

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, CII<sup>1)</sup>**Pentacarbonyl(acyloxyorganylcarben)-Komplexe des Chroms(0) und Wolframs(0)**

Ernst Otto Fischer\*, Tassilo Selmayr und Fritz Roland Kreißl

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

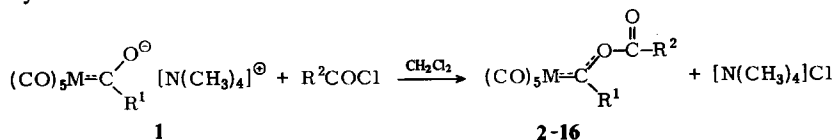
Eingegangen am 10. November 1976

Tetramethylammonium-pentacarbonylacylmetallate des Chroms(0) und Wolframs(0) **1** reagieren mit aliphatischen und aromatischen Carbonsäurechloriden zu Pentacarbonyl(acyloxyorganylcarben)chrom(0)- und -wolfram(0)-Komplexen **2–16**. Die Identität der diamagnetischen, teilweise sehr thermolabilen Komplexe wurde analytisch und spektroskopisch gesichert.

**Transition Metal Carbene Complexes, CII<sup>1)</sup>****Pentacarbonyl(acyloxyorganylcarbene) Complexes of Chromium(0) and Tungsten(0)**

Tetramethylammonium pentacarbonylacylmetalates of chromium(0) and tungsten(0) **1** react with aliphatic and aromatic acyl chlorides to give pentacarbonyl(acyloxyorganylcarbene) complexes of chromium(0) and tungsten(0) **2–16**. The identity of the diamagnetic, partially very thermolabile compounds was established by analyses and spectra.

Tetramethylammonium-pentacarbonylacylchromate und -wolframate<sup>2)</sup> **1** lassen sich bei  $-5^{\circ}\text{C}$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$  mit Carbonsäurechloriden (Acetyl-, Propionyl-, Benzoylchlorid) zu den entsprechenden Pentacarbonyl(acyloxyorganylcarben)metall-Komplexen und Tetramethylammonium-chlorid umsetzen.



R <sup>1</sup> =	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S <sup>a)</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sup>b)</sup>
M = Cr	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>	
R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>11</b>	
R <sup>2</sup> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>3</b>	<b>6</b>	<b>9</b>		
R <sup>2</sup> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>10</b>		
M = W	<b>1e</b>	<b>1f</b>	<b>1g</b>	<b>1h</b>	<b>1i</b>
R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>

a) 2-Thienyl. — b) 2-Furyl.

1) Cl. Mittel.: E. O. Fischer, T. Selmayr, F. R. Kreißl und U. Schubert, Chem. Ber. 110, 2574 (1977).

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

Die Komplexe **2**–**16**, die als gemischte Anhydride von Pentacarbonyl(hydroxyorganylcarben)metall-Komplexen<sup>3)</sup> und Carbonsäuren aufgefaßt werden können, sollten ausgezeichnete Substitutionsmöglichkeiten am Carbenkohlenstoff bieten. Erste Reaktionen von [Acetoxy(2-furyl)carben]pentacarbonylchrom(0) mit einer Reihe nucleophiler Reagenzien<sup>4)</sup> scheinen diese Annahme zu bestätigen.

### Eigenschaften

Die diamagnetischen Carben-Komplexe **2**–**16** bilden dunkelrote bis violette, metallisch glänzende Nadeln. Sie sind in polaren organischen Solventien wie Ether oder Aceton sehr gut, in Pentan oder Hexan hingegen nur mäßig löslich. Alle Verbindungen sind licht- und sauerstoffempfindlich. Bezüglich ihrer thermischen Stabilität findet man ein deutlich abgestuftes Verhalten. Während sich die Verbindungen **2**–**10** bereits bei Raumtemperatur merklich zu zersetzen beginnen, ist dies bei den Wolfram-Komplexen **12**–**14** erst oberhalb 50°C der Fall. Die Verbindungen **11**, **15** und **16**, die Heteroaromaten als Substituenten am Carbenkohlenstoff tragen, sind dagegen thermisch sehr stabil. Die Acyloxyorganylcarben-Komplexe **5**, **7** und **13** reagieren bereitwillig mit Trimethylphosphin zu hellgelben, diamagnetischen Ylid-Komplexen<sup>5)</sup>.

