

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XCIII¹⁾**Pentacarbonyl(diarylcarben)-Komplexe von Chrom(0) und Wolfram(0)**

Ernst Otto Fischer*, Walter Held, Fritz Roland Kreißl, Albin Frank und Gottfried Huttner

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

Eingegangen am 11. Mai 1976

Pentacarbonyl(arylmethoxycarben)-Komplexe von Chrom(0) und Wolfram(0) reagieren mit Lithiumarylen bei tiefen Temperaturen unter Bildung von Additionsprodukten **1**, die sich durch Behandeln mit Silicagel/Pentan zu Pentacarbonyl(diarylcarben)chrom(0) **2–7**, **14–16** und -wolfram(0) **8–13**, **17–19** umsetzen lassen. Die Konstitutionen der diamagnetischen, teilweise sehr thermolabilen Verbindungen werden durch Elementaranalysen, IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren, sowie bei **16** durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Transition Metal Carbene Complexes, XCIII¹⁾**Pentacarbonyl(diarylcarbene) Complexes of Chromium(0) and Tungsten(0)**

Pentacarbonyl(arylmethoxycarbene) complexes of chromium(0) and tungsten(0) react with aryllithium compounds at low temperatures to give addition products **1**, which on treatment with silicagel/pentane produce pentacarbonyl(diarylcarbene)chromium(0) **2–7**, **14–16**, and -tungsten(0) **8–13**, **17–19**. The structures of the diamagnetic, partially very thermolabile compounds were established by analyses, i. r., ¹H n. m. r., ¹³C n. m. r., and mass spectra as well as by an X-ray structure analysis of **16**.

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)-Komplexe von Chrom(0) und Wolfram(0)²⁾ lassen sich bei Trockeneistemperatur mit Lithiumorganylen unter nucleophiler Addition des Carbanions an das Carbenkohlenstoffatom³⁾ zu gelben, diamagnetischen Additionsprodukten **1** umsetzen.

So zeigt beispielsweise [(CO)₅Cr(C₆H₅)₂OCH₃]₂Li im ¹H-NMR-Spektrum in [D₆]Aceton bei –60°C die entsprechenden Protonensignale [δ = 2.88 (s, OCH₃); 7.45 ppm (m, C₆H₅)] sowie Resonanzen für Diethylether [δ = 1.08 (t); 3.42 ppm (q)]. Aus den Integralen kann man auf das Vorhandensein von vier Ethermolekülen schließen, welche zur Koordination des Lithium-Kations nötig scheinen. Aus ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen in [D₆]Aceton bei –60°C läßt sich eindeutig Pentacarbonylstruktur [δ = 225.3 (CO_{trans}), 219.7 ppm (CO_{cis})] beweisen.

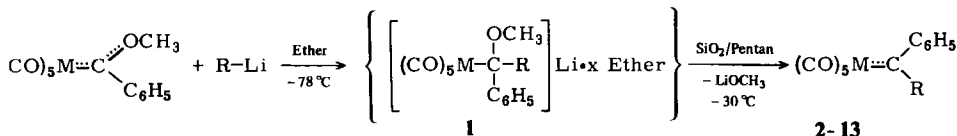
¹⁾ XCII. Mitteil.: E. O. Fischer, H. Hollfelder, F. R. Kreißl und W. Uedelhoven, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.

²⁾ E. O. Fischer und A. Maasböhl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

³⁾ E. O. Fischer, Pure Appl. Chem. **30**, 353 (1972); sowie E. O. Fischer und S. Riedmüller, Chem. Ber. **109**, 3358 (1976).

Außerdem erlauben Lage und Multiplizität (im „off resonance“-Spektrum) die Zuordnung des ehemaligen Carbenkohlenstoffatoms [$\delta = 95.0$ ppm]⁴⁾.

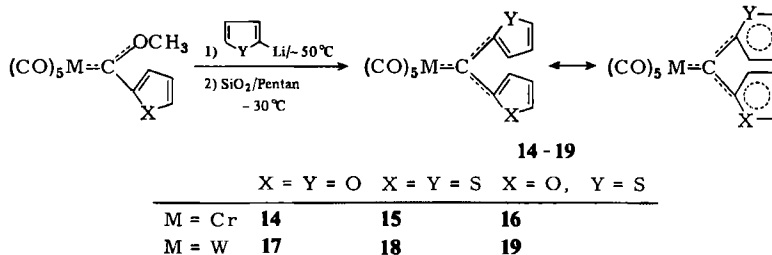
Aus diesen labilen Verbindungen des Typs **1** können durch Behandeln mit Silicagel/Pentan bei tiefen Temperaturen sehr schonend die Pentacarbonyl(diarylcarben)chrom(0)-Komplexe **2–7** und -wolfram(0)-Komplexe **8–13** in nahezu quantitativer Ausbeute dargestellt werden⁵⁾.



