

Ein neuer Weg zu cyclopentadienyl-substituierten Diethylaminocarbin-Komplexen des Wolframs

A New Route to Cyclopentadienyl-Substituted Diethylaminocarbyne Complexes of Tungsten

Alexander Constantin Filippou* und Walter Grünleitner

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

Z. Naturforsch. **44b**, 1572–1580 (1989); eingegangen am 4. August 1989

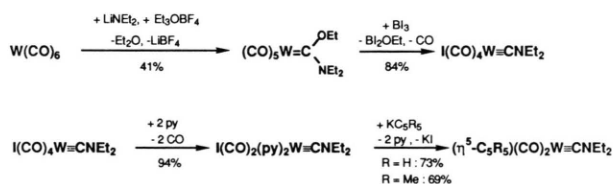
cis- und *trans*-Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(ethylisocyanide)(iodo)tungsten(II),
Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(diethylaminocarbyne)tungsten,
Dicarbonyl(diethylaminocarbyne)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)tungsten,
Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(diethylaminocarbyne)(ethylisocyanide)(iodo)tungsten Hexafluorophosphate, Carbonyl(diethylaminocarbyne)(ethylisocyanide)(iodo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)tungsten Hexafluorophosphate

We have developed a new, large scale, high yield synthesis of cyclopentadienyl-substituted tungsten diethylaminocarbyne complexes. In the first step an almost quantitative conversion of (η^5 -C₅H₅)W(CO)₃I (**1**) and (η^5 -C₅Me₅)W(CO)₃I (**2**) using EtNC and Me₃NO occurs to give an isomeric mixture of *cis* and *trans* (η^5 -C₅H₅)W(CO)₂(EtNC)I (**3a**, **3b**) and *cis* and *trans* (η^5 -C₅Me₅)W(CO)₂(EtNC)I (**4a**, **4b**), respectively. The isomeric mixtures of **3a** and **3b** and **4a** and **4b** are then quantitatively transformed with sodium powder in THF into the highly reactive, anionic isocyanide complexes Na[(η^5 -C₅H₅)W(CO)₂(EtNC)] (**5**) and Na[(η^5 -C₅Me₅)W(CO)₂(EtNC)] (**6**). Finally, alkylation of the strong nucleophiles **5** and **6** with Et₃OBf₄ occurs on the isocyanide nitrogen and yields the low-valent tungsten diethylaminocarbyne complexes (η^5 -C₅H₅)(CO)₂W≡CNEt₂ (**7**) and (η^5 -C₅Me₅)(CO)₂W≡CNEt₂ (**8**). Oxidative decarbonylation of **7** and **8** with iodine in CH₂Cl₂ gives the high-valent tungsten compounds (η^5 -C₅H₅)(I)₂(CO)W≡CNEt₂ (**9**) and (η^5 -C₅Me₅)(I)₂(CO)W≡CNEt₂ (**10**). **9** and **10** are subsequently converted with one equivalent of EtNC and TIPF₆ into the cationic carbyne complexes [(η^5 -C₅H₅)(I)(EtNC)(CO)W≡CNEt₂]PF₆ (**11**) and [(η^5 -C₅Me₅)(I)(EtNC)(CO)W≡CNEt₂]PF₆ (**12**). Advantages of this route to low- and high-valent tungsten diethylaminocarbyne complexes are discussed in comparison to the classical Fischer procedure using the carbyne complex *trans*-I(CO)₄W≡CNEt₂ as precursor.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Diethylaminocarbin- von dem der strukturell verwandten Aryl- und Alkylcarbin-Komplexe verleiht dieser Substanzklasse eine besondere Attraktivität. Dieser Unterschied läßt sich eindrucksvoll am Beispiel ihrer Reaktionen mit Oxidationsmitteln demonstrieren. So reagieren Aryl- und Alkylcarbin-Komplexe vom Typ *trans*-Br(CO)₄M≡CR (M = Mo, W; R = C₆H₅, Me, CH₂CMe₃) mit Br₂ in 1,2-Dimethoxyethan (DME) zu den oktaedrischen, carbonylfreien Komplexen (Br)₃(DME)M≡CR [1]. Dagegen setzen sich Diethylaminocarbin-Komplexe der Zusammensetzung I(CO)₂L₂W≡CNEt₂ (L = PMe₃, MeNC, *t*-BuNC, P(OMe)₃; L₂ = 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin) und (η^5 -C₅R₅)(CO)₂W≡CNEt₂ (R = H, Me) mit X₂ unter partieller, oxidativer Decar-

bonylierung zu den siebenfach-koordinierten, carbonylhaltigen Verbindungen (I)₃(CO)L₂W≡CNEt₂ [2–5] und (η^5 -C₅R₅)(X)₂(CO)W≡CNEt₂ [6, 7] um. Letztere Komplexe vereinigen Merkmale der klassischen Fischer-Carbin- (Anwesenheit von π -Akzeptor CO-Liganden in der Koordinationssphäre) und der Schrock-Alkylidin-Komplexe (hochvalentes Metallzentrum) und können daher als Brückenglied zwischen diesen Verbindungsklassen angesehen werden. Daraus ergeben sich Fragen, inwieweit sich ihre Mittelstellung in einer eigenen, von Fischer-Carbin- und Schrock-Alkylidin-Komplexen unterschiedlichen Reaktivität dokumentiert. Erste Untersuchungen dazu haben gezeigt, daß diese Verbindungen substitutionslabile Halogeno- und CO-Liganden enthalten und mit Nucleophilen carbonylfreie, neutrale oder kationische Produkte bilden [3–5, 8]. Weiterführende Studien ihres Reaktionsverhaltens sind notwendig. Sie werden jedoch durch die relativ aufwendige, und mit niedriger Gesamtausbeute ablaufende Synthese ihrer niedervalenten Vorstufen ein-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. A. C. Filippou.



Schema 1. Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) aus $\text{W}(\text{CO})_6$ nach der klassischen Fischer-Route.

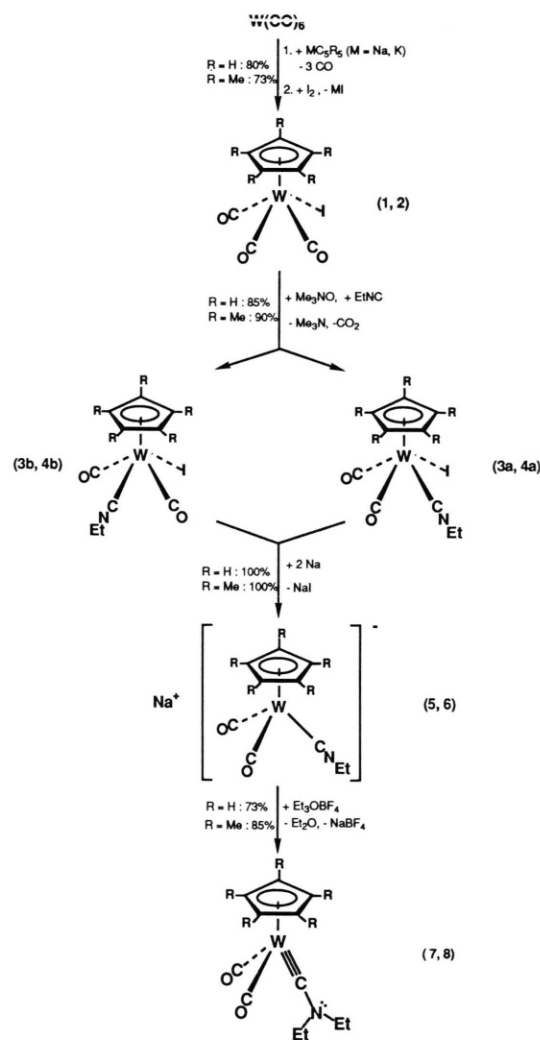
geschränkt. Schema 1 verdeutlicht dies am Beispiel der Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$.

So liegt die Gesamtausbeute für die aus $\text{W}(\text{CO})_6$ in fünf Stufen zugänglichen Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ mit max. 24% und 22% jeweils relativ niedrig. Schwierigkeiten treten hauptsächlich im zweiten Schritt bei der Alkylierung des aus $\text{W}(\text{CO})_6$ und LiNEt_2 durch nucleophile Addition entstandenen anionischen Acyl-Komplexes mit Et_3OBF_4 auf. Sie erfolgt nicht nur am Acyl-Sauerstoff (Bildung des Carben-Komplexes), sondern auch am Stickstoff der Diethylaminogruppe und führt unter Abspaltung von NEt_3 zu $\text{W}(\text{CO})_6$ zurück [9–11]. Dies verursacht eine Erniedrigung der Ausbeute bei der Umwandlung von $\text{W}(\text{CO})_6$ in den Carben-Komplex $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OEt})\text{NEt}_2]$ auf 41% (Schema 1). Die anschließende Umsetzung des Carben-Komplexes mit BI_3 zu *trans*- $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ läuft glatt ab. Allerdings bedarf die Handhabung des vor allem in Lösung temperaturempfindlichen Carbin-Komplexes besonderer Vorsicht [12]. Seine Weiterreaktion zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ erfolgt schließlich indirekt in zwei Stufen über den thermisch stabilen, pyridin-substituierten Carbin-Komplex $\text{I}(\text{CO})_2(\text{py})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [7]. Eine direkte Umsetzung von *trans*- $\text{I}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ mit KC_5R_5 scheitert an der Bildung von Nebenprodukten durch Reduktion des Carbin-Komplexes [7, 13]. Diese Gründe veranlaßten uns, nach einer neuen Synthesemethode für neutrale, niedervalente Diethylaminocarbin-Komplexe zu suchen. Dabei erschien uns die Alkylierung von Isocyanid-Liganden, welche durch Koordination an elektronenreichen Metallzentren für einen elektrophilen Angriff am Isocyanid-Stickstoff aktiviert werden [14–16], als vielversprechende Alternative zur klassischen Fischer-Methode. Erste Anstrengungen in diese Richtung haben zunächst zur Synthese von mono- und polyisonitril-substituierten Cyclopentadienyl-Komplexen von $\text{M}(\text{II})$ und $\text{M}(\text{IV})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) geführt [17–19]. Im Anschluß an die-

se Arbeiten berichten wir hier über das Reaktionsverhalten strukturell verwandter, elektronenreicher Isonitril-Komplexe von $\text{W}(\text{0})$ gegenüber dem Elektrophil Et_3OBF_4 .

Präparative Ergebnisse

Die Synthese der aus der Literatur bekannten Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{I}$ (**2**) [20] wurde modifiziert. Sie erfolgte in Analogie zur Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{I}$ (**1**) [18] ausgehend von $\text{W}(\text{CO})_6$ über das Carbonylmetallat $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$ und dessen anschließende Oxidation mit Iod (Schema 2). Sie bietet gegenüber der bisher ange-



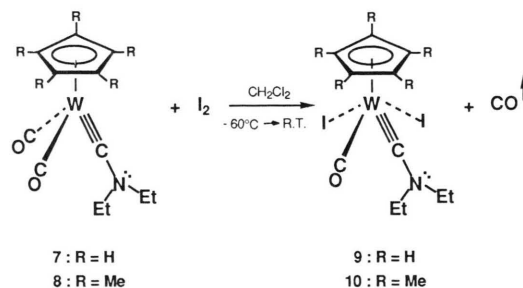
Schema 2. Neuer Syntheseweg zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) aus $\text{W}(\text{CO})_6$.

wandten Methode [20] den Vorteil der deutlich höher liegenden Ausbeute (73% bez. auf $W(CO)_6$). Bei der Oxidation des sehr luftempfindlichen Carbonylmetallats sollte ein Überschuß an Iod vermieden werden, da $(\eta^5-C_5Me_5)W(CO)_3I$ (**2**) mit Iod zu $(\eta^5-C_5Me_5)W(CO)_2(I)_3$ weiterreagiert [20].