### Spektroskopische Untersuchungen

Tab. 1. IR-Lösungsspektren der Komplexe  $(CO)_5M[C(OCOR^2)R^1]$  (M = Cr, W) **2**–**16** im  $\nu_{CO}$ -Bereich in n-Pentan ( $cm^{-1}$ )

M	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A <sub>1</sub> <sup>1</sup>	(B <sub>1</sub> )	(E)	(A <sub>1</sub> <sup>1</sup> )	
<b>2</b>	Cr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2071 (m)	1976 (w, sh)	1961 (sh)	1953 (s, sh)
<b>3</b>	Cr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2071 (m)	1972 (w, sh)	1965 (sh)	1953 (s, sh)
<b>4</b>	Cr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2061 (m)		1961 (sh)	1946 (s, sh)
<b>5</b>	Cr	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	2073 (m)	1976 (w, sh)	1964 (sh)	1951 (s, sh)
<b>6</b>	Cr	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2067 (m)	1972 (w, sh)	1957 (sh)	1945 (s, sh)
<b>7</b>	Cr	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2067 (m)		1958 (sh)	1953 (s, sh)
<b>8</b>	Cr	p-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	2076 (m)	1988 (w, sh)	1964 (sh)	1953 (s, sh)
<b>9</b>	Cr	p-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2076 (m) 2061 (m)	1977 (w, sh)	1961 (sh)	1950 (vs)
<b>10</b>	Cr	p-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2072 (m) 2062 (m)	1976 (w, sh)	1960 (s, sh)	1953 (vs)
<b>11</b>	Cr	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S <sup>a)</sup>	CH <sub>3</sub>	2068 (m)		1971 (vs)	1985 (s)
<b>12</b>	W	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2079 (m)	2008 (w)	1967 (vs)	1942 (s)
<b>13</b>	W	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	2073 (m)	2004 (w)	1964 (vs)	1939 (s)
<b>14</b>	W	p-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	2082 (m)	2024 (w)	1969 (vs)	1949 (s)
<b>15</b>	W	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S <sup>a)</sup>	CH <sub>3</sub>	2075 (m)	2008 (w)	1969 (vs)	1961 (s)
<b>16</b>	W	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sup>b)</sup>	CH <sub>3</sub>	2079 (m)	2008 (w)	1975 (vs) 1965 (vs)	1949 (s)

a) 2-Thienylgruppe.

b) 2-Furylgruppe.

<sup>3)</sup> E. O. Fischer, G. Kreis und F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. **56**, C37 (1973).

<sup>4)</sup> J. A. Connor und E. M. Jones, J. Chem. Soc. A **1971**, 3368; J. Chem. Soc. D **1971**, 570.

<sup>5)</sup> F. R. Kreißl und T. Selmayr, unveröffentlichte Arbeiten.

## Infrarotspektren

In den IR-Spektren der sehr thermolabilen Komplexe 2–10 fanden sich stets Banden von Zersetzungsprodukten. Somit war eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Schwingungen bis auf die  $A_1^2$ - und die  $Cr(CO)_6$ -Bande nicht möglich. Bei den 4-(trifluormethyl)-phenyl-substituierten Chrom-Komplexen 9 und 10 erschienen jeweils zwei annähernd gleich intensive Absorptionen im Bereich der  $A_1^2$ -Schwingungen, die bei anderen Komplexen nicht beobachtet wurden (Tab. 1).

Im Gegensatz dazu liefern die Komplexe 11–16 IR-Spektren, deren Banden eindeutig zugeordnet ( $A_1^2$ ,  $B_1$ , E,  $A_1^1$ ) werden können. Dabei beobachtet man bei den  $\nu_{C=O}$ -Absorptionsfrequenzen der Wolfram-Komplexe 12–14 den zu erwartenden Substituenteneffekt, der in der Reihenfolge  $R^1 = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$  zu einer Vergrößerung der Wellenzahlen führt<sup>6)</sup>.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen der Komplexe  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OCOR}^2)\text{R}^1]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) 2–16 in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-10^\circ\text{C}$  ( $\delta$  in ppm rel. int. TMS)