R =	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ CH ₃ -(p)	C ₆ H ₄ CF ₃ -(p)			
M = Cr	2	3	4	5	6	7
M = W	8	9	10	11	12	13

Die Darstellung von Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram(0) (**8**) war *Casey* bereits 1973 durch Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_3]\text{Li}$ mit HCl gelungen⁶⁾.

Aus den ebenfalls größtenteils neu dargestellten Pentacarbonyl[methoxy(2-thienyl)carben]- und Pentacarbonyl[(2-furyl)methoxycarben]-Komplexen von Chrom(0) und Wolfram(0) mit 2-Thienyl- bzw. 2-Furyllithium erhielten wir die Komplexe **14–19**.



Sämtliche Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß keine den Komplex stabilisierenden Heteroatome in α -Stellung zum Carbenkohlenstoff mehr vorhanden sind. Die elektronische Absättigung kann also nur noch durch Metall-Ligand- d_π - p_π -Rückbindung und/oder eine Mesomeriebetätigung der Arylreste erfolgen. Dieser Bindungsbehelf bedingt die zum Teil beträchtliche Labilität der Komplexe.

Auf Grund dieses großen Elektronenmangels am Carbenkohlenstoffatom reagieren auch die Pentacarbonyl(diarylcarben)chrom(0)- **2–7**, **14–16** und -wolfram(0)-Komplexe **8–13**, **17–19** mit Trimethylphosphin bereitwillig zu gelben, diamagnetischen Ylidkomplexen^{7, 8)}.

⁴⁾ E. O. Fischer, W. Held und F. R. Kreißl, in Vorbereitung.

⁵⁾ E. O. Fischer, Nobelvortrag 11. 12. 1973 Stockholm, *Angew. Chem.* **86**, 651 (1974).

⁶⁾ C. P. Casey und T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5833 (1973).

⁷⁾ F. R. Kreißl und W. Held, *J. Organomet. Chem.* **86**, C10 (1975).

⁸⁾ F. R. Kreißl und W. Held, *Chem. Ber.*, im Druck 1977.

Eigenschaften

Die diamagnetischen Carben-Komplexe **2**–**19** bilden braune bis schwarze, metallisch glänzende Kristalle. Bei tieferen Temperaturen lösen sie sich in polaren organischen Solventien wie Ether oder Aceton sehr gut, in Pentan oder Hexan hingegen nur mäßig. Alle Verbindungen sind luftempfindlich und nur unter Stickstoff längere Zeit haltbar. Bezüglich ihrer thermischen Stabilität findet man, daß die Komplexe **2**–**7** sehr rasch zersetzlich sind; die Verbindungen **14**–**19** erweisen sich dagegen sogar in Lösung als raumtemperaturstabil.

Spektroskopische Untersuchungen

In den IR-Spektren der Diarylcarben-Komplexe **2**–**19** finden sich in den νCO -Lösungsspektren in n-Hexan jeweils drei νCO -Banden. Die entsprechenden Werte sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Tab. 1. IR-Lösungsspektren der Pentacarbonyl(diarylcarben)-Komplexe von Chrom(0) (**2**–**7**, **14**–**16**) und Wolfram(0) (**8**–**13**, **17**–**19**) im νCO -Bereich (cm^{-1}) in n-Hexan

		A_1	A_1	E
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$	2	2057 m	1959 sh	1972 vs
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}(p)]$	3	2061 m	1956 s	1972 vs
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}(p)]$	4	2066 m	1961 s	1980 vs
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_3\text{O}]$	5	2058 m	1968 vs	1968 vs
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]$	6	2053 m	1953 sh	1968 vs
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_5\text{N}]$	7	2047 m	1949 vs	1949 vs
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2]$	14	2051 m	1972 s	1958 vs
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_2]$	15	2051 m	1961 vs	1961 vs
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]$	16	2051 m	1965 sh	1961 vs
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$	8	2067 m	1946 sh	1954 vs
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}(p)]$	9	2069 m	1968 sh	1961 vs
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}(p)]$	10	2075 m	1961 sh	1972 vs
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_3\text{O}]$	11	2064 m	1959 sh	1955 vs
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]$	12	2062 m	1942 sh	1957 vs
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_5\text{N}]$	13	2056 m	1941 vs	1941 vs
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2]$	17	2062 m	1965 sh	1949 vs
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_2]$	18	2058 m	1949 vs	1949 vs
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]$	19	2062 m	1957 sh	1949 vs

Die Zuordnung der Schwingungen zu A_1 , A_1 und E erfolgt unter der Annahme quasioktaedrischer Struktur und damit lokaler C_{4v} -Symmetrie für den Pentacarbonylmetallrest⁹⁾.

