

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, IX¹⁾

Umsetzungen von Pentacarbonyl(hydroxyorganylcarben)wolfram-Komplexen mit Dicyclohexylcarbodiimid zu zweikernigen Carben-Carbin-Komplexen

Ernst Otto Fischer* und Karin Weiß

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 28. Juli 1975

Pentacarbonyl(hydroxyorganylcarben)wolfram-Komplexe reagieren mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD) unter intermolekularer Wasserabspaltung und Substitution des *trans*-ständigen CO-Liganden durch einen Acylpentacarbonylmetallat-Rest zu zweikernigen Carben-Carbin-Komplexen **2a–d** und **3**. Die Konstitutionsaufklärung der Carben-Carbin-Komplexe gelingt durch ihre IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren, sowie durch ihre Reaktion mit Tetraalkylammoniumhalogeniden, die zu *trans*-Tetracarbonylhalogeno(organylcarbin)wolfram-Komplexen und Tetraalkylammonium-acylpentacarbonylmetallaten führt.

Transition Metal Carbyne Complexes, IX¹⁾

Reaction of Pentacarbonyl(hydroxyorganylcarbene)tungsten Complexes with Dicyclohexylcarbodiimide (DCCD) to Form Binuclear Carbene Carbyne Complexes

Pentacarbonyl(hydroxyorganylcarbene)tungsten complexes react with dicyclohexylcarbodiimide (DCCD) to yield the binuclear carbene carbyne complexes **2a–d** and **3** by intermolecular elimination of water and substitution of the *trans*-CO-ligand by an acylpentacarbonylmetallate group. The constitution of the carbene carbyne complexes is elucidated by their i. r., ¹H n. m. r., and ¹³C n. m. r. spectra and reactions with tetraalkylammonium halides, which produce *trans*-tetracarbonylhalogeno(organylcarbyne)tungsten complexes and tetraalkylammonium acylpentacarbonylmetallates.

Präparative Ergebnisse

Viele der bekannten Reaktionen von Pentacarbonylcarbenkomplexen des Chroms lassen sich analog mit den homologen Pentacarbonylcarbenkomplexen des Wolframs durchführen. Beim Versuch, aus (CO)₅WC(OH)C₆H₅ (**1a**) mit DCCD in CH₂Cl₂ den Anhydridkomplex [(CO)₅WCC₆H₅]₂O darzustellen, zeigte sich überraschend ein völlig anderer Reaktionsablauf als bei der entsprechenden Umsetzung von (CO)₅CrC(OH)C₆H₅ mit DCCD, die zu [(CO)₅CrCC₆H₅]₂O geführt hatte²⁾. Der (CO)₅W-Rest verhält sich bei der

¹⁾ VIII. Mitteil.: E. O. Fischer und A. Däweritz, *Angew. Chem.* **87**, 360 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 346 (1975).

²⁾ E. O. Fischer, K. Weiß und C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **107**, 3554 (1974).

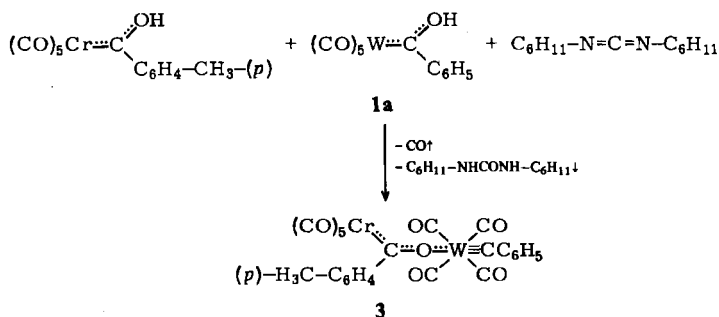
nösen“ d-Orbitale eines Wolfram-Zentralatoms bilden offensichtlich stärkere d_{π} - p_{π} -Überlappungen mit den p-Orbitalen des C_{Carbin} aus als diejenigen des Chroms. Ähnlich wird das unterschiedliche Verhalten von Fe^{3+} und Ru^{3+} , beständige NO-Komplexe zu bilden, mit der durch den größeren Radius des Ru^{3+} begünstigten besseren d_{π} - p_{π} -Überlappung erklärt⁶⁾. Das Bindungsverhalten von NO-Liganden (als formale 3 Elektronen-Donoren) gegenüber Übergangsmetallen kann annähernd mit dem des Carbinliganden verglichen werden. Beide üben in oktaedrischen Komplexen einen *trans*-Effekt aus und bewirken am Zentralmetall ähnliche elektronische Verhältnisse. Dies legt ein Vergleich der νCO -Absorptionen im IR von *trans*- $J(\text{CO})_4\text{W}(\text{NO})$ (2128 νw , 2046 cm^{-1} , in CH_2Cl_2)⁷⁾ mit *trans*- $J(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ (2123 w , 2035 vs cm^{-1} , in CH_2Cl_2) recht überzeugend nahe.

