

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XCVIII¹⁾**Pentacarbonyl(halogenwasserstoff)wolfram-Komplexe**

Ernst Otto Fischer*, Siegmund Walz, Gerhard Kreis und Fritz Roland Kreißl

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

Eingegangen am 2. August 1976

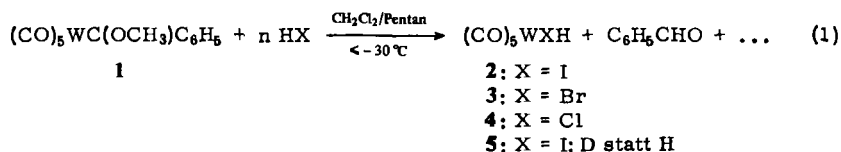
Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0) (**1**) reagiert in nichtbasischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen mit überschüssigem Halogenwasserstoff HX (X = Cl, Br, I) unter Spaltung der Metall-Carben-C-Bindung zu Pentacarbonyl(halogenwasserstoff)wolfram-Komplexen **2–5**. Die neuen Verbindungen zeigen stark saure Eigenschaften; ihre Konstitutionsermittlung erfolgte anhand IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopischer Befunde.

Transition Metal Carbene Complexes, XCVIII¹⁾**Pentacarbonyl(hydrogen halide)tungsten Complexes**

At low temperatures and in nonbasic solvents, pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)tungsten(0) (**1**) reacts with excess hydrogen halide HX (X = Cl, Br, I) by cleavage of the metal-carbene-C bond to form pentacarbonyl(hydrogen halide)tungsten complexes **2–5**. The new compounds are strong acids; their constitution was clarified by i. r., ¹H n. m. r., and ¹³C n. m. r. spectroscopic data.

Nachfolgend berichten wir über einen neuartigen Verbindungstyp von Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen, welcher ein Halogenwasserstoffmolekül als Komplexligand aufweist.

Ausgehend von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0) (**1**) gelingt die Darstellung der Komplexe **2–4** durch Umsetzung mit Halogenwasserstoff in großem Überschuß bei tiefen Temperaturen in Methylenchlorid bzw. n-Pentan. Mit Ioddeuterium erhält man (CO)₅WID (**5**).



Die neuen Verbindungen sind extrem feuchtigkeitsempfindlich, weshalb nur peinlichst getrocknete Lösungsmittel und Agentien gute bis sehr gute Ausbeuten gewährleisten. Sie erweisen sich überdies als sehr thermolabil, wobei die Stabilität in der Reihenfolge **5** ≈ **2** > **3** > **4** nochmals stark abnimmt. Die diamagnetischen, gelben bis grünlichgelben Halogenwasserstoffkomplexe **2–5** lösen sich gut in Methylenchlorid, hingegen praktisch

¹⁾ XCVII. Mittel.: E. O. Fischer, R. L. Clough und P. Stückler, J. Organomet. Chem. **120**, C 6 (1976).

überhaupt nicht in n-Hexan, mit Ausnahme der Iodverbindungen **2** und **5**, welche auch in Alkanen eine geringe Löslichkeit zeigen.

Eine umfassende Charakterisierung, sowie die vollständige spektroskopische Identifizierung des neuen Komplextypus erfolgt am Beispiel der stabilsten Verbindung **2**. Soweit möglich, werden auch die Daten der labileren Komplexe angegeben.

Spektroskopische Untersuchungen

Zur Strukturaufklärung der Komplexe **2–5** wurden IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und Massenspektren herangezogen. Die große Empfindlichkeit der Substanzen erfordert in manchen Fällen einen erheblichen apparativen Mehraufwand.

IR-Spektren

Tab. 1 gibt die IR-Daten der Komplexe **2**, **3** und **5** im $\nu(\text{CO})$ -Bereich an.

