

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XXVII¹⁾**Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)carbin-Komplexe des Wolframs**

Ernst Otto Fischer*, Tassilo Lothar Lindner, Gottfried Huttner,
Peter Friedrich, Fritz Roland Kreißl und Jürgen Otto Besenhard

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

Eingegangen am 28. Dezember 1976

trans-Bromotetracarbonylcarbin-Komplexe $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCR}$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(4); $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -(4); $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -(2,4,6); C_6H_3 -3-Br-4-OCH₃; $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$; $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] reagieren mit Cyclopentadienylnatrium unter Ersatz des Halogenliganden und zusätzlicher Abspaltung zweier CO-Gruppen zu Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)carbin-Komplexen des Wolframs der allgemeinen Formel $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{WCR}$ (1–7). Spektroskopische und physikalisch-chemische Untersuchungen derselben sowie die Röntgenstrukturanalyse von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{WCC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(4) werden mitgeteilt.

Transition Metal Carbyne Complexes, XXVII¹⁾**Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)carbyne Complexes of Tungsten**

trans-Bromotetracarbonylcarbyne complexes $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCR}$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(4); $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -(4); $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -(2,4,6); C_6H_3 -3-Br-4-OCH₃; $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$; $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] react with cyclopentadienyl sodium, with substitution of the halogen ligand and additional elimination of two CO groups, to form dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)carbyne complexes of tungsten of the general formula $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{WCR}$ (1–7). Spectroscopic and physicochemical investigations of the latter as well as an X-ray analysis of $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{WCC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(4) are reported.

Eine Reaktionsmöglichkeit der *trans*-Bromotetracarbonylcarbin-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram besteht in der Substitution des zum Carbinliganden *trans*-ständigen Halogenliganden durch eine Carbonylmetall-Gruppierung. Nachdem wir vor kurzem über die Auswirkungen dieser σ -Liganden auf Carbinkomplexe berichtet hatten^{1, 2, 3)} war es naheliegend, den Einfluß π -bindender Gruppen zu untersuchen. Die Existenz kationischer Carbonyl(π -cyclopentadienyl)carbin-Komplexe⁴⁾ regte dabei zur Umsetzung von *trans*-Bromotetracarbonylcarbinwolfram mit Salzen des Cyclopentadienyl-Ions $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$ an⁵⁾. Inzwischen konnten die Strukturen der auf diese Weise

¹⁾ XXVI. Mittel.: E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl und P. Braunstein, Chem. Ber. 110, 3139 (1977).

²⁾ E. O. Fischer, G. Huttner, T. L. Lindner, A. Frank und F. R. Kreißl, Angew. Chem. 88, 163 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 157 (1976).

³⁾ Vgl. auch T. L. Lindner, Dissertation, Technische Univ. München 1976.

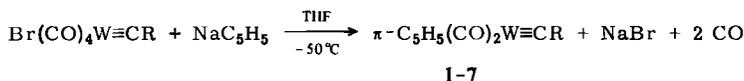
⁴⁾ E. O. Fischer, E. W. Meineke und F. R. Kreißl, Chem. Ber. 110, 1140 (1977).

⁵⁾ E. O. Fischer, T. L. Lindner und F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 112, C27 (1976).

erstmalig dargestellten Dicarboxyl(π -cyclopentadienyl)carbin-Komplexe des Wolframs durch spektroskopische und physikalisch-chemische Untersuchungen sowie im Fall 2 durch eine Röntgenstrukturanalyse weiter gesichert werden. Darüber sei nachfolgend berichtet.

Präparative Ergebnisse

Die einzelnen Vertreter der Dicarboxyl(π -cyclopentadienyl)carbin-Komplexe werden durch die Reaktion von Cyclopentadienylnatrium⁶⁾ mit den entsprechenden *trans*-Bromotetracarboxylcarbinwolfram-Verbindungen erhalten.



