

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XXXVI¹⁾**Nucleophile Substitution an *trans*-Tetracarbonyl(organylcarbin)-(tetrafluoroborato)-Komplexen des Chroms und Wolframs mit Triphenylphosphin, Cyanid und Rhodanid***Ernst Otto Fischer**, *Siegmond Walz*, *Alexander Ruhs* und *Fritz Roland Kreißl*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 15. November 1977

Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]- und -[methoxy(methyl)carben]wolfram(0) (**1a, b**) reagieren in Bortrifluorid-dimethyletherat in Gegenwart eines großen Überschusses an BF_3 zu *trans*- $(\text{BF}_4)(\text{CO})_4\text{WCR}$ -Komplexen (**2a, b**). Der am Metallatom koordinierte BF_4 -Ligand in den beiden Wolframkomplexen **2a, b** sowie bei dem analogen Chromkomplex *mer*- $(\text{BF}_4)(\text{CO})_3\text{[P(CH}_3)_3]\text{CrCCH}_3$ (**4**) kann durch nucleophile Reagentien leicht verdrängt werden. So lassen sich mit Rhodanid und Cyanid sowie Triphenylphosphin bei tiefen Temperaturen die entsprechenden neutralen *trans*-Isothiocyanato- (**6a, b**) und *trans*-Cyano-Komplexe (**7**) sowie die kationischen *trans*-(Organylcarbin)(triphenylphosphin)metall-Komplexe (**3, 5**) erhalten.

Transition Metal Carbyne Complexes, XXXVI¹⁾**Nucleophilic Substitution on *trans*-Tetracarbonyl(organylcarbyne)(tetrafluoroborato) Complexes of Chromium and Tungsten with Triphenylphosphine, Cyanide and Thiocyanate**

Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carbene]- and -[methoxy(methyl)carbene]tungsten(0) (**1a, b**) react in boron trifluoride dimethyletherate in the presence of a large excess of BF_3 to form *trans*- $(\text{BF}_4)(\text{CO})_4\text{WCR}$ complexes (**2a, b**). In these two tungsten complexes **2a, b** as well as in the analogous chromium complex *mer*- $(\text{BF}_4)(\text{CO})_3\text{[P(CH}_3)_3]\text{CrCCH}_3$ (**4**) the BF_4 ligand is displaced easily by nucleophilic reagents. With thiocyanate, cyanide, and triphenylphosphine the corresponding neutral *trans*-isothiocyanato (**6a, b**) and *trans*-cyano complexes (**7**) as well as the cationic *trans*-(organylcarbyne)(triphenylphosphine)metal complexes (**3, 5**) are obtained similarly at low temperatures.

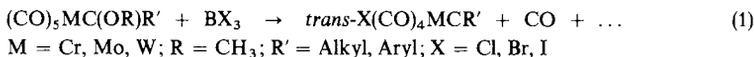
Einleitung

Ausgehend von Pentacarbonyl[alkoxy(organyl)carben]-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl neuer Verbindungen vom Typ der *trans*-Tetracarbonylhalogenocarbin-Komplexe synthetisiert²⁾. Ihre Dar-

¹⁾ XXXV. Mitt.: E. O. Fischer, N. Q. Dao und W. R. Wagner, *Angew. Chem.* **90**, 51 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 50 (1978).

²⁾ E. O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **100**, 59 (1975).

stellung erfolgte meist in enger Anlehnung an die Vorschrift der Originalarbeit³⁾ nach Reaktionsschema (1).



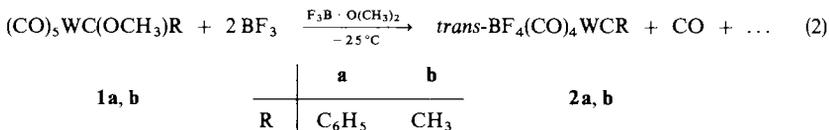
Dagegen lieferte die unter analogen Bedingungen durchgeführte Umsetzung von Carbenkomplexen mit Bortrifluorid zunächst keine eindeutigen Ergebnisse. Erst die Darstellung von *trans*-{[P(CH₃)₃](CO)₄CrCCH₃}[⊕][BF₄][⊖]⁴⁾ sowie des Neutralkomplexes *mer*-(BF₄)(CO)₃[P(CH₃)₃]CrCCH₃ (**4**)⁵⁾ zeigte, daß entgegen anfänglichen Vermutungen die abnehmende Lewis-Säurestärke in der Reihe BI₃ ≫ BBr₃ > BCl₃ > BF₃⁶⁾ keinen entscheidenden Einfluß auf das Gelingen der Carbinreaktion hat.

