

## Zur Frage eines Wolfram-Carbonyl-Carben-Komplexes

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. A. Maasböö  
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Setzt man  $\text{W}(\text{CO})_6$  unter Stickstoff in Äther mit  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  um, so erhält man ohne Eliminierung von CO-Liganden durch nucleophile Addition ein orangegelbes, wasserlösliches, diamagnetisches Anion, das sich als Tetramethylammoniumsalz fallen lässt. Das orangefarbene, feinkristalline Produkt hat die Zusammensetzung  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{COC}_6\text{H}_5]$ .  $\text{Fp} = 102,5^\circ\text{C}$  (Zers.). Das Anion ist mit Säuren protonierbar. Bei Versuchen, das beim Ansäuern entstehende, in Äther aufgenommene, freie „Hydrid“ zu isolieren, wurde nach Abziehen des Lösungsmittels nur  $\text{W}(\text{CO})_6$  und Benzaldehyd beobachtet. Das in verdünnter Lösung stabile, protonierte Produkt lässt sich in guten Ausbeuten mit Diazomethan methylieren. Nach Chromatographie und Sublimation im Hochvakuum bei  $45-50^\circ\text{C}$  isoliert man orangerote, diamagnetische, in organischen Medien gut lösliche Kristalle vom  $\text{Fp} = 59^\circ\text{C}$ . Analyse und Molekulargewichtsbestimmung belegen die Zusammensetzung  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ .

In analoger Weise erhält man durch Addition von  $\text{LiCH}_3$  an  $\text{W}(\text{CO})_6$  in Äther und durch Fällung als  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -Salