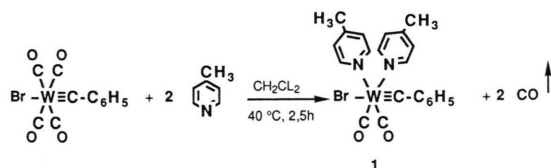
* Sonderdruckanforderungen an Dr. A. C. Filippou.

Elektrophils entweder am Carbin-Kohlenstoff oder am Metall. Entsprechend sind elektrophil-induzierte CC-Kopplungsreaktionen in Carbin-Komplexen selten [34].

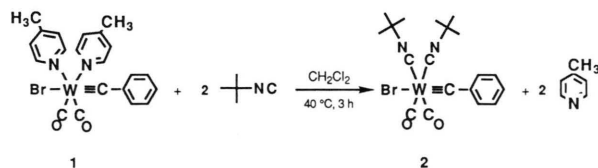
In diesem Zusammenhang fanden wir, daß Protonen in isonitril-substituierten Carbin-Komplexen der Zusammensetzung $\text{I}(\text{CO})_n(t\text{-BuNC})_{4-n}\text{W}\equiv\text{CNet}_2$ ($n = 1, 2$) eine Kopplung des Carbin- mit einem *tert*-Butylisonitril- zu einem Alkin-Liganden induzieren [41]. Diese elektrophil-induzierte Kopplungsreaktion ist von besonderer Bedeutung, da sie einen postulierten Mechanismus über Carbinkomplex-Zwischenstufen für die von Lippard *et al.* entdeckte reduktive Kopplung von zwei Isonitril-Liganden an einem Übergangsmetallzentrum experimentell stützt [42, 43]. Wir sind deswegen der Frage nachgegangen, welchen Einfluß die Art des Carbin-Liganden auf die Kopplungsreaktion hat, und berichten hier über Reaktionen von *tert*-Butylisonitril-substituierten Phenylcarbin-Komplexen mit HX (X = Br, I).

Präparative Ergebnisse

$\text{Br}(\text{CO})_2(\text{pic})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (pic: γ -Picolin) (**1**) wird in Analogie zu anderen pyridin-substituierten Carbin-Komplexen [10, 11, 18, 44] aus *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ und γ -Picolin in siedendem CH_2Cl_2 quantitativ hergestellt und als ockerfarbenes, mikrokristallines, in CH_2Cl_2 sehr gut, in Et_2O und Pentan dagegen unlösliches Pulver isoliert:

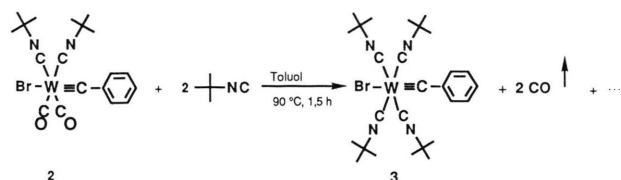


Die Synthese von $\text{Br}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (**2**) wird modifiziert. Sie erfolgt aus **1** durch Austausch der Picolin-Liganden gegen *t*-BuNC in siedendem CH_2Cl_2 in praktisch quantitativer Ausbeute:



Der Komplex **2** wurde bereits früher aus *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ und *t*-BuNC mit 66% Ausbeute hergestellt. Er ähnelt in seinen Eigenschaften dem analogen Iodo-Derivat $\text{I}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ [44].

Der Austausch der zwei CO-Liganden in **2** gegen *t*-BuNC gelingt erst unter drastischeren Bedingungen (90 °C, Toluol) und führt zum carbonylfreien Carbin-Komplex **3**:

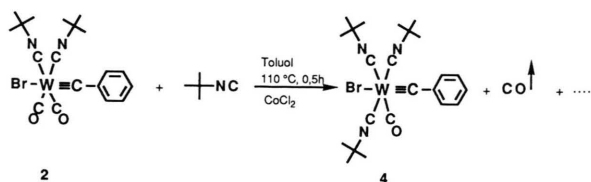


Auffallend ist die verglichen mit $\text{I}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ höhere Reaktivität von **2** gegenüber *t*-BuNC, welche sich in einer Verkürzung der Reaktionszeit für die thermische Decarbonylierung von 5 h in $\text{I}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ [44] auf 1,5 h in **2** dokumentiert.

3 wird mit 40% Ausbeute als rotes, mikrokristallines, in CH_2Cl_2 , Toluol und Et_2O gut, in Pentan dagegen wenig lösliches Pulver isoliert. Die niedrige Ausbeute ist auf die Bildung von braunen Nebenprodukten unbekannter Zusammensetzung zurückzuführen, welche bei der chromatographischen Reinigung von **3** an Al_2O_3 nicht eluiert werden können.

Versuche zur Erhöhung der Ausbeute an **3** blieben erfolglos. So übt ein Wechsel des Lösungsmittels von Toluol zu DME (1,2-Dimethoxyethan) keinen Einfluß auf die Ausbeute aus. In diesem Zusammenhang wurde auch die photochemische Decarbonylierung von **2** in Gegenwart von *t*-BuNC in THF und Toluol untersucht. Sie führt jedoch zur Bildung von Produkten unbekannter Zusammensetzung und nicht zu **3** [45].

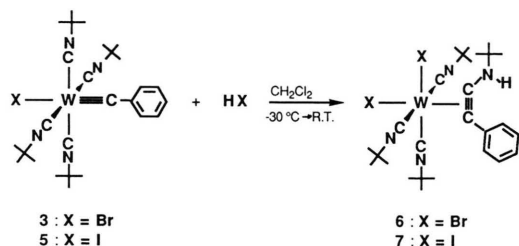
Bei der Umsetzung von **2** mit *t*-BuNC beobachtet man intermediär die Bildung des trisubstituierten Carbin-Komplexes $\text{Br}(\text{CO})(t\text{-BuNC})_3\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (**4**). Dieser Weg eignet sich jedoch nicht für die Synthese von **4**, da **4** trotz Variation des Molverhältnisses von **2** zu *t*-BuNC stets als Gemisch mit **3** anfällt und sich darüber hinaus von **3** nur schwer chromatographisch trennen läßt [45]. Die ausschließliche Bildung von **4** gelingt dagegen durch die CoCl_2 -katalysierte thermische Decarbonylierung von **2** mit einem Äquivalent *t*-BuNC in Toluol:



4 wird nach chromatographischer Reinigung als oranges, in CH_2Cl_2 , Toluol und Et_2O gut, in Pentan dagegen wenig lösliches Pulver mit 60% Ausbeute isoliert.

CoCl_2 wurde bereits früher als Katalysator für die stufenweise Synthese von $\text{M}(\text{CO})_{6-n}(\text{RNC})_n$ aus $\text{M}(\text{CO})_6$ und RNC ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; n = 1-3$; $\text{R} = \text{Me}, t\text{-Bu}$) erfolgreich eingesetzt. Der Mechanismus der Reaktion konnte nicht aufgeklärt werden, obwohl der aus CoCl_2 und RNC entstehende Komplex $\text{Co}(\text{RNC})_4\text{Cl}_2$ als die eigentliche katalytische Spezies nachgewiesen werden konnte [46, 47].