Wir fanden bei unseren Untersuchungen, daß die geringe Löslichkeit von BF₃ in dem üblicherweise verwendeten Solvens n-Pentan die eigentliche Ursache für das Versagen der Carbinreaktion ist. Durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels konnte diese Schwierigkeit umgangen werden.

Darüber hinaus veranlaßte uns die Tatsache, daß der meridional konfigurierte Komplex *mer*-(BF₄)(CO)₃[P(CH₃)₃]CrCCH₃ (**4**) seinen am Chrom gebundenen BF₄-Liganden sehr leicht gegen Wasser auszutauschen vermag⁵⁾, weitere BF₄-koordinierte Komplexe herzustellen und die Substitution mit nucleophilen Agentien zu untersuchen.

Präparative Ergebnisse

In Bortrifluorid-dimethyletherat reagiert eine Suspension von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)- bzw. -(methyl)carben]wolfram(0) (**1a, b**)⁷⁾ bei -25°C mit überschüssigem BF₃ langsam zu einer schmutzigen, gelbgrünen Lösung, aus der nach Zugabe von Diethylether *trans*-Tetracarbonyl(phenyl- bzw. -methylcarbin)(tetrafluoroborato)wolfram (**2a, b**) ausfallen [Gl. (2)].



Beide Verbindungen, welche sich bisher nicht chromatographieren ließen, sind gut durch Umfällen aus einem Methylenchlorid/Diethylether/n-Pentan-Gemisch und Waschen mit Diethylether zu reinigen.

Untersuchungen bezüglich der Verwendung der BF₄-substituierten Carbinkomplexe des Chroms und Wolframs für die Synthese neuer Verbindungen ergaben, daß in **2a** und in **4** der BF₄-Ligand durch Triphenylphosphin unter Bildung der kationischen Carbinkomplexe **3** und **5** substituierbar ist [Gl. (3) und (4)].

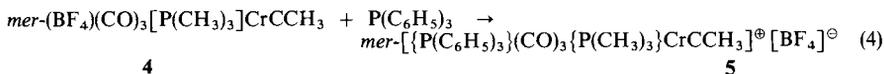
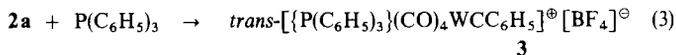
³⁾ E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.* **85**, 618 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 564 (1973).

⁴⁾ E. O. Fischer und K. Richter, *Chem. Ber.* **109**, 3079 (1976).

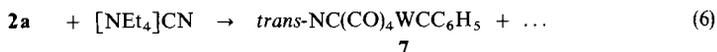
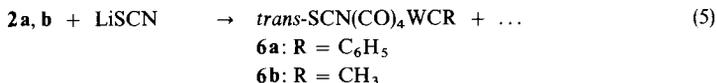
⁵⁾ K. Richter, E. O. Fischer und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **122**, 187 (1976).

⁶⁾ G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, John Wiley Sons, New York 1973.

⁷⁾ K. H. Dötz, Dissertation, Techn. Univ. München 1971.



Mit den Ionen Rhodanid und Cyanid reagieren die Komplexe **2a, b** in guten bis sehr guten Ausbeuten zu neutralen *trans*-Isothiocyanato- (**6a, b**) bzw. *trans*-Cyanotetracarbonyl(organylcarbin)wolfram-Komplexen (**7**) [Gl. (5) und (6)].



