

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, IV¹⁾**Umsetzung von Pentacarbonyl(hydroxyphenylcarben)-Komplexen des Chroms und Wolframs mit Dicyclohexylcarbodiimid zu zweikernigen Hydroxycarben-anhydrid- und „Carben-Carbin“-metall-Komplexen***Ernst Otto Fischer**, *Karin Weiß* und *Cornelius Gerhard Kreiter*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 17. Mai 1974

Während die Reaktion von Pentacarbonyl(hydroxyphenylcarben)chrom(0) mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD) unter intermolekularer Wasserabspaltung zu [Pentacarbonyl(hydroxyphenylcarben)chrom]-anhydrid (1) führt, ergibt die Umsetzung von DCCD mit dem analogen Wolfram-carben-Komplex unter Abspaltung eines CO-Liganden *trans*-(Benzoylpentacarbonylwolframato-*O*)tetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram (2). — 1 und 2 reagieren mit Tetraalkylammoniumhalogeniden zu den entsprechenden *trans*-Tetracarbonylhalogeno(phenylcarbin)chrom- bzw. -wolfram-Komplexen sowie Tetraalkylammonium-benzoylpentacarbonylmetallaten.

Transition Metal Carbyne Complexes, IV¹⁾**Reaction of Pentacarbonyl(hydroxyphenylcarbene) Complexes of Chromium and Tungsten with Dicyclohexylcarbodiimide Forming Binuclear Hydroxycarbene Anhydride and „Carbene-Carbyne“ Metal Complexes**

The reaction of pentacarbonyl(hydroxyphenylcarbene)chromium(0) with dicyclohexylcarbodiimide (DCCD) gives by intermolecular water elimination [pentacarbonyl(hydroxyphenylcarbene)chromium] anhydride (1), whereas the reaction of DCCD with the analogous tungsten-carbene complex yields *trans*-(benzoylpentacarbonyltungstenato-*O*)tetracarbonyl(phenylcarbyne)tungsten (2). — 1 and 2 react with tetraalkylammonium halides to form the corresponding *trans*-tetracarbonylhalogeno(phenylcarbyne)chromium or tungsten complexes and tetraalkylammonium benzoylpentacarbonylmetallates.

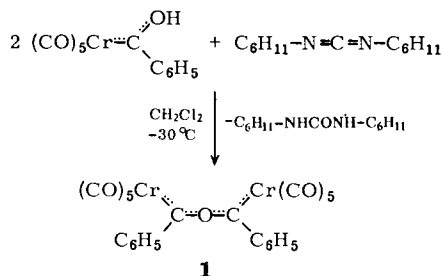
Präparative Ergebnisse

Bei Hydroxyphenylcarben-Komplexen²⁾ ist im Gegensatz zu Hydroxymethylcarben-Komplexen²⁾ keine intramolekulare Wasserabspaltung³⁾ möglich, da sie neben dem OH-Proton kein weiteres acides Proton besitzen. Die Umsetzung mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD) verspricht daher unter intermolekularer Wasserabspaltung (Hydroxyphenylcarben)-anhydrid-Komplexe zu ergeben, d. h. Carben-Komplexe, bei denen zwei C_{Carben}-Atome über eine Sauerstoffbrücke verbunden sind. Die Synthese

¹⁾ III. Mittel.: *H. Fischer* und *E. O. Fischer*, *J. Organomet. Chem.* **69**, C1 (1974).²⁾ *E. O. Fischer*, *G. Kreis* und *F. R. Kreißl*, *J. Organomet. Chem.* **56**, C 37 (1973).³⁾ *K. Weiß*, *E. O. Fischer* und *J. Müller*, *Chem. Ber.* **107**, 3548 (1974), vorstehend.

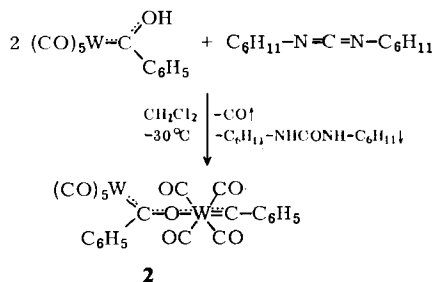
eines gemischten Anhydrids aus Hydroxycarben-Komplex und Essigsäure, dargestellt aus Acetylchlorid und Tetramethylammonium-acylpentacarbonylchromat, wurde bereits früher beschrieben⁴⁾.