Die größere Bindungsstärke der $\text{W}-C_{\text{Carbin}}$ -Bindung sollte die Fragmentierung der $C_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindung und damit die Abspaltung von Dicyclohexylharnstoff aus der protonierten *O*-Carbenylisoharnstoff-Derivat-Zwischenstufe erleichtern, wodurch auch dann das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Hydroxycarbenkomplexe des Chroms und Wolframs gegenüber DCCD zu erklären wäre.

Auch die Synthese des Carben-Carbin-Komplexes **2d** aus $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OH})\text{CH}_3$ mit DCCD zeigt, daß die Spaltung der $C_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindung und damit die Umwandlung des Carben in einen Carbinliganden gegenüber einer 1,5-prototropen Wanderung eines aciden CH_3 -Protons an den Iminostickstoff der *O*-Carbenylisoharnstoff-Derivat-Zwischenstufe begünstigt ist, da sonst wie beim homologen Chromkomplex ein 2-*carbena*-Acetidincomplex entstehen sollte.

Wenn durch einen Angriff von DCCD an einem Pentacarbonyl(hydroxyorganylcarben)wolfram-Komplex und die anschließende Abspaltung von Dicyclohexylharnstoff der Carbenligand in einen Carbinliganden umgewandelt wird, dann sollte es möglich sein, einen Acylpentacarbonylchromato-Liganden in Konkurrenz zum Acylpentacarbonylwolframato-Liganden in *trans*-Stellung zum Carbinliganden einzuführen. Eine überwiegende *trans*-Substitution durch den Acylpentacarbonylchromato-Liganden ist zu erwarten, wenn dieser nucleophiler ist als der konkurrierende Acylpentacarbonylwolframato-Ligand.

Zur Darstellung eines ersten solchen Chrom-Carben-Wolfram-Carbin-Komplexes wurden äquimolare Mengen $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ (**1a**), $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-(p)$



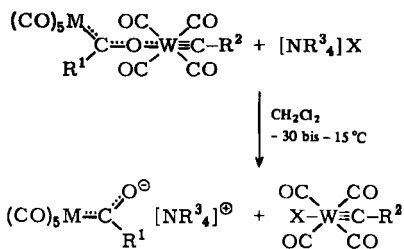
⁶⁾ F. A. Cotton-G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 3. Aufl., S. 1075, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

⁷⁾ C. G. Barraclough, J. A. Bowden, R. Colton und C. J. Commons, Aust. J. Chem. 26, 241 (1973).

und DCCD bei -25°C in CH_2Cl_2 umgesetzt. Die anfangs dunkelrote Lösung zeigte nach 30 min eine orange Farbe. Daneben wurde eine Gasentwicklung und Trübung der Lösung durch ausfallenden Dicyclohexylharnstoff beobachtet. Nach dem Abtrennen des Dicyclohexylharnstoffs wurde aus dem Filtrat der intensiv gelbe *trans*-Tetracarbonyl[pentacarbonyl(*p*-methylbenzoyl)chromato-*O*](phenylcarbin)wolfram-Komplex **3** isoliert.

Der *trans*-ständige CO-Ligand von $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ wurde also nur durch das Pentacarbonyl(*p*-methylbenzoyl)chromato-Anion substituiert. Der Chrom-Carben-Wolfram-Carbin-Komplex **3** enthält laut Elementaranalyse CH_2Cl_2 im Molverhältnis 1:0,25.

Die Acylpentacarbonylmetallato-Liganden der Carben-Carbin-Komplexe **2a–d** und **3** lassen sich gegen Halogenid-Anionen austauschen. Dazu wurde eine Lösung der Carben-Carbin-Komplexe in CH_2Cl_2 bei -15 bis -30°C mit überschüssigem Tetraalkylammonium-halogenid versetzt. Die Reaktion führt zu einer Farbaufhellung der anfangs gelben oder orangeroten Ausgangslösung und kann im νCO -Bereich des IR-Spektrums verfolgt werden. Die Umsetzung bewirkt eine Verschiebung des Carben-Anteils der νCO -Banden der Carben-Carbin-Komplexe zu tieferen Frequenzen, während der Carbin-Anteil der νCO -Banden praktisch unverändert erscheint (s. Abb. 1 und 2). Als Reaktionsprodukte werden die *trans*-Tetracarbonylhalogeno(organylcarbin)wolfram-Komplexe **5**⁸⁾, **7**⁹⁾, **9**⁹⁾, **11**⁸⁾, **13**⁸⁾ und die Tetraalkylammonium-acylpentacarbonylwolframate **4**¹⁰⁾, **6**, **8**, **10** und das -chromat **12** isoliert.