Eigenschaften

Das diamagnetische, blaßgelbe **2a** bzw. fahlgraue **2b** löst sich in Methylenchlorid mäßig bis gut, in Diethylether sehr schlecht und in n-Alkanen praktisch überhaupt nicht. Beide sind thermolabiler als die entsprechenden *trans*-Tetracarbonylhalogenocarbinwolfram-Komplexe³⁾. Im Festzustand treten oberhalb von -20°C bereits nach kurzer Zeit Zersetzungserscheinungen auf. Lösungsmittel mit ausgeprägten Lewis-Base-Eigenschaften, wie z.B. Aceton oder Tetrahydrofuran, führen zu Rotfärbung und beginnender Zersetzung der Verbindungen.

Gegenüber Spuren von Wasser sind **2a** wie **2b** unempfindlicher als die vergleichbaren Chromkomplexe^{5, 8)}.

Die *trans*-Tetracarbonylisothiocyanato(carbin)wolfram-Komplexe stellen gelbe (**6a**) bzw. blaßgelbe (**6b**), sehr temperatur- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen dar. Sie sind nur unterhalb -25°C längere Zeit haltbar. **6b** zersetzt sich an ungekühlten Stellen ziemlich rasch in dunkelbraune, viskose Produkte. Beide Komplexe lösen sich in Methylenchlorid gut, in Diethylether mäßig und in n-Alkanen schlecht. Sie gleichen somit in ihren physikalischen Eigenschaften den entsprechenden *trans*-Bromo- oder *trans*-Iodotetracarbonyl(carbin)wolfram-Komplexen³⁾.

Der orange *trans*-Tetracarbonylcyanophenylcarbin)wolfram-Komplex (**7**) ist weniger temperaturempfindlich und kann im Festzustand für kurze Zeit auf Raumtemperatur erwärmt werden. Eine mäßige bis gute Löslichkeit ist nur in Methylenchlorid gegeben.

Von den beiden gelben, kationischen Komplexen **3** und **5** zeigt der Chromkomplex **5** eine etwas größere thermische Stabilität. **3** ist zudem sehr feuchtigkeitsempfindlich und fällt primär mit einem mol Kristallether aus.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren: Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich gleichen die IR-Spektren von **2a** und **2b** völlig denen der *trans*-Tetracarbonylhalogeno(carbin)wolfram-Komplexe⁹⁾, was auf einen analogen Aufbau schließen läßt. Erwartungsgemäß führt das in der Reihenfolge $\text{I}^\ominus > \text{Br}^\ominus >$

⁸⁾ E. O. Fischer und F. Gammel, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁹⁾ E. O. Fischer und G. Kreis, Chem. Ber. **109**, 1673 (1976).

$\text{Cl}^\ominus > \text{BF}_4^\ominus$ abnehmende σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis im Falle der *trans*-(Tetrafluorborato)carbin-Komplexe **2a, b** zu einer deutlichen, kurzwelligen Verschiebung der beiden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden.

Die IR-Spektren von **3, 5** mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und von **6a, b** und **7** mit den neuartigen SCN- und CN-Liganden in *trans*-Stellung zum Carbinrest zeigen ebenfalls zwei Banden verschiedener Intensität. Diese lassen sich einer symmetrischen (A_1) und einer antisymmetrischen (E) Schwingungsform der vier im oktaedrischen Komplex äquatorial angeordneten Carbonylliganden, beziehungsweise den A_1 - und B_1 -Schwingungen des Tricarbonylgerüsts in **5**, zuordnen (Tab. 1). Die für **5** zu erwartenden drei CO-Streckschwingungen ($2A_1 + B_1$) können in Nujol getrennt beobachtet werden.

Tab. 1. IR-Spektren der Komplexe **2a, b, 3, 5, 6a, b** und **7** im $\nu(\text{CO})$ -Bereich in CH_2Cl_2 (A) und Nujol (B) (in cm^{-1})