Die Verbindung **3** reagiert mit HBr ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} + \text{N}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4^+\text{Br}^-$) in CH_2Cl_2 zu **6**. Der kürzlich beschriebene, zu **3** analoge Iodo-Komplex $\text{trans-I}(t\text{-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (**5**) reagiert mit HI ($\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O} + \text{NEt}_4^+\text{I}^-$) in gleicher Weise zu **7**:

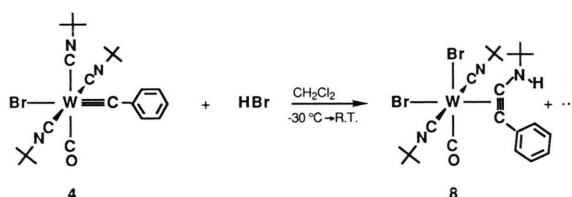


Nach chromatographischer Reinigung läßt sich **6** als blaues und **7** als grünes Pulver mit jeweils 85% Ausbeute isolieren. Beide sind in CH_2Cl_2 und Toluol sehr gut, in Et_2O mäßig und in Pentan unlöslich. Aufgrund ihrer spektroskopischen Daten werden sie am besten als 18e-Komplexe mit einem als Vierelek-

tronen-Donor wirkenden Alkin-Liganden beschrieben, welcher durch die Kopplung des Phenylcarbin mit einem *tert*-Butylisocyanid-Liganden entstanden ist.

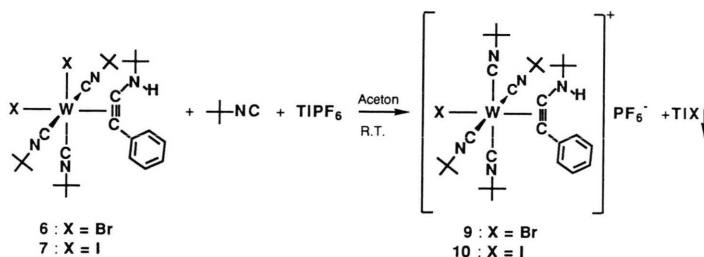
Die Kopplungsreaktion wird nicht durch die Nucleophile Br^- oder I^- induziert, da **3** bzw. **5** mit $\text{N}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4^+\text{Br}^-$ bzw. NEt_4^+I^- bei R.T. in CH_2Cl_2 nicht reagieren. Wir sind deswegen der Ansicht, daß die Umsetzungen von **3** und **5** mit HBr und HI zu den seltenen Beispielen von CC-Kopplungsreaktionen in Carbin-Komplexen gehören, welche durch Protonen initiiert werden.

HBr induziert im carbonylhaltigen Carbin-Komplex **4** ebenfalls eine Kopplung des Carbin- mit einem *tert*-Butylisocyanid-Liganden:



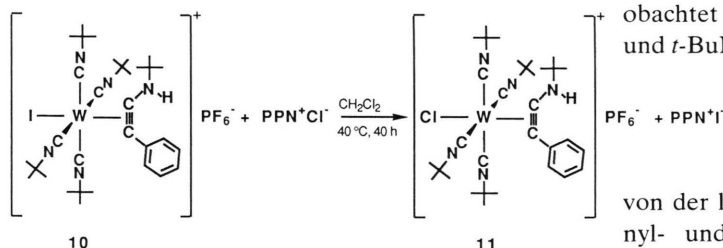
Die Verbindung **8** wird durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt und als türkisfarbenes, mikrokristallines, in CH_2Cl_2 und Toluol sehr gut, in Et_2O mäßig und in Pentan unlösliches Pulver isoliert. Es ist auffallend, daß trotz wiederholter Durchführung der Reaktion die Ausbeute an isoliertem Kopplungsprodukt mit 20% niedrig ausfällt. Wie die IR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen, bilden sich dabei auch carbonylfreie Produkte bisher unbekannter Zusammensetzung, welche keinen Alkin-Liganden enthalten. Die Kopplungsreaktion wird somit in **4** durch die Anwesenheit des Carbonyl-Liganden erheblich unterdrückt.

Die Umsetzung einer äquimolaren Mischung von **6** bzw. **7** und *t*-BuNC mit TIPF_6 führt in Aceton zu den ionischen Alkin-Komplexen **9** bzw. **10**:



9 wird als blaues, **10** als grünes, mikrokristallines Pulver isoliert. Beide sind in Aceton und CH_2Cl_2 sehr gut, in Toluol, Et_2O und Pentan dagegen unlöslich.

Der Komplex **10** reagiert mit PPN^+Cl^- in siedendem CH_2Cl_2 unter Halogenaustausch zur analogen Chloroverbindung **11**:



11 wird als violettes, mikrokristallines Pulver isoliert, welches in seinen Eigenschaften **9** und **10** ähnelt.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Ein Vergleich der $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Stretschwingungen analoger Phenyl- und Diethylaminocarbin-Komplexe zeigt, daß der Phenylcarbin-Ligand ein schwächeres σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis als der Diethylaminocarbin-Ligand hat (Tab. I).

Der Austausch eines Iodo- gegen einen Bromo-Liganden übt keinen Einfluß auf die Lage der $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionsbanden (Tab. I) aus.

Anzahl und Intensitätsverhältnis der $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ -Absorptionsbanden in den *trans*-Tetraisonitril-substituierten Carbin-Komplexen **3** und **5** sprechen für eine starke Störung der lokalen C_{4v} -Symmetrie des Metall-Tetraisonitril-Fragments. Eine mögliche Erklärung liegt in einer Verzerrung des Oktaeders durch sterische Abstoßung der vier äquatorial angeordneten *tert*-Butylisonitril-Liganden. Dagegen beobachtet man für die *cis*-ständig angeordneten CO- und *t*-BuNC-Liganden in den Komplexen **1** und **2** die

von der lokalen C_{2v} -Symmetrie des Metall-Dicarbonyl- und Metall-Diisonitril-Fragments erwarteten zwei Banden der symmetrischen A_1 - und asymmetrischen B_1 -Schwingung [48].

Die relative Lage der Isonitril-Liganden in den Kopplungsprodukten **6–11** geht aus der Anzahl und dem Intensitätsverhältnis der $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ -Absorptionsbanden hervor. So führt die meridionale Anordnung der Isonitril-Liganden in **6** und **7** zu drei Banden, einer intensiven bei 2135 cm^{-1} (**6**) bzw. 2131 cm^{-1} (**7**) und zwei mittlerer Intensität bei 2173 cm^{-1} und 2060 cm^{-1} [49]. Die zwei *trans*-ständig zueinander angeordneten Isonitril-Liganden in **8** geben eine intensive und eine schwache Absorptionsbande bei 2165 cm^{-1} und 2195 cm^{-1} . Schließlich ordnen wir in den *trans*-Tetraisonitril-Komplexen **9–11** die schwache Bande bei *ca.* 2195 cm^{-1} der A_1 - und die intensive Bande bei *ca.* 2152 cm^{-1} der E-Schwingung zu (Tab. II) [50].