	M	R ¹	R ³		X	R ²
4	W	C ₆ H ₅	CH ₃	5	Cl	C ₆ H ₅
6	W	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	C ₂ H ₅	7	Br	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)
8	W	C ₆ H ₄ -CF ₃ -(<i>p</i>)	CH ₃	9	Br	C ₆ H ₄ -CF ₃ -(<i>p</i>)
10	W	CH ₃	C ₂ H ₅	11	J	CH ₃
12	Cr	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	C ₂ H ₅	13	J	C ₆ H ₅

Die Umsetzungen der Carben-Carbin-Komplexe mit Tetraalkylammonium-halogeniden führen jeweils zu 2 Reaktionsprodukten, die den Carben- und Carbin-Anteil der eingesetzten Komplexe enthalten. Sie liefern damit einen wesentlichen Beitrag zur Strukturklärung der Carben-Carbin-Komplexe.

Bereits früher war gefunden worden¹¹⁾, daß die Halogenoliganden in *trans*-Tetracarbonylhalogeno(*p*-tolylcarbin)wolfram-Komplexen in sehr guten Ausbeuten gegen

⁸⁾ G. Kreis, Dissertation, Techn. Univ. München 1974.

⁹⁾ A. Schwanzler, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1974.

¹⁰⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

¹¹⁾ T. Lindner, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1974.

leichter polarisierbare (und damit nucleophile) Halogenid-Anionen ausgetauscht werden können (Cl gegen Br und J; Br gegen I).

Die Substitution des *trans*-ständigen Benzoylpentacarbonylwolframato-Liganden von **2a** durch ein Chlorid-Anion, die zu *trans*-Cl(CO)₄WCC₆H₅ (**5**) führt, deutet in diesem Zusammenhang auf eine erhöhte Reaktivität der Carben-Carbin-Komplexe im Vergleich zu *trans*-Tetracarbonylhalogeno(organylcarbin)wolfram-Komplexen hin, was sich auch in einer stärkeren Temperaturempfindlichkeit der Carben-Carbin-Komplexe äußert. Bei Raumtemperatur zersetzen sie sich sowohl in Lösung als auch in Festsubstanz sehr rasch, wobei u. a. W(CO)₆ entsteht.

Spektroskopische Untersuchungen

Die aus der Reaktion mit Tetraalkylammonium-halogeniden abgeleitete Konstitution der Carben-Carbin-Komplexe **2a–d**, **3** kann aus ihren IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren bestätigt werden. Die starke Temperaturempfindlichkeit der Carben-Carbin-Komplexe verhindert die Aufnahme von Massenspektren. Die aus den Carben-Carbin-Komplexen durch Ligandensubstitution dargestellten *trans*-Tetracarbonylhalogeno(organylcarbin)wolfram-Komplexe werden durch ihre IR-¹²⁾ und Massenspektren identifiziert. Die Strukturen der gleichzeitig anfallenden Tetraalkylammonium-acylpentacarbonylmetallate werden durch ihre IR-Spektren¹⁰⁾ (Vergleich mit authent. Proben) nachgewiesen.

IR-Spektren

Die Carben-Carbin-Komplexe **2b–d** und **3** ergeben im νCO-Bereich ein sehr komplexes Bandensystem (s. Abb. 1). Lage und Intensitätsverteilung der Absorptionen lassen deutlich einen Carben- und Carbin-Anteil der νCO-Spektren erkennen (wie auch ein Vergleich von Abb. 1 mit Abb. 2 zeigt).

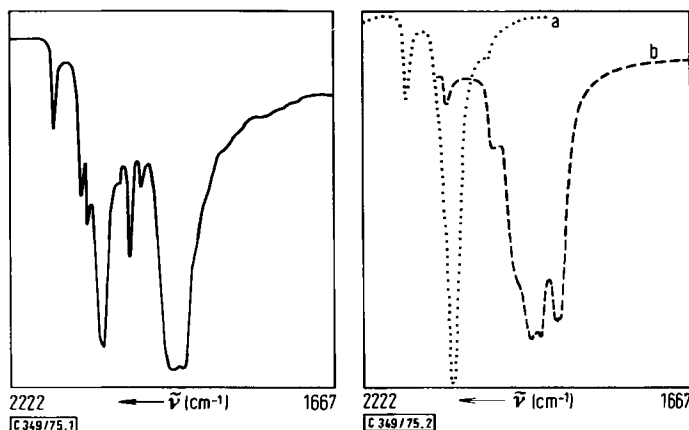


Abb. 1. νCO-Bereich im IR des Carben-Carbin-Komplexes
[(CO)₅WC{C₆H₄-CH₃(-p)}O]W(CO)₄CC₆H₄-CH₃(-p) (**2b**) (Nujol)

Abb. 2. νCO-Bereich im IR von a = Br(CO)₄WCC₆H₄-CH₃(-p) (**7**) (CH₂Cl₂) und
b = [N(C₂H₅)₄](CO)₅WOC₆H₄-CH₃(-p) (**6**) (KBr)

¹²⁾ Vgl. hierzu: E. O. Fischer und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **100**, 59 (1975).

Tab. 1. IR- ν CO-Absorptionen der Carben-Carbin-Komplexe **2b**–**d** und **3** (in cm^{-1})

2b	CH_2Cl_2	2128 w	2070 msh	2058 msh	2035 vs	1972 vs	1927 vs
	Nujol	2128 w	2077 m	2058 m	2033 vs	1978 m	1914 vs
	KBr	2128 w	2075 wsh	2058 wsh	2031 vs	2004 wsh	1957 w
2c	CH_2Cl_2		2070 wsh	2058 wsh	2045 vs	1972 vs	1927 vs
	Nujol	2132 w	2075 msh	2062 msh	2049 vssh	2037 vs	1919 vssh
	KBr	2134 w	2075 msh	2062 msh	2053 vs	2037 vs	1927 vs
2d	CH_2Cl_2		2075 wsh	2058 wsh	2037 s	1972 vs	1923 vs
	Nujol	2132 w	2066 msh	2053 msh	2024 vs	1980 s	1919 vs
	KBr	2119 w		2060 msh	2020 vs		1887 vs
3	CH_2Cl_2	2119 w			2045 ssh	1969 vs	1912 vs
	Nujol	2125 w	2073 m		2041 vs	2024 vs	1908 vs
	KBr	2128 w	2075 m		2043 vs	2028 vs	1908 vs
						1949 ssh	1887 vs

Wenn keine Kopplungen der νCO -Schwingungen der Carben- und Carbin-Anteile auftreten, sollten die zu beobachtenden νCO -Spektren der Carben-Carbin-Komplexe **2b–d** und **3** durch Überlagerung der νCO -Schwingungen des $(\text{CO})_5\text{M}$ -Restes des Acylpentacarbonylmetallato-Liganden und den νCO -Schwingungen des $(\text{CO})_4\text{W}$ -Gerüsts des Carbin-Anteils zustande kommen.

Für $(\text{CO})_5\text{ML}$ -Komplexe mit Liganden L sind maximal 5, für *trans*- $(\text{CO})_4\text{WL}_2$ -Komplexe höchstens 4 Banden zu erwarten. Maximal sollten demnach für Carben-Carbin-Komplexe 9 νCO -Absorptionen zu beobachten sein. Wie Tab. 1 zeigt, enthalten die IR-Spektren der Carben-Carbin-Komplexe höchstens 9 Banden. Da die Verbindungen **2b–d** und **3** sehr temperaturempfindlich sind, können speziell die Lösungsspektren in CH_2Cl_2 bereits Banden von Zersetzungsprodukten enthalten. Die intensiven Absorptionen im Bereich von $1972\text{--}1969\text{ cm}^{-1}$ deuten auf eine teilweise Zersetzung zu $\text{W}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ hin. Die schwachen Banden im Bereich von $2134\text{--}2119\text{ cm}^{-1}$ und die sehr intensiven Absorptionen im Bereich von $2053\text{--}2020\text{ cm}^{-1}$ lassen sich aufgrund der Ähnlichkeit von Lage und Intensitätsverteilung der Schwingungen mit denjenigen der bekannten *trans*-Tetracarbonylhalogeno(organylcarbin)wolfram-Komplexe^{8, 9, 13)} den A_1 - und E-Absorptionen des $(\text{CO})_4\text{W}$ -Gerüsts zuordnen. Daraus kann die *trans*-Stellung des Acylpentacarbonylmetallato- zum Carbinliganden in den Carben-Carbin-Komplexen abgeleitet werden. Die schwachen Banden im Bereich von $2077\text{--}2066\text{ cm}^{-1}$ könnten möglicherweise als „IR-verbotene“ B_1 -Schwingungen des $(\text{CO})_4\text{W}$ -Gerüsts gedeutet werden. Sie werden auch bei *trans*-trimethylphosphin-substituierten kationischen Carbin-Komplexen des Chroms in diesem Bereich beobachtet¹⁴⁾. Die restlichen Banden können auf entsprechende Schwingungen des Acylpentacarbonylmetallato-Liganden zurückgeführt werden. Ein geringer Anteil an *cis*-ständig substituierten Carbinkomplexen ist jedoch noch nicht mit letzter Sicherheit auszuschließen.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der Carben-Carbin-Komplexe **2b** und **2c** lassen für die Protonen der Arylgruppen am C_{Carben} und C_{Carbin} keine unterschiedlichen chemischen Verschie-