Die Umsetzung von Pentacarbonyl(hydroxyphenylcarben)chrom(0) mit DCCD in CH_2Cl_2 bei -30°C lieferte in der Tat den bisher unbekanntenen (Hydroxyphenylcarben)-anhydrid-Komplex **1**.



Die Menge des intermolekular abgespaltenen Wassers ließ sich durch Auswaage des bei der Reaktion entstehenden Dicyclohexylharnstoffs kontrollieren. **1** kristallisiert nach dem Abfiltrieren des Dicyclohexylharnstoffs aus der dunkelroten CH_2Cl_2 -Lösung nach Pentanzusatz in grünschillernden Nadeln aus.

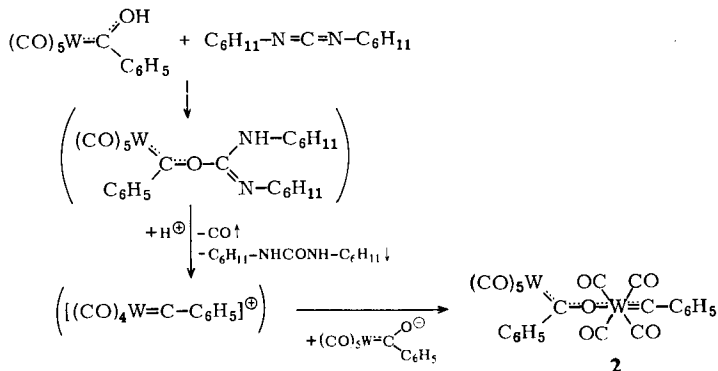
Bei der analogen Umsetzung von Pentacarbonyl(hydroxyphenylcarben)wolfram(0) mit DCCD in CH_2Cl_2 bei -30°C trat überraschend starke Gasentwicklung auf. Zugleich erfolgte nach beendeter DCCD-Zugabe Farbumschlag von Rot nach Gelb. Nach Abtrennen des auskristallisierten Dicyclohexylharnstoffs ließ sich aus CH_2Cl_2 durch Pentanzugabe ein gelbes Kristallisat **2** isolieren. Die Analyse bestätigte die Abspaltung von einem CO-Molekül aus dem an sich erwarteten (Hydroxyphenylcarben)-anhydrid-Komplex. Der νCO -Bereich des IR-Spektrums von **2**, das ein sehr komplexes Bandensystem anzeigt, lieferte erste Hinweise auf die Struktur der Verbindung. Die νCO -Banden von **2** lassen sich in ihrer Lage und Intensität deutlich in einen Carbin- und Carben-Komplex-Anteil aufgliedern. Die Carbin-Banden liegen im gleichen Bereich wie die der bekannten *trans*-Tetracarbonylhalogeno(phenylcarbin)wolfram-Komplexe⁵⁾. Unter der Annahme, daß der Carbin-Komplex anstelle des *trans*-ständigen Halogenliganden einen Benzoylpentacarbonylwolfram-Rest enthält, ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



⁴⁾ J. A. Connor und E. M. Jones, J. Chem. Soc. A **1971**, 3368.

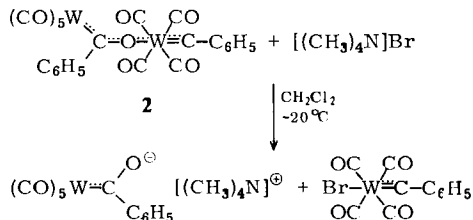
⁵⁾ E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, Angew. Chem. **85**, 618 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 564 (1973).

Als mögliche Erklärung für den Reaktionsablauf kann ein instabiles Primärprodukt aus Hydroxyphenylcarben-Komplex und DCCD herangezogen werden. Dieses könnte einem nucleophilen Angriff am Carben-C-Atom unter CO-Abspaltung zu einem Carbin-Kation ausweichen. Unter Addition eines Benzoylpentacarbonylwolframat-Anions entsteht dann der neutrale „Carben-Carbin“-Komplex **2**.



Die O—W-Bindung des Benzoylpentacarbonylwolframat-Liganden an das Zentralatom des Carbin-Komplexes sollte eine starke Polarität besitzen. Ein ionischer Charakter des „Carben-Carbin“-Komplexes **2** konnte bisher jedoch nicht nachgewiesen werden. So zeigt **2** ebenso wie **1** keine konzentrationsabhängige Leitfähigkeit in THF.