		ν_{CO}		zusätzliche Banden		
2a	(A)	2139 w	2045 vs, br			
	(B)	2141 m	2045 vs 2080 m			
2b	(A)	2140 w	2047 vs, br			
	(B)	2150 m	2038 vs 2065 sh 2095 sh			
3	(B)	2135 m	2080 m 2044 vs			
5	(A)	2066 m	2002 vs			
	(B)	2059 m	2000 vs 1972 vs			
6a	(A)	2130 m	2038 m	2056 w, sh ^{a)}		
	(B)	2133 m	2045 vs 2080 sh 2033 w 2024 vs	2066 m ^{a)}	844 vw ^{b)}	487 vw ^{c)}
6b	(A)	2131 w	2038 vs	2055 m ^{a)}		
	(B)	2135 m	2044 m 2022 s 2014 s	2068 m ^{a)}	846 vw ^{b)}	
7	(A)	2128 w	2037 vs	2124 vw ^{d)}		
	(B)	2130 w	2068 w 2047 vs 2032 m 2022 m	2138 vw ^{d)}		

^{a)} CN-Streckschwingung des SCN-Liganden (SCN antisymmetrisch).

^{b)} CS-Streckschwingung des SCN-Liganden (SCN symmetrisch).

^{c)} SCN-Deformationsschwingung.

^{d)} CN-Streckschwingung des CN-Liganden.

Zusätzliche Banden können in den Spektren von **6a, b** und **7** im direkten Vergleich mit denen der Komplexe *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCCCH}_3$ bzw. *trans*- $\text{I}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ identifiziert werden. Sie ermöglichen im Fall der *trans*-Isothiocyanato-Komplexe exakte Aussagen bezüglich der Orientierung des SCN-Liganden im Komplex.

Beim Cyanocarbinokomplex **7** ist die Zuordnung der CN-Streckschwingung einfach, da sich diese sehr scharfe Bande auch in ihrer Intensität noch gut von der eng benachbarten ν_{CO} -Bande unterscheidet. Auffallend ist die kurzwellige Verschiebung um 14 cm^{-1} beim Übergang vom gelösten in den festen Zustand. In ihr kommt die Tendenz des CN-Liganden zur Brückenbildung zum Ausdruck.

Hohe Aussagekraft besitzen die IR-Spektren bei der Orientierungsermittlung des SCN-Liganden am Zentralmetall. Anhand von drei Kriterien¹⁰⁾ können **6a** und **6b** als N-gebundene Bindungsisomere charakterisiert werden:

1. Die $\nu(\text{CN})$ -Schwingungsabsorption¹¹⁾ liegt nahe der des freien SCN^{\ominus} -Ions (2055 cm^{-1})¹²⁾. Für S-gebundene Liganden wäre sie kurzwelliger, bei ca. 2100 cm^{-1} , für SCN-verbrückte weit über 2100 cm^{-1} zu erwarten.

2. N-Gebundene Liganden zeigen eine $\nu(\text{CS})$ -Absorption¹³⁾ bei ca. $800\text{--}850\text{ cm}^{-1}$, S-gebundene hingegen in der Nähe von 700 cm^{-1} .

3. Die Deformationsschwingungsabsorption¹⁴⁾ $\delta(\text{SCN})$ wird beim N-Isomeren ziemlich exakt bei 480 cm^{-1} beobachtet, während für das S-Isomere mehrere Banden bei ca. 420 cm^{-1} zu erwarten wären.

Damit steht fest, daß bei der Austauschreaktion nach Gleichung (5) ausschließlich das harte Ende des SCN^{\ominus} -Ions als nucleophiles Agens in Erscheinung tritt. Dies spricht im Augenblick der Verdrängung für ein hartes, am Metallatom lokalisiertes, elektrophiles Zentrum. Zudem existiert hiermit ein erster Hinweis auf einen $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus.

¹H-NMR-Spektren: Ein Vergleich der chemischen Verschiebung der Methylprotonen von **2b** und **6b** (Tab. 2) mit denen der *trans*-Iodo-, -Bromo- und -Chlorotetracarbonyl-(methylcarbin)wolfram-Komplexe ($\delta_{\text{CH}_3} = 1.88/2.12/2.23$)¹⁵⁾ läßt eine noch größere Entschirmung erkennen. Sie ist Ausdruck eines erhöhten Elektronendefizits am gesamten Carbinliganden.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Komplexe **2a**, **b**, **3**, **5**, **6a**, **b** und **7**, aufgenommen in $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid bei -30°C (δ -Werte, bez. auf int. TMS; Multiplizitäten in Klammern)