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Hydroxycarbenkomplexe **1b** und **1c** und der Carben-Carbin-Komplexe **2b–d** und **3**. τ in ppm, bezogen auf TMS, rel. Intensitäten in Klammern

1b	(CDCl_3 , 0°C)	$^{-}0.77$ (1) OH; $^2.33$ (2), $^2.93$ (2) C_6H_4 ; $^1.67$ (3) CH_3
1c	(CDCl_3 , -30°C)	$^{\text{mbr}}2.05$ C_6H_4
2b	(CDCl_3 , -20°C)	$^{\text{m}}2.90$ (4) C_6H_4 ; $^1.63$ (3) CH_3
2c	(CDCl_3 , -20°C)	$^{\text{mbr}}2.47$ C_6H_4
2d	(CDCl_3 , -20°C)	$^1.45$, $^1.57$ CH_3
3	(CD_2Cl_2 , -20°C)	$^1.63$ (3), $^2.08$ (2), $^2.58$ (2) $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(p); $^{\text{m}}2.58$ (5) C_6H_5

bungen erkennen. Dagegen erscheinen für die Methylprotonen von **2d** 2 Signale, wie sie für eine $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{CH}_3$ - und $\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{CH}_3$ -Gruppe zu erwarten sind. Der Chrom-Carben-

¹³⁾ Vgl. hierzu auch die Befunde an $\text{JW}(\text{CO})_4\text{CSCOCH}_3$: B. D. Dombek und R. J. Angelici, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1261 (1975).

¹⁴⁾ E. O. Fischer und K. Richter, Angew. Chem. **87**, 359 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 345 (1975).

Wolfram-Carbin-Komplex **3** mit unterschiedlichen Arylgruppen am C_{Carben} und C_{Carbin} ergibt im $^1\text{H-NMR}$ das korrekte Verhältnis der $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3(p)$ - und C_6H_5 -Protonen.

Von den Pentacarbonyl(arylhydroxycarben)wolfram(0)-Komplexen **1b** und **c** wird nur für **1b** ein Signal für das OH-Proton erhalten.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Carben-Carbin-Komplexe **2b**, **2d** und **3** (die Löslichkeit von **2c** ist bei -20°C zu gering um die Aufnahme eines $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums zu ermöglichen) lassen sich wie ihre IR-Spektren deutlich in einen Carben- und Carbin-Anteil aufgliedern. Dies wird aus einem Vergleich mit Wolfram- oder Chrom-Carben- und Wolfram-Carbin-Komplexen deutlich (s. Tab. 3). Die den sp -hybridisierten C_{Carbin} -Atomen zugeordneten δC -Werte liegen im Bereich von 290.96–299.26 ppm. Sie sind bis zu 28 ppm gegen tieferes Feld verschoben als die vergleichbaren δC_{Carbin} -Werte von *trans*-Tetracarbonylhalogeno(organylcarbin)wolfram-Komplexen. Die sp^2 -hybridisierten C_{Carben} -Atome der Carben-Carbin-Komplexe sind deutlich stärker entschirmt als die C_{Carbin} -Atome. Sie liegen im Bereich von Alkoxy- und Hydroxycarben-Komplexen und unterscheiden sich damit wesentlich von den, bei höherem Feld erscheinenden δC_{Carben} -Werten der anionischen Tetraalkylammonium-acylpentacarbonylmetallate. Eine ionische Struktur der Carben-Carbin-Komplexe ist demnach unwahrscheinlich und die Bezeichnung Carben-Carbin-Komplexe durch den Carben-Charakter der koordinierten Acylpentacarbonylmetallato-Liganden berechtigt.

Ähnlich wie bei den *trans*-Tetracarbonylhalogeno(organylcarbin)wolfram- und Pentacarbonyl(alkoxyorganylcarben)chrom- und -wolfram-Komplexen haben die unterschiedlichen Organylreste der Carben-Carbin-Komplexe keinen starken Einfluß auf die δC -Werte der CO-Liganden, die jedoch jeweils im typischen Bereich beobachtet werden. Der Vergleich der δC_{COcis} -Werte der Acylpentacarbonylmetallato-Liganden von **2b**, **d** und **3** mit den δC_{COcis} -Werten von Tetraalkylammonium-acylpentacarbonylmetallaten, die stets bei tieferem Feld erscheinen als jene neutraler Carbenkomplexe, spricht wiederum gegen eine ionische Struktur der Carben-Carbin-Komplexe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, sind wir für die Förderung dieser Untersuchungen sehr verbunden. Herrn Wiss. Rat. Dr. C. G. Kreiter danken wir für die Aufnahmen der ^{13}C -Kernresonanzspektren.