	M	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\delta\text{R}^1$	$\delta\text{R}^2$
2	Cr	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	7.67 (m, 5)	2.57 (s, 3)
3	Cr	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	7.65 (s, 5)	2.88 (q, 2) 1.35 (t, 3)
4	Cr	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	8.37 (m, 2)	7.70 (m, 8)
5	Cr	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	7.67 (m, 2) 7.32 (m, 2) 2.42 (s, 3)	2.52 (s, 3)
6	Cr	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5$	7.62 (m, 2) 7.28 (m, 2) 2.42 (s, 3)	2.83 (q, 2) 1.35 (t, 3)
7	Cr	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	8.40 (m, 2), 7.72 (m, 5), 7.38 (m, 2), 2.43 (s, 3)	
8	Cr	$p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	7.75 (m, 4)	2.53 (s, 3)
9	Cr	$p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5$	7.65 (m, 4)	2.82 (q, 2) 1.32 (t, 3)
10	Cr	$p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	8.35 (m, 2)	7.75 (m, 7)
11	Cr	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^{\text{a)}$	$\text{CH}_3$	8.10 (d, 1) 7.97 (d, 1) 7.35 (t, 1)	2.50 (s, 3)
12	W	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	7.47 (m, 5)	2.51 (s, 3)
13	W	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	7.80 (m, 2) 7.34 (m, 2) 2.32 (s, 3)	2.57 (s, 3)
14	W	$p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3$	7.75 (m, 4)	2.52 (s, 3)
15	W	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^{\text{a)}$	$\text{CH}_3$	8.18 (d, 2) 7.35 (t, 1)	2.52 (s, 3)
16	W	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^{\text{b)}$	$\text{CH}_3$	8.32 (d, 1) 7.35 (d, 1) 6.75 (dd, 1)	2.50 (s, 3)

<sup>a)</sup> 2-Thienylgruppe.

<sup>b)</sup> 2-Furylgruppe.

<sup>6)</sup> E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller und R. D. Fischer, J. Organomet. Chem. 28, 237 (1971).

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Komplexe 2–7, 9 und 13  $(\text{CO})_3\text{M}[\text{C}(\text{OCOR}^2)\text{R}^1]$  (M = Cr, W) bei  $-10^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  ( $\delta$  in ppm rel. int. TMS)

M	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\delta_{\text{C}_{\text{carb}}}$	$\delta_{\text{C}_{\text{CO}}}$ <i>trans</i>	<i>cis</i>	$\delta(-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-)$	$\delta\text{R}^1$	$\delta\text{R}^2$
2	Cr C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>b)</sup>	CH <sub>3</sub>	357.63	228.50	216.09	166.14	154.60 134.21 129.35 127.09	a)
3	Cr C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	357.31	228.39	216.20	170.02	154.60 134.10 129.35 126.98	a) 9.06
4	Cr C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	356.45	228.50	216.20	167.44	161.72 <sup>e)</sup> 154.49 135.50 134.42 131.19 130.11 129.57 127.19	
5	Cr <i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	356.34	228.50	216.41	165.93	152.22 146.51 130.11 128.27 21.97	a)
6	Cr <i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	356.02	228.50	216.52	170.02	152.22 146.72 130.22 128.27 21.79	69.15 9.17
7	Cr <i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	352.35	227.74	215.34	183.67	160.75 <sup>e)</sup> 150.71 145.64 134.31 130.54 129.46 129.03 127.30	
9	Cr <i>p</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	353.97	228.08	217.06 215.77	175.20	170.13 127.52 126.22 125.68	a) 8.95
13	W <i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	316.53	198.29	197.32	167.65	153.63 146.72 130.43 130.22 22.01	a)

a) Vom Lösungsmittelsignal überdeckt.

b) Bei  $-20^\circ\text{C}$ .c) In  $\text{CDCl}_3$ .d)  $\text{CF}_3$  nicht beobachtet.e)  $\delta\text{R}^1$  und  $\delta\text{R}^2$  fallen zusammen.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe 2–16 sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Komplexe 2, 3, 5, 6, 8 und 9 können eindeutig zugeordnet werden. Bei den (Benzoyloxy)arylcaben-Komplexen 4, 7 und 10 fallen die Signale der beiden Arylgruppen teilweise zusammen. Bei den Komplexen 11, 15 und 16 wurde auf die genaue Zuordnung der heterocyclischen Protonensignale (2-Furyl-, 2-Thienylgruppe) verzichtet. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der Acetoxygruppen in 2, 5, 8, 11–16 mit denen der Propionyloxygruppen in 3, 6, 9, so stellt man fest, daß diese nur sehr wenig durch die Substituenten R<sup>1</sup> am Carbenkohlenstoff beeinflußt werden. Eine sehr starke Verschiebung zu niederen Feldstärken beobachtet man für einzelne Protonensignale der Heteroaromaten (11, 15 und 16) verglichen mit den Werten ihrer unsubstituierten Vertreter (Furan:  $\delta = 7.62, 6.52$ ; Thiophen:  $\delta = 7.45, 7.22$  ppm in CDCl<sub>3</sub> bei  $-10^{\circ}\text{C}$ ), was auf eine starke Mesomeriebetätigung dieser Gruppen hinweist. Diese Ergebnisse stimmen mit den zuvor erwähnten Beobachtungen bezüglich der thermischen Stabilität dieser Komplexe überein.

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Die in Tab. 3 aufgeführten <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Komplexe 2–7, 9 und 13 bestätigen die Strukturen der Pentacarbonyl(acyloxyarylcaben)-Komplexe. Das Hauptinteresse gilt den chemischen Verschiebungen der Carbenkohlenstoffe, die auch hier wieder extrem stark entschirmt sind (352–358 ppm für M = Cr, 316 ppm für M = W)<sup>7)</sup>. Wird Chrom als Zentralatom durch Wolfram in den Acetoxy(*p*-tolyl)carben-Komplexen (5 → 13) ersetzt, so beobachtet man eine Verschiebung des  $\delta_{\text{C}_{\text{Carben}}}$ -Wertes um 40 ppm nach höherem Feld. Dieser Abschirmungseffekt wird auch bei den Methoxyorganylcarben-Komplexen beobachtet<sup>8)</sup>. Die Resonanzsignale für die Kohlenstoffatome der organischen Carbonylgruppen werden im Bereich  $\delta = 165 - 183$  ppm beobachtet. Bei den (Benzoyloxy)arylcaben-Komplexen (4, 7) überdecken sich die Kohlenstoffsignale der beiden Arylgruppen teilweise.

### Massenspektren

Von den (Acyloxy)arylcaben-Komplexen 2–10, 12–14 wurden in den Massenspektren keine Molekülpeaks beobachtet. Diese Verbindungen zersetzen sich unter den Bedingungen der Massenspektroskopie sofort in Cr(CO)<sub>6</sub> bzw. W(CO)<sub>6</sub> und weitere Folgeprodukte. Dagegen liefern die Acetoxy(2-furyl- bzw. 2-thienyl)carben-Komplexe 11, 15 und 16 Massenspektren<sup>9)</sup>, die neben dem Molekülpeak die einer schrittweisen Abspaltung der fünf CO-Liganden entsprechenden Bruchstücke zeigen.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie* –, Frankfurt/M, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

<sup>7)</sup> Vgl. auch B. E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.* **12**, 135 (1974).

<sup>8)</sup> C. G. Kreiter und V. Formáček, *Angew. Chem.* **84**, 155 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 141 (1972).

<sup>9)</sup> J. A. Connor und E. M. Jones, *J. Organomet. Chem.* **31**, 389 (1971).

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet ( $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) und mit  $\text{N}_2$  gesättigt. — IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 21 (LiF-Optik). —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Jeol C-60 HL-Gerät. — Massenspektren: Atlas CH-4 Massenspektrometer (Ionenquelle TO4, 50 eV). —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker Multikern Spektrometer HFX-90 bei 22.63 MHz mit Zusatz für Tieftemperaturmessung.

1. *Tetramethylammonium-pentacarbonyl(p-toluoyl)chromat (1b)*: Zu einer Suspension von 2.2 g (10 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 200 ml Ether werden langsam 10 mmol *p*-Tollyllithium<sup>10)</sup> in 50 ml Ether getropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Reaktionsprodukt in 10 ml  $\text{N}_2$ -gesättigtem Wasser aufgeschlämmt, nicht umgesetztes  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  durch Filtrieren über eine G-3-Fritte abgetrennt und das Filtrat langsam mit einer Lösung von 2.30 g (15 mmol)  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$  in 5 ml Wasser versetzt, wobei sofort gelbe Kristalle ausfallen. Diese werden auf einer Fritte gesammelt und i. Hochvak. getrocknet. 2 mal Umfällen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether ergibt gelbe Kristalle. Zers. ab 110 °C; Ausb. 2.4 g (62%, bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ).