	δCH_3	$\delta\text{C}_6\text{H}_5$	$\delta\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\delta\text{P}(\text{CH}_3)_3$
2a		7.55(s)		
2b	2.47(s)			
3		7.55(s)	7.75(m)	
5	3.04(dd) ^{a)}		7.65(m)	1.52(d) ^{b)}
6a		7.51(s)		
6b	2.35(s)			
7		7.63(s)		

a) $^4J(^1\text{H}\text{--}^{31}\text{P}_{\text{cis}}) = 7\text{ Hz}$, $^4J(^1\text{H}\text{--}^{31}\text{P}_{\text{trans}}) = 4.5\text{ Hz}$.

b) $^2J(^1\text{H}\text{--}^{31}\text{P}) = 8\text{ Hz}$.

¹⁰⁾ R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen und W. N. Mills, *Coord. Chem. Rev.* **6**, 407 (1971).

¹¹⁾ P. C. H. Mitchell und R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1912.

¹²⁾ P. O. Kinell und B. Strandberg, *Acta Chem. Scand.* **13**, 1607 (1959).

¹³⁾ J. Lewis, R. S. Nyholm und P. W. Smith, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4590.

¹⁴⁾ A. Sabatini und I. Bertini, *Inorg. Chem.* **4**, 959 (1965).

¹⁵⁾ G. Kreis, Dissertation, Techn. Univ. München 1974.

Die Donoreinflüsse des *trans*-ständigen Liganden X auf den Carbinrest CR können bei den Methylcarbinkomplexen $X(\text{CO})_4\text{WCCCH}_3$ sehr gut beobachtet werden. Mit Hilfe bereits bekannter chemischer Verschiebungen der Methylgruppen⁹⁾ kann eine Reihe aufgestellt werden, in der die Entschirmung der Methylprotonen in Abhängigkeit vom induktiven Effekt des Liganden X qualitativ zum Ausdruck kommt:

$$\begin{array}{cccccc} X (+I\text{-Effekt}) & \text{I}^\ominus > \text{Br}^\ominus > \text{Cl}^\ominus > \text{SCN}^\ominus > \text{BF}_4^\ominus \\ \delta\text{CH}_3^{\text{9)}} \text{ (ppm)} & 1.88 & 2.12 & 2.23 & 2.35 & 2.47 \end{array}$$

Die ungewöhnlich starke Entschirmung im Fall des Rhodanid-Ions ist ein weiterer Hinweis, daß dieser Ligand über das harte Ende, also N-gebunden, vorliegt.

¹³C-NMR-Spektren: Alle Komplexe weisen in dem für Carbin-C-Atome typischen Bereich ein Signal auf. Die starke Entschirmung dieser Carbinkohlenstoffresonanz gegenüber den *trans*-Hal(CO)₄WCR-Komplexen¹⁵⁾ deutet dabei auf eine zunehmende Polarisierung innerhalb des Gesamtkomplexes hin. Die breiten C_{Carbin}-Signale von **2a** und **2b** sind zugleich ein Indiz dafür, daß der BF₄-Ligand auch in Lösung noch immer mit einem kovalenten Bindungsanteil am Zentralmetall koordiniert sein muß.

Tab. 3. ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **2a**, **b**, **3**, **6a**, **b**, **7**^{a)} in CD₂Cl₂ bei -30°C (δ-Werte, bez. auf int. TMS)

	δC _{Carbin}	δCO	δC ₁ (C ₆ H ₅)	δC _{2,3,4}	δP(C ₆ H ₅)	δC(X)	δCCH ₃
2a	300.9 br	196.1	146.4	132.9 131.5 128.7			
2b	329.6 br	196.3					41.3
3	294.3	194.1	146.0	135.3 131.3 127.5	133.6 132.9 130.4 129.1		
6a	283.8	192.8	146.8	132.1 131.5 128.5		X = SCN 146.8	
6b	302.0	193.2				145.1	40.5
7	290.6	193.1	147.3	132.9 131.7 128.7		X = CN 165.7	

^{a)} Die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums von Komplex **5** war nicht möglich.