Auf Grund der Thermolabilität der Komplexe **2**–**7** trat bereits im Verlauf der Messung Zersetzung ein.

Die ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **2**–**19**, die in Tab. 2 zusammengefaßt sind, stehen mit den angenommenen Konstitutionen in Einklang.

Auf eine eindeutige Zuordnung der Signale für die Protonen der jeweiligen Heteroaromaten wurde verzichtet.

Beim Vergleich mit den Ausgangscarben-Komplexen ergeben sich deutliche Unterschiede: die den OCH_3 -Gruppen entsprechenden Resonanzen sind verschwunden, die Signale der aromatischen

⁹⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

Protonen zum Teil nach niederen Feldstärken verschoben. Der Grund für letzteres scheint das stark positivierete Carbenkohlenstoffatom zu sein, das seine ungenügende elektronische Absättigung auszugleichen sucht. Dies kann durch Mesomeriebeitteilung der aromatischen Substituenten geschehen, was offensichtlich die Tieffeldverschiebung der Ringprotonen bewirkt.

Tab. 2. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen der Diarylcarben-Komplexe 2–19.
δ in ppm, relat. i. TMS

Komplex	Solvens ^{a)}	δ C ₆ H ₅	δ C ₄ H ₃ X (X = O, S)	δ Subst.-Protonen	Meßtemp. (°C)
2	a	6.95 (m)			-20
3	a	6.65 (m, 9)		2.50 (s, 3)	-20
4	a	6.70 (m)			-20
5	a	7.35 (m, 5)	6.65 (d, 1) 7.35 (m, 1) 9.18 (d, 1)		-20
6	a	7.70 (m, 5)	7.08 (m, 1) 7.70 (m, 1) 8.92 (d, 1)		0
7	a	7.20 (m, 5)	7.20 (m, 2) 8.13 (m, 1)	2.92 (s, 3)	-10
14	a		7.06 (m, 1) 7.26 (d, 1) 8.80 (d, 1)		-10
15	a		7.58 (m, 2) 8.72 (dd, 1)		-10
16	a		7.17 (m, 2) 7.62 (m, 2) 8.64 (m, 1) 9.02 (m, 1)		-10
8	a	7.10 (m)			-20
9	a	6.65 (m, 9)		2.34 (s, 3)	-20
10	a	6.85 (m)			-20
11	b	7.00 (m, 5)	7.00 (m, 2) 8.67 (d, 1)		+20
12	b	7.20 (m, 5)	7.20 (m, 2) 8.54 (m, 1)		+20
13	a	7.20 (m, 5)	7.20 (m, 2) 8.20 (m, 1)	3.01 (s, 3)	-20
17	a		7.01 (dd, 1) 7.57 (d, 1) 8.37 (d, 1)		+20
18	b		7.27 (m, 2) 8.20 (dd, 1)		+20
19	b		7.00 (m, 1) 7.13 (m, 3) 8.07 (m, 1) 8.38 (m, 1)		+20

^{a)} a = [D₆]Aceton, b = CCl₄.

Die jeweils kräftigsten Verschiebungen zu niederen Feldstärken ergeben sich für die Protonensignale der Heteroaromaten, was auf eine sehr starke Mesomeriebeitteilung dieser Reste hinweist. Diese Ergebnisse stimmen auch mit der Beobachtung überein, daß

durch anwesende 2-Thienyl-, 2-Furyl- oder 1-Methyl-2-pyrrolyl-Gruppen eine größere thermische Stabilität der Komplexe erreicht wird.

Aus den in Tab. 3 aufgeführten $^{13}\text{C-NMR-Daten}$ geht die Konstitution der Pentacarbonyl(diarylcarben)-Komplexe von Chrom(0) und Wolfram(0) **2–19** eindeutig hervor. Das Hauptinteresse gilt dabei den chemischen Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome. Bekanntlich stellt die $^{13}\text{C-NMR-Verschiebung}$ eine empfindliche Sonde für den Elektronenreichtum eines C_{Carben} dar¹⁰⁾. So wird das Signal des Carbenkohlenstoffatoms umso mehr nach niederen Frequenzen verschoben, je weniger die organischen Substituenten zu seiner Stabilisierung beitragen.