Durch die Umsetzung von DCCD mit Pentacarbonyl(hydroxyphenylcarben)wolfram(0) wurde damit nun erstmals ein Carbin-Komplex ohne *trans*-ständigen Halogen-Liganden erhalten. Der *trans*-ständige Benzoylpentacarbonylwolframat-Ligand in **2** sollte sich gegen Halogenid-Anionen austauschen lassen⁶⁾. Die Umsetzung mit Tetramethylammoniumbromid bestätigte dies. Die Reaktion führt bei -20°C in CH_2Cl_2 in guten Ausbeuten zu den bereits bekannten *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram⁵⁾⁻ und Tetramethylammonium-benzoylpentacarbonylwolframat⁷⁾⁻Komplexen, die den entsprechenden Carben- und Carbin-Anteil von **2** enthalten.

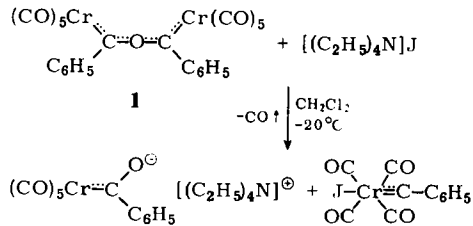


Nachfolgend untersuchten wir auch die Reaktivität des (Hydroxyphenylcarben)anhydrid-Komplexes **1** gegenüber Tetraalkylammoniumhalogeniden. Während mit Tetramethylammoniumbromid bei -20°C in CH_2Cl_2 keine Umsetzung zu beob-

⁶⁾ Vgl. hierzu auch T. L. Lindner, Diplomarbeit Techn. Universität München 1974.

⁷⁾ E. O. Fischer und A. Maasböhl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

achten war, zeigte sich mit Tetraäthylammoniumjodid unter den gleichen Bedingungen eine starke Gasentwicklung. Als Umsetzungsprodukte ließen sich in sehr guten Ausbeuten *trans*-Tetracarbonyljodo(phenylcarbin)chrom⁵⁾ und Tetraäthylammonium-benzoylpentacarbonylchromat isolieren.



Als erster Reaktionsschritt erfolgt mit großer Wahrscheinlichkeit der nucleophile Angriff des Jodid-Anions an einem Carben-C-Atom. Ob der weitere Reaktionsverlauf dann über einen Jodphenylcarben-Komplex als Zwischenstufe führt, der sich unter CO-Abspaltung zum *trans*-Jodo-carbin-Komplex umlagert, muß erst noch durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Die Umsetzung des (Hydroxyphenylcarben)-anhydrid-Komplexes **1** und des „Carben-Carbin-Komplexes“ **2** mit Tetraalkylammoniumhalogeniden eröffnet einen neuen Weg zu *trans*-Halogeno-carbin-Komplexen. Die Darstellung dieser Carbin-Komplexe war bisher nur durch die Umsetzung von Halogenierungsmitteln wie z. B. BX_3 (X = Cl, Br, J)⁵⁾, AlX_3 (X = Cl, Br)^{8a,b)} und $\text{Br}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ¹⁾ mit Oxy-, Amino⁹⁾- und Thio¹⁰⁾-Carben-Komplexen möglich.

Spektroskopische Untersuchungen

Zur Strukturaufklärung der neuen Verbindungen **1** und **2** wurden neben den Folge-reaktionen mit Tetraalkylammoniumhalogeniden vor allem ihre IR- und ¹³C-NMR-Spektren herangezogen. Die starke Temperaturempfindlichkeit verhinderte bei **1** wie **2** die Aufnahme von Massenspektren. Beide Verbindungen zersetzen sich dabei spontan zu Metallhexacarbonyl. Auch die ¹H-NMR-Spektren liefern keinen Beitrag zur Strukturaufklärung, da sie jeweils nur Phenylprotonen anzeigen.

a) IR-Spektren

Der Hydroxyphenylcarben-anhydrid-Komplex **1** weist im νCO-Bereich folgende Absorptionen auf:

- CH_2Cl_2 (cm^{-1}): 2066 wsh, 2049 w, 1978 vs, 1923 s.
- Nujol (cm^{-1}): 2079 m, 2062 m, 2026 m, 1961 vs.
- KBr (cm^{-1}): 2123 w, 2079 wsh, 2045 s, 1961 ssh, 1944 s, 1912 ssh.

Da zur Aufnahme der IR-Spektren keine kühlbaren Küvetten zur Verfügung standen, kann speziell das Lösungsspektrum in CH_2Cl_2 bereits Banden von Zersetzungsprodukten enthalten. Eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Absorptionen ist

⁵⁾ ^{8a)} E. O. Fischer, Nobel-Vortrag Stockholm 11. 12. 1973, Angew. Chem., im Druck 1974;

^{8b)} S. Walz, Diplomarbeit Techn. Universität München 1973.