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (cm^{-1}) der Komplexe $(\text{CO})_5\text{WXH}$ ($X = \text{I, Br}$) und $(\text{CO})_5\text{WID}$ in Lösung

Komplex	Solvens	$A_1^{(2)}$	E	$A_1^{(1)}$
$(\text{CO})_5\text{WIH}$ (2)	CH_2Cl_2	2123 w	2033 vs	1966 m-s
$(\text{CO})_5\text{WID}$ (5)	CH_2Cl_2	2123 w	2034 vs	1966 m-s
$(\text{CO})_5\text{WBrH}$ (3)	CH_2Cl_2	ca. 2123 vw	2035 vs	1968 m-s
$(\text{CO})_5\text{WIH}$ (2)	n-Hexan	2125 vw	2037 vs	1973 s
zum Vergleich:				
$(\text{CO})_5\text{ReI}$ (6)	Cyclohexan ²⁾	2145 w	2042 vs	1987 s
$[(\text{CO})_5\text{WI}]^-$ (7)	CH_2Cl_2	2063 w	1915 vs	1852 m-s
			B_1 1965 w	

Die Spektren von **2** und **5** zeigen ein völlig identisches Bandenmuster. Damit steht fest, daß keine der drei Absorptionen von einer eventuellen W-H-Valenzschwingung herrührt, welche ebenfalls im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zu beobachten sein sollte³⁾.

Anzahl, Lage und Intensität der $\nu(\text{CO})$ -Banden sprechen für einen quasioktaedrisch aufgebauten Komplex mit lokaler C_{4v} -Symmetrie für die $(\text{CO})_5\text{W}$ -Gruppierung. In Übereinstimmung dazu steht das FIR-Spektrum von **2** (Tab. 2). Im charakteristischen $\nu(\text{MC})$ -Bereich⁴⁾ lassen sich drei Banden den W-C-Valenzschwingungen zuordnen.

Tab. 2. FIR-Spektrum (cm^{-1}) von $(\text{CO})_5\text{WIH}$ (**2**). Solvens $\text{CH}_2\text{Cl}_2/-30^\circ\text{C}$

		$\nu(\text{WC})$		
A_1	E	A_1	$\nu(\text{WI})$	
374w	343 s	391 m	159 m	

²⁾ J. C. Hileman, D. K. Huggins und H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **1**, 933 (1962).

³⁾ M. L. Green und D. J. Jones, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **7**, 133 (1965).

⁴⁾ L. M. Haines und M. H. B. Stiddard, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **12**, 108 (1969).

Ein Vergleich der Spektren von 2 und 7 (Tab. 1) macht deutlich, daß im neutralen Komplex 2 eine Verschiebung aller drei $\nu(\text{CO})$ -Banden um $60-120 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen erfolgt. Dies ist aufgrund einer Erniedrigung der Elektronendichte am Zentralmetall Wolfram bei „Protonierung“ von 7 zu erwarten.

Aussagekräftig ist die um 20 cm^{-1} kurzwellige Verschiebung der $\nu(\text{WI})$ -Bande von $(\text{CO})_5\text{WIH}$ (2) gegenüber $[(\text{CO})_5\text{WI}]^-$ (7)⁵⁾. Sie macht deutlich, daß im Komplex 2 der Wolfram-Iod-Bindung ein erhöhter Doppelbindungsanteil zugeschrieben werden muß. Dieser Effekt läßt sich nur unter Annahme einer direkten Lokalisierung des Wasserstoffatoms am Halogen erklären:



Tieftemperatur-IR-Messungen zur gezielten Auffindung einer Halogen-Wasserstoff-Valenzschwingung, welche z. B. für $\nu(\text{IH})$ bei ca. 2200 cm^{-1} zu erwarten wäre⁶⁾, sind noch im Gange.

Erwähnenswert ist noch eine auffallende Ähnlichkeit zwischen $(\text{CO})_5\text{WIH}$ (2) und der isoelektronischen Verbindung $(\text{CO})_5\text{ReI}$ (6)²⁾ hinsichtlich $\nu(\text{CO})$ -Spektrum (Tab. 1) und Löslichkeit.