IR (Nujol):  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  2027 (m), 1900 (br), 1865 (sh), 1855  $\text{cm}^{-1}$  (br). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 7.35$  (m, 2) *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 7.09 (m, 2) *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 2.41 (s, 3) *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 3.44 ppm (s, 12)  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ . —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 292.15$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 228.79 (CO, *trans*), 224.29 (CO, *cis*), 153.52, 137.66, 128.49, 125.36 (*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 21.15 (*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 55.67 ppm ( $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ ).

$\text{CrC}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_6$  (385.3) Ber. Cr 13.49 C 52.98 H 4.97 N 3.63 O 24.91  
Gef. Cr 13.58 C 53.01 H 5.07 N 3.58 O 24.90

2. *Tetramethylammonium-pentacarbonyl(p-toluoyl)wolframat (1f)*: Analog 1. werden 3.52 g (10 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  in 300 ml Ether mit 10 mmol *p*-Tollyllithium<sup>10)</sup> umgesetzt. Anschließendes Versetzen mit  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$  und Umfällen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether liefert rotorange Blättchen. Zers. ab 136 °C, Ausb. 3.9 g (75%, bez. auf  $\text{W}(\text{CO})_6$ ).

IR (Nujol):  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  2040 (m), 1900 (vs), 1865 (sh), 1850  $\text{cm}^{-1}$  (s). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 7.52$  (m, 2) *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 7.12 (m, 2) *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 2.31 (s, 3) *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 3.47 (s, 12) ppm  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ . —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 277.05$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 208.54 (CO, *trans*), 204.55 (CO, *cis*), 154.38, 138.42, 128.60, 127.20, 21.25 (*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 55.88 ppm ( $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ ).

$\text{WC}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_6$  (517.2) Ber. W 35.54 C 39.47 H 3.70 N 2.70 O 18.56  
Gef. W 36.00 C 39.31 H 3.73 N 2.72 O 18.40

3. *Tetramethylammonium-pentacarbonyl[4-(trifluormethyl)benzoyl]chromat (1c)*: 2.20 g (10 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  werden in 200 ml Ether mit 10 mmol 4-(Trifluormethyl)phenyllithium<sup>5)</sup> in 20 ml Ether umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog 1. Ziegelrotes, feines Pulver; Zers. ab 104 °C; Ausb. 2.3 g (68%, bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ).

IR (Nujol):  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  2033 (m), 1953 (m), 1900 (br), 1857  $\text{cm}^{-1}$  (br). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 7.70$  (m, 4) *p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 3.52 ppm (s, 12)  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ . —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 291.83$  ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 228.28 (CO, *trans*), 223.21 (CO, *cis*), 159.67, 131.52, 125.36, 123.85 (*p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )<sup>\*)</sup>, 55.56 ppm ( $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ ).

$\text{CrC}_{17}\text{H}_6\text{F}_3\text{NO}_6$  (439.3) Ber. Cr 11.83 C 46.47 H 3.67 F 12.97 N 3.18  
Gef. Cr 11.30 C 46.46 H 3.61 F 13.00 N 3.15

4. *Tetramethylammonium-pentacarbonyl[4-(trifluormethyl)benzoyl]wolframat (1g)*: Analog 1. werden 3.52 g (10 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  in 200 ml Ether langsam mit 10 mmol 4-(Trifluormethyl)phenyllithium<sup>5)</sup> in 20 ml Ether umgesetzt und aufgearbeitet. Ziegelrotes, feines Pulver. Zers. ab 118 °C; Ausb. 3.5 g (61%, bez. auf  $\text{W}(\text{CO})_6$ ).

<sup>\*)</sup> Signal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe nicht beobachtet.

<sup>10)</sup> H. Gilman, W. Langham und F. W. Moore, J. Am. Chem. Soc. **62**, 2327 (1940).

IR (Nujol):  $\nu_{C=O}$  2035 (m), 1965 (w), 1905 (br), 1845  $cm^{-1}$  (w). —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 7.70$  (m, 4)  $p$ - $CF_3C_6H_4$ , 3.54 (s, 12) ppm  $[N(CH_3)_4]^+$ . —  $^{13}C$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 278.66$  ( $C_{Carben}$ ), 208.09 (CO, *trans*), 203.68 (CO, *cis*), 160.42, 125.97, 125.25 ( $p$ - $CF_3C_6H_4$ ), 55.99 ppm ( $[N(CH_3)_4]^+$ ).