	R		R
1	C ₆ H ₅	5	C ₆ H ₅ -3-Br-4-OCH ₃
2	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	6	C ₅ H ₄ F ^e C ₅ H ₅
3	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	7	N(C ₂ H ₅) ₂
4	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2, 4, 6)		

Eigenschaften

Die gelben bis roten Komplexe 1-7 lösen sich in polaren organischen Solventien gut, weniger hingegen in unpolaren Lösungsmitteln. In Substanz lassen sie sich teilweise ohne Zersetzung sublimieren und besitzen einen scharfen Schmelzpunkt. In Lösung tritt bei Raumtemperatur langsam Zersetzung ein.

Spektroskopische Untersuchungen

a) Die *IR-Spektren* weisen die für einen Komplex der Zusammensetzung C₅H₅(CO)₂WL zu erwartenden zwei ν CO-Absorptionen⁷⁾ (eine totalsymmetrische A₁- und eine antisymmetrische B₁-Schwingung) auf. Carbonyl-Valenzschwingungen reagieren besonders empfindlich auf Änderungen der Ladungsdichte am Zentralmetall; sie eignen sich somit ausgezeichnet zur Abschätzung der durch Variation des Carbinrestes hervorgerufenen elektronischen Veränderungen im Komplex (Tab. 1).

Der Cyclopentadienylligand fungiert in den neuen Komplexen als starker Elektronendonator und bewirkt im Vergleich zum jeweiligen Ausgangscarbin-Komplex eine erhöhte Ladungsdichte am Metall. Dies ermöglicht dann eine verstärkte Ausbildung von π -Bindungen zwischen dem Metall und den Kohlenmonoxidliganden. Die Verstärkung der Wolfram-C_{Carbonyl}-Bindung äußert sich dabei in einer Verschiebung der ν CO-Absorptionen nach tieferen Frequenzen sowie in einer Erniedrigung der CO-Kraftkonstanten.

Erwartungsgemäß werden die CO-Frequenzen auch durch die Variation des Carbinliganden CR beeinflusst. Ein Vergleich läßt erkennen, daß die Einführung einer Methylgruppe in *p*-Stellung am Phenylring nur einen geringen Einfluß auf die ν CO-Schwingungen

⁶⁾ R. B. King, *Organometallic Syntheses*, Bd. 1, S. 64, Academic Press, New York 1965.

⁷⁾ D. H. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1967.

hat. Der bei 4 von drei CH_3 -Gruppen verursachte Elektronenschub bewirkt über das Carbinkohlenstoffatom und das Zentralmetall eine Verstärkung der Wolfram- C_{CO} -Bindung. Damit verbunden ist die Erniedrigung der zugehörigen Valenzkraftkonstanten k . Einen gleichen Einfluß zeigt eine $p\text{-OCH}_3$ -Gruppe. Eine mit Br und OCH_3 substituierte Phenylgruppe führt zu einer Verschiebung der νCO -Banden nach höheren Frequenzen und einer Verstärkung der C-O-Bindungen. Die k_f -Werte bleiben in den diskutierten Fällen im wesentlichen unverändert.

Tab. 1. IR-Absorptionen in n-Hexan (in cm^{-1}) sowie CO-Kraftkonstanten⁸⁾ (in $\text{mdyn}/\text{Å}$) der Komplexe 1–7

Komplex	A_1	B_1	k	k_f
1	1992 s	1922 s	15.48	0.55
2	1990 s	1919 s	15.44	0.56
3	1987 s	1915 s	15.38	0.57
4	1980 s	1910 s	15.29	0.55
5	1996 s	1926 s	15.54	0.56
6	1980 sh 1975 s	1910 sh 1904 s	15.20	0.56
7	1958 s	1880 s	14.88	0.61

s = stark, sh = Schulter.