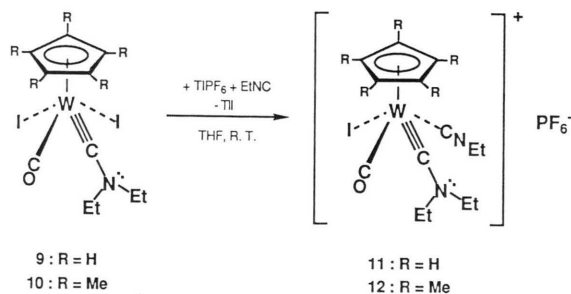
Die Substitution eines CO-Liganden durch EtNC erfolgt in **1** und **2** nur in Gegenwart von Me_3NO [17, 18] und führt jeweils zum Isomerengemisch aus *cis/trans*- $(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_2(EtNC)I$ (**3a**, **3b**) und *cis/trans*- $(\eta^5-C_5Me_5)W(CO)_2(EtNC)I$ (**4a**, **4b**) (Schema 2). Eine Isomerentrennung wurde nicht versucht. Sie sollte jedoch wie bei den strukturell verwandten Komplexen *cis/trans*- $(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_2(t-BuNC)I$ ($M = Mo, W$) durch Chromatographie an Kieselgel bei tiefer Temperatur mit Et_2O /Pentan-Gemischen als Elutionsmittel gelingen [17, 18]. Beide Isomerengemische fallen als rote, mikrokristalline, in CH_2Cl_2 , Et_2O sehr gut, in Pentan dagegen wenig lösliche Feststoffe an. Sie werden mit Na-Staub in THF zu den anionischen Isocyanid-Komplexen $Na[(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_2(EtNC)]$ (**5**) und $Na[(\eta^5-C_5Me_5)W(CO)_2(EtNC)]$ (**6**) reduziert (Schema 2). **5** und **6** lassen sich als äußerst luft- und wasserempfindliche, gelbe Substanzen isolieren und IR-spektroskopisch charakterisieren [11]. Als starke Nucleophile reagieren sie schnell mit Et_3OBF_4 in THF bei $-80^\circ C$. Dabei erfolgt der Angriff des Elektrophils am Isocyanid-Stickstoff und führt mit hoher Ausbeute zu den Carbin-Komplexen $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2W \equiv CNEt_2$ (**7**) und $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2W \equiv CNEt_2$ (**8**) (Schema 2). Im Gegensatz dazu hat man früher bei der Umsetzung der strukturell verwandten Carbonylmetallate $Na[(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_2(MeNC)]$ ($M = Mo, W$) mit Alkylhalogeniden wie z. B. MeI einen Angriff des Elektrophils ausschließlich am elektronenreichen Metallzentrum beobachtet [21, 22]. Er führte zur Bildung von isocyanid-substituierten Alkyl-Komplexen, welche sich anschließend in Abhängigkeit vom Zentralmetall unter Insertion des Isocyanid-Liganden in die Metall-Alkyl-Bindung zu η^2 -Iminoacyl-Komplexen umsetzten [22, 23].

Die neue Route über die anionischen, ethylisocyanid-substituierten Carbonylmetallate **5** und **6** zu den Carbin-Komplexen **7** und **8** (Schema 2) bietet deutliche Vorteile gegenüber dem bis heute begangenen Weg über die Fischer-Carben- und Carbin-Komplexe $(CO)_5W[C(OEt)NEt_2]$ und *trans*- $I(CO)_4W \equiv CNEt_2$ (Schema 1) an. Einerseits liegt die Gesamtausbeute an $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2W \equiv CNEt_2$ (**7**) und $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2W \equiv CNEt_2$ (**8**) mit jeweils 50

und 56% bez. auf $W(CO)_6$ (Schema 2) deutlich höher als die Gesamtausbeute bei der klassischen Fischer-Route (jeweils 24 und 22% bez. auf $W(CO)_6$, Schema 1) und andererseits vermeidet man dabei den relativ umständlichen Schritt über den thermolabilen Carbin-Komplex *trans*- $I(CO)_4W \equiv CNEt_2$. Nach früheren Befunden reagieren die Verbindungen **7** und **8** mit I_2 unter partieller, oxidativer Decarbonylierung zu den hochvalenten, carbonylhaltigen Carbin-Komplexen $(\eta^5-C_5H_5)(I)_2(CO)W \equiv CNEt_2$ (**9**) und $(\eta^5-C_5Me_5)(I)_2(CO)W \equiv CNEt_2$ (**10**), welche als violette, geringfügig hydrolyseempfindliche Substanzen isoliert werden [6, 7].



9 und **10** reagieren mit einer äquimolaren Mischung aus $TiPF_6$ und $EtNC$ unter Abspaltung eines Iodid-Liganden als schwerlösliches TiI zu den kationischen Carbin-Komplexen $[(\eta^5-C_5H_5)(I)(EtNC)(CO)W \equiv CNEt_2]PF_6$ (**11**) und $[(\eta^5-C_5Me_5)(I)(EtNC)(CO)W \equiv CNEt_2]PF_6$ (**12**).