$WC_{17}H_{16}F_3NO_6$  (571.2) Ber. W 32.18 C 35.74 H 2.82 F 9.97 N 2.45  
Gef. W 32.30 C 35.86 H 2.85 F 9.90 N 2.31

5. *Tetramethylammonium-pentacarbonyl(2-furoyl)wolframat (II)*: 3.52 g (10 mmol)  $W(CO)_6$  werden in 200 ml THF mit 10 ml 2-Furyllithium<sup>11)</sup> in 30 ml Ether versetzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgt analog 1. Man fällt 2 mal aus Ether/Aceton um und trocknet i. Hochvak. Orangegelbes Pulver. Zers. ab 125°C; Ausb. 2.9 g (59%, bez. auf  $W(CO)_6$ ).

IR (Nujol):  $\nu_{C=O}$  2045 (m), 1940 (sh), 1890  $cm^{-1}$  (br). —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 7.55$  (m, 1)  $C_4H_3O$ , 6.65 (m, 1)  $C_4H_3O$ , 6.45 (dd, 1)  $C_4H_3O$ , 3.53 (s, 12) ppm ( $[N(CH_3)_4]^+$ ).

$WC_{14}H_{15}NO_7$  (493.1) Ber. W 37.28 C 34.09 H 3.06 N 2.84 O 22.71  
Gef. W 37.40 C 33.85 H 3.17 N 2.80 O 23.00

6. *Tetramethylammonium-pentacarbonyl(2-thenoyl)wolframat (IIh)*: Aus 3.52 g (10 mmol)  $W(CO)_6$  in 200 ml THF und 10 ml 2-Thienyllithium<sup>12)</sup> erhält man nach Aufarbeitung analog 5. orangefarbene Blättchen. Zers. ab 145°C; Ausb. 3.1 g (61%, bez. auf  $W(CO)_6$ ).

IR (Nujol):  $\nu_{C=O}$  2045 (m), 1925 (sh), 1895  $cm^{-1}$  (br). —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 7.82$  (m, 1)  $C_4H_3S$ , 7.55 (m, 1)  $C_4H_3S$ , 7.20 (m, 1)  $C_4H_3S$ , 3.52 (s, 12) ppm ( $[N(CH_3)_4]^+$ ). —  $^{13}C$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 263.56$  ( $C_{Carben}$ ), 207.46 (CO, *trans*), 203.58 (CO, *cis*), 167.11, 132.37, 128.17, 127.52 ( $C_4H_3S$ ), 55.78 ppm ( $[N(CH_3)_4]^+$ ).

$WC_{14}H_{15}NO_6S$  (509.2) Ber. W 36.10 C 33.02 H 2.96 O 18.85 S 6.29  
Gef. W 36.20 C 33.06 H 2.99 O 18.80 S 6.20

7. (*Acetoxyphenylcarben*)pentacarbonylchrom(0) (2): 2.0 g (5.39 mmol) Tetramethylammoniumbenzoylpentacarbonylchromat (**1a**)<sup>2)</sup> in ca. 100 ml  $CH_2Cl_2$  werden unter Rühren bei  $-20^\circ C$  mit einem geringen Überschuß an Acetylchlorid in 20 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. Man rührt noch 2 h bei  $-10^\circ C$ , zieht das Lösungsmittel i. Hochvak. ab und eluiert den rotbraunen Reaktionsrückstand so lange portionsweise mit jeweils 20 ml Pentan, bis sich das Lösungsmittel nicht mehr rot färbt. Das Eluat wird über eine kühlbare Fritte ( $-10^\circ C$ ) filtriert und auf  $-40^\circ C$  abgekühlt. Es fallen dunkelrote Nadeln an, die 2 mal aus Pentan umkristallisiert und nach dem Dekantieren der Mutterlauge noch 8 h bei  $-10^\circ C$  i. Hochvak. getrocknet werden. Rasche Zersetzung bei Raumtemp.; Ausb. 1.4 g (76%, bez. auf **1a**).

$CrC_{14}H_8O_7$  (340.2) Ber. Cr 15.28 C 49.43 H 2.37 O 32.92  
Gef. Cr 15.24 C 49.00 H 2.50 O 32.80

8. *Pentacarbonyl[phenyl(propionyloxy)carben]chrom(0)* (3): 1.1 g (2.97 mmol) **1a**<sup>2)</sup> in 100 ml  $CH_2Cl_2$  werden bei  $-10^\circ C$  langsam mit 0.28 g (2.97 mmol) Propionylchlorid in 10 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog 7. Rotbraune Blättchen; Ausb. 0.6 g (67%, bez. auf **1a**).