¹H-NMR-Spektren

Die Verbindungen 2–4 zeigen im ¹H-PFT-NMR-Spektrum erwartungsgemäß nur ein Singulett. Bei genügend hoher Konzentration der Lösung, bzw. bei mehreren Meßdurchläufen können zusätzlich zum Hauptresonanzsignal noch zwei Satelliten mit geringer Intensität identifiziert werden. Sie resultieren aus einer Kopplung zwischen ¹H und ¹⁸³W (rel. Häufigkeit 14,28%). Die charakteristischen Kopplungskonstanten sowie die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der Komplexe $(\text{CO})_5\text{WXH}$ (X = I, Br, Cl) in CD_2Cl_2 ; τ -Werte rel. i. TMS

Komplex	τ_{H}	T(°C)	² $J_{183\text{W}-\text{H}}$
$(\text{CO})_5\text{WIH}$ (2)	16.9	-30	$8.5 \pm 0.4 \text{ Hz}$
$(\text{CO})_5\text{WBrH}$ (3)	15.6	-40	ca. 6.5 Hz
$(\text{CO})_5\text{WClH}$ (4)	14.7	-50	

Die ungewöhnliche chemische Verschiebung drängt einen Vergleich mit bekannten Übergangsmetallcarbonylhydrido-Komplexen auf³⁾. Trotz guter Übereinstimmung in den τ -Werten muß aufgrund der Größe der Kopplungskonstanten $J_{183\text{W}-\text{H}}$ dennoch eine direkte W–H-Verknüpfung ausgeschlossen werden. In echten Hydridokomplexen schwankt der Wert für ¹ $J_{183\text{W}-\text{H}}$ zwischen 36 und 73 Hz⁷⁾. Erfolgt die Kopplung hingegen über zwei Bindungen, wie dies z. B. im Komplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WCH}_3$ der Fall ist, so sinkt der Wert der Kopplungskonstanten um ca. eine Zehnerpotenz auf 4.1 Hz ab ⁸⁾.

⁵⁾ R. J. H. Clark und B. C. Crosse, J. Chem. Soc. A 1969, 224.

⁶⁾ L. H. Jones, J. Mol. Spectrosc. 1, 179 (1957).

⁷⁾ H. D. Kaesz und R. B. Saillant, Chem. Rev. 72, 231 (1972), und dort zitierte Literatur.

⁸⁾ A. Davison, J. A. McCleverty und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1963, 1135.

Berücksichtigt man zudem noch die besonderen Bindungsverhältnisse in der WIH-Gruppierung, so sprechen die Werte in Tab. 3 eindeutig für eine Fixierung des Wasserstoffs am Halogen.

Für die relativ hohe Elektronendichte am Wasserstoffkern dürfte schließlich die Tatsache verantwortlich sein, daß das Proton durch „Eintauchen“ in die Elektronenwolke des großen Halogenatoms einen zusätzlichen Abschirmungseffekt erfährt. Zudem korreliert ein unter den gleichen Bedingungen gewonnener τ -Wert von Iodwasserstoff ($\tau_H = 20.4$) bestens mit den Ergebnissen in Tab. 3.

¹³C-NMR-Spektren

In Tab. 4 sind die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der Komplexe 2, 3 und 4 aufgeführt.