Tab. 3. $^{13}\text{C-NMR-Chemische}$ Verschiebungen in ppm von **2–19** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, relat. CD_3COCD_3 $\delta = 206.5$ ppm

Komplex	$\delta\text{C}_{\text{Carben}}$	$\delta\text{CO}_{\text{trans}}$	$\delta\text{CO}_{\text{cis}}$	$\delta\text{C}_{\text{Aromaten}}$	$\delta\text{C}_{\text{Subst.}}$	Meßtemp. (°C)
2	399.4	236.8	216.8	164.9, 131.3, 128.7, 125.3		–20
3	397.0	236.1	216.0	165.8 – 126.3 ^{b)}	21.7	–10
4	394.0	236.5	215.8	165.0 – 125.2 ^{b)}	^{a)}	–10
5	334.5	234.6	217.7	173.3, 162.3, 160.7, 128.2 127.6, 121.5, 117.6, 116.9		–20
6	355.6	234.1	218.0	166.5, 164.5, 148.7, 138.7 133.7, 128.2, 127.7, 120.9		–20
7	315.0	230.0	218.9	161.2, 152.6, 147.7, 142.3 128.9, 126.7, 119.3	39.8	+10
14	286.7	233.5	218.6	169.3, 157.0, 117.1, 116.4		0
15	322.3	232.6	218.0	167.5, 143.4, 131.5, 130.8		0
16	304.6	232.8	218.3	171.8, 164.6, 158.7, 141.7 130.6, 129.3, 117.5, 116.6		–10
8	357.9	215.0	198.1	166.9, 132.2, 128.9, 126.8		–10
9	357.0	214.5	198.3	167.9 – 116.0 ^{b)}	21.8	–10
10	^{a)}	214.9	198.3	158.2 – 126.1 ^{b)}	27.8	–10
11	299.3	210.4	198.6	175.6, 162.2, 161.8, 128.5 128.3, 122.5, 121.2, 119.1		–20
12	318.8	211.9	198.7	170.8, 165.2, 151.1, 137.7 133.8, 129.2, 127.8, 121.0		–10
13	282.2	210.1	200.0	169.5, 160.7, 153.7, 149.9 144.7, 128.7, 126.6, 119.4	40.0	–20
17	254.0	210.8	199.0	170.6, 156.3, 121.9, 117.6		+20
18	288.3	209.3	199.3	170.1, 144.8, 132.2, 131.3		0
19	271.0	209.4	198.0	172.7, 167.1, 158.4, 142.9 131.0, 129.9, 120.7, 117.6		–10

^{a)} Nicht beobachtet.

^{b)} 8 Signale im angegebenen Bereich.

Das Signal des C_{Carben} von Pentacarbonyl(diphenylcarben)chrom(0) (**2**) erscheint bei $\delta = 399.4$ ppm, was unseres Wissens der größte bisher beobachtete ^{13}C -Wert ist.

¹⁰⁾ C. G. Kreiter und V. Formaček, *Angew. Chem.* **84**, 155 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 141 (1972).

äquatorialen Carbonylgruppen verläuft. Der Cr—C_{Carben}-Abstand beträgt 206(1) pm; er liegt damit in dem Längenbereich, der für Pentacarbonyl(alkoxyalkylcarben)chrom(0)-Komplexe charakteristisch ist¹¹⁾.

Die Bindungsabstände des Carben-Kohlenstoffatoms von den α -Kohlenstoffatomen der Heterocyclen betragen im Mittel nur 144 pm und deuten damit eine konjugative Verkürzung an. Die Ebenen der Heterocyclen sind aus der Koordinationsebene des Carbenkohlenstoffatoms nur wenig herausgedreht (15° Furylring, 35° Thienylring) und bilden damit eine für die konjugative Wechselwirkung des Carben-Systems mit den Heteroringen günstige Anordnung. Die Bindungslängen der von den Heteroatomen der Ringe ausgehenden Bindungen konnten nicht genau bestimmt werden, da im Kristall für beide Ringe eine Fehlordnung der Heteroatome beobachtet wird: Die Ringe sind zum Teil (ca. 30%) um 180° um die C_{Carben}—C_{Heterocyclus}-Bindungsachsen gedreht. Von diesem Fehlordnungsphänomen wird die Bestimmungsgenauigkeit für die C(4)—C(5)-Bindung der Ringe am wenigsten betroffen. Die hierfür gefundenen Bindungslängen (Abb.) haben einen Mittelwert von 132 pm.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen, Herrn Priv.-Dozent Dr. F. H. Köhler für einige spezielle ¹³C-NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Die Aufnahmen im ν CO-Bereich wurden auf einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, durchgeführt, LiF-Optik. — ¹H-NMR-Spektren: Es wurden gesättigte Lösungen an einem Jeol C60 HL Gerät vermessen. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HFX-90 bei 22.63 MHz. — Massenspektren: Atlas-CH-4-Massenspektrometer, Ionenquelle TO4, Ofenschiffchen.