Die Verbindungen **11** und **12** sind strukturell verwandt mit dem Iodid-Salz $[(\eta^5-C_5H_5)(I)(t-BuNC)(CO)W \equiv CNEt_2]I$, welches früher durch Oxidation von $(\eta^5-C_5H_5)(t-BuNC)(CO)W \equiv CNEt_2$ mit Iod erhalten wurde [8]. Sie werden als orange, in CH_2Cl_2 und THF sehr gut, in Et_2O und Pentan dagegen unlösliche Feststoffe isoliert.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe **2–12** zeigen charakteristische Absorptionsbanden für die $\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et}))$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Stretschwingungen (Tab. I). Darunter zeichnen sich die Diethylaminocarin-Komplexe **7–12** durch ein gemeinsames Merkmal aus, eine relativ intensive Bande zwischen $1550\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, welche einer $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Stretschwingung zugeordnet werden kann. Nach der Valence-Bond-Theorie kann die Bindung im Diethylaminocarin-Liganden durch folgende mesomere Grenzformeln beschrieben werden:



Die beobachtete $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Stretschwingung in den Komplexen **7–12**, welche etwas tiefer als die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Stretschwingung in Immonium-Kationen ($\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'_2$)⁺ [$\nu(\text{C}=\text{N})$: $1640\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$] liegt [24], spricht für eine starke Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur B am Resonanzhybrid. Diese Befunde stimmen mit Röntgenstrukturdaten von *trans*-[Cl(dppe)₂Re≡CNHR]BF₄ (R = H, Me) [16, 25], [(CO)₅Cr≡CNEt₂]BF₄ [26, 27] und *trans*-Br(CO)₄Cr≡CNEt₂ [28, 29] überein, welche CN-Bindungslängen im Bereich einer C=N-Doppelbindung und eine planare Anordnung für die CNR₂-Gruppierung (sp²-hybridisiertes Stickstoffatom) er-

geben. Die geringere Elektronendichte am Metallzentrum der hochvalenten Diethylaminocarin-Komplexe führt zu einer Verschiebung dieser $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionsbande nach höheren Wellenzahlen entsprechend einem stärkeren Beitrag der mesomeren Grenzstruktur B am Resonanzhybrid (vgl. die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Stretschwingung der Komplexe **7, 9** und **11** bzw. **8, 10**, und **12**). Einen ähnlichen Effekt haben wir früher in anderen Diethylaminocarin-Komplexen von nieder- und hochvalentem Wolfram beobachtet [2–4, 7, 8, 30].

Die $\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et}))$ -, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionsbanden der pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Komplexe liegen bei tieferen Wellenzahlen als die der analogen cyclopentadienyl-substituierten Verbindungen und demonstrieren den elektronenschiebenden Effekt der ringgebundenen Methyl-Gruppen.

Die $\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et}))$ -Absorptionsbande der anionischen Komplexe **5** und **6** liegt wesentlich tiefer als die im freien EtNC [$\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et}))$ in THF: 2149 cm^{-1}] und zeigt die starke Metall-Isocyanid-Rückbindung in **5** und **6** an. In anderen elektronenreichen Isocyanid-Komplexen von d⁶-Metallen z.B. *trans*-Mo(MeNC)₂(dppe)₂ [31] und *trans*-ReCl(MeNC)(dppe)₂ [32] hat man früher vergleichbar tief liegende $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Absorptionsbanden beobachtet, anhand von Röntgenstrukturdaten eine deutliche Abwinkelung des Liganden am Isocyanid-Stickstoff festgestellt und darauf die Aktivierung des Liganden für einen elektrophilen Angriff am Isocyanid-Stickstoff zurückgeführt.

Tab. I. $\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et}))$ -, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Stretschwingungen der Komplexe **3a–12** in cm^{-1} ; Lsm.: CH₂Cl₂ (a), THF (b).

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et}))$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	Lsm.
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)W(CO) ₃ I (2) [20]	–	2024 s, 1939 vs	–	a
<i>cis/trans</i> -($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)W(CO) ₂ (EtNC)I (3a, 3b)	2162 m	1964 vs, 1898 vs	–	a
<i>cis/trans</i> -($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)W(CO) ₂ (EtNC)I (4a, 4b)	2154 m	1948 vs, 1868 vs	–	a
Na[($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)W(CO) ₂ (EtNC)] (5)	1868 s	1762 vs, 1713 s	–	b
Na[($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)W(CO) ₂ (EtNC)] (6)	1855 s	1750 vs, 1697 s	–	b
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO) ₂ W≡CNEt ₂ (7) [7]	–	1943 vs, 1854 vs	1568 m	a
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO) ₂ W≡CNEt ₂ (8) [7]	–	1930 vs, 1841 vs	1556 s	a
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(I) ₂ (CO)W≡CNEt ₂ (9) [6]	–	2008 vs	1620 s	a
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(I) ₂ (CO)W≡CNEt ₂ (10) [7]	–	1984 vs	1605 s	a
[($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(I)(EtNC)(CO)W≡CNEt ₂]PF ₆ (11)	2231 m	2053 vs	1636 s	a
[($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(I)(EtNC)(CO)W≡CNEt ₂]PF ₆ (12)	2210 m	2036 vs	1620 s	a

Tab. II. ^1H -NMR-Daten der Komplexe **2–4b** und **7–12** in CD_2Cl_2 , chem. Verschiebungen in ppm rel. CDHCl_2 ($\delta = 5,32$ ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz.

Komplex	$\text{WCN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	CNCH_2CH_3	C_5Me_5	$\text{WCN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	CNCH_2CH_3	C_5H_5	t (°C)
2	–	–	2,19 (15, s)	–	–	–	+20
3a	–	1,42 (3, t) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	–	–	4,11 (2, q) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	5,58 (5, s)	+20
3b	–	1,42 (3, t) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	–	–	4,04 (2, q) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	5,40 (5, s)	+20
4a	–	1,40 (3, t) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	2,10 (15, s)	–	4,07 (2, q) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	–	+20
4b	–	1,45 (3, t) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	2,08 (15, s)	–	4,10 (2, q) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	–	+20
7	1,24 (6, t) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	–	–	3,24 (4, q) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	–	5,55 (5, s)	–20
8 [7]	1,25 (6, t) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	–	2,15 (15, s)	3,21 (4, q) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	–	–	+20
9 [6]	1,34 (6, t) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	–	–	3,51 (2, dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 13,1$ $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X}) = 7,3$; 3,58 (2, dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 13,1$ $^3J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{X}) = 7,3$	–	5,67 (5, s)	–20
10 [7]	1,35 (6, t) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	–	2,26 (15, s)	3,46 (2, dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 13,2$ $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X}) = 7,3$; 3,53 (2, dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 13,2$ $^3J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{X}) = 7,3$;	–	–	+25
11	1,34 (6, t) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	1,50 (3, t) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	–	3,53 (2, dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 13,4$ $^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{X}) = 7,3$; 3,58 (2, dq) $^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}) = 13,4$ $^3J(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{X}) = 7,3$;	4,16 (2, q) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	5,87 (5, s)	+20
12	1,32 (6, t) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	1,50 (3, t) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	2,29 (15, s)	3,50 (4, q) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	4,18 (2, q) $^3J(\text{HH}) = 7,3$	–	+20