Tab. 4. ¹³C-NMR-Daten der Komplexe (CO)₅WXH (X = I, Br, Cl) in CD₂Cl₂; δ -Werte in ppm rel. i. TMS (a) bzw. rel. δ CD₂Cl₂ = 54.2 ppm (b)

Komplex	$\delta(\text{CO}_{cis})$	$\delta(\text{CO}_{trans})$	$\Delta\delta$	T (°C)
(CO) ₅ WIH (2)	185.8	189.9	4.1	-25 (a)
(CO) ₅ WBrH (3)	188.3	192.6	4.3	-40 (b)
(CO) ₅ WClH (4)	190.1	194.7	4.6	-50 (b)

Die ¹³C-NMR-Daten bestätigen auf sehr anschauliche Weise die fundamentale Annahme einer quantitativen Abspaltung des Carbenliganden nach Gl. (1). Sowohl das bezüglich seiner chemischen Verschiebung sehr charakteristische Carben-C-Signal, als auch die Signale der Methoxy- bzw. Phenylgruppe der Ausgangsverbindung 1 fehlen gänzlich⁹⁾.

Die beiden einzigen ¹³C-Resonanzpeaks werden in einem Bereich beobachtet, der für terminale Carbonylliganden typisch ist. Aufgrund eines Intensitätsverhältnisses der zwei Signale von ca. 3:1 und unter Berücksichtigung der IR-spektroskopischen Daten kann folgende Zuordnung getroffen werden: vier äquatoriale Carbonylgruppen (CO_{cis}) und eine zum Halogenwasserstoff *trans*-ständige Gruppe (CO_{trans}). Erwartungsgemäß nimmt auch mit steigender Elektronegativität der *trans*-Effekt (vornehmlich -I-Effekt) zu. Dies kommt im $\Delta\delta$ -Wert zum Ausdruck.

Massenspektren

Das elektronenstoßinduzierte Fragmentierungsverhalten der Komplexe 2, 3 und 5 steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen. Charakteristisch ist eine schrittweise Abspaltung der fünf Carbonylgruppen. Nach der Abspaltung des ersten CO-Liganden beobachtet man synchron die Abgabe des Wasserstoff- bzw. Deuteriumatoms. Als Basispeak tritt somit in allen Fällen einheitlich das Fragment-Ion WX⁺ auf.

Ausgehend vom Molekül-Ion M⁺ ist auch noch eine zweite Zerfallsreihe erkennbar. Sie beginnt mit der Eliminierung von HX bzw. DI. Beide Zerfallsschemata werden am Beispiel des Komplexes 2 in Tab. 5 aufgezeigt.

⁹⁾ G. Kreis, Dissertation, Techn. Univ. München 1974.

Tab. 5. Massenspektrum des Komplexes $(\text{CO})_5\text{WIH}$ (2); m/e -Werte bezogen auf ^{184}W , ^{127}I

I^*	m/e		m/e
	M^+	452	M^+ 452
		— CO	324 — HI
1:5	— H^\bullet	424 — CO	296 — CO
		423 — CO	268 — CO
2:3	— H^\bullet	396 — CO	240 — CO
		395 — CO	212 — CO
1:1	— H^\bullet	368 — CO	W^+ 184
		367 — CO	HI^+ 128
5:2	— H^\bullet	340 — CO	I^+ 127
		339 — CO	
8:1	— H^\bullet	312	
	WX^+	311	

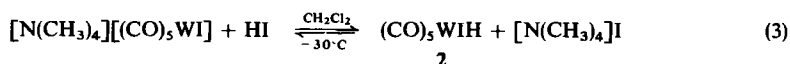
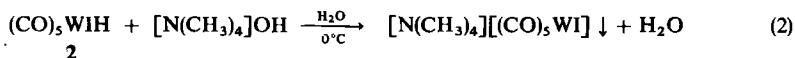
I^* = Intensitätsverhältnis der Molekül-Ionen

$[(\text{CO})_n\text{WI}]^+ : [(\text{CO})_n\text{WIH}]^+ \quad 0 \leq n \leq 4$

Eigenschaften und Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{WIH}$ (2)

Das auffallendste Charakteristikum aller Verbindungen des Typs $(\text{CO})_5\text{WXH}$ ist ihre extreme Empfindlichkeit gegenüber basischen Reagentien. Dies ist eine Folge der stark sauren Eigenschaften des Wasserstoffs. Bereits äußerst schwache Basen wie Aceton, Tetrahydrofuran oder Acetonitril können als Protonenakzeptor fungieren, weshalb diese Lösungsmittel grundsätzlich zu umgehen sind.