¹⁹F-NMR-Spektren: Aus Tab. 4 ist ersichtlich, daß in unpolaren Lösungsmitteln und bei tiefen Temperaturen (klare, hellgelbe Lösung) keine Dissoziation in ein Komplexkation und ein BF₄-Anion stattfindet. In den Thermolyseprodukten (rotbraune Lösung) können hingegen nur noch freie BF₄[⊖]-Ionen identifiziert werden. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den aus den ¹³C-NMR-Spektren abgeleiteten Strukturvorstellungen.

Tab. 4. ¹⁹F-NMR-Daten von *trans*-BF₄(CO)₄WCC₆H₅ (**2a**) in CH₂Cl₂; a) unzersetzt, b) Thermolyseprodukt; als Vergleich dient eine 50proz. wäßrige Lösung von HBF₄; Referenzsignal: δ(CF₃CO₂H) = 0

2a ^{a)}	-50°C	= -95, breites Signal
2a ^{b)}	-50°C	= -70, scharfes Signal
HBf ₄	0°C	= -69, sehr scharfes Signal

Die extrem leichte Abspaltbarkeit des BF_4 -Liganden erklärt einerseits die große Thermolabilität der Komplexe **2a, b**, andererseits eröffnete sich hierdurch ein eleganter Weg zur Darstellung neuer Übergangsmetallcarbinokomplexe.

Massenspektren: Massenspektrometrisch gesichert sind die neutralen Verbindungen *trans*-Tetracarbonylisothiocyanato(phenyl- und methylcarbin)wolfram (**6a, b**) sowie *trans*-Tetracarbonylcyano(phenylcarbin)wolfram (**7**). Neben den jeweiligen Molekül-Ionen (M^+ : 443 (**6a**), 381 (**6b**), 411 (**7**), bez. auf ^{184}W) können die charakteristischen, schrittweisen CO-Eliminierungen beobachtet werden. Als Basispeak erscheint stets das Fragment-Ion XWCR^{\oplus} . Der weitere Abbau verläuft uneinheitlich.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21 (LiF-Optik). Nujol-Spektren: Perkin-Elmer 577. — ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: JEOL C-60 HL Gerät. — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker-Multikern-Spektrometer HFX-90.

Alle Arbeiten wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt (N_2 nachgetrocknet mittels Molekularsieb 4 Å der Fa. Merck). Sämtliche Lösungsmittel waren nachgetrocknet (Na/K bzw. P_2O_5) und stickstoffgesättigt.

1. *trans*-Tetracarbonyl(phenylcarbin)(tetrafluoroborato)wolfram (**2a**): In einem 100-ml-Schlenkrohr werden 3,4 g (7,8 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]wolfram(0)⁷⁾ (**1a**) in 10 ml Bortrifluorid-dimethyletherat bei -25°C suspendiert. Dann leitet man einen starken Strom von Bortrifluorid mittels einer dünnen Pipette ein. Nach einigen Minuten resultiert eine schmutzgrüne Lösung. Das Optimum der Umsetzung ist erreicht, wenn nur noch ca. 5–10% des Ausgangscarbenkomplexes als Bodenkörper vorliegen. Man stellt dann den Gasstrom ab und fügt unter Rühren etwa 40 ml Diethylether von -40°C hinzu. Nach wenigen Sekunden fällt **2a** seidenartig schimmernd aus. Die Suspension wird noch 1 min gerührt, dann auf eine Kühlfritte von -40°C gegeben und abgesaugt. Der fahlgelbe Festkörper wird anschließend 3 mal mit je 30 ml Diethylether gründlich digeriert und die Waschflüssigkeit jeweils scharf abgesaugt. Man nimmt schließlich den Filterkuchen mit ca. 8 ml Methylenchlorid von -30°C auf, saugt die Lösung durch und fällt mit einem großen Überschuß von *n*-Pentan bei -78°C . Nach Dekantieren und mehrmaligem Waschen mit kleinen Mengen *n*-Pentan wird bei -30°C 6 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0,94 g **2a** (26%, bez. auf **1a**). Blaßgelbes, sehr temperatur- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver.