 ^1H -NMR-Spektren

In den ^1H -NMR-Spektren zeigen die Komplexe **2–4b** und **7–12** erwartungsgemäß ein Singulett für die Protonen des Cyclopentadienyl- und Penta-methylcyclopentadienyl-Liganden (Tab. II). Fallner [33] und King [34] ordneten nach Untersuchungen an Phosphin- und Isonitril-Komplexen vom Typ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{LX}$ (L = PPh_3 , RNC ; X = Halogen) aus dem *cis/trans*-Isomerengemisch das Hochfeldsignal den stärker abgeschirmten Cyclopentadienyl-Protonen des *trans*-Isomeren zu. Diese Zuordnung konnte später von uns am Beispiel der durch Chromatographie isomerenrein erhaltenen Wolfram-Verbin-

dungen *cis*- und *trans*-($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{W}(\text{CO})_2(t\text{-BuNC})\text{I}$ bestätigt werden [18]. Im Einklang mit diesen Ergebnissen schreiben wir im ^1H -NMR-Spektrum des Isomerengemisches aus **3a** und **3b** das Hochfeld-Cp-Signal bei 5,40 ppm dem *trans*-Isomeren **3b** und das Tieffeld-Signal bei 5,58 ppm dem *cis*-Isomeren **3a** zu (Tab. II). Aus der relativen Intensität dieser Signale wird das **3a/3b**-Molverhältnis mit 2/1 bestimmt und die Zuordnung der restlichen Signale vorgenommen. Das *cis/trans*-Molverhältnis der analogen penta-methylcyclopentadienyl-substituierten Verbindungen beträgt 13/1. Dabei erscheint das Cp^* -Signal vom *trans*-Isomeren **4b** auch bei höherem Feld (Tab. II).

Tab. III. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **2–4b** und **7–12** in CD_2Cl_2 ; chem. Verschiebungen in ppm rel. CD_2Cl_2 ($\delta = 53,8$ ppm).

Komplex	C_5Me_5	$\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	CNCH_2CH_3	CNCH_2CH_3	$\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	C_5R_5	CNEt	CO	$\text{W}\equiv\text{C}$	t (°C)
2	11,6	–	–	–	–	106,1	–	215,5 ^a 230,3	–	+20
3a	–	–	15,7 ^b	41,1 ^b	–	92,2 ^b	142,8	227,0 ^c 237,1	–	+20
3b	–	–	16,1 ^b	41,8 ^b	–	90,8 ^b	149,9	218,3	–	+20
4a	11,6 ^d	–	16,2 ^d	41,2 ^d	–	104,2 ^d	150,5	232,2 ^c 242,0	–	+20
4b	11,5 ^d	–	16,8 ^d	41,9 ^d	–	103,1 ^d	– ^e	– ^e	–	+20
7	–	14,3	–	–	45,8	90,8	–	226,7	265,5	–20
8 [7]	11,7	14,5	–	–	46,0	104,6	–	231,0	268,6	+20
9 [6]	–	13,8	–	–	49,2	95,3	–	212,1	303,5	–20
10 [7]	13,1	14,3	–	–	48,6	106,9	–	220,0	299,6	+25
11	–	14,1	14,5	41,8	49,9	94,5	127,7	201,8	302,7	+20
12	12,2	14,5	15,1	41,8	49,2	108,0	136,8	208,2	298,2	+20

^a ^{13}C -Signal der *trans*-ständig zueinander angeordneten CO-Liganden; ^b die Zuordnung dieser Signale basierte auf ihrer relativen Intensität (**3a/3b**-Molverhältnis = 2/1) und ist nur ein Vorschlag; ^c ^{13}C -Signal des *trans*-ständig zum EtNC-Liganden angeordneten CO-Liganden; ^d aufgrund des **4a/4b**-Molverhältnisses (13/1) ist die Zuordnung dieser Signale eindeutig; ^e das Isonitril-C- und Carbonyl-C-Signal des in geringer Konzentration vorliegenden *trans*-Isomeren **4b** konnte nicht beobachtet werden.

Die Methylen-Protonen des Diethylaminocarbin-Liganden sind in den Komplexen **9–12** aufgrund der Molekülchiralität diastereotop und gehören einem Spinsystem vom Typ ABX_3 an. In **9–11** beobachtet man für diese Protonen erwartungsgemäß ein aus vier überlagerten Quartetts zusammengesetztes Signal (Tab. II) [35]. In **12** haben dagegen diese Protonen die gleiche chemische Verschiebung und geben daher nur ein Quartett [35]. Aus dem gleichen Grund beobachtet man für die diastereotopen Methylen-Protonen der EtNC-Liganden in **11** und **12** sowie in den chiralen Isomeren **3a** und **3b** jeweils nur ein Quartett (Tab. II).