Titrationenversuche und pH-Wert-Bestimmungen an $(\text{CO})_5\text{WIH}$ (2) mit Tetramethylammoniumhydroxid in H_2O bei 0°C weisen auf eine vollständige Dissoziation hin. Dabei fällt die korrespondierende Base mit sehr guter Ausbeute als schwerlösliches Salz an [Gl. (2)].



Die Abspaltung des Protons stellt in Wirklichkeit einen reversiblen Vorgang dar. Dies läßt sich nur unter Ausschluß nivellierender basischer Partner zeigen. Setzt man nämlich analysenreines, nach Gl. (2) gewonnenes $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{CO})_5\text{WI}]$ in Methylchlorid bei -30°C mit einem Überschuß an Iodwasserstoff um, so lassen sich im IR-Spektrum eindeutig die charakteristischen Banden der beiden Komplexe $[(\text{CO})_5\text{WI}]^-$ und $(\text{CO})_5\text{WIH}$ (2) mit fast gleicher Intensität nebeneinander nachweisen [Gl. (3)]. Die Säurestärke von 2 mußte demnach in der Größenordnung mit der von Iodwasserstoff vergleichbar erwartet werden.

Dies wurde durch Titrationsmessungen mit einer tertiären Stickstoffbase bei -18°C in Acetonitril (Wassergehalt $<0.1\%$) bestätigt¹⁰⁾. Es zeigte sich, daß sowohl HI als auch $(\text{CO})_5\text{WIH}$ (2) im Gegensatz zu HBr bzw. HCl¹¹⁾ in CH_3CN noch sehr starke Säuren darstellen, die sich gegenseitig in ihrer Acidität nicht signifikant unterscheiden.

¹⁰⁾ Wir danken Herrn Dr. W. Huber, BASF Aktiengesellschaft, Analytisches Labor, für die Untersuchung.

¹¹⁾ I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein und M. K. Chantooni jr., J. Am. Chem. Soc. **83**, 3932 (1961).

Diskussion

Die Umsetzungen von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0) mit Halogenwasserstoffen in nichtbasischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen führen zu einer quantitativen Abspaltung des Carbenliganden. Das verbleibende Pentacarbonyl-Komplexfragment stabilisiert sich durch Addition eines HX-Moleküls an die freie, sechste Koordinationsstelle des Metalls. Diese Komplexe vom Typ $(\text{CO})_5\text{WXH}$ stellen sehr starke Säuren dar. Somit ist auch verständlich, weshalb der Wahl des Lösungsmittels entscheidende Bedeutung zukommt. Frühere Versuche mit Pentacarbonylcarbenwolfram-Komplexen und Halogenwasserstoffen in Ether¹²⁾ konnten demnach nur zur Isolierung der korrespondierenden Anionen $[(\text{CO})_5\text{WX}]^-$ führen.

Über den Verbleib des abgespaltenen Carbenliganden können bis heute keine exakten Angaben gemacht werden. Wir nehmen aber in Analogie zu anderen Untersuchungen¹³⁾ primär die Bildung von (α -Halogenbenzyl)methylether an. Während Beispiele bekannt sind^{14, 15)}, in denen der abgespaltene Carbenligand über ein Heteroatom wieder ans Metall koordiniert wird, ist dies hier nicht der Fall. Wahrscheinlich reicht dazu die Nucleophilie des (α -Halogenbenzyl)methylethers nicht aus. Statt dessen besetzt ein Molekül HX die freie Stelle am Wolfram.

Als einziges, bisher faßbares Folgeprodukt des Carbenliganden konnte Benzaldehyd nach Aufarbeitung der Mutterlauge bei Raumtemperatur IR-spektroskopisch identifiziert werden.