Darstellung der Verbindungen: Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na) und N₂-gesättigt. Das verwendete Silicagel (Fa. Merck, Darmstadt) wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. vom Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

Phenyllithium¹²⁾, *p*-Tolylithium¹³⁾, 4-(Trifluormethyl)phenyllithium¹⁴⁾, 2-Furyllithium¹⁵⁾, 2-Thienyllithium¹⁶⁾, 1-Methyl-2-pyrrolyllithium¹⁷⁾, Trimethyloxonium-tetrafluoroborat¹⁸⁾, Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0)²⁾, Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0)²⁾ und Pentacarbonyl[(2-furyl)methoxycarben]chrom(0)¹⁹⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

1. *Pentacarbonyl[methoxy(2-thienyl)carben]chrom(0)*: 3.50 g (15.00 mmol) Hexacarbonylchrom(0) werden in 100 ml Ether gegeben und unter starkem Rühren langsam mit der äquimolaren Menge 2-Thienyllithium versetzt. Bereits nach Zugabe einiger Tropfen färbt sich die Reaktions-

¹¹⁾ G. Huttner und B. Krieg, *Chem. Ber.* **105**, 67 (1972); G. Huttner und H. Lorenz, ebenda **108**, 1864 (1975).

¹²⁾ G. Wittig, *Angew. Chem.* **53**, 241 (1940).

¹³⁾ H. Gilman, W. Langham und F. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2327 (1940).

¹⁴⁾ E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller und R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **28**, 237 (1971).

¹⁵⁾ V. Ramanathan und R. Levine, *J. Org. Chem.* **27**, 1216 (1962).

¹⁶⁾ H. Gilman und D. A. Shirley, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1870 (1949).

¹⁷⁾ D. Tille, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **384**, 136 (1971).

¹⁸⁾ H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kronig und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.* **147**, 257 (1937).

¹⁹⁾ J. A. Connor und E. M. Jones, *Chem. Commun.* **1971**, 570; *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3368.

lösung gelb. Anschließend wird der Ether i. Wasserstrahlvak. entfernt. Der rotbraune Rückstand wird in 50 ml Wasser gelöst und mit $[(\text{CH}_3)_2\text{O}]\text{BF}_4$ portionsweise bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Den gebildeten Carbenkomplex extrahiert man mit Pentan, filtriert die organische Phase über wasserfreies Na_2SO_4 und engt dann bis zur beginnenden Kristallisation ein. Zur Reinigung wird über SiO_2 mit Pentan an einer wassergekühlten Säule ($\varnothing = 3.5$ cm, $l = 50$ cm) chromatographiert. Die rote, die Hauptmenge enthaltende Zone wird aufgefangen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. und Umkristallisation aus Pentan erhält man dunkelrote, glänzende Nadeln. Schmp. 97°C ; Ausb. 3.52 g (74%, bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$).

IR (νCO , Hexan): 2053 s, 1957 vs, 1946 cm^{-1} vs. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.93$ (s, OCH_3), 7.30 (dd, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 7.70 (d, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 8.30 ppm (d, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$).

$\text{CrC}_{11}\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$ (318.2) Ber. Cr 16.34 C 41.52 H 1.90 O 30.16 S 10.08
Gef. Cr 16.04 C 41.62 H 1.97 O 29.90 S 9.30
Mol.-Masse 318 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

2. *Pentacarbonyl[(2-furyl)methoxycarben]wolfram(0)*: 5.10 g (14.50 mmol) Hexacarbonylwolfram(0) werden entsprechend 1. mit 2-Furyllithium versetzt und weiterverarbeitet. Nach der säulenchromatographischen Reinigung erhält man purpurfarbene, glänzende Kristalle. Schmp. 86°C ; Ausb. 3.90 g (62%, bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$).

IR (νCO , Hexan): 2061 m, 1957 s, 1942 cm^{-1} vs. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.70$ (s, OCH_3), 6.60 (dd, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$), 7.11 (d, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$), 7.92 ppm (d, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$).

$\text{WC}_{11}\text{H}_6\text{O}_7$ (434.0) Ber. W 42.36 C 30.44 H 1.39 O 25.80
Gef. W 41.90 C 30.58 H 1.45 O 25.20
Mol.-Masse 434 (MS, bez. auf ^{184}W)

3. *Pentacarbonyl[methoxy(2-thienyl)carben]wolfram(0)*: 3.52 g (10.00 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden in der unter 1. angegebenen Weise mit 2-Thienyllithium versetzt und weiterverarbeitet. Man erhält nach der Umkristallisation aus Pentan purpurfarbene, glitzernde Kristalle. Schmp. 100°C ; Ausb. 3.06 g (68%, bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$).

IR (νCO , Hexan): 2066 s, 1953 s, 1941 cm^{-1} vs. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.73$ (s, OCH_3), 7.25 (dd, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 7.83 (d, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 8.20 ppm (d, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 0°C): $\delta = 293.1$ (C_{Carben}), 203.8 (CO_{trans}), 198.4 (CO_{cis}), 158.4, 144.0, 138.6, 130.4 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 70.1 ppm (OCH_3).

$\text{WC}_{11}\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$ (450.1) Ber. W 40.85 C 29.35 H 1.34 O 21.33 S 7.12
Gef. W 41.20 C 29.07 H 1.42 O 21.20 S 7.10
Mol.-Masse 450 (MS, bez. auf ^{184}W)

4. *Pentacarbonyl(diphenylcarben)chrom(0)* (2): 0.60 g (1.92 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) werden in 50 ml Ether gelöst und in einem Methanol/Trockeneisbad auf -78°C gekühlt. Anschließend wird langsam unter intensivem Rühren eine Lösung von 2.20 mmol Phenyllithium in 10 ml Ether zugetropft. Die schließlich hellbraune Reaktionslösung wird auf eine Chromatographiersäule ($\varnothing = 2$ cm, $l = 25$ cm), die mit Silicagel/Pentan gefüllt und auf -40°C gekühlt ist, aufgetragen. Es entsteht sofort eine dunkelrote Zone, die rasch wandert. Nicht wandernde Nebenprodukte werden dabei vom gewünschten Carbenkomplex abgetrennt, welcher mit Ether eluiert und in einer gekühlten Vorlage aufgefangen wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvak. erfolgt erneut Säulenchromatographie ($\varnothing = 2$ cm, $l = 25$ cm) in Pentan auf Silicagel bei -40°C . Die gewünschte, dunkelrote Zone wandert dabei nur langsam. Der Komplex wird schließlich in einer gekühlten Vorlage aufgefangen, vom Lösungsmittel befreit und zweimal aus Pentan umkristallisiert. Schwarze, stark glänzende Kristalle. Zers. bei Raumtemp.; Ausb. 0.61 g (86%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{CrC}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (358.3) Ber. Cr 14.52 C 60.34 H 2.81 O 22.33
Gef. Cr 14.75 C 60.55 H 2.96 O 21.90
Mol.-Masse 358 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

5. *Pentacarbonyl[phenyl(p-tolyl)carben]chrom(0)* (3): 0.58 g (1.86 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) werden in der unter 4. angegebenen Weise mit 2.00 mmol *p*-Tolyl-lithium umgesetzt und weiterverarbeitet. Man erhält nach Umkristallisation aus Pentan schwarze, glänzende Nadeln vom Schmp. 60°C. Ausb. 0.55 g (79%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{CrC}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (372.3) Ber. Cr 13.97 C 61.29 H 3.25 O 21.49
Gef. Cr 13.53 C 61.26 H 3.34 O 22.10
Mol.-Masse 372 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

6. *Pentacarbonyl{phenyl[4-(trifluormethyl)phenyl]carben}chrom(0)* (4): 0.62 g (1.92 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) werden mit 2.10 mmol 4-(Trifluormethyl)phenyllithium analog 4. umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Umkristallisation aus Pentan fallen schwarze, glitzernde Kristalle vom Schmp. 56°C an. Ausb. 0.65 g (78%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{CrC}_{19}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_5$ (426.3) Ber. Cr 12.20 C 53.53 H 2.13 F 13.37 O 18.77
Gef. Cr 12.05 C 53.67 H 2.24 F 13.25 O 19.10
Mol.-Masse 426 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

7. *Pentacarbonyl[(2-furyl)phenylcarben]chrom(0)* (5): 1.06 g (3.40 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) werden wie unter 4. mit 3.70 mmol 2-Furyllithium umgesetzt und verarbeitet. Schwarze Kristalle. Schmp. 71°C unter Zers.; Ausb. 1.00 g (85%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{CrC}_{16}\text{H}_8\text{O}_6$ (348.3) Ber. Cr 14.93 C 55.18 H 2.32 O 27.57
Gef. Cr 15.04 C 54.88 H 2.29 O 27.70
Mol.-Masse 348 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

8. *Pentacarbonyl[phenyl(2-thienyl)carben]chrom(0)* (6): Wie bei 4. werden 1.12 g (3.50 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) mit 3.80 mmol 2-Thienyllithium umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet. Die schwarzen, glitzernden Kristalle werden 3 h bei -30°C i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 78–80°C unter Zers.; Ausb. 1.12 g (87%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{CrC}_{16}\text{H}_8\text{O}_5\text{S}$ (364.3) Ber. Cr 14.28 C 52.75 H 2.21 O 21.96 S 8.80
Gef. Cr 14.31 C 52.79 H 2.25 O 21.90 S 8.45
Mol.-Masse 364 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

9. *Pentacarbonyl[(1-methyl-2-pyrrolyl)phenylcarben]chrom(0)* (7): Analog 4. werden 0.94 g (3.01 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) mit 1-Methyl-2-pyrrolyllithium bei -78°C in 50 ml Ether umgesetzt und aufgearbeitet. Schwarze Kristalle. Ab 70°C Zers.; Ausb. 0.82 g (76%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{CrC}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_5$ (361.1) Ber. Cr 14.40 C 56.50 H 3.07 N 3.88 O 22.16
Gef. Cr 14.48 C 56.37 H 3.21 N 3.95 O 21.80
Mol.-Masse 361 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