^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektren stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen für die Komplexe **2–4b** und **7–12** (Tab. III). So beobachtet man bei den *cis*-Isomeren **3a** und **4a** zwei Signale für die chemisch nicht äquivalenten CO-Liganden. Dabei werden die stärker abgeschirmten C-Atome (**3a**, $\delta = 227,0$ ppm; **4a**, $\delta = 232,2$ ppm) dem *trans*-ständig zum Isocyanid-Liganden angeordneten CO-Liganden zugeschrieben. Diese Zuordnung basiert auf frü-

heren Ergebnissen, wonach das ^{13}C -Signal von CO-Liganden in Metall-Komplexen der VI. Nebengruppe nach tieferem Feld verschoben wird, wenn das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis des Liganden in *trans*-Position zunimmt [2, 17, 18, 36]. Aus dem gleichen Grund zeigen die chemisch-äquivalenten CO-Liganden im *trans*-Isomeren **3b** ein Signal bei höherem Feld als die CO-Liganden im *cis*-Isomeren **3a**.

Die gleiche Abhängigkeit wird für das Isocyanid-C-Signal beobachtet [17, 18, 30, 37, 38]. Deswegen erscheint dieses Signal im *cis*-Isomeren **3a** (*trans*-Anordnung vom EtNC- zu einem CO-Liganden) bei höherem Feld ($\delta = 142,8$ ppm) als im *trans*-Isomeren **3b** (*trans*-Anordnung vom EtNC- zum Iodid-Liganden, $\delta = 149,9$ ppm).

Beim Übergang von den nieder- zu den hochvalenten Diethylaminocarbin-Komplexen tritt eine starke Tieffeldverschiebung des Carbin-C-Signals auf (Tab. III) [2, 4, 6–8, 39].

Diskussion

Wir haben eine neue Route zu cyclopentadienyl-substituierten Diethylaminocarbin-Komplexen von niedervalentem Wolfram gefunden. Sie basiert auf

der Aktivierung eines EtNC-Liganden für einen elektrophilen Angriff am Isocyanid-Stickstoff durch Koordination an einem elektronenreichen Wolframzentrum und stellt eine eindeutig überlegene Alternative zum bisher einzig bekannten Syntheseweg aus $W(CO)_6$ über die Fischer-Carben- und Carbin-Komplexe $(CO)_5W[C(OEt)NEt_2]$ und *trans*- $X(CO)_4W \equiv CNEt_2$ ($X = Br, I$) dar. Dies schlägt sich vor allem in der *ca.* 2,5-fachen Vergrößerung der Gesamtausbeute an $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2W \equiv CNEt_2$ und $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2W \equiv CNEt_2$ bez. auf $W(CO)_6$ nieder. Darüber hinaus laufen alle Einzelschritte auf dieser Route sauber ohne die Bildung von Nebenprodukten ab, so daß aufwendige Trennoperationen weggelassen werden. Die dabei entstehenden Zwischenprodukte sind temperaturstabile, in hoher Ausbeute und großer Menge isolierbare Verbindungen.

Ausschlaggebend für die gesamte Synthese ist die Alkylierung der anionischen Isocyanid-Komplexe $Na[(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_2(CNEt)]$ und $Na[(\eta^5-C_5Me_5)W(CO)_2(CNEt)]$. Die Wahl von Et_3OBF_4 als Alkylierungsmittel ist dabei von entscheidender Bedeutung, da erst dadurch eine Steuerung des elektrophilen Angriffs am Isocyanid-Stickstoff erzielt wird. Andere Elektrophile wie MeI, EtI, Me_3OBF_4 und MeOTf reagieren dagegen nach ersten Untersuchungen mit den Carbonylmetallaten auch am elektronenreichen Metallzentrum und bilden isocyanid-substituierte Alkyl-Komplexe [40].

Nach der verbesserten Synthesemethode für $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2W \equiv CNEt_2$ und $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2W \equiv CNEt_2$ sind auch die hochvalenten Diethylaminocarin-Komplexe $(\eta^5-C_5H_5)(I)_2(CO)W \equiv CNEt_2$ und $(\eta^5-C_5Me_5)(I)_2(CO)W \equiv CNEt_2$ in großer Menge zugänglich. Untersuchungen ihres Reaktionsverhaltens werden dadurch erleichtert.

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 CH 7 Massenspektrometer, Elektronenstoßionenquelle IXB.

Alle Arbeiten wurden unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N_2 - oder Argonatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet (DME , THF und Et_2O über Na, Pentan über CaH_2 , CH_2Cl_2 über P_2O_5 und Na/Pb-Legierung)

mit Stickstoff gesättigt und vor Gebrauch frisch destilliert.

Soweit eine chromatographische Aufarbeitung der Rohprodukte nötig war, wurde diese an einer thermostatisierbaren Säule (Dimension $l = 45$ cm, $d = 1,5$ cm) durchgeführt. Als stationäre Phasen dienten Kieselgel (Korngröße 0,062–0,2 mm, Akt. I) und Aluminiumoxid (Korngröße 0,062–0,2 mm, neutral, Akt. I), welche vorher im HV bei R.T. getrocknet und mit Stickstoff beladen wurden.

Die Synthese von C_5Me_5H erfolgte nach [41] von EtNC nach [42, 43] von Na-Staub nach [44] und von Et_3OBF_4 nach [45]. $(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3I$ (**1**) wurde nach [18], $(\eta^5-C_5H_5)(I)_2(CO)W \equiv CNEt_2$ nach [6] und $(\eta^5-C_5Me_5)(I)_2(CO)W \equiv CNEt_2$ nach [7] hergestellt. Wasserfreies Me_3NO erhielt man durch Sublimation von $Me_3NO \cdot 2H_2O$ im HV bei 80 °C.

Tricarbonyl(iodo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-wolfram (**2**)

Eine Suspension von 1,81 g (10,38 mmol) KC_5Me_5 und 3,30 g (9,38 mmol) $W(CO)_6$ in 100 ml DME wird unter peinlichstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 24 h unter Rückfluß erhitzt, bis die $\nu(C \equiv O)$ -Bande von $W(CO)_6$ im IR-Spektrum bei 1978 cm^{-1} verschwunden ist. Die entstandene gelbbraune Suspension wird auf 0 °C abgekühlt und mit einer Lösung von 1,90 g (7,49 mmol) I_2 in 30 ml THF tropfenweise versetzt. Anschließend bringt man die rote Lösung auf R.T., zieht sie auf Kieselgel auf und chromatographiert bei 0 °C. Mit Pentan/ Et_2O (2/1) eluiert man eine rote Zone, aus welcher nach dem Abziehen des Lösungsmittels **2** als rotes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 3,63 g (73% bez. auf $W(CO)_6$).

Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte IR- und NMR-spektroskopisch [20].

cis- und trans-Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-(ethylisocyanid)(iodo)wolfram (**3a**, **3b**)

Eine Lösung von 1,81 g (3,94 mmol) **1** in 100 ml CH_2Cl_2 wird mit 0,38 ml EtNC (5,12 mmol) und 380 mg (5,06 mmol) wasserfreiem Me_3NO versetzt, wobei Gasentwicklung eintritt. Man rührt die rote Lösung 45 min bei R.T., zieht sie anschließend auf Kieselgel auf und chromatographiert an Kieselgel bei 0 °C. Mit Et_2O eluiert man eine rote Zone, aus welcher nach dem Abziehen des Lösungsmittels das *cis*/*trans*-Isomerengemisch als rotes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 1,63 g (85% bez. auf **1**).

$C_{10}H_{10}INO_2W$ (486,95)

Ber. C 24,66 H 2,07 I 26,06 N 2,88 O 6,57 W 37,76.
Gef. C 24,73 H 2,09 I 25,87 N 2,88 O 6,60 W 37,36.

cis- und trans-Dicarbonyl(ethylisocyanid)(iodo)-(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)wolfram (4a, 4b)

Eine Lösung von 3,53 g (6,66 mmol) **2** in 150 ml CH₂Cl₂ wird mit 0,66 ml (8,89 mmol) EtNC und 700 mg (9,32 mmol) wasserfreiem Me₃NO versetzt und 1 h bei R.T. gerührt. Anschließend wird die entstandene rote Lösung auf Kieselgel aufgezogen und an Kieselgel bei 0 °C chromatographiert. Mit Et₂O eluiert man eine rote Zone, aus welcher nach dem Abziehen des Lösungsmittels das *cis/trans*-Isomeren-gemisch als rotes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 3,34 g (90% bez. auf **2**).

C₁₅H₂₀INO₂W (557,08)

Ber. C 32,34 H 3,62 I 22,78 N 2,51 O 5,74 W 33,00,

Gef. C 33,00 H 3,70 I 22,58 N 2,57 O 5,81 W 32,20.

Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(diethylaminocarin)wolfram (7)

Unter peinlichstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird eine Lösung von 1,07 g (2,20 mmol) des Isomeren-gemisches aus **3a** und **3b** in 50 ml THF mit 103 mg (4,48 mmol) Na-Staub versetzt und 5 h bei R.T. gerührt. Dabei wandelt sich die rote Lösung in eine gelbe Suspension um. Man läßt das ausgefallene NaI absitzen, filtriert die gelbe Lösung des Carbonylmetallats **5** mit einer Filterkanüle ab, kühlt sie auf –80 °C ab, versetzt sie mit 420 mg (2,21 mmol) Et₃OBf₄ und rührt die gelbe Suspension 1,5 h bei –80 °C. Anschließend zieht man das Lösungsmittel bei –30 °C ab und chromatographiert den Rückstand an Aluminiumoxid bei 0 °C. Mit Pentan/Et₂O (1/1) eluiert man eine gelbe Zone, aus welcher nach dem Abziehen des Lösungsmittels **7** als gelbes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 620 mg (73% bez. auf **3a/3b**).

Die Identifizierung der Verbindung **7** erfolgte durch ihr IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum [6, 7, 13] sowie durch eine Partialanalyse.

C₁₂H₁₅NO₂W (389,11)

Ber. C 37,04 H 3,89 N 3,60,

Gef. C 37,33 H 3,88 N 3,66.

Dicarbonyl(diethylaminocarin)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)wolfram (8)

Unter peinlichstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird eine Lösung von 1,00 g (1,80 mmol) des Isomeren-gemisches aus **4a** und **4b** in 100 ml THF mit 84 mg (3,65 mmol) Na Staub versetzt und 15 h bei R.T. gerührt. Dabei wandelt sich die anfangs rote Lösung in eine gelbe Suspension um. Man läßt das

ausgefallene NaI absitzen, filtriert die überstehende, gelbe Lösung des Carbonylmetallats **6** mit einer Filterkanüle ab, kühlt sie auf –80 °C ab, versetzt sie mit 340 mg (1,79 mmol) Et₃OBf₄ und rührt 1,5 h bei –80 °C. Anschließend zieht man das Lösungsmittel bei –20 °C ab und chromatographiert den Rückstand an Aluminiumoxid bei 0 °C. Mit Et₂O eluiert man eine gelbe Zone, aus welcher **8** nach dem Abziehen des Lösungsmittels als intensivgelbes, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 700 mg (85% bez. auf **4a/4b**).

Die Identifizierung von **8** erfolgte durch ihr IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum [7] sowie durch eine Partialanalyse.

C₁₇H₂₅NO₂W (459,24)

Ber. C 44,46 H 5,49 N 3,05 W 40,03,

Gef. C 44,52 H 5,52 N 2,85 W 39,50.

Carbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(diethylaminocarin)-(ethylisocyanid)(iodo)wolfram-Hexafluorophosphat (11)

Eine Lösung von 160 mg (0,26 mmol) **9** in 50 ml THF wird mit 0,02 ml (0,27 mmol) EtNC und 91 mg (0,26 mmol) TIPF₆ versetzt und 3 h bei 40 °C gerührt. Dabei fällt TII aus und die Farbe der Lösung ändert sich von violett nach rot. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel bei 0 °C. Mit Et₂O/CH₂Cl₂ (5/1) trennt man zunächst eine geringe Menge (ca. 10 mg) von nicht umgesetztem Edukt ab. Mit CH₂Cl₂ eluiert man danach eine orange Zone, aus welcher nach dem Einengen des Lösungsmittels auf wenige ml **11** mit Et₂O/Pentan als oranges Pulver ausgefällt wird. Ausbeute: 110 mg (61% bez. auf **9**).