Die Komplexe **6–11** weisen zwei gemeinsame Merkmale auf; a) eine scharfe Bande geringer Inten-

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$
$\text{Br}(\text{CO})_2(\text{pic})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (1)	–	1988 s, 1900 s
$\text{I}(\text{CO})_2(\text{pic})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ [44]	–	1988 s, 1901 s
$\text{Br}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (2)	2186 m, 2168 m	2016 s, 1960 s
$\text{I}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ [44]	2184 m, 2167 m	2015 s, 1960 s
$\text{I}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [19]	2170 m, 2143 m	1980 s, 1911 s
$\text{Br}(t\text{-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (3)	2156 w, 2097 s, 2064 m	–
$\text{I}(t\text{-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (5) [44]	2153 w, 2097 s, 2064 m	–
$\text{I}(t\text{-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [44]	2088 sh, 2040 s	–
$\text{Br}(\text{CO})(t\text{-BuNC})_3\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (4)	2173 w, 2124 s	1942 s
$\text{I}(\text{CO})(t\text{-BuNC})_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [20]	2151 sh, 2112 s, 2068 sh	1882 s

Tab. I. $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Stretschwingungen der Carbin-Komplexe **1–4** und früher beschriebener, analoger Verbindungen in cm^{-1} ; Lsm.: CH_2Cl_2 .

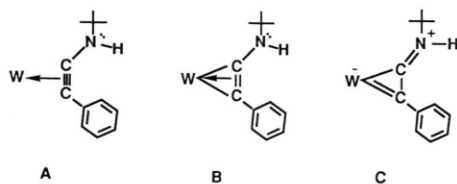
Komplex	$\nu(\text{N-H})^a$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}^+\text{Bu})^b$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^b$	$\nu(\text{C}=\text{N})^b$
6	3394 w	2173 m, 2135 vs, 2060 m, sh	—	1685 m
7	3386 w	2173 m, 2131 vs, 2060 m, sh	—	1683 m
8	3397 w	2195 w, 2165 s	1970 s	1680 m
9	3386 w	2197 w, 2151 vs	—	1669 w
10	3386 w	2194 w, 2151 vs	—	1670 w
11	3386 w	2198 w, 2152 vs	—	1669 w

Tab. II. $\nu(\text{N-H})$ -, $\nu(\text{C}\equiv\text{N}^+\text{Bu})$ -, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Stretschwingungen der Kopplungsprodukte **6–11**.

^a In KBr; ^b in CH_2Cl_2 .

sität in den KBr-Spektren bei 3386–3397 cm^{-1} (Tab. II), welche der $\nu(\text{N-H})$ -Stretschwingung der *tert*-Butylaminogruppe im Alkin-Liganden zugeordnet wird und b) eine scharfe Bande mittlerer Intensität in ihren CH_2Cl_2 -Spektren bei 1669–1685 cm^{-1} (Tab. II), welche einer $\nu(\text{C}=\text{N})$ - und nicht einer $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Stretschwingung im Alkin-Liganden zugeordnet wird. Letztere Möglichkeit scheidet aus, da bis jetzt in Alkin-Komplexen von d^4 -Metallen, in welchen der Alkin-Ligand als Vierelektronen-Donor wirkt, wie z. B. $\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ und $\text{W}(\text{MA})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ (MA = Maleinsäureanhydrid), eine $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Stretschwingung für den koordinierten Alkin-Liganden nicht beobachtet werden konnte [51, 52].

Die Metall–Alkin-Bindung kann in **6–11** nach der Valence-Bond-Theorie durch folgende mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden:



Die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Stretschwingung in **6–11**, welche vergleichbar hoch wie die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Stretschwingung in Immonium-Kationen $(\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'_2)^+$ [$\nu(\text{C}=\text{N})$: 1640–1690 cm^{-1}] liegt [53], spricht für eine starke Beteiligung der mesomeren Grenzformel **C** an der Struktur der Alkin-Komplexe. Danach (ebenso wie nach der Grenzformel **B**) gibt der Alkin-Ligand von beiden gefüllten, orthogonalen π -Orbitalen Elektronen an das Metall ab und wirkt somit als Vierelektronendonator. In Übereinstimmung mit Ergebnissen an anderen Alkin-Komplexen von Metallen der VI. Ne-

bengruppe in der Oxidationsstufe (+II) erreicht somit das Wolfram in den Komplexen **6–11** die Edelgaskonfiguration [51, 52, 54–57]. Dagegen würde eine Beschreibung der Metall–Alkin-Bindung in **6–11** nach der Grenzformel **A** (Alkin-Ligand als Zweielektronendonator) zu reaktiven 16e-Komplexen führen und ist daher weniger relevant (s. Diskussion).

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **1–4** und **6–11** bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen für die Carbin- und Alkin-Komplexe. So beobachtet man in **3** bzw. **9–11** aufgrund der *trans*-Anordnung des Halogeno- zum Carbin- bzw. Alkin-Liganden jeweils ein Singulett für die vier chemisch äquivalenten *tert*-Butylisonitril-Liganden. Dagegen liegen in **4**, **6** und **7** zwei chemisch nicht äquivalente Sorten von *tert*-Butylisonitril-Liganden im Verhältnis 1:2 vor (Tab. III). Ebenso geben die zwei *cis*- bzw. *trans*-ständig zueinander angeordneten, chemisch äquivalenten Isonitril-Liganden in **2** bzw. **8** jeweils ein Singulett.

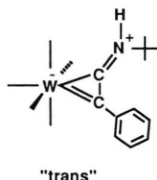
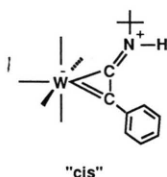
Ein Einfrieren der Rotation des Alkin-Liganden um die Metall–Alkin-Bindungsachse sollte in den Kopplungsprodukten **6–11** zu Rotationsisomeren und somit zum Auftreten von zusätzlichen Signalen in ihren ¹H-NMR-Spektren bei tiefer Temperatur führen [56–58]. Man beobachtet jedoch keine Veränderung der NMR-Spektren von **6–11** im Temperaturbereich von +20 bis –80 °C [45]. Somit ist die Rotation des Alkin-Liganden in den Komplexen **6–11** in der NMR-Zeitskala schnell [52].

Betrachtet man die mesomeren Grenzstrukturen **A–C** (s. IR-Spektren) für die Beschreibung der Metall–Alkin-Bindung in **6–11**, so erwartet man wegen der starken Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur **C** am Resonanzhybrid eine gehinderte Rotation

Tab. III. ^1H -NMR-Daten der Komplexe **1–4** und **6–11** in CD_2Cl_2 bei 20 °C; chem. Verschiebungen in ppm rel. CDHCl_2 ($\delta = 5,32$ ppm).