10. *Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram(0)* (8): Entsprechend 4. werden 0.89 g (2.00 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0) mit 2.20 mmol Phenyllithium umgesetzt. Schwarze Kristalle. Schmp. 64–65°C; Ausb. 0.72 g (75%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{W}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{WC}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (490.1) Ber. W 37.51 C 44.11 H 2.06 O 16.32
Gef. W 36.50 C 44.17 H 2.09 O 16.50
Mol.-Masse 490 (MS, bez. auf ^{184}W)

11. *Pentacarbonyl[phenyl(p-tolyl)carben]wolfram(0)* (9): Wie bei 4. werden 1.42 g (3.20 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0) mit 3.50 mmol *p*-Tolyl-lithium zur Reaktion

gebracht und entsprechend aufgearbeitet. 3 stdg. Trocknen i. Hochvak. bei -40°C ergibt analysenreine schwarze Kristalle. Schmp. 91°C ; Ausb. 1.16 g (72%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{WC}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (504.2) Ber. W 36.47 C 45.26 H 2.40 O 15.87

Gef. W 36.60 C 45.56 H 2.56 O 15.80

Mol.-Masse 504 (MS, bez. auf ^{184}W)

12. *Pentacarbonyl*{*phenyl*[4-(*trifluormethyl*)*phenyl*]*carben*}/*wolfram*(0) (10): 1.42 g (3.20 mmol) *Pentacarbonyl*(*methoxyphenylcarben*)*wolfram*(0) werden entsprechend 4. mit 3.50 mmol 4-(*Trifluormethyl*)*phenyllithium* umgesetzt und weiterverarbeitet. Nach säulenchromatographischer Reinigung und Umkristallisation aus Pentan erhält man schwarze, glänzende Kristalle. Schmp. $94-95^{\circ}\text{C}$; Ausb. 1.30 g (70%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{WC}_{19}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_5$ (558.1) Ber. W 32.94 C 40.89 H 1.63 F 10.21 O 14.33

Gef. W 32.65 C 41.16 H 1.74 F 10.20 O 14.80

Mol.-Masse 558 (MS, bez. auf ^{184}W)

13. *Pentacarbonyl*[(*2-furyl*)*phenylcarben*]/*wolfram*(0) (11): Analog 4. werden 1.50 g (3.38 mmol) *Pentacarbonyl*(*methoxyphenylcarben*)*wolfram*(0) mit 3.80 mmol 2-Furyllithium umgesetzt und weiterverarbeitet. Braunschwarze Kristalle. Schmp. $89-90^{\circ}\text{C}$; Ausb. 1.22 g (75%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{WC}_{16}\text{H}_8\text{O}_6$ (480.1) Ber. W 38.30 C 40.03 H 1.68 O 20.00

Gef. W 38.40 C 40.06 H 1.74 O 20.25

Mol.-Masse 480 (MS, bez. auf ^{184}W)

14. *Pentacarbonyl*[*phenyl*(*2-thienyl*)*carben*]/*wolfram*(0) (12): Wie bei 4. werden 1.50 g (3.38 mmol) *Pentacarbonyl*(*methoxyphenylcarben*)*wolfram*(0) mit 3.80 mmol 2-Thienyllithium versetzt und aufgearbeitet. Schwarze, glänzende Kristalle. Schmp. 89°C ; Ausb. 1.16 g (69%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{WC}_{16}\text{H}_8\text{O}_5\text{S}$ (496.2) Ber. W 37.06 C 38.73 H 1.63 O 16.12 S 6.46

Gef. W 37.30 C 39.03 H 1.69 O 16.60 S 6.20

Mol.-Masse 496 (MS, bez. auf ^{184}W)

15. *Pentacarbonyl*[(*1-methyl-2-pyrrolyl*)*phenylcarben*]/*wolfram*(0) (13): 1.20 g (2.70 mmol) *Pentacarbonyl*(*methoxyphenylcarben*)*wolfram*(0) werden in der unter 4. angegebenen Weise mit 1-Methyl-2-pyrrolyllithium umgesetzt und weiterverarbeitet. Nach säulenchromatographischer Reinigung fallen schwarze Kristalle an. Schmp. 114°C unter Zers.; Ausb. 1.08 g (81%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{WC}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_5$ (493.1) Ber. W 37.28 C 41.41 H 2.25 N 2.84 O 16.22

Gef. W 37.60 C 41.33 H 2.32 N 2.70 O 16.35

Mol.-Masse 493 (MS, bez. auf ^{184}W)

16. *Pentacarbonyl*[*di*(*2-furyl*)*carben*]/*chrom*(0) (14): 1.05 g (3.21 mmol) *Pentacarbonyl*[(*2-furyl*)*methoxycarben*]/*chrom*(0) werden entsprechend 4., jedoch bei -50°C mit 3.50 mmol 2-Furyllithium umgesetzt und weiterverarbeitet. Nach säulenchromatographischer Reinigung bei Raumtemp. und Umkristallisation aus Pentan erhält man analysenreine, bronzefarbene Kristallplättchen. Schmp. 70°C unter Zers.; Ausb. 0.88 g (81%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$).

