

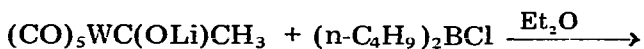
Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

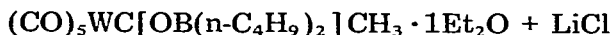
CXX*. PENTACARBONYL[DI-n-BUTYLBOROXY(METHYL)CARBEN]-
 WOLFRAM-ETHERATE

ERNST OTTO FISCHER*, SIDNEY G. GIBBINS** und WOLFGANG KELLERER
*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (B.R.D.)*
 (Eingegangen den 26. Juni 1981)

Umsetzungen von Pentacarbonylacetylchromaten und -wolframaten mit Trimethylsilylchlorid führen zu ziemlich thermolabilen Pentacarbonyl(trimethylsilyloxycarben)komplexen des Chroms und Wolframs [2,3]. Entsprechend der Schrägbeziehung zwischen den Elementen Bor und Silicium lag es nahe auch die Synthese von Dialkylboroxycarbenkomplexen zu versuchen. Durch Umsetzung von Pentacarbonylacetylwolframat (I) [4] mit Di-n-butylborchlorid [5] in Ether bei tiefen Temperaturen gelang uns dabei die Darstellung von Pentacarbonyl(di-n-butylboroxymethylcarben)wolfram (II).



(I)



(II)

Der gelbe Komplex II enthält noch ein Molekül Ether, das auch durch sehr langes Trocknen am Hochvakuum nicht entfernt werden kann. Durch Lösen von II in Pentan und Zugabe von THF oder Dioxan kann der entsprechende THF-haltige (III) bzw. Dioxan-haltige (IV) Komplex isoliert werden. Die gelben diamagnetischen Verbindungen II—IV lösen sich gut in Pentan, Ether, Methylenchlorid oder Aceton, sind sehr thermolabil, sie schmelzen bereits bei -20°C unter Zersetzung, und sind hydrolyseempfindlich. Mit Wasser reagieren sie sofort zu $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OH})\text{CH}_3$ [6].

Die IR-Spektren der Komplexe II—IV sind im $\nu(\text{CO})$ -Bereich praktisch iden-

*CXIX. Mitteilung siehe Ref. 1

**Heimatadresse: Dept. of Chemistry, University of Victoria, P.O. Box 1700, Victoria, British Columbia, Canada V8W2Y2.

tisch. Sie zeigen in Pentan (entsprechend einer Pentacarbonylstruktur $(CO)_5WLi$) drei Absorptionen: 2079(w), 1957(sh) und 1946 cm^{-1} (s). Die gefundenen Banden liegen nur wenige Wellenzahlen höher als in $(CO)_5WC[OSi(CH_3)_3]CH_3$ [3]. In ihren 1H -NMR-Spektren (Tabelle 1) zeigen die Verbindungen II–IV ausser den Signalen für die gebundenen Lösungsmittel jeweils ein Singulett zwischen 2.2 und 2.8 ppm und jeweils zwei nicht mehr aufgelöste Multipletts zwischen 0.6 und 1.1 ppm.

TABELLE 1

 1H -NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN II–IV

| Verbindung | CCH_3 | C_4H_9 | Geb. Lösungsm. |
|------------------|-----------|----------------------------|--|
| II ^a | 2.2 (S,3) | 0.6 (M,b) 1.0 (M,b) | 0.6 (T) <i>J</i> 7 Hz 3.6 (Q,4) <i>J</i> 7 Hz |
| III ^b | 2.8 (S,3) | 0.9 (M,b) 1.1 (M,b)(18) | 1.9 (S,b,4) 3.8 (S,b,4) |
| IV ^b | 2.7 (S,3) | 0.8 (M,b) 1.1 (M,b)(18) | 3.9 (S,b,8) |

^a Aufgenommen in Toluol- d_6 bzw. ^b Methylchlorid- d_2 bei $-50^\circ C$: Verschiebungen in δ rel. Toluol = 2.1 ppm bzw. Methylchlorid = 5.4 ppm; Multiplizitäten und Intensitäten (sofern nicht mit anderen Signalen überlagert) in Klammern. Durch den Anisotropieeffekt von Toluol- d_6 werden die Protonen des Methyl- bzw. Butylsignals stärker entschirmt.

Da in diesen Verbindungen kein geeigneter *cis*-ständiger Ligand zur Verfügung steht, wie etwa in *cis*- $Br(CO)_4MnC(OBBr_2)CH_3$ [7], stabilisieren sich II–IV offensichtlich durch die Anlagerung basischer Lösungsmittel.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N_2 -Schutzgas und mit sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchzuführen.

2.0 g (5.3 mMol) $(CO)_5WC(OLi)CH_3$ (I) werden in 200 ml Ether gelöst und bei $-78^\circ C$ mit 0.9 g (5.6 mMol) $(n-C_4H_9)_2BCl$ versetzt. Die Lösung wird langsam auf $-50^\circ C$ erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschliessend entfernt man das Lösungsmittel bei $-50^\circ C$ am HV und extrahiert den gelben öligen Rückstand dreimal mit tiefgekühltem Pentan. Nach Umkristallisieren aus Pentan erhält man ein gelbes Pulver (II). Ausbeute: 1.6 g (55% bez. auf I). (Gef.: C, 40.31; H, 5.77. $C_{15}H_{21}BO_6W \cdot C_4H_{10}O$ ber.: C, 40.35; H, 5.49%). 1.5 g (2.7 mMol) II werden in einem Gemisch aus 200 ml Pentan und 3 ml THF bei $-40^\circ C$ gelöst. Das Lösungsmittel wird sofort wieder abgezogen. Nach zehnstündigem Trocknen bei $-40^\circ C$ im Hochvakuum erhält man gelbes $(CO)_5WC[OB(n-C_4H_9)_2]CH_3 \cdot C_4H_8O$ (III). 1.5 g (2.7 mMol) (III) werden in 200 ml Pentan und 3 ml Dioxan bei $-40^\circ C$ gelöst und das Lösungsmittel sofort wieder entfernt. Nach zwanzigstündigem Trocknen erhält man gelbes $(CO)_5WC[OB(n-C_4H_9)_2]CH_3 \cdot C_4H_8O_2$ (IV). Der Austausch der koordinierten Lösungsmittel erfolgt quantitativ. (Gef.: C, 39.35; H, 5.19; B, 2.20; O, 21.90. $C_{15}H_{21}BO_6W \cdot C_4H_8O_2$ ber.: C, 39.34; H, 5.04; B, 1.86; O, 22.06%).

Literatur

- 1 E.O. Fischer und P. Stadler, Z. Naturforschg. B, 36 (1981) 781.
- 2 E. Moser und E.O. Fischer, J. Organometal. Chem., 16 (1969) 275.
- 3 E.O. Fischer, T. Selmayr, F.R. Kreissl und U. Schubert, Chem. Ber., 110 (1977) 2574.
- 4 E.O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber., 100 (1967) 2445.
- 5 H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem., 11 (1968) 399.
- 6 E.O. Fischer, G. Kreis und F.R. Kreissl, J. Organometal. Chem., 56 (1973) C37.
- 7 E. Meineke, Dissertation TU München 1975.