$\text{WC}_{11}\text{H}_5\text{BF}_4\text{O}_4$ (471,8) Ber. W 38,97 C 28,00 H 1,07 B 2,99 F 16,11
Gef. W 39,00 C 28,20 H 1,27 B 2,10 F 15,70

2. *trans*-Tetracarbonyl(methylcarbin)(tetrafluoroborato)wolfram (**2b**): 2,4 g (6,3 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]wolfram(0)⁷⁾ (**1b**) werden wie unter 1. beschrieben bei -25°C in 10 ml Bortrifluorid-dimethyletherat suspendiert und mit BF_3 im Überschuß umgesetzt. Die Aufarbeitung verläuft analog. Ausb. 0,88 g **2b** (34%, bez. auf **1b**). Fahlgraues Pulver, sehr temperatur- und feuchtigkeitsempfindlich.

$\text{WC}_6\text{H}_3\text{BF}_4\text{O}_4$ (409,8) Ber. W 44,87 C 17,59 H 0,74 B 2,64 F 18,55
Gef. W 45,30 C 17,87 H 0,90 B 3,00 F 17,60

3. *trans*-Tetracarbonylisothiocyanato(phenylcarbin)wolfram (**6a**): 330 mg (0,74 mmol) **2a** werden in 5 ml Diethylether bei -50°C in einem Schlenkrohr suspendiert. Nach Zugabe von 60 mg

(0.9 mmol) Lithiumrhodanid geht **2a** unter Reaktion und intensiver Gelbfärbung in Lösung. Nach Beendigung der Umsetzung wird sofort i. Hochvak. zur Trockene gebracht, mit 5 ml Methylenchlorid von -40°C aufgenommen und die etwas trübe Lösung auf eine kurze, gekühlte Säule (\varnothing 2 cm) mit Kieselgel/n-Pentan (Füllhöhe 5 cm) gegeben. Anfangs wird noch mit kleinen Mengen n-Pentan bei -30°C gewaschen, dann durch steigenden Zusatz von Methylenchlorid der Komplex gelöst, schließlich mit reinem CH_2Cl_2 chromatographiert und eluiert. Das Eluat wird i. Hochvak. bei -30°C bis auf geringe Lösungsmittelreste eingengt, mit n-Pentan im Überschuß versetzt und auf -78°C gekühlt. Durch Dekantieren von gebildetem Niederschlag, mehrmaliges Waschen desselben mit n-Pentan von -40°C und abschließendes Trocknen während 4 h bei maximal -30°C i. Hochvak. erhält man schließlich 270 mg (82%, bez. auf **2a**) **6a** als sattgelbes, sehr temperatur- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver.

$\text{WC}_{12}\text{H}_5\text{NO}_4\text{S}$ (443.1) Ber. W 41.49 C 32.53 H 1.14 N 3.16 O 14.44 S 7.24
Gef. W 41.50 C 32.44 H 1.17 N 3.08 O 14.50 S 7.20

4. *trans-Tetracarbonylthiocyanato(methylcarbin)wolfram (6b)*: 400 mg (0.98 mmol) **2b** werden unter denselben Bedingungen wie bei 3. mit 80 mg (1.2 mmol) Lithiumrhodanid umgesetzt. Aufarbeitung analog. Ausb. 320 mg **6b** (85%, bez. auf **2b**). Blaßgelbes, sehr temperatur- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver.

$\text{WC}_7\text{H}_3\text{NO}_4\text{S}$ (381.0) Ber. W 48.25 C 22.07 H 0.79 N 3.68 O 16.80 S 8.42
Gef. W 48.00 C 21.87 H 0.85 N 3.69 O 16.60 S 8.40