¹⁵⁾ E. O. Fischer und T. Selmayr, unveröffentl. Ergebnisse.

¹⁶⁾ 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).

¹⁷⁾ C. G. Kreiter und V. Formáček, *Angew. Chem.* **84**, 155 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 141 (1972).

¹⁸⁾ Zur Darstellung vgl.: K. Weiß und E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **109**, 1120 (1976), vorstehend.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert.

IR: Perkin-Elmer Modell 21, LiF oder NaCl-Optik (CO-Bereich), Beckman IR 10 (KBr); w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, br = breit. — 1H -NMR: Varian A 60 mit Zusatz V 6040 zur Messung bei tiefen Temperaturen. — ^{13}C -NMR: Bruker HX 90/8 bei 22.63 Hz. — MS: Atlas CH 4, Ionenquelle TO 4, 50 eV, Ofenschiffchen.

1. *Pentacarbonyl(hydroxy-p-tolylcarbin)wolfram(0)* (**1b**): Zu einer Suspension von 3.52 g (10 mmol) $W(CO)_6$ in 100 ml Äther wird eine Lösung von 10 mmol $LiC_6H_4-CH_3(p)$ in 30 ml Äther zugetropft. Nach 2 h wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 10 ml Wasser aufgenommen, mit Pentan überschichtet und bei 0°C mit 15 g $KHSO_4$ versetzt. Der rote Pentanextrakt wird bei -15°C auf Kieselgel (Fa. Merck) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Aus der roten Zone werden nach Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan 1.1 g (25%, bez. auf $W(CO)_6$) rotes Kristallisat gewonnen.

IR (νCO-Bereich, CH_2Cl_2): 2070 w, 1942 vs sh, 1936 vs cm^{-1} .

$WC_{13}H_8O_6$ (444.1) Ber. W 41.41 C 35.16 H 1.82 O 21.62

Gef. W 41.70 C 34.76 H 1.87 O 21.50

Mol.-Masse 444 (MS)

2. *Pentacarbonyl{hydroxy[p-(trifluormethyl)phenyl]carbin}wolfram(0)* (**1c**): 3.52 g (10 mmol) $W(CO)_6$ werden in 200 ml THF suspendiert und mit einer Lösung von 10 mmol $LiC_6H_4-CF_3(p)$ in 20 ml Äther versetzt. Aufarbeitung wie unter 1. ergibt 1.11 g eines roten Pulvers, das jedoch auch nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht völlig analysenrein ist. Identifizierung durch IR- und Massenspektrum. — IR (νCO-Bereich, CH_2Cl_2): 2072 w, 1942 vs cm^{-1} . — MS: $m/e = 498 M^+$, 358 ($M - 5CO$) $^+$, 173 $CF_3C_6H_4CO^+$.

3. *trans-Tetracarbonyl[pentacarbonyl(p-methylbenzoyl)wolframato-O](p-tolylcarbin)wolfram* (**2b**): 1.35 g (3.04 mmol) **1b** werden in 40 ml CH_2Cl_2 bei -30°C gelöst und mit einer Lösung von 311 mg (1.52 mmol) DCCD in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 1 h wird der auskristallisierte Dicyclohexylharnstoff bei -30°C abfiltriert. Das Filtrat wird auf ca. 3 ml eingengt und mit 20 ml Äther versetzt. Ausb. 440 mg (35%, bez. auf **1b**), orangegelbe Kristalle.

$W_2C_{25}H_{14}O_{10}$ (842.2) Ber. W 43.67 C 35.65 H 1.68 O 19.00

Gef. W 43.90 C 35.40 H 1.72 O 19.10

4. *trans-Tetracarbonyl{pentacarbonyl[p-(trifluormethyl)benzoyl]wolframato-O}[p-(trifluormethyl)phenylcarbin]wolfram* (**2c**): 640 mg (1.26 mmol) rohes **1c** werden in 20 ml CH_2Cl_2 bei -30°C gelöst und mit einer Lösung von 130 mg (0.63 mmol) DCCD in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Aufarbeitung wie bei 3. ergibt orangefarbene Kristalle, die aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert werden. Ausb. 500 mg (83%, bez. auf **1c**).

$W_2C_{25}H_8F_6O_{10}$ (950.2) Ber. C 31.60 H 0.85 F 12.00 Gef. C 32.01 H 1.01 F 11.60

5. *trans-(Acetylpentacarbonyl)wolframato-O)tetracarbonyl(methylcarbin)wolfram* (**2d**): 1.56 g (4.25 mmol) **1d**¹⁹⁾ werden in 20 ml CH_2Cl_2 bei -30°C gelöst, mit einer Lösung von 432 mg (2.13 mmol) DCCD in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt (starke Gasentwicklung) und wie bei 3. aufgearbeitet. Die gelben Kristalle werden 2 mal aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert. Ausb. 530 mg (37%, bez. auf **1d**).