⁹⁾ Vgl. l. c. ^{8a)}: Untersuchungen mit K. Weiß.

¹⁰⁾ Untersuchungen mit A. Schwanzer.

daher vorerst noch nicht möglich. Jedoch deuten die νCO -Banden in CH_2Cl_2 und Nujol auf eine Pentacarbonyl-Struktur hin. Die νCO -Banden in KBr zeigen einen Carbin- (2123 und 2045 cm^{-1}) und Carben-Anteil (2079, 1961, 1944, 1912 cm^{-1}). Da der Carbin-Anteil der Banden im Gegensatz zu **2** weder in CH_2Cl_2 noch in Nujol beobachtet werden kann, lassen sie sich nur durch eine Reaktion von **1** mit KBr erklären. Die beobachteten Absorptionen in KBr sollten also teilweise den entstehenden Reaktionsprodukten *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)chrom und Kaliumbenzoylpentacarbonylchromat zuzuordnen sein.

Der „Carben-Carbin“-Komplex **2** zeigt im νCO -Bereich folgende Banden:

- CH_2Cl_2 (cm^{-1}): 2128 w, 2070 wsh, 2058 wsh, 2039 s, 1972 s, 1923 vs.
- Nujol (cm^{-1}): 2128 w, 2058 ssh, 2033 vs, 1978 m, 1927 vs, 1883 ssh.
- KBr (cm^{-1}): 2128 m, 2058 msh, 2037 vs, 1957 ssh, 1912 vs, 1898 vssh.

Alle Spektren bestätigen deutlich einen Carben- und Carbin-Anteil. Die Lage der Carbin-Banden unterscheidet sich nur geringfügig von *trans*-Tetracarbonylhalogeno-(phenylcarbin)wolfram-Komplexen, deren A_1 -Banden im Bereich von $2123\text{--}2119\text{ cm}^{-1}$ und E-Banden im Bereich von $2040\text{--}2037\text{ cm}^{-1}$ (in Hexan) gefunden wurden⁵⁾.

Daraus läßt sich die *trans*-Stellung des Benzoylpentacarbonylwolframato-Liganden in **2** ableiten. Ein geringer Anteil an *cis*-ständig substituiertem Carbinkomplex **2** kann jedoch nach dem bisherigen Stand der Untersuchungen nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Ferner folgen aus der Lage der Carbin-Banden von **2**, die für den Fall einer ionischen Verbindung eine deutliche Verschiebung erfahren sollten, ähnliche Bindungsverhältnisse des Carben-Komplex-Liganden an das Wolfram-Carbin-Zentralatom wie bei Halogenliganden. Die in KBr beobachteten νCO -Banden können ebenso wie bei **1** bereits Reaktionsprodukte von **2** mit KBr enthalten.

b) ^{13}C -NMR-Spektren

1 zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein Signal für die beiden C_{Carben} -Atome. Ebenso erscheint für die *cis*-CO-Liganden und für die entsprechenden C_{Phenyl} -Atome jeweils nur ein Signal. Dies steht im Einklang mit der für **1** vorgeschlagenen Struktur eines symm. Anhydrids.

Der „Carben-Carbin“-Komplex **2** ergibt im ^{13}C -NMR-Spektrum eine deutliche Aufspaltung in einen Carben- und Carbin-Anteil, wie ein Vergleich mit Wolfram-Carben- und -Carbin-Komplexen zeigt.

Mit Ausnahme des Signals des *trans*-ständigen CO im Carbenliganden von **2**, das im Untergrundrauschen verborgen ist, lassen sich die einzelnen Signale überzeugend zuordnen. Die $\delta\text{C}_{\text{Carben}}$ - und $\delta\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Werte von **2** zeigen eine geringe Änderung, während die δC -Werte der übrigen C-Atome im Bereich vergleichbarer Wolfram-Carben- und -Carbin-Komplexe liegen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie der *BASF AG*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen, Herrn *M. Barth* sind wir für die Durchführung der schwierigen Analysen besonders verbunden.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten von **1** im Vergleich zu $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ und $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$, δ in ppm, bezogen auf TMS