Komplex	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CNC}$	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}$	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me}$	C_6H_5
1	–	–	2,38 (6, s)	–	7,14 (4, m); 8,91 (4, m)	7,28–7,37 (5, m)
2	–	1,57 (18, s)	–	–	–	7,20–7,33 (5, m)
3	–	1,52 (36, s)	–	–	–	7,06–7,15 (5, m)
4	–	1,54 (18, s); 1,56 (9, s)	–	–	–	7,14–7,25 (5, m)
6	1,14 (9, s)	1,38 (9, s); 1,45 (18, s)	–	6,18 (1, s)	–	6,88 (2, m); 7,16 (1, m); 7,36 (2, m)
7	1,14 (9, s)	1,37 (9, s); 1,46 (18, s)	–	6,29 (1, s)	–	6,89 (2, m); 7,18 (1, m); 7,36 (2, m)
8	1,18 (9, s)	1,47 (18, s)	–	6,70 (1, s)	–	6,92 (2, m); 7,23 (1, m); 7,42 (2, m)
9	1,15 (9, s)	1,47 (36, s)	–	6,43 (1, s)	–	6,72 (2, m); 7,25 (1, m); 7,44 (2, m)
10	1,17 (9, s)	1,47 (36, s)	–	6,47 (1, s)	–	6,75 (2, m); 7,27 (1, m); 7,44 (2, m)
11	1,14 (9, s)	1,48 (36, s)	–	6,39 (1, s)	–	6,69 (2, m); 7,23 (1, m); 7,44 (2, m)

der *tert*-Butylaminogruppe um die $\text{C}_{\text{Alkin}}\text{–N}$ -Bindung und somit das Vorliegen von *cis/trans*-Isomeren.

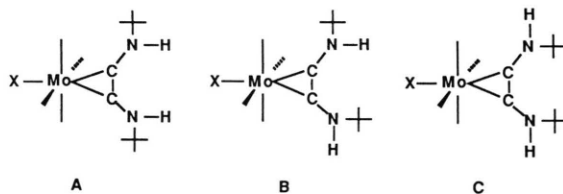


Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **6–11** zeigen jedoch zwischen +20 und –80 °C für den *tert*-Butylrest und das NH-Proton der *tert*-Butylaminogruppe sowie für die *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigen Wasserstoffe des Phenylringes jeweils nur ein Signal.

Prinzipiell sind zwei Deutungen für diesen experimentellen Befund möglich; a) die Rotation der *tert*-Butylaminogruppe um die $\text{C}_{\text{Alkin}}\text{–N}$ -Bindung ist trotz ihres ausgeprägten Doppelbindungscharakters im untersuchten Temperaturbereich frei oder b) nur eines der beiden Isomere liegt aus thermodynamischen Gründen vor.

Die zweite Deutung erscheint plausibler, wenn man die spektroskopischen und strukturellen Daten der ähnlich aufgebauten Molybdän-Komplexe $[\text{X}(\text{t-BuNC})_4\text{Mo}[(\text{t-Bu})\text{HN}=\text{C}\equiv\text{C}=\text{NH}(\text{t-Bu})]]^+\text{Y}^-$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}; \text{Y} = \text{I}, \text{PF}_6, \text{ZnBr}_4$), welche einen Bis(*tert*-

butylamino)acetylen-Liganden enthalten, zum Vergleich heranzieht. So zeigen ihre Röntgenstrukturen das Vorliegen vom Isomeren **A**. Das Molybdän-Zentrum, der *trans*-ständig zum Alkin-Liganden angeordnete Halogen-Ligand und die NCCN-Atomfolge im Alkin-Liganden sind dabei nahezu koplanar [59]:



Dadurch kommen die NH-Protonen in unmittelbare Nähe. Sie weichen der sterischen Abstoßung durch eine geringfügige Verdrillung der *tert*-Butylaminogruppen aus. Aus diesem Grund existieren die sterisch anspruchsvolleren geometrischen Isomere **B** und **C** nicht [59]. Im Einklang mit den Strukturdaten beobachtet man in den ^1H -NMR-Spektren jeweils nur ein Singulett für die NH- und ein Singulett für die *tert*-Butylprotonen des Alkin-Liganden [43, 54]. In den Komplexen **6–11** würde ein ähnlicher Sachverhalt aus sterischen Gründen das *cis*-Isomere begünstigen und die Einfachheit ihrer ^1H -NMR-Spektren erklären.

Tab. IV. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **1–4** in CD_2Cl_2 bei 20 °C; chem. Verschiebungen in ppm rel. CD_2Cl_2 ($\delta = 53,8$ ppm).

Komplex	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CNC}$	Me_3CNC	$\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me}$	C_6H_5	Me_3CNC	CO	$\text{W}\equiv\text{C}$
1	21,3	–	–	126,4; 151,1; 153,2	127,9; 128,4; 129,4; 149,3	–	221,3	263,1
2	–	30,6	58,0	–	128,2; 129,5; 149,7	146,0	206,9	266,8
3	–	31,3	57,1	–	124,7; 127,8; 128,5; 152,4	165,4	–	260,5
4	–	30,9 ^a ; 31,0 ^b	57,3 ^a ; 57,4 ^b	–	126,5; 128,0; 129,0; 151,3	151,5 ^a ; 155,2 ^b	216,0	263,9

^a Signal für den *trans*-ständig zum CO-Liganden angeordneten *tert*-Butylisonitril-Liganden; ^b Signal für die *trans*-ständig zueinander angeordneten *tert*-Butylisonitril-Liganden.

^{13}C -NMR-Spektren

Die zwei γ -Picolin- und CO-Liganden in **1**, die zwei *tert*-Butylisonitril- und CO-Liganden in **2** und die vier *tert*-Butylisonitril-Liganden in **3** sind chemisch äquivalent (Tab. IV).

Das Carbin-C-Signal der Phenylcarbin-Komplexe **2–4** wird bei tieferem Feld als das Carbin-C-Signal strukturell ähnlicher Diethylaminocarbin-Komplexe beobachtet [19, 20, 44, 60].

Das Isonitril-C-Signal wird mit zunehmender Anzahl von Isonitril-Liganden in den Komplexen **2–4** nach tieferem Feld verschoben [19, 20, 44].

Die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten der Alkin-Komplexe bestätigen das Vorliegen von zwei chemisch nicht äquivalenten Sorten von *tert*-Butylisonitril-Liganden in **6** und **7** sowie von zwei bzw. vier chemisch äquivalenten *tert*-Butylisonitril-Liganden in **8** bzw. **9–11** (Tab. V).

^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Alkin-Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe ergaben eine empirische Korrelation der chemischen Verschiebung von Alkin-C-Atomen mit der Zahl von Elektronen, die formal vom Alkin-Liganden ans Metall zum Erreichen der Edelgaskonfigura-

Tab. V. ^{13}C -NMR-Daten der Alkin-Komplexe **6–11** in CD_2Cl_2 bei 20 °C; chem. Verschiebungen in ppm rel. CD_2Cl_2 ($\delta = 53,8$ ppm).