Das starke Absinken der IR-Absorptionen bei 7 zu kleineren Wellenzahlen kann in Analogie zu $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ⁹⁾ mit der π -Wechselwirkung der Wolfram-Carbin-kohlenstoff-Bindung mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff erklärt werden.

b) Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe 1–7 (Tab. 2) lassen im Vergleich zur entsprechenden Ausgangsverbindung eine diamagnetische Verschiebung der Carbinligandenprotonen erkennen. An der Cyclopentadienylgruppe dagegen ist anhand der Verschiebung der zugehörigen Resonanz nach tiefen Feldstärken ein starker Elektronenabzug nachweisbar⁴⁾. Dabei erscheinen die Signale der aromatisch gebundenen Cyclopentadienylgruppe ausnahmslos als Singulett. Die Protonen der Phenylringe treten als Multiplett auf; die Resonanzen der Substituentenprotonen findet man als Singulett.

Das Spektrum von 6 zeigt neben Singulett für die unsubstituierten Cyclopentadienylprotonen eine typische AA'BB'-Aufspaltung (zwei angenäherte Triplets) für die substituierte Cyclopentadienylgruppe. Gegenüber $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$ ¹⁰⁾ wird eine verstärkte Abschirmung vor allem der C_5H_4 -Protonen beobachtet.

Die im Spektrum von 7 auftretenden zwei Signale, ein Quartett und ein Triplett im Intensitätsverhältnis 2:3, sind den CH_2 -Protonen (Quartett) und den CH_3 -Protonen (Triplett) der Diethylaminogruppierung zuzuordnen. Die durch die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit den p-Orbitalen des Carbinkohlenstoffs erhöhte Elektronendichte am Zentralmetall führt hier zu einer Abschirmung der Cyclopentadienylprotonen.

⁸⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

⁹⁾ E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, W. Kalbfus und E. Winkler, J. Organomet. Chem. **65**, C53 (1974).

¹⁰⁾ E. O. Fischer, M. Schluge und J. O. Besenhard, Angew. Chem. **88**, 719 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 683 (1976).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten in CD_2Cl_2 (chem. Verschiebungen δ , relat. int. TMS; Multiplizitäten und relat. Intensitäten in Klammern; Meßtemperatur -20°C ; s = Singulett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett)

Komplex	C_6H_n	C_5H_5	$\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$	Subst. Protonen	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
1	7.51 (5m)	5.80 (5s)			
2	7.43 (2m) 7.17 (2m)	5.78 (5s)		2.28 (3s)	
3	7.51 (2m) 6.88 (2m)	5.80 (5s)		3.86 (3s)	
4	6.83 (2m)	5.78 (5s)		2.43 (6s) 2.17 (3s)	
5	7.54 (2m) 6.77 (1m)	5.80 (5s)		3.86 (3s)	
6		5.80 (5s)	4.67 (2m) 4.35 (2m) 4.42 (5s)		
7		5.66 (5s)			3.33 (4q) 1.28 (6t)

c) In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tab. 3) werden die zu erwartenden Resonanzen beobachtet. Der Austausch des Bromo- sowie zweier CO-Liganden durch einen π -gebundenen Cyclopentadienylring bewirkt eine zusätzliche Entschirmung sowohl des Carbin-kohlenstoffs als auch der Kohlenstoffatome der CO-Liganden. Die paramagnetische

Tab. 3. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Komplexe 1–6 in CD_2Cl_2 (δ -Werte, bez. auf $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$)

Komplex	C_{Carbin}	CO	C_{Phenyl}	C_5H_5	$\text{C}_5\text{H}_4\text{Fe}$	FeC_5H_5	$\text{C}_{\text{Subst.}}$	$T (^\circ\text{C})$
1	299.3	221.3	150.9 128.9 128.7 128.3	92.1				-20
2	300.1	221.7	148.5 139.8 128.9	92.1			22.1	-30
3	300.0	221.9	160.2 144.5 131.1 113.4	92.0			55.9	-20
4	300.6	222.6	145.9 139.5 139.2 128.6	92.0			22.1 21.5	-10
5	291.6	221.4	158.7 142.1 132.9 113.6 112.2	92.4			a)	+20
6	300.5	222.5		91.9	94.4 70.9 70.3	70.1		-10

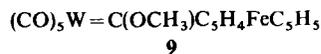
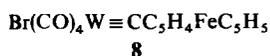
a) Signal liegt unter CD_2Cl_2 .