5. *trans-Tetracarbonylciano(phenylcarbin)wolfram (7)*: 450 mg (0.95 mmol) **2a** werden in einem Schlenkrohr bei -50°C in 5 ml Methylenchlorid gelöst vorgelegt. Schon während der portionsweisen Zugabe von 140 mg (0.90 mmol) Tetraethylammonium-cyanid¹⁶⁾ verfärbt sich die Lösung nach Orange. Zum Schluß vertieft sich die Farbe bis zu einem rötlichen Ton. Die gesamte Lösung wird anschließend auf eine kurze, gekühlte Säule mit Kieselgel/Methylenchlorid (\varnothing 2 cm, Füllhöhe 4 cm, Temp. -35°C) gegeben und sofort chromatographiert. Man wäscht mit reinem Methylenchlorid, wobei die scharfe, rote Aufgabebzone praktisch nicht wandert. Erst bei Zusatz von Diethylether im Verhältnis ca. 1 : 1 beginnt deren Eluierung. Das hierbei anfallende Eluat wird i. Hochvak. bei -30°C zur Trockene gebracht und der verbleibende orangerote Feststoff anschließend mehrmals einer Extraktion unterworfen: Lösen der Verbindung in der eben ausreichenden Menge Methylenchlorid bei -40°C , Zugabe von ca. 10 ml n-Pentan, Kühlen auf -78°C und Abheben der gelbgefärbten, überstehenden Lösung. Die Extraktion wird solange wiederholt, bis nur noch etwa $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Substanzmenge vorliegt. Die vereinigten Extrakte werden bis auf kleine Lösungsmittelreste eingengt. Man wäscht die ausgefallene Verbindung mehrmals gründlich mit n-Pentan und trocknet sie schließlich bei maximal -20°C 5 h i. Hochvak. Ausb. 170 mg **7** (43%, bez. auf **2a**). Oranges Pulver, temperatur- und feuchtigkeitsempfindlich.

$\text{WC}_{12}\text{H}_5\text{NO}_4$ (411.0) Ber. W 44.73 C 35.07 H 1.23 N 3.41 O 15.57
Gef. W 44.10 C 35.01 H 1.35 N 3.51 O 15.60

6. *trans-Tetracarbonyl(phenylcarbin)(triphenylphosphin)wolfram-tetrafluoroborat (3)*: 140 mg (0.30 mmol) **2a** und 120 mg (0.46 mmol) Triphenylphosphin werden in 1 ml Methylenchlorid bei -50°C zur Reaktion gebracht. Die intensiv gelbe Lösung wird anschließend mit 10 ml Diethylether versetzt und auf -78°C abgekühlt. Der dabei ausfallende Komplex wird noch dreimal mit jeweils 5 ml Diethylether von -78°C gewaschen. Durch Trocknen über 2 d bei -30°C i. Hochvak. kann das ursprünglich enthaltene 1 mol Kristallether praktisch quantitativ entfernt

¹⁶⁾ O. W. Webster, W. Mahler und R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3681 (1962).

werden. Ausb. 180 mg **3** (84%, bez. auf **2a**). Gelbes, sehr temperatur- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver.

$\text{WC}_{29}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{O}_4\text{P}$ (734.1) Ber. W 25.04 C 47.45 H 2.75 B 1.47 F 10.35 P 4.22
Gef. W 25.05 C 47.18 H 3.07 B 1.00 F 10.00 P 4.35

7. *mer*-Tricarbonyl(methylcarbin)(trimethylphosphin)(triphenylphosphin)chrom-tetrafluoroborat (**5**): 100 mg (0.31 mmol) *mer*-(BF_4)(CO)₃[P(CH₃)₃]CrCCH₃ (**4**)⁵ werden bei -10°C mit 81 mg (0.31 mmol) P(C₆H₅)₃ in 20 ml CH₂Cl₂ umgesetzt. Die bräunlichgelbe Reaktionslösung wird nach 1 h auf -30°C gekühlt und über eine 3-cm-Schicht Kieselgel filtriert. Dabei bleiben die braun gefärbten Verunreinigungen fast quantitativ auf der Fritte zurück. Aus dem Eluat fallen nach Zugabe von 100 ml Et₂O und Abkühlen auf -78°C blaßgelbe Kristalle von **5** aus. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Et₂O ist die Substanz analysenrein. Ausb. 1.5 g (83%, bez. auf **4**).

$\text{CrC}_{26}\text{H}_{27}\text{BF}_4\text{O}_3\text{P}_2$ (588.2) Ber. Cr 8.84 C 53.09 H 4.63 B 1.84 F 12.92 P 10.53
Gef. Cr 9.01 C 53.10 H 4.68 B 1.90 F 12.90 P 10.96

[397/77]