Komplex	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CNC}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CNC}$	C_6H_5	$(\text{CH}_3)_3\text{CNC}$	C_{Alkin}	CO
6	29,7	31,1 ^a ; 31,3 ^b	56,5	57,6 ^a ; 60,0 ^b	124,0; 126,2; 127,9; 149,8	157,6 ^a ; 175,1 ^b	193,5; 194,3	–
7	29,6	30,9 ^b ; 31,0 ^a	56,5	57,6 ^a ; 59,8 ^b	123,3; 126,3; 127,9; 149,6	154,2 ^a ; 167,5 ^b	193,7; 194,8	–
8	29,6	30,6	57,6	58,2	124,0; 127,2; 128,3; 148,1	149,8	194,8; 198,0	222,4
9	29,5	30,7	57,9	58,8	123,3; 127,4; 128,5; 148,8	147,4	196,1; 208,2	–
10	29,5	30,6	57,9	58,9	123,2; 127,5; 128,5; 148,5	144,1	193,6; 206,1	–
11	29,6	30,8	57,9	58,8	123,5; 127,3; 128,6; 149,0	149,3	197,7; 209,0	–

^a Signal für die *trans*-ständig zueinander angeordneten *tert*-Butylisonitril-Liganden; ^b Signal für den *trans*-ständig zum Halogeno-Liganden angeordneten *tert*-Butylisonitril-Liganden.

tion abgegeben werden [55]. Mit zunehmender Zahl von formal abgegebenen Elektronen beobachtet man dabei eine Entschirmung der Alkin-C-Signale [52, 56, 58, 61–63]. Sie bewegen sich aufgrund des variablen Elektronen-Donorvermögens von Alkin-Liganden in einem weiten Bereich von über

Massenspektren

Tab. VI. Massenspektren der Komplexe **2**, **3** und **6–8**, **10**, **11**; m/e -Werte bezogen auf das ^{184}W -, ^{79}Br - und ^{35}Cl -Isotop.

Komplex	m/e	Fragmentierung
2	574	$\text{M}^{+\text{a}}$
	546	$[\text{M}-\text{CO}]^+$
	518	$[\text{M}-2\text{CO}]^+$
	462	$[\text{M}-2\text{CO}-\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	406	$[\text{M}-2\text{CO}-2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$ (Basispeak)
	379	$[\text{M}-2\text{CO}-\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2-\text{t-BuNC}]^+$
	352	$[\text{M}-2\text{CO}-2\text{t-BuNC}]^+$
3	684	M^+
	601	$[\text{M}-\text{t-BuNC}]^+$
	545	$[\text{M}-\text{t-BuNC}-\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	518	$[\text{M}-2\text{t-BuNC}]^+$
	489	$[\text{M}-\text{t-BuNC}-2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	462	$[\text{M}-2\text{t-BuNC}-\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	406	$[\text{M}-2\text{t-BuNC}-2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$ (Basispeak)
	379	$[\text{M}-3\text{t-BuNC}-\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	352	$[\text{M}-4\text{t-BuNC}]^+$
6	764	M^+
	681	$[\text{M}-\text{t-BuNC}]^+$
	598	$[\text{M}-2\text{t-BuNC}]^+$ (Basispeak)
	542	$[\text{M}-2\text{t-BuNC}-\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	486	$[\text{M}-2\text{t-BuNC}-2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
7	860	M^+
	777	$[\text{M}-\text{t-BuNC}]^+$
	721	$[\text{M}-\text{t-BuNC}-\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	694	$[\text{M}-2\text{t-BuNC}]^+$ (Basispeak)
	638	$[\text{M}-2\text{t-BuNC}-\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	582	$[\text{M}-2\text{t-BuNC}-2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
8	681	$[\text{M}-\text{CO}]^+$
	598	$[\text{M}-\text{CO}-\text{t-BuNC}]^+$ (Basispeak)
	542	$[\text{M}-\text{CO}-\text{t-BuNC}-\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	486	$[\text{M}-\text{CO}-\text{t-BuNC}-2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
10	816	$\text{K}^{+\text{b}}$ (Basispeak)
	733	$[\text{K}-\text{t-BuNC}]^+$
	650	$[\text{K}-2\text{t-BuNC}]^+$
	567	$[\text{K}-3\text{t-BuNC}]^+$
	511	$[\text{K}-3\text{t-BuNC}-\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
	455	$[\text{K}-3\text{t-BuNC}-2\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$
11	724	K^+ (Basispeak)
	641	$[\text{K}-\text{t-BuNC}]^+$
	558	$[\text{K}-2\text{t-BuNC}]^+$
	475	$[\text{K}-3\text{t-BuNC}]^+$
	419	$[\text{K}-3\text{t-BuNC}-\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2]^+$

^a Molekülion; ^b Kation bei den ionischen Verbindungen **10** und **11**.

100 ppm, wobei ihre Lage stark von den elektronischen Verhältnissen im Komplex abhängt. Demnach spricht die beobachtete chemische Verschiebung der Alkin-C-Atome (193,5–209,0 ppm, Tab. V) in den Komplexen **6–11** für das Vorliegen eines 4e-Donor-Alkin-Liganden.

Die Carbin- und Alkin-Komplexe zeigen bei der Elektronenstoßionisation ein einheitliches Fragmentierungsverhalten. Ausgehend vom Molekülion bzw. bei den ionischen Verbindungen **10** und **11** vom Kation, beobachtet man die Abspaltung von CO- und *t*-BuNC-Liganden oder die Fragmentierung von *t*-BuNC-Liganden unter Abspaltung von Isobuten ($\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$) und HNC (Tab. VI).

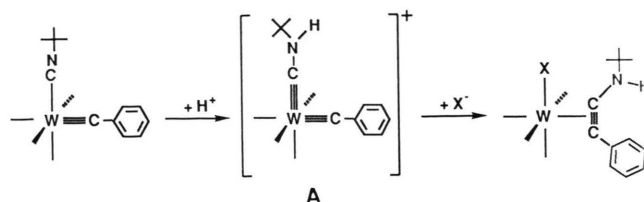
Diskussion

Ausgehend von $\text{Br}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})_2\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (**2**) gelang uns durch sukzessiven Austausch der CO- gegen *t*-BuNC-Liganden die Synthese des monocarbonyl-substituierten und des carbonylfreien Carbin-Komplexes $\text{Br}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_3\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (**4**) und *trans*- $\text{Br}(\text{t-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (**3**).

Wir erwarteten eine hohe Reaktivität der elektronenreichen Komplexe **3**, **4** und $\text{I}(\text{t-BuNC})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (**5**) gegenüber Elektrophilen, untersuchten deswegen ihr Reaktionsverhalten gegenüber den Brönsted-Säuren HX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) und entdeckten dabei einen für Carbin-Komplexe neuen Reaktionstyp, die elektrophil-induzierte CC-Kopplungsreaktion eines Carbin- mit einem *tert*-Butylisonitril- zu einem Alkin-Liganden.