Verschiebung beider Signale beträgt dabei 25–30 ppm. Mit zunehmender Zahl von Methylgruppen am Phenylliganden wandert die Carbinkohlenstoffresonanz nach tieferen Feldstärken; die Anwesenheit eines elektronenziehenden Liganden in **5** führt ähnlich wie bei $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CR}$ -Verbindungen¹¹⁾ zu einer diamagnetischen Abschirmung. In Übereinstimmung mit den ^1H -NMR-spektroskopischen Ergebnissen ist am C_5H_5 -Ring ein Elektronenabzug nachweisbar.

d) Die *Massenspektren* der Komplexe **1–7** zeigen alle das Molekül-Ion $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CR}^+$ an. Daneben beobachtet man Ionen, die durch Abspaltung der CO-Liganden entstehen. Eine genaue Analyse des sich anschließenden Abbaus scheidet teilweise an dem komplexen Zerfall.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die Reversibilität der Oxidation von **8** wurde kürzlich durch Cyclovoltammetrie bewiesen¹⁰⁾. Die Differenz zwischen anodischem und kathodischem Peakpotential bei **7** und **9** bestätigt, daß auch hier, ebenso wie bei **8**, ein reversibler Einelektronenübergang vorliegt. Dabei ist die reversible Oxidation der Komplexe der Bildung eines carben- bzw. carbinsubstituierten Ferricinium-Kations zuzuordnen. Für eine sekundäre Reaktion dieser Kationen bestehen keine Anzeichen: Der Quotient der kathodischen:anodischen Peakströme iP_k/iP_a ist unabhängig von der Polarisationsgeschwindigkeit v nahezu 1. Die $E_{1/2}$ -Werte [an Pt; in 0.5 M KPF_6/DME (1,2-Dimethoxyethan, -20°C); $c = 2 \times 10^{-3}$ M; $v = 100$ mVs^{-1}] gegen Fc/Fc^+ nehmen in der Reihenfolge **7**: +150 mV; **8**: +280 mV; **9**: +335 mV zu, d. h. die Verbindungen werden weniger leicht oxidiert. Die starke Verschiebung von +335 mV von **9** gegenüber Fc/Fc^+ kann dabei auf eine starke Überlappung der Cyclopentadienyl- π -Orbitale des Ferrocens mit dem p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms zurückgeführt werden. Diese Überlappung setzt die Elektronendichte am Eisenatom herab und vergrößert die Stabilität des Moleküls im ganzen.



An substituierten Ferrocenen XFc wurde mehrfach ein linearer Zusammenhang zwischen $E_{1/2} \text{XFc}/\text{XFc}^+$ und den Hammett-Konstanten σ_m und σ_p des Substituenten X nachgewiesen^{12, 13)}. Mit den von *Hoh*, *McEwen* und *Kleinberg* berechneten Korrelationsgeraden¹²⁾ errechnet sich für $\text{X} = (\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)-$ $\sigma_m = +0.54$ und $\sigma_p = +0.72$. Diese Werte bestätigen in Übereinstimmung mit anderen Daten die Fähigkeit der Carben- bzw. carbinsubstituierten Ferrocene **8** und **7** miteinander, so ergibt sich für $\text{X} = \text{Br}(\text{CO})_4\text{WC}-$ $\sigma_m = +0.45$ und $\sigma_p = +0.59$ ¹⁰⁾; für $\text{X} = \pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{WC}-$ $\sigma_m = +0.25$ und $\sigma_p = +0.29$. Dies zeigt, daß der Donorcharakter der am Wolfram gebundenen Cyclopentadienylgruppe den elektronenziehenden Einfluß der Carbingruppe deutlich abschwächt.

¹¹⁾ E. O. Fischer, A. Schwanzer, H. Fischer, D. Neugebauer und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 53 (1977).

¹²⁾ G. L. K. Hoh, W. E. McEwen und J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3949 (1961).

¹³⁾ D. W. Hall und C. D. Russel, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2316 (1967).

Tab. 4. Atomparameter: Lageparameter, isotrope und anisotrope Temperaturfaktoren von **2**^{a, b, c)}

Atom	X/a	Y/b	Z/c	B		
W1	0.1721 (1)	0.1467 (1)	0.0860 (1)			
C11	0.133 (1)	0.372 (5)	0.000 (1)	5.0 (5)		
O11	0.109 (1)	0.508 (3)	-0.048 (1)	7.1 (4)		
C12	0.220 (2)	-0.026 (5)	-0.013 (2)	6.1 (6)		
O12	0.245 (1)	-0.112 (4)	-0.079 (1)	8.7 (5)		
C20	0.281 (2)	0.271 (4)	0.095 (1)	4.5 (5)		
C21	0.369 (1)	0.365 (4)	0.109 (1)	4.2 (4)		
C22	0.440 (2)	0.238 (4)	0.083 (1)	4.8 (5)		
C23	0.525 (1)	0.326 (4)	0.097 (1)	4.6 (5)		
C24	0.540 (2)	0.540 (4)	0.135 (1)	4.4 (5)		
C25	0.468 (2)	0.649 (4)	0.160 (1)	4.8 (5)		
C26	0.382 (2)	0.583 (4)	0.147 (1)	5.2 (5)		
C30	0.634 (2)	0.623 (5)	0.151 (2)	6.6 (6)		
C1	0.048 ^{d)}	0.195	0.185			
C2	0.031	0.012	0.128			
C3	0.093	-0.153	0.150			
C4	0.148	-0.073	0.220			
C5	0.120	0.142	0.242			
C41	0.125	-0.154	0.182			
C42	0.054	-0.115	0.121			
C43	0.022	0.099	0.137			
C44	0.074	0.194	0.207			
C45	0.137	0.037	0.235			
Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
W1	3.61 (5)	4.06 (4)	3.65 (4)	-0.24 (6)	1.16 (3)	-0.15 (5)

^{a)} Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

^{b)} Temperaturfaktoren $\times 10^4$ in pm^2 .

^{c)} Die Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck: $T = \exp[-1/4(h^2a^2B_{11} + k^2b^2B_{22} + l^2c^2B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + kib^*c^*B_{23})]$.

^{d)} Die Koordination der Atome C_{1...5} und C_{41...45} beruht auf berechneten, der Fehlordnung des Cp-Ringes angepaßten Werten.

Der $W \equiv C_{\text{Carbin}}$ -Abstand ist mit 182(2) pm kürzer als die $W \equiv C_{\text{Carbin}}$ -Bindungslänge in *trans*-I(CO)₄W $\equiv C-C_6H_5$ (190(5) pm¹⁵⁾), für das eine gewinkelte $W \equiv C-C_6H_5$ -Gruppierung gefunden wurde. Im Gegensatz dazu liegt in **2** eine lineare $W \equiv C-R$ -Gruppierung vor ($W-C20-C21 = 176(2)^\circ$).

Der Cyclopentadienyl-Ligand in **2** ist im Kristall fehlgeordnet: Zu 70% liegen die Ringe in der in der Abb. angegebenen Rotationsstellung vor (C_{1...5} in Tab. 4); zu etwa 30% sind die Ringe im Kristall gegenüber dieser Stellung um $2\pi/10$ um ihre idealisiert fünfzählige Achse gedreht (C_{41...45} in Tab. 4). Die $W-C_{5H_5}$ -Abstände liegen mit einem Mittelwert von 241 pm im üblichen Bereich.