	$\delta\text{C}_{\text{Carben}}$	$\delta\text{CO}_{\text{trans}}$	$\delta\text{CO}_{\text{cis}}$	$\delta\text{C-1 (C}_6\text{H}_5)$	$\delta\text{C-2, -3, -4 (C}_6\text{H}_5)$	δOCH_3
1 a)	354.07	b)	214.90	155.89		130.76 127.95 123.74
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ c)	351.42	224.57	216.67	153.82		130.26 128.38 122.89
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ d)	340.48	223.64	216.84	146.51		129.46

a) CDCl_3 , -30°C .

b) Signal im Untergrundrauschen verborgen.

c) C_6D_6 .d) CD_2Cl_2 , -5°C .Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten von **2** im Vergleich zu Wolfram-Carben- und -Carbin-Komplexen. δ in ppm, bezogen auf TMS in CD_2Cl_2

	$\delta\text{C}_{\text{Carbin}}$	$\delta\text{C}_{\text{Carben}}$	$\delta\text{CO}_{\text{cisCarbin}}$	$\delta\text{CO}_{\text{cisCarben}}$	$\delta\text{C-1(C}_6\text{H}_5)\text{Carbin}$	$\delta\text{C-1(C}_6\text{H}_5)\text{Carben}$	$\delta\text{C-2, -3, -4(C}_6\text{H}_5)$
2 a)	290.96	298.30	192.90	198.83	146.18	159.78	130.86 129.67 129.25 127.41 126.87 121.59
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ b)	271.30		192.30		146.60		131.00 128.50 131.50
$\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ b)	272.40		193.65		147.26		131.18 128.60 131.60
$(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ b)		322.60		197.60		155.70	128.30 126.60 132.00
$(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ b)		314.59		197.43		149.74	130.65 128.81 135.18

a) -25°C . b) -20°C .

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter N_2 in stickstoffgesättigten, über Na bzw. P_4O_{10} getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen Pentacarbonyl(hydroxyphenylcarben)chrom(0) und -wolfram(0) wurden nach l. c.²⁾ dargestellt. Anstelle von HBr wurde zur Freisetzung der Hydroxycarben-Komplexe jedoch wäßrige $KHSO_4$ -Lösung verwendet. — IR: Perkin-Elmer Modell 21, LiF-Optik. — ^{13}C -NMR: Bruker HX 90/8 bei 22.63 Hz.

1. [*Pentacarbonyl(hydroxyphenylcarben)chrom(0)*]-anhydrid (**1**): 870 mg (2.9 mmol) $(CO)_5CrC(OH)C_6H_5$ werden in 25 ml CH_2Cl_2 bei $-30^\circ C$ gelöst und mit einer Lösung von 300 mg (1.45 mmol) DCCD in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 30 min wird bei $-30^\circ C$ vom auskristallisierten Dicyclohexylharnstoff (320 mg = 1.43 mmol) abfiltriert. Das Filtrat wird auf ca. 3 ml eingengt und mit 15 ml Pentan versetzt. Aus der tiefroten Lösung fällt **1** bei $-70^\circ C$ in grünschillernden Kristallen aus. Das Lösungsmittel wird dekantiert und das verbleibende Kristallinat bei $-30^\circ C$ i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 780 mg (92%, bez. auf $(CO)_5CrC(OH)C_6H_5$).

$Cr_2C_{24}H_{10}O_{11}$ (578.4) Ber. Cr 17.99 C 49.85 H 1.74 O 30.43
Gef. Cr 17.97 C 49.93 H 1.95 O 30.30

2. *Umsetzung von 1 mit [(C₂H₅)₄N]J*: Eine Lösung von 250 mg (0.43 mmol) $[(CO)_5CrCC_6H_5]_2O$ (**1**) in 15 ml CH_2Cl_2 wird bei $-20^\circ C$ mit 200 mg (0.78 mmol) $[(C_2H_5)_4N]J$ versetzt. Nach kurzer Zeit schlägt die tiefrote Farbe der Lösung nach Hellbraun um und Gasentwicklung setzt ein. Nach 1 h wird das Lösungsmittel bei $-20^\circ C$ abgezogen und der Rückstand mit Pentan/ CH_2Cl_2 (9:1) extrahiert. Man filtriert das Eluat über eine 2 cm hohe Kieselgelschicht (Kieselgel Merck), engt das Filtrat auf ca. 1 ml ein und versetzt mit 10 ml Pentan. Der *trans*-Tetracarbonyljodo(phenylcarbin)chrom-Komplex⁵⁾ kristallisiert bei $-100^\circ C$ in gelben Nadeln aus. Ausb. 140 mg $J(CO)_4CrCC_6H_5$ (85%, bez. auf **1**). — $\nu CO(CH_2Cl_2)$: 2110 w, 2045 vs cm^{-1} .