$CrC_{15}H_{10}O_7$  (354.2) Ber. Cr 14.68 C 50.85 H 2.84 O 31.61  
Gef. Cr 14.81 C 51.10 H 3.01 O 31.50

9. (*Benzoyloxyphenylcarben*)pentacarbonylchrom(0) (4): 1.64 g (4.42 mmol) **1a**<sup>2)</sup> in 150 ml  $CH_2Cl_2$  werden bei  $-5^\circ C$  mit 0.62 g (4.42 mmol) Benzoylchlorid versetzt. Aufarbeitung analog 7. Dunkelrote Nadeln. Ausb. 0.6 g (44%, bez. auf **1a**).

$CrC_{19}H_{10}O_7$  (402.3) Ber. Cr 12.92 C 56.72 H 2.50 O 27.83  
Gef. Cr 13.28 C 56.42 H 2.59 O 28.00

<sup>11)</sup> V. Ramanathan und R. Levine, J. Org. Chem. 27, 1216 (1962).

<sup>12)</sup> H. Gilman und D. A. Shirley, J. Am. Chem. Soc. 71, 1870 (1949).

10. [Acetoxy(*p*-tolyl)carben]pentacarbonylchrom(0) (5): 0.83 g (2.16 mmol) **1b** werden mit einem geringen Überschuß an Acetylchlorid bei  $-10^{\circ}\text{C}$  versetzt und analog 7. aufgearbeitet. Rotbraune Nadeln; Ausb. 0.5 g (65%, bez. auf **1b**).

$\text{CrC}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$  (354.2) Ber. Cr 14.68 C 50.85 H 2.84 O 31.61  
Gef. Cr 14.68 C 50.42 H 3.05 O 31.80

11. Pentacarbonyl[propionyloxy(*p*-tolyl)carben]chrom(0) (6): Umsetzung von 0.95 g (2.48 mmol) **1b** in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 0.23 g (2.48 mmol) Propionylchlorid in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Aufarbeitung erfolgen analog 7. Rotbraune Blättchen. Ausb. 0.5 g (54%, bez. auf **1b**).

$\text{CrC}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$  (368.3) Ber. Cr 14.06 C 52.39 H 3.27 O 30.28  
Gef. Cr 14.33 C 52.61 H 3.45 O 30.15

12. [Benzoyloxy(*p*-tolyl)carben]pentacarbonylchrom(0) (7): 1.04 g (2.7 mmol) **1b** werden in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-5^{\circ}\text{C}$  mit 0.38 g (2.7 mmol) Benzoylchlorid versetzt. Aufarbeitung analog 7. Dunkelrote Kristalle. Ausb. 0.7 g (70%, bez. auf **1b**).

$\text{CrC}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7$  (418.1) Ber. Cr 12.43 C 57.91 H 2.89 O 26.77  
Gef. Cr 12.34 C 58.31 H 3.14 O 26.55

13. {Acetoxy[4-(trifluormethyl)phenyl]carben}pentacarbonylchrom(0) (8): 0.69 g (1.57 mmol) **1c** in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit einem Überschuß an Acetylchlorid versetzt und analog 7. weiterverarbeitet. Hellrote Nadeln; Ausb. 0.4 g (62%, bez. auf **1c**).

$\text{CrC}_{15}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_7$  (408.2) Ber. Cr 12.74 C 44.14 H 1.73 F 13.96  
Gef. Cr 12.28 C 44.13 H 1.93 F 14.00

14. Pentacarbonyl{propionyloxy[4-(trifluormethyl)phenyl]carben}chrom(0) (9): 0.25 g (0.57 mmol) **1c** werden mit 0.05 g (0.57 mmol) Propionylchlorid versetzt und analog 7. aufgearbeitet. Hellrote Blättchen; Ausb. 0.17 g (70%, bez. auf **1c**).