$\text{CrC}_{14}\text{H}_6\text{O}_7$ (338.2) Ber. Cr 15.38 C 49.72 H 1.79 O 33.11

Gef. Cr 15.38 C 49.60 H 1.80 O 32.60

Mol.-Masse 338 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

17. *Pentacarbonyl*[*di*(*2-thienyl*)*carben*]/*chrom*(0) (15): Die Umsetzung von 0.96 g (3.02 mmol) *Pentacarbonyl*[*methoxy*(*2-thienyl*)*carben*]/*chrom*(0) mit 3.30 mmol 2-Thienyllithium analog 16. er-

gibt bronzefarbene, glitzernde Kristalle. Ab 80°C Zers.; Ausb. 0.85 g (76%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$).

$\text{CrC}_{14}\text{H}_6\text{O}_5\text{S}_2$ (370.3) Ber. Cr 14.04 C 45.41 H 1.63 O 21.60 S 17.32
Gef. Cr 13.45 C 45.93 H 1.89 O 20.90 S 16.40
Mol.-Masse 370 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

18. *Pentacarbonyl[(2-furyl)(2-thienyl)carben]chrom(0)* (16): 0.94 g (3.12 mmol) Pentacarbonyl-[(2-furyl)methoxycarben]chrom(0) werden, wie in 16. beschrieben, mit 3.40 mmol 2-Thienyllithium versetzt und aufgearbeitet. Nach Umkristallisation aus Pentan fallen goldfarbene, stark glänzende Kristalle an. Schmp. 91°C unter Zers.; Ausb. 0.85 g (77%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$).

$\text{CrC}_{14}\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$ (354.3) Ber. Cr 14.68 C 47.46 H 1.71 O 27.10 S 9.05
Gef. Cr 14.86 C 47.20 H 1.68 O 27.05 S 8.20
Mol.-Masse 354 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

19. *Pentacarbonyl[di(2-furyl)carben]wolfram(0)* (17): Analog 16. werden 0.90 g (2.08 mmol) Pentacarbonyl[(2-furyl)methoxycarben]wolfram(0) mit 2.30 mmol 2-Furyllithium versetzt und weiterverarbeitet. Nach säulenchromatographischer Reinigung bei Raumtemp. erhält man grünlische, metallisch glänzende Kristalle. Schmp. 157°C unter Zers.; Ausb. 0.82 g (83%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{W}(\text{OCH}_3)\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$).

$\text{WC}_{14}\text{H}_6\text{O}_7$ (470.1) Ber. W 39.11 C 35.77 H 1.29 O 23.83
Gef. W 39.60 C 36.06 H 1.39 O 23.60
Mol.-Masse 470 (MS, bez. auf ^{184}W)

20. *Pentacarbonyl[di(2-thienyl)carben]wolfram(0)* (18): 1.70 g (3.80 mmol) Pentacarbonyl-[methoxy(2-thienyl)carben]wolfram(0) werden in der unter 16. beschriebenen Weise mit 4.20 mmol 2-Thienyllithium versetzt und aufgearbeitet. Schwarze, glitzernde Kristalle. Schmp. 134°C; Ausb. 1.51 g (79%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{W}(\text{OCH}_3)\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$).

$\text{WC}_{14}\text{H}_6\text{O}_5\text{S}_2$ (502.2) Ber. W 36.61 C 33.48 H 1.20 O 15.93 S 12.77
Gef. W 37.10 C 33.66 H 1.29 O 15.90 S 12.50
Mol.-Masse 502 (MS, bez. auf ^{184}W)

21. *Pentacarbonyl[(2-furyl)(2-thienyl)carben]wolfram(0)* (19): Die Umsetzung von 1.20 g (2.67 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(2-thienyl)carben]wolfram(0) mit 3.00 mmol 2-Furyllithium ergibt nach chromatographischer Reinigung und Umkristallisation aus Pentan bronzefarbene, glänzende Kristalle. Schmp. 128–129°C unter Zers.; Ausb. 1.04 g (81%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{W}(\text{OCH}_3)\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$).

$\text{WC}_{14}\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$ (486.1) Ber. W 37.82 C 34.59 H 1.24 O 19.75 S 6.60
Gef. W 37.50 C 34.78 H 1.28 O 19.70 S 6.70
Mol.-Masse 486 (MS, bez. auf ^{184}W)