$CrC_{11}H_5JO_4$ (380.1) Ber. Cr 13.68 C 34.76 H 1.33
Gef. Cr 13.67 C 34.87 H 1.51 Mol.-Masse 380 (MS)

Der in Pentan/ CH_2Cl_2 (9:1) ungelöst verbleibende Rückstand enthält Tetraäthylammoniumbenzoylpentacarbonylchromat. Er wird bei $20^\circ C$ in 1 ml CH_3OH gelöst und mit H_2O bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Das gelbe Kristallinat wird abfiltriert, getrocknet und aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert. Ausb. 120 mg $[(C_2H_5)_4N][(CO)_5CrCOC_6H_5]$ (65%, bez. auf **1**). Schmp. 90–96°C (Zers.). — $\nu CO(KBr)$: 2033 m, 1940 s, 1890 vs, 1859 vs cm^{-1} (identisch mit authent. Probe).

$CrC_{20}H_{25}NO_6 \cdot H_2O$ (445.4) Ber. Cr 11.68 C 53.93 H 6.11 N 3.15
Gef. Cr 12.23 C 54.23 H 5.84 N 2.92

3. *trans*-(Benzoylpentacarbonylwolframato-O)tetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram (**2**): 820 mg (1.91 mmol) $(CO)_5WC(OH)C_6H_5$ in 30 ml CH_2Cl_2 werden bei $-30^\circ C$ mit einer Lösung von 206 mg (1 mmol) DCCD in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die rote Farbe der Lösung schlägt nach Gelb um, ferner setzt starke Gasentwicklung ein. Nach 1 h wird der auskristallisierte Dicyclohexylharnstoff bei $-30^\circ C$ abfiltriert (180 mg = 0.81 mmol). Das Filtrat wird auf ca. 3 ml eingengt und mit 20 ml Pentan versetzt; bei $-70^\circ C$ kristallisiert **2** in gelben Nadeln aus. Ausb. 760 mg (88%, bez. auf $(CO)_5WC(OH)C_6H_5$).

$W_2C_{23}H_{10}O_{10}$ (814.2) Ber. W 45.18 C 33.93 H 1.24 O 19.65
Gef. W 45.70 C 33.93 H 1.25 O 19.00

4. *Umsetzung von 2 mit [(CH₃)₄N]Br*: 350 mg (0.42 mmol) **2**, gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 , werden bei $-20^\circ C$ mit 130 mg (0.84 mmol) $[(CH_3)_4N]Br$ versetzt. Das Gemisch wird 1 h bei $-20^\circ C$

gerührt, anschließend das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Pentan/ CH_2Cl_2 (9:1) bei -20°C extrahiert. Das Eluat wird über eine 2 cm hohe Kieselgelschicht (Kieselgel Merck) filtriert, das Filtrat auf ca. 1 ml eingengt und mit 10 ml Pentan versetzt. Bei -70°C kristallisiert der *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram-Komplex⁵⁾ in schwach gelb gefärbten Nadeln aus. Ausb. 90 mg $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ (46%, bez.auf 2). — νCO (CH_2Cl_2): 2128 w, 2037 vs cm^{-1} .

$\text{WC}_{11}\text{H}_5\text{BrO}_4$ (465.0) Ber. C 28.42 H 1.08 Br 17.30
Gef. C 28.65 H 1.32 Br 17.30
Mol.-Masse 464 (MS, bez. auf ⁷⁹Br und ¹⁸⁴W)

Der in Pentan/ CH_2Cl_2 (9:1) ungelöst verbliebene Rückstand wird zur Isolierung des Tetramethylammonium-benzoylpentacarbonylwolframats bei 20°C mit $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1) extrahiert. Der Extrakt wird filtriert, das Filtrat zur Trockene eingedampft und der orange Rückstand aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert. Ausb. 80 mg $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\text{CO})_5\text{WCOC}_6\text{H}_5]$ ⁷⁾ (42%, bez. auf 2). — $\nu\text{CO}(\text{KBr})$: 2049 m, 1949 ssh, 1923 ssh, 1882 vs, 1866 vs sh cm^{-1} (identisch mit authent. Probe).

$\text{WC}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ (503.2) Ber. W 36.54 C 38.19 H 3.41 N 2.78
Gef. W 36.80 C 37.73 H 3.48 N 2.56

[193/74]