Von besonderem Interesse ist die Frage nach dem bisher unbekannten Mechanismus dieser Reaktion. Er könnte auch die Frage beantworten, warum die in den carbonylfreien Komplexen **3** und **5** glatt ablaufende Kopplung durch die Anwesenheit eines Carbonyl-Liganden in **4** erheblich unterdrückt wird.

Ein möglicher Reaktionsweg erscheint uns besonders attraktiv. Danach könnte die Protonierung am Stickstoffatom eines *tert*-Butylisonitril-Liganden unter Bildung des kationischen Biscarbin-Komplexes **A** erfolgen.



Die durch das Nucleophil X^- in **A** induzierte Carbin-Carbin-Kopplungsreaktion würde anschließend zum Alkin-Komplex führen. Eine ähnliche Carbin-Carbin-Kopplungsreaktion wurde als entscheidender Schritt bei der Umsetzung des anionischen Carbin-Komplexes $Li^+[Br(CO)_2(PPh_3)(CH_3CO)W\equiv CC_6H_5]^-$ mit Oxalylbromid und PPh_3 zum Alkin-Komplex $(Br)_2(CO)(PPh_3)_2W(CH_3-C\equiv C-C_6H_5)$ vorgeschlagen [64]. Darüber hinaus haben theoretische Untersuchungen von Hoffmann, Wilker und Eisenstein zur Kopplung von zwei Carbin-Liganden an einem Übergangsmetallzentrum ergeben, daß eine solche Reaktion in Komplexen von d^4 -Metallen wie z. B. in **A** (Carbin-Einheiten als neutrale Liganden betrachtet) erlaubt sein sollte [65].

Die Kopplungsprodukte **6–8** und die daraus gewonnenen kationischen Verbindungen **9–11** werden als 18e-Komplexe, welche einen 4e-Donor-Alkin-Liganden enthalten, betrachtet. Aufgrund ihrer spektroskopischen Daten und der geringen Reaktivität gegenüber Nucleophilen [45] halten wir eine Beschreibung von **6–11** als 16e-Komplexe für unwahrscheinlich, da 16e-W(II)-Verbindungen sehr reaktive Elektrophile sind [66].

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 (Toluol, DME, THF und Et_2O über Na, Pentan über CaH_2 , Aceton über $CaCl_2$ und dynamische Trocknung mit Molekularsieb 3Å , 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 $l = 45\text{ cm}$, $d = 1,5\text{ cm}$) durchgeführt. Als stationäre Phase diente Kieselgel ($0,063\text{--}0,2\text{ mm}$, Akt. I) oder Al_2O_3 ($0,063\text{--}0,2\text{ mm}$, neutral, Akt. I), welche vorher im HV getrocknet und mit Stickstoff beladen wurden.

Die Synthese von *trans*-I(*t*-BuNC) $_4W\equiv CC_6H_5$ (**5**) erfolgte nach [44] und von *t*-BuNC nach [67]. Wasserfreies $CoCl_2$ wurde aus $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ durch Erhitzen bei 165 °C im HV erhalten.

Bromo(di-4-methylpyridin)(dicarbonyl)-(phenylcarbin)wolfram (**1**)

5 g (10,75 mmol) *trans*- $Br(CO)_4W\equiv CC_6H_5$ werden bei -20 °C in 200 ml CH_2Cl_2 gelöst, die Lösung mit 3,0 ml (30,76 mmol) γ -Picolin versetzt und 2,5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von gelb nach braunrot. Man engt dann die Lösung auf wenige ml ein und fällt **1** mit einer Et_2O /Pentan-Mischung (1/2) als ockerfarbenes, mikrokristallines Pulver aus. Zsp.: 130 °C . Ausbeute: 6,37 g (quantitative Reaktion).

$C_{21}H_{19}BrN_2O_2W$ (595,15)

Ber. C 42,38 H 3,22 Br 13,43 N 4,71 O 5,38 W 30,89,
Gef. C 42,27 H 3,25 Br 13,26 N 4,62 O 5,63 W 30,58.

Bromo(di-*tert*-butylisonitril)(dicarbonyl)-(phenylcarbin)wolfram (**2**)

Eine Lösung von 2,49 g (4,18 mmol) **1** und 1,2 ml (10,61 mmol) *t*-BuNC in 75 ml CH_2Cl_2 wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Farbe der Lösung von orangebraun nach gelbbraun ändert. Anschließend zieht man das Lösungsmittel im HV ab und chromatographiert den öligen Rückstand an Kieselgel bei 0 °C . Mit CH_2Cl_2/Et_2O (1/2) eluiert man eine gelbe Zone, engt das Eluat auf wenige ml ein und fällt **2** mit Pentan aus. Gelbes, mikrokristallines Pulver. Zsp.: 112 °C . Ausbeute: 2,24 g (93% bez. auf **1**).

$C_{19}H_{23}BrN_2O_2W$ (575,16)

Ber. C 39,68 H 4,03 Br 13,89 N 4,87 O 5,56 W 31,97,
Gef. C 39,96 H 4,24 Br 13,27 N 4,92 O 5,62 W 30,88.

trans-Bromo(tetra-*tert*-butylisonitril)-(phenylcarbin)wolfram (**3**)

Eine Lösung von 420 mg (0,73 mmol) **2** und 0,2 ml (1,77 mmol) *t*-BuNC in 30 ml Toluol wird 1,5 h bei 90 °C erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung nimmt einen braunroten Farbton an. Man engt anschließend das Lösungsmittel im HV zur Trockne ein und chromatographiert den Rückstand an Al_2O_3 bei 0 °C . Mit THF/ Et_2O (1/4) eluiert man eine rote Zone. Das rote Eluat wird im HV auf wenige ml eingengt und **3** mit Pentan ausgefällt. Rotes, mikrokristallines Pulver. Zsp.: 122 °C . Ausbeute: 200 mg (40% bez. auf **2**).

$C_{27}H_{41}BrN_4W$ (685,41)

Ber. C 47,32 H 6,03 Br 11,66 N 8,17 W 26,82,
Gef. C 47,16 H 6,23 Br 10,75 N 7,95 W 27,11.

Bromo(tri-*tert*-butylisonitril)(carbonyl)-(phenylcarbin)wolfram (**4**)

Eine Lösung von 380 mg (0,66 mmol) **2** und 5 mg (0,04 mmol) $CoCl_2$ in 25 ml Toluol wird 5 min unter

Rückfluß erhitzt und anschließend mit 0,08 ml (0,70 mmol) *t*-BuNC versetzt. Bei der Zugabe von *t*-BuNC färbt sich die Lösung intensiv grün. Man erhitzt 30–45 min unter Rückfluß, entfernt dann das Lösungsmittel im HV und chromatographiert den Rückstand bei 0 °C an Al₂O₃. Mit Et₂O/Pentan (5/1) eluiert man eine orange Zone, aus welcher nach dem Abziehen des Lösungsmittels **4** als oranges Pulver zurückbleibt. Zsp.: 137 °C. Ausbeute: 250 mg (60% bez. auf **2**).