Nach Gl. (3) stellt das Proton eine ausgezeichnete Sonde zur Identifizierung des nucleophilen Zentrums am anionischen Komplex $[(\text{CO})_5\text{WI}]^-$ (7) dar. Im Gegensatz zur Verbindung $[\text{trans-I}(\text{CO})_4\text{WCS}]^-$ ¹⁶⁾ muß in diesem Fall die negative Ladung zum überwiegendsten Teil am Halogen lokalisiert sein. Den nucleophilen Charakter des Halogens im Komplex 7 macht man sich bei der Synthese des iodverbrückten, dimeren Metallat-Anions $[(\text{CO})_5\text{WIW}(\text{CO})_5]^-$ ¹⁷⁾ zunutze. Eine Alkylierung von 7 gelang aber bis heute nicht.

Wir danken Herrn Prof. J. Weidlein und Herrn Dr. K. Roessel im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Stuttgart für die Aufnahme von Tieftemperatur-IR-Messungen, sowie Herrn Dr. G. L. Kampffmeyer, Fa. Polytec GmbH, Karlsruhe, und Herrn Prof. Dr. J. Brandmüller, Sektion Physik der Universität München, für die Aufnahmen im fernen Infrarot.

Unser Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad-Godesberg, und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

¹²⁾ E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfus und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **106**, 3893 (1973).

¹³⁾ U. Schubert und E. O. Fischer, Chem. Ber. **106**, 3882 (1973).

¹⁴⁾ E. O. Fischer und V. Kiener, Angew. Chem. **79**, 982 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 961 (1967).

¹⁵⁾ E. O. Fischer und G. Kreis, Chem. Ber. **106**, 2310 (1973).

¹⁶⁾ B. D. Dombek und R. J. Angelici, J. Am. Chem. Soc. **97**, 656 (1975).

¹⁷⁾ J. K. Ruff, Inorg. Chem. **7**, 1821 (1968).

Experimenteller Teil

Tiefemperatur-IR-Messungen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich erfolgten an einem Beckman IR 10. Das Kernstück bildete eine von K. Roessel und J. Weidlein entwickelte, kühlbare Durchflußküvette (CsBr-Scheiben). – Zur Aufnahme des FIR-Spektrums bei tiefen Temperaturen wurde eine eigens hierfür von der Fa. Polytec GmbH, Karlsruhe, konzipierte Durchflußküvette VTK 30 (kontinuierlich verstellbare Schichtdicke, Siliciumfenster, kühlbar bis -100°C) in Verbindung mit einem Polytec FIR 30 Fourierspektrometer verwendet. – ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 22.63 MHz, ^1H -NMR-Spektren bei 90 MHz mit einem Bruker-Multikern-Spektrometer HFX 90 gemessen.

Darstellung der Komplexe

Alle Arbeiten wurden in Schutzgasatmosphäre ausgeführt. Dabei wurde besonderer Wert auf peinlichste Trocknung gelegt (N_2 nachgetrocknet mittels Molekularsieb 4 \AA der Fa. Merck, Darmstadt). Die verwendeten Lösungsmittel waren über Na/K bzw. P_4O_{10} getrocknet und stickstoffgesättigt.

Iodwasserstoff bzw. Ioddeuterium wurden jeweils frisch aus rotem Phosphor, Iod und Wasser bzw. Deuteriumoxid dargestellt. Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff waren handelsüblich.