C₁₄H₂₀F₆IN₂OPW (688,04)

Ber. C 24,44 H 2,93 F 16,57 I 18,44 N 4,07 P 4,50 W 26,72,

Gef. C 24,86 H 2,99 F 17,09 I 18,30 N 4,26 P 5,33 W 26,56.

Carbonyl(diethylaminocarin)(ethylisocyanid)-(iodo)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)wolfram-Hexafluorophosphat (12)

Eine Lösung von 170 mg (0,25 mmol) **10** in 50 ml THF wird mit 0,02 ml (0,27 mmol) EtNC und 87 mg (0,25 mmol) TIPF₆ versetzt und 1,5 h bei R.T. gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel aus der unter Ausfallen von TII entstandenen roten Lösung ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel bei 0 °C. Mit Et₂O/CH₂Cl₂ (5/1) trennt man im Vorlauf eine geringe Menge von **10** ab. Danach eluiert man mit Et₂O/CH₂Cl₂ (1/2) eine orange Zone,

aus welcher nach dem Einengen des Lösungsmittels auf wenige ml **12** mit Et₂O/Pentan als oranges Pulver ausgefällt wird. Ausbeute: 130 mg (69% bez. auf **10**).

C₁₉H₃₀F₆IN₂OPW (758,17)

Ber. C 30,10 H 3,99 F 15,03 I 16,74 N 3,69,

Gef. C 30,68 H 4,20 F 14,57 I 16,40 N 3,87.

Wir danken Herrn Prof. W. A. Herrmann für die Bereitstellung von Institutsmitteln, Herrn Prof. E. O. Fischer, dem bayerischen Staatsministerium für Wissenschaft und Kunst und der VW-Stiftung für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, sowie Herrn M. Barth, Frl. U. Graf und Frl. L. Eidel für die Durchführung der Elementaranalysen.

- [1] A. Mayr und G. A. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 548 (1986).
- [2] A. C. Filippou, E. O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **339**, 309 (1988).
- [3] A. C. Filippou, E. O. Fischer und H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **344**, 215 (1988).
- [4] A. C. Filippou, E. O. Fischer und R. Paciello, *J. Organomet. Chem.* **347**, 127 (1988).
- [5] A. C. Filippou und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [6] A. C. Filippou und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **341**, C35 (1988).
- [7] A. C. Filippou und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **349**, 367 (1988).
- [8] A. C. Filippou, *Polyhedron* **8**, 1285 (1989).
- [9] E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organomet. Chem.* **65**, C53 (1974).
- [10] E. Winkler, Dissertation, TU München (1971).
- [11] A. C. Filippou, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] E. O. Fischer, W. Kleine, G. Kreis und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **111**, 3542 (1978).
- [13] E. O. Fischer, T. L. Lindner und F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **112**, C27 (1976).
- [14] A. J. L. Pombeiro, R. L. Richards und J. R. Dilworth, *J. Organomet. Chem.* **175**, C17 (1979).
- [15] J. Chatt, A. J. L. Pombeiro und R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* **184**, 357 (1980).
- [16] A. J. L. Pombeiro, M. F. N. N. Carvalho, P. B. Hitchcock und R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1629.
- [17] A. C. Filippou, W. Grünleitner und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **373**, 325 (1989).
- [18] A. C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch.* **44b**, 666 (1989).
- [19] A. C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [20] R. B. King, A. Efraty und W. M. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **60**, 125 (1973).
- [21] R. D. Adams, *Inorg. Chem.* **15**, 169 (1976).
- [22] R. D. Adams und D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6544 (1977).
- [23] R. D. Adams und D. F. Chodosh, *Inorg. Chem.* **17**, 41 (1978).
- [24] C. Sandorfy, *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, Editor S. Patai, Interscience, London (1970).
- [25] A. J. L. Pombeiro, D. L. Hughes, C. J. Pickett und R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 246.
- [26] U. Schubert, E. O. Fischer und D. Wittmann, *Angew. Chem.* **92**, 662 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 643 (1980).
- [27] H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988).
- [28] E. O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine und A. Frank, *Angew. Chem.* **87**, 781 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 760 (1975).
- [29] G. Huttner, A. Frank und E. O. Fischer, *Isr. J. Chem.* **15**, 133 (1976).
- [30] A. C. Filippou und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **365**, 317 (1989).
- [31] J. Chatt, C. M. Elson, A. J. L. Pombeiro, R. L. Richards und G. H. D. Royston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 165.
- [32] A. J. L. Pombeiro, C. J. Pickett und R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* **224**, 285 (1982).
- [33] J. W. Faller und A. S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5852 (1970).
- [34] R. B. King und M. S. Saran, *Inorg. Chem.* **13**, 364 (1974).
- [35] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart (1983).
- [36] L. J. Todd und J. R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **77**, 1 (1974).
- [37] D. L. Cronin, J. R. Wilkinson und L. J. Todd, *J. Magn. Reson.* **17**, 353 (1975).
- [38] A. C. Filippou und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **352**, 141 (1988).
- [39] A. C. Filippou, E. O. Fischer und H. G. Alt, *Z. Naturforsch.* **43b**, 654 (1988).
- [40] A. C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch.*, in Vorbereitung.
- [41] J. M. Manriquez, P. J. Fagan, L. D. Schertz und T. J. Marks, *Inorg. Synth.* **21**, 181 (1982).
- [42] R. E. Schuster, J. E. Scott und J. Casanova, *Org. Synth.* **46**, 75 (1966).
- [43] J. Casanova, R. E. Schuster und N. D. Werner, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4280.
- [44] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart (1981).
- [45] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.* **147**, 257 (1937).