*C*₂₃*H*₃₂*BrN*₃*OW* (630,28)

Ber. C 43,83 H 5,12 Br 12,68 N 6,67 O 2,54 W 29,17,
Gef. C 44,53 H 5,33 Br 12,40 N 6,69 O 2,58 W 28,44.

Dibromo(tri-tert-butylisonitril)((tert-butylamino)-phenylacetylen)wolfram (6)

Zu einer roten Lösung von 240 mg (0,35 mmol) **3** und 120 mg (0,45 mmol) N(*n*-C₃H₇)₄⁺Br[−] in 30 ml CH₂Cl₂ tropft man bei −30 °C eine Lösung von 0,03 ml (0,34 mmol) CF₃SO₃H in 10 ml CH₂Cl₂ zu. Die Reaktionslösung nimmt sofort einen braunen Farbton an. Man bringt anschließend die Lösung auf R.T., rührt 0,5 h, zieht das Lösungsmittel aus der inzwischen grün gewordenen Lösung ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel bei 0 °C. Mit Et₂O eluiert man eine blaue Zone. Man engt sie auf wenige ml ein und fällt **6** mit Pentan als blaues, mikrokristallines Pulver aus. Zsp.: 144 °C. Ausbeute: 230 mg (86% bez. auf **3**).

*C*₂₇*H*₄₂*Br*₂*N*₄*W* (766,32)

Ber. C 42,32 H 5,52 Br 20,86 N 7,31 W 23,99,
Gef. C 42,89 H 5,78 Br 20,38 N 7,10 W 23,94.

Diiodo(tri-tert-butylisonitril)-((tert-butylamino)phenylacetylen)wolfram (7)

Zu einer roten Lösung von 150 mg (0,20 mmol) (**5**) und 80 mg (0,31 mmol) NEt₄⁺I[−] in 30 ml CH₂Cl₂ tropft man bei −30 °C eine Lösung von 0,20 mmol HBF₄·Et₂O in 10 ml CH₂Cl₂. Die Reaktionslösung nimmt sofort einen braunen Ton an. Man bringt anschließend die Lösung auf R.T., rührt 0,5 h, engt das Lösungsmittel der inzwischen grün gewordenen Lösung zur Trockne ein und chromatographiert den Rückstand bei 0 °C an Kieselgel. Mit Et₂O eluiert man eine grüne Zone, aus welcher **7** nach dem Einengen des Lösungsmittels auf wenige ml mit Pentan ausgefällt wird. Grünes, mikrokristallines Pulver. Zsp.: 150 °C. Ausbeute: 150 mg (85% bez. auf **5**).

*C*₂₇*H*₄₂*I*₂*N*₄*W* (860,31)

Ber. C 37,70 H 4,92 I 29,50 N 6,51 W 21,37,
Gef. C 37,48 H 4,62 I 28,99 N 6,57 W 21,18.

Dibromo(di-tert-butylisonitril)(carbonyl)-((tert-butylamino)phenylacetylen)wolfram (8)

Zu einer Lösung von 180 mg (0,29 mmol) **4** und 80 mg (0,30 mmol) N(*n*-C₃H₇)₄⁺Br[−] in 25 ml CH₂Cl₂ tropft man bei −30 °C eine Lösung von 0,025 ml (0,28 mmol) CF₃SO₃H in 10 ml CH₂Cl₂. Anschließend bringt man die Reaktionslösung auf R.T., rührt 30 min bei R.T. und zieht das Lösungsmittel aus der braunen Lösung im HV ab. Der Rückstand wird bei 0 °C an Kieselgel chromatographiert. Mit Et₂O/Pentan (2/1) eluiert man eine blaue Zone. Man engt das blaue Eluat auf wenige ml ein und fällt **8** mit Pentan als türkisfarbenes, mikrokristallines Pulver aus. Zsp.: 130 °C. Ausbeute: 40 mg (20% bez. auf **4**).

*C*₂₃*H*₃₃*Br*₂*N*₃*OW* (711,20)

Ber. C 38,84 H 4,68 N 5,91 O 2,25 W 25,85,
Gef. C 39,38 H 4,79 N 5,67 O 2,88 W 25,48.

Bromo(tetra-tert-butylisonitril)((tert-butylamino)-phenylacetylen)wolfram Hexafluorophosphat (9)

Eine blaue Lösung von 210 mg (0,27 mmol) **6** und 0,03 ml (0,27 mmol) *t*-BuNC in 25 ml Aceton wird mit einer Lösung von 95 mg (0,27 mmol) TIPF₆ in 20 ml Aceton bei R.T. versetzt und 4 h gerührt. Dabei fällt TIBr aus und die Suspension nimmt einen grünen Farbton an. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im HV und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel bei 0 °C. Mit CH₂Cl₂/Et₂O (1/15) eluiert man eine blaue Zone, aus welcher **9** nach dem Einengen des Lösungsmittels auf wenige ml als blaues, mikrokristallines Pulver mit Pentan ausgefällt wird. Ausbeute: 175 mg (70% bez. auf **6**).

*C*₃₂*H*₅₁*BrF*₆*N*₃*PW* (914,51)

Ber. C 42,03 H 5,62 Br 8,74 F 12,46 N 7,66 W 20,10,
Gef. C 41,96 H 5,71 Br 8,24 F 12,75 N 7,26 W 19,82.

Iodo(tetra-tert-butylisonitril)((tert-butylamino)-phenylacetylen)wolfram Hexafluorophosphat (10)

Eine grüne Lösung von 150 mg (0,17 mmol) **7** und 0,02 ml (0,18 mmol) *t*-BuNC in 25 ml Aceton wird mit einer Lösung von 60 mg (0,17 mmol) TIPF₆ in 20 ml Aceton bei R.T. versetzt und 4 h gerührt. Unter Ausfallen von gelbem TIH bildet sich eine grüne Suspension. Anschließend zieht man das Lösungsmittel im HV ab und arbeitet den Rückstand analog zur Synthese von **9** auf. Grünes, mikrokristallines Pulver. Zsp.: 176 °C. Ausbeute: 120 mg (72% bez. auf **7**).

*C*₃₂*H*₅₁*IF*₆*N*₃*PW* (961,50)

Ber. C 39,97 H 5,35 I 13,20 F 11,86 N 7,28 W 19,12,
Gef. C 40,43 H 5,51 I 12,50 F 12,12 N 7,36 W 18,41.

Chloro(tetra-tert-butylisonitril)((tert-butylamino)-phenylacetylen)wolfram Hexafluorophosphat (11)

Eine Lösung von 140 mg (0,15 mmol) **10** und 85 mg (0,15 mmol) PPN^+Cl^- in 25 ml CH_2Cl_2 wird 40 h unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von grün nach blaugrau. Anschließend zieht man das Lösungsmittel im HV ab, nimmt den Rückstand in einer THF/ Et_2O -Mischung (1/1) auf, filtriert vom unlöslichen PPN^+I^- ab, engt das Filtrat zur Trockne ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel bei 0 °C. Mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1/10) eluiert man eine violette Zone, aus welcher **11** nach dem Einengen des Lösungsmittels auf wenige

ml mit Pentan ausgefällt wird. Violette, mikrokristallines Pulver. Zsp.: 151 °C. Ausbeute: 100 mg (79% bez. auf **10**).