$W_2C_{13}H_6O_{10}$ (690.0) Ber. C 22.63 H 0.88 O 23.19 Gef. C 22.73 H 0.90 O 23.70

¹⁹⁾ E. O. Fischer, G. Kreis und F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. **56**, C 37 (1973).

6. *trans-Tetracarbonyl/pentacarbonyl(p-methylbenzoyl)chromato-O/(phenylcarbin)wolfram* (3): 620 mg (1.44 mmol) **1a**¹⁹⁾ und 450 mg (1.44 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3\text{-}(p)^{14)}$ werden bei -30°C in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit einer Lösung von 297 mg (1.44 mmol) DCCD in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 30 min bei -25°C färbt sich die Lösung orangerot unter Gasentwicklung und Trübung durch ausfallenden Dicyclohexylharnstoff. Nach einer weiteren Stunde bei -25°C wird wie bei 3. aufgearbeitet. Das erhaltene dunkelgelbe Produkt wird mit Äther gewaschen. Ausb. 570 mg (55%, bez. auf **1a**).

$\text{CrWC}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_{10} \cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (717.5) Ber. Cr 7.25 W 25.63 C 40.59 H 1.76 Cl 2.47
Gef. Cr 7.54 W 26.10 C 40.18 H 2.07 Cl 2.05

7. *Tetramethylammonium-benzoylpentacarbonylwolframat* (4) und *trans-Tetracarbonyl(chloro)-(phenylcarbin)wolfram* (5): 390 mg (0.48 mmol) **2a**²⁾ werden in 15 ml CH_2Cl_2 bei -20°C gelöst und mit 200 mg (1.8 mmol) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ versetzt. Nach 1 h bei 15°C wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit CH_2Cl_2 /Pentan (9:1) extrahiert. Der Extrakt wird über eine 2 cm hohe Kieselgelschicht in einer G3-Fritte filtriert. Das Filtrat wird auf 1 ml eingengt und mit 10 ml Pentan versetzt. Bei -70°C kristallisiert das hellbraune **5**. Ausb. 50 mg (25%, bez. auf **2a**). Identifizierung durch IR- und Massenspektrum. – IR (νCO -Bereich, CH_2Cl_2): 2117 w, 2031 vs cm^{-1} . – Mol.-Masse 420 (MS).

Der in Pentan/ CH_2Cl_2 unlösliche Rückstand wird zur Isolierung von **4** in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) aufgenommen, filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Das orange-farbene Festprodukt wird abfiltriert, getrocknet und aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert. Ausb. 60 mg (25%, bez. auf **2a**). Schmp. $106-107^\circ\text{C}$ (Zers.). IR-Spektrum identisch mit authent. Probe. – IR (νCO -Bereich, KBr): 2037 w, 1946 w sh, 1919 s sh, 1876 vs cm^{-1} .

$\text{WC}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ (503.2) Ber. C 38.19 H 3.41 N 2.78 Gef. C 38.23 H 3.57 N 2.64

8. *Tetraäthylammonium-pentacarbonyl(p-methylbenzoyl)wolframat* (6) und *trans-Bromo(tetracarbonyl)(p-tolylcarbin)wolfram* (7): 170 mg (0.2 mmol) **2b** werden in 20 ml CH_2Cl_2 bei -20°C gelöst und mit 100 mg (0.48 mmol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Br}$ versetzt. Nach 1 h bei -20°C wird wie bei 7. aufgearbeitet. Aus dem Pentan/ CH_2Cl_2 -Extrakt wird **7** in gelben Nadeln isoliert. Ausb. 80 mg (82%, bez. auf **2b**).

IR (νCO -Bereich, CH_2Cl_2): 2125 w, 2035 vs cm^{-1} .

$\text{WC}_{17}\text{H}_7\text{BrO}_4$ (479.0) Ber. C 30.09 H 1.47
Gef. C 30.34 H 1.65 Mol.-Masse 479 (MS)

Der in CH_2Cl_2 /Pentan unlösliche Rückstand enthält **6**. Er wird aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ und CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert und ergibt ein orangerotes Kristallisat. Ausb. 60 mg (52%, bez. auf **2b**). Schmp. $98-99^\circ\text{C}$.

IR (νCO -Bereich, KBr): 2045 w, 1965 w, 1919 s sh, 1901 vs, 1883 vs, 1858 vs, 1855 vs sh cm^{-1} .