$\text{CrC}_{16}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_7$  (422.3) Ber. Cr 12.21 C 45.51 H 2.14 F 13.49  
Gef. Cr 12.50 C 45.97 H 2.19 F 13.10

15. {Benzoyloxy[4-(trifluormethyl)phenyl]carben}pentacarbonylchrom(0) (10): 0.7 g (1.6 mmol) **1c** werden mit 0.23 g (1.6 mmol) Benzoylchlorid versetzt und anschließend analog 7. weiterverarbeitet. Dunkelrote Nadeln; Ausb. 0.4 g (53%, bez. auf **1c**).

$\text{CrC}_{20}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_7$  (471.3) Ber. Cr 11.25 C 50.97 H 1.92 F 12.09  
Gef. Cr 11.00 C 51.03 H 2.08 F 12.00

16. [Acetoxy(2-thienyl)carben]pentacarbonylchrom(0) (11): 0.63 g (1.67 mmol) Tetramethylammonium-pentacarbonyl(2-thenoyl)chromat (**1d**)\*<sup>1</sup> in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit einem Überschuß an Acetylchlorid versetzt. Weiterverarbeitung analog 7. Der Komplex ist trotz intensiver Violett-färbung der Pentanlösung sehr schwer löslich. Grünlich schimmernde Kristalle; Zers. ab  $73^{\circ}\text{C}$ ; Ausb. 0.2 g (34%, bez. auf **1d**).

$\text{CrC}_{12}\text{H}_6\text{O}_7\text{S}$  (346.2) Ber. Cr 15.02 C 41.63 H 1.75 S 9.26  
Gef. Cr 15.04 C 41.86 H 1.88 S 9.10 Mol.-Masse 346 (MS)

17. (Acetoxypentacarbonylphenyl)carben}pentacarbonylwolfram(0) (12): 1.35 g (2.7 mmol) Tetramethylammonium-benzoylpentacarbonylwolframat (**1e**)<sup>2</sup> in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden mit einem geringen Überschuß an Acetylchlorid versetzt. Aufarbeitung analog 7. Dunkelbraune Kristalle; Ausb. 0.3 g (24%, bez. auf **1e**).

$\text{WC}_{14}\text{H}_8\text{O}_7$  (472.1) Ber. C 35.62 H 1.71 Gef. C 35.51 H 1.78

\*<sup>1</sup> J. A. Connor und E. M. Jones, J. Chem. Soc. (A) 1971, 1974.



18. [Acetoxy(*p*-tolyl)carben]pentacarbonylwolfram(0) (13): 0.87 g (1.8 mmol) **1f** in 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei -10°C mit einem Überschuß an Acetylchlorid versetzt. Aufarbeitung analog 7. Dunkelrote Nadeln; Ausb. 0.6 g (68%, bez. auf **1f**).

WC<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> (486.7) Ber. C 37.06 H 2.07 O 23.04 Gef. C 37.43 H 2.24 O 22.60

19. {Acetoxy[4-(trifluormethyl)phenyl]carben}pentacarbonylwolfram(0) (14): 0.77 g (1.35 mmol) **1g** werden analog 7. mit einem Überschuß an Acetylchlorid versetzt. Rotbraune Kristalle; Ausb. 0.2 g (27%, bez. auf **1g**).

WC<sub>15</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (540.1) Ber. W 34.04 C 33.35 H 1.30 Gef. W 33.70 C 32.97 H 1.58

20. [Acetoxy(2-thienyl)carben]pentacarbonylwolfram(0) (15): 2.26 g (4.5 mmol) **1h** werden analog 7. mit einem geringen Überschuß an Acetylchlorid versetzt. Grünlich schimmernde Kristalle; Zers. ab 86°C; Ausb. 1.5 g (69%, bez. auf **1h**).

WC<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>S (478.1) Ber. W 38.45 C 30.14 H 1.26 O 23.42 S 6.70

Gef. W 38.80 C 30.41 H 1.28 O 23.30 S 6.30

Mol.-Masse 478 (MS, bez. auf <sup>184</sup>W)

21. [Acetoxy(2-furyl)carben]pentacarbonylwolfram(0) (16): 0.4 g (0.8 mmol) **1i** werden analog 7. mit einem geringen Überschuß an Acetylchlorid versetzt. Rotviolette Kristalle; Schmp. 53°C; Ausb. 0.2 g (54%, bez. auf **1i**).

WC<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> (462.0) Ber. W 39.79 C 31.19 H 1.30 O 27.70

Gef. W 39.70 C 31.37 H 1.38 O 27.70

Mol.-Masse 462 (MS, bez. auf <sup>184</sup>W)

[478/76]