$\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{ClF}_6\text{N}_5\text{PW}$ (870,05)

Ber. C 44,17 H 5,91 Cl 4,08 N 8,05 W 21,13,

Gef. C 43,84 H 6,00 Cl 4,06 N 8,02 W 20,70.

Wir danken 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] N. M. Kostic und R. F. Fenske, *Organometallics* **1**, 489 (1982).
- [2] J. Ushio, H. Nakatsuji und T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5892 (1984).
- [3] E. O. Fischer, E. W. Meineke und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **110**, 1140 (1977).
- [4] E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **128**, C49 (1977).
- [5] E. O. Fischer und G. Besl, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1186 (1979).
- [6] U. Schubert, E. O. Fischer und D. Wittmann, *Angew. Chem.* **92**, 662 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 643 (1980).
- [7] E. O. Fischer, P. Rustemeyer und D. Neugebauer, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1083 (1980).
- [8] H. Fischer und E. O. Fischer, *J. Mol. Catal.* **28**, 85 (1985).
- [9] E. O. Fischer, J. K. R. Wanner, G. Müller und J. Riede, *Chem. Ber.* **118**, 3311 (1985).
- [10] E. O. Fischer, A. Ruhs und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **110**, 805 (1977).
- [11] A. C. Filippou und E. O. Fischer, *Z. Naturforsch.* **38b**, 587 (1983).
- [12] E. O. Fischer, A. C. Filippou und H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **296**, 69 (1985).
- [13] A. Mayr, G. A. McDermott und A. M. Dorries, *Organometallics* **4**, 608 (1985).
- [14] A. Mayr, A. M. Dorries, G. A. McDermott, S. J. Geib und A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7775 (1985).
- [15] A. Mayr, A. M. Dorries, G. A. McDermott und D. V. Engen, *Organometallics* **5**, 1504 (1986).
- [16] A. Mayr, M. F. Asaro, M. A. Kjelsberg, K. S. Lee und D. V. Engen, *Organometallics* **6**, 432 (1987).
- [17] A. C. Filippou, E. O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **339**, 309 (1988).
- [18] G. A. McDermott, A. M. Dorries und A. Mayr, *Organometallics* **6**, 925 (1987).
- [19] A. C. Filippou, E. O. Fischer und R. Paciello, *J. Organomet. Chem.* **347**, 127 (1988).
- [20] A. C. Filippou und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **352**, 141 (1988).
- [21] H. P. Kim und R. J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.* **27**, 51 (1987).
- [22] F. R. Kreißl, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.* **89**, 110 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 102 (1977).
- [23] F. R. Kreißl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Chem. Ber.* **110**, 3782 (1977).
- [24] E. O. Fischer, A. C. Filippou, H. G. Alt und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **254**, C21 (1983).
- [25] E. O. Fischer, A. C. Filippou und H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **276**, 377 (1984).
- [26] A. Mayr, G. A. McDermott, A. M. Dorries, A. K. Holder, W. C. Fultz und A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 310 (1986).
- [27] E. L. Muetterties und J. Stein, *Chem. Rev.* **79**, 479 (1979).
- [28] G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Angew. Chem.* **88**, 144 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 136 (1976).
- [29] G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper und L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6570 (1980).
- [30] A. J. L. Pombeiro und R. R. Richards, *Trans. Met. Chem.* **5**, 55 (1980).
- [31] S. J. Holmes, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4599 (1981).
- [32] S. J. Holmes, D. N. Clark, H. W. Turner und R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6322 (1982).
- [33] F. R. Kreißl, W. J. Sieber und M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.* **270**, C45 (1984).
- [34] J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, I. Moore, F. G. A. Stone und A. Stringer, *Inorg. Chim. Acta* **100**, 23 (1985).
- [35] A. Mayr, K. S. Lee, M. A. Kjelsberg und D. V. Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6079 (1986).
- [36] P. R. Sharp, S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill und H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 965 (1981).
- [37] S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill und H. J. Wasserman, *Organometallics* **3**, 476 (1984).
- [38] G. A. Garriedo, G. P. Elliott, J. A. K. Howard, D. B. Lewis und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1585.
- [39] E. O. Fischer, A. C. Filippou, H. G. Alt und U. The-walt, *Angew. Chem.* **97**, 215 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 203 (1985).
- [40] A. C. Filippou und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **352**, 149 (1988).
- [41] A. C. Filippou, in U. Schubert (Herausg.): *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1989).
- [42] R. N. Vrtis, Ch. P. Rao, S. Warner und S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2669 (1988).
- [43] C. M. Giandomenico, C. T. Lam und S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1263 (1982).

- [44] A. C. Filippou und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [45] A. C. Filippou und W. Grünleitner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [46] M. O. Albers, N. J. Coville, T. V. Ashworth, E. Singleton und H. E. Swanepoel, *J. Organomet. Chem.* **199**, 55 (1980).
- [47] M. O. Albers, E. Singleton und N. J. Coville, *J. Chem. Educ.* **63**, 444 (1986).
- [48] D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Publishers Ltd., London (1967).
- [49] F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962).
- [50] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **3**, 702 (1964).
- [51] L. Ricard, R. Weiss, W. E. Newton, G. J. J. Chen und J. W. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1318 (1978).
- [52] J. R. Morrow, T. L. Tonker und J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6956 (1985).
- [53] G. Sandorfy, *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, Editor S. Patai, Interscience, London (1970).
- [54] C. T. Lam, P. W. R. Corfield und S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 617 (1977).
- [55] J. L. Templeton und B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3288 (1980).
- [56] B. C. Ward und J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1532 (1980).
- [57] P. B. Winston, S. J. N. Burgmayer und J. L. Templeton, *Organometallics* **2**, 167 (1983).
- [58] J. L. Templeton, B. C. Ward, G. J. J. Chen, J. W. McDonald und W. E. Newton, *Inorg. Chem.* **20**, 1248 (1981).
- [59] P. W. R. Corfield, L. M. Baltusis und S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **20**, 922 (1981).
- [60] A. C. Filippou und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **349**, 367 (1988).
- [61] H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **127**, 349 (1977).
- [62] P. L. Watson und R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2055 (1979).
- [63] J. L. Thomas, *Inorg. Chem.* **17**, 1507 (1978).
- [64] G. A. McDermott und A. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 580 (1987).
- [65] R. Hoffmann, C. N. Wilker und O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 632 (1982).
- [66] W. Beck und K. Schlöter, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1214 (1978).
- [67] J. Casanova, N. D. Werner und R. E. Schuster, *J. Org. Chem.* **31**, 3473 (1966).