Die Ausgangscarbenverbindung **1** wurde stets analysenrein eingesetzt.

a) *Pentacarbonyl(iodwasserstoff)wolfram (2)*: Auf eine Lösung von 2.2 g (5.0 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0) (**1**)¹⁸⁾ in 5 ml Methylenchlorid wird bei -196°C ein großer Überschuß von peinlichst getrocknetem Iodwasserstoff aufkondensiert. Bei Erhöhung der Temperatur auf -78°C verfärbt sich die anfänglich rote Lösung nach tiefgrün. Durch Zugabe von 30 ml n-Pentan fällt **2** feinkristallin aus. Es wird nach Dekantieren der Mutterlauge noch mindestens viermal mit kleineren Mengen n-Pentan von -78°C gewaschen. Alle Waschflüssigkeit wird verworfen und die Verbindung bei maximal -10°C 3 h i. Hochvak. getrocknet. Gelbgrünlisches Pulver, das sich oberhalb 35°C im geschlossenen Rohr rasch zersetzt. Ausb. 1.8 g (80%, bez. auf **1**). Durch langsames Umkristallisieren bei tiefen Temperaturen aus einer gesättigten Methylenchloridlösung erhält man große, gelbe Prismen.

WC_5HIO_5 (451.8) Ber. W 40.69 C 13.29 H 0.22 I 28.09 O 17.71

Gef. W 40.00 C 13.43 H 0.30 I 27.90 O 18.30 Mol.-Masse 452 (MS)

b) *Pentacarbonyl(ioddeuterium)wolfram (5)*: Nach Einkondensieren von Ioddeuterium im Überschuß bei -196°C und Zugabe von 5 ml Methylenchlorid werden 1.9 g (4.3 mmol) **1**)¹⁸⁾ bei -78°C damit zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt analog a). Hellgelbe Prismen. Ausb. 1.25 g (64%, bez. auf **1**).

WC_5DIO_5 (452.8) Ber. C 13.26 D 0.44

Gef. C 13.31 D 0.38 Mol.-Masse 453 (MS)

c) *(Bromwasserstoff)pentacarbonylwolfram (3)*: In einem Schlenkrohr mit Rührer werden 0.5 g (1.1 mmol) **1**)¹⁸⁾ bei -30°C in 20 ml n-Pentan suspendiert. Unter starkem Rühren leitet man einen kräftigen, sorgfältig getrockneten Strom gasförmigen Bromwasserstoffs direkt in die Lösung ein. Nach kurzer Zeit schlägt die rote Farbe der Ausgangslösung nach hellgelb um. Gleichzeitig fällt ein gelber, flockiger Niederschlag aus. Durch Kühlen auf -78°C scheidet sich **3** nahezu quantitativ ab. Das fast farblose, überstehende Lösungsmittel wird abpipettiert und der Rückstand noch mehrmals mit kleinen Portionen n-Pentan gewaschen. Trocknung während 6 h bei -30°C i. Hochvak. Hellgelbes, sehr temperatur- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver. Ausb. 0.41 g (92%, bez. auf **1**).

WC_5HBrO_5 (404.8) Ber. W 45.42 C 14.84 H 0.25 Br 19.74 O 19.76

Gef. W 45.60 C 15.25 H 0.33 Br 19.30 O 20.00 Mol.-Masse 404 (MS)

¹⁸⁾ K. H. Dötz, Dissertation, Techn. Univ. München 1971.

d) *Pentacarbonyl(chlorwasserstoff)wolfram* (4): Durch Einleiten eines starken Stromes von trockenem Chlorwasserstoff in eine Suspension aus 2.24 g (5.1 mmol) **1**¹⁸⁾ und 5 ml Methylenchlorid bei -78°C wird eine fast quantitative Umsetzung erzielt. Zeigt sich nach Fällung mit n-Pentan ein rötlicher Ton im gelben Bodenkörper, welcher auf noch vorhandenen Ausgangscarbenkomplex **1** schließen läßt, so wird nach Abheben des überstehenden Lösungsmittels nochmals mit 5 ml Methylenchlorid von -78°C versetzt und erneut Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach abermaliger Fällung mit n-Pentan erhält man **4** als hellgelbes Pulver. Trocknung **1 d** bei maximal -45°C . Extrem temperatur- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz. Ausb. ca. 0.5 g (27%, bez. auf **1**).

WC_3HClO_3 (360.4) Ber. C 16.67 H 0.28 Gef. C 17.09 H 0.57

[352/76]