¹⁵⁾ G. Huttner, W. Gartzke und H. Lorenz, *Angew. Chem.* **86**, 667 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 609 (1974).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, danken wir für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Für die Aufnahmen im νCO -Bereich fand ein Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, Verwendung. — ^1H -NMR-Spektren: 10–15proz. Lösungen wurden teils an einem Varian A 60 —, teils an einem Jeol C 60 HL-Gerät vermessen. — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker Multikern Spektrometer HFX-90 bei 22.63 MHz mit Zusatz für Tieftemperaturmessungen. — Massenspektren: Atlas CH 4 Massenspektrometer, Ionenquelle TO 4, 50 eV, Ofenschiffchen.

Darstellung der Verbindungen: Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na , P_2O_5) und N_2 -gesättigt.

Die Komplexe 1–3, 5 und 7 wurden bereits beschrieben⁵⁾.

Pentacarbonyl[ferrocenyl(methoxy)carben]wolfram (9)¹⁶⁾, *trans*-Bromotetracarbonyl(2,4,6-trimethylphenylcarbin)wolfram¹¹⁾, *trans*-Bromotetracarbonyl(ferrocenylcarbin)wolfram (8)¹⁰⁾ und Cyclopentadienylnatrium⁶⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

a) *Dicarbonyl*(π -cyclopentadienyl)(2,4,6-trimethylphenylcarbin)wolfram (4): Unter kräftigem Rühren läßt man zu einer Lösung von 2.54 g (5.0 mmol) $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W} \equiv \text{CC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -(2,4,6) in 25 ml THF bei -50°C langsam eine Lösung von 0.44 g (5.0 mmol) NaC_5H_5 in 25 ml THF zutropfen. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei unter Gasentwicklung rot. Bei -25°C wird 30 min gerührt, anschließend das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt. Den Rückstand extrahiert man zweimal mit je 50 ml CH_2Cl_2 und filtriert die vereinigten Extrakte unter Kühlung über eine kurze Kieselgelschicht. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie ($\varnothing = 2$ cm; $l = 40$ cm) auf Kieselgel mit Pentan/ CH_2Cl_2 (2:1) bei -20°C gereinigt. Umkristallisation aus Pentan ergibt analysenreines 4. Gelborange Kristalle. Schmp. 94.5°C . Ausb. 1.2 g (55%, bez. auf $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W} \equiv \text{CC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -(2,4,6).

$\text{WC}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (436.2) Ber. W 42.15 C 46.81 H 3.70 O 7.34

Gef. W 42.00 C 46.67 H 3.65 O 7.40

Molmasse 436 (MS, bez. auf ^{184}W)

b) *Dicarbonyl*(π -cyclopentadienyl)(ferrocenylcarbin)wolfram (6): 2.86 g (5.0 mmol) $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W} \equiv \text{CC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$ und 0.44 g (5.0 mmol) NaC_5H_5 werden bei -50°C in THF umgesetzt und wie bei a) gereinigt. Ziegelrote Kristalle. Schmp. 112°C . Ausb. 1.4 g (56%, bez. auf $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W} \equiv \text{CC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$).

$\text{FeWC}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (502.0) Ber. Fe 11.12 W 36.62 C 43.07 H 2.81 O 6.37

Gef. Fe 11.06 W 36.80 C 42.97 H 2.84 O 6.30

Molmasse 502 (MS, bez. auf ^{56}Fe und ^{184}W)

¹⁶⁾ T. L. Lindner, Dissertation Techn. Univ. München 1976; dargestellt analog Pentacarbonyl[ferrocenyl(ethoxy)carben]wolfram, vgl. J. A. Connor und J. P. Lloyd, J. C. S. Dalton 1972, 1470.