$\text{WC}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_6$ (573.4) Ber. C 43.99 H 4.75 N 2.44 Gef. C 43.60 H 4.81 N 2.37

9. *Tetramethylammonium-pentacarbonyl(p-(trifluormethyl)benzoyl)wolframat* (8) und *trans-Bromo(tetracarbonyl)[p-(trifluormethyl)phenylcarbin]wolfram* (9): 250 mg (0.26 mmol) **2c** werden bei -20°C in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 200 mg (1.3 mmol) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$ versetzt. Nach 1 h bei -15°C wird wie bei 7. aufgearbeitet. Aus dem Pentan/ CH_2Cl_2 -Extrakt wird **9** in hellgelben Nadeln isoliert. Ausb. 100 mg (71%, bez. auf **2c**).

IR (νCO -Bereich, CH_2Cl_2): 2119 w, 2037 vs cm^{-1} .

$\text{WC}_{12}\text{H}_4\text{BrF}_3\text{O}_4$ (532.9) Ber. C 27.05 H 0.76
Gef. C 27.38 H 0.94 Mol.-Masse 532 (MS)

Der in Pentan/CH₂Cl₂ unlösliche Rückstand wird aus CH₃OH/H₂O und CH₂Cl₂/Äther umkristallisiert und ergibt **8** als rotes Kristallisat. Ausb. 60 mg (43%, bez. auf **2c**). Schmp. 123°C (Zers.).

IR (νCO-Bereich, KBr): 2043 w, 1953 m, 1916 s sh, 1873 vs, 1848 vs cm⁻¹.

WC₁₇H₁₆F₃NO₆ (571.3) Ber. W 32.20 C 35.74 H 2.82 F 9.98 N 2.45
Gef. W 32.60 C 35.60 H 2.62 F 9.70 N 2.34

10. *Tetraäthylammonium-acetyl-pentacarbonylwolframat (10) und trans-Tetracarbonyl(jodo)(methylcarbin)wolfram (11)*: 140 mg (0.2 mmol) **2d** werden bei -20°C in 15 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 120 mg (0.47 mmol) [N(C₂H₅)₄]J versetzt. Nach 1 h bei -20°C wird wie bei 7. aufgearbeitet. Aus dem Pentan/CH₂Cl₂-Extrakt wird das schwach gelbe, kristalline **11** isoliert. Ausb. 80 mg (88%, bez. auf **2d**).

IR (νCO-Bereich, Pentan): 2114 w, 2039 vs cm⁻¹.

WC₆H₃JO₄ (449.8) Ber. C 16.02 H 0.67
Gef. C 16.81 H 0.74 Mol.-Masse 450 (MS)

Der Rückstand der Pentan/CH₂Cl₂-Extraktion wird in CH₃OH/H₂O (1:5) aufgenommen, filtriert und das Filtrat zur Trockene gebracht. Kristallisation aus CH₂Cl₂/Äther ergibt ein gelbes Kristallisat, das durch sein IR-Spektrum als **10** identifiziert wird. Ausb. 50 mg (51%, bez. auf **2d**).

IR (νCO-Bereich, KBr): 2045 w, 1969 w sh, 1889 vs, 1866 vs cm⁻¹.

11. *Tetraäthylammonium-pentacarbonyl(p-methylbenzoyl)chromat (12) und trans-Tetracarbonyl(jodo)(phenylcarbin)wolfram (13)*: 280 mg (0.4 mmol) **3** werden bei -30°C in 15 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 200 mg (0.78 mmol) [N(C₂H₅)₄]J versetzt. Nach 1 h bei -30°C wird wie bei 7. aufgearbeitet. Der Pentan/CH₂Cl₂-Extrakt ergibt gelbes, kristallines **13**. Ausb. 190 mg (95%, bez. auf **3**).

IR (νCO-Bereich, CH₂Cl₂): 2123 w, 2035 vs cm⁻¹.

WC₁₁H₅JO₄ (511.9) Ber. W 35.91 C 25.81 H 0.98
Gef. W 35.20 C 25.93 H 0.98 Mol.-Masse 511 (MS)

Der in Pentan/CH₂Cl₂ unlösliche Rückstand wird in CH₃OH/H₂O (1:5) aufgenommen, filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand 2 mal aus CH₂Cl₂/Äther umkristallisiert. Ausb. 90 mg gelbes **12** (52%, bez. auf **3**). Schmp. 91-93°C.

IR (νCO-Bereich, KBr): 2033 w, 1938 w sh, 1908 m sh, 1889 vs, 1869 vs cm⁻¹.

CrC₂₁H₂₇NO₆ (441.5) Ber. Cr 11.78 C 57.14 H 6.17 Gef. Cr 11.18 C 56.90 H 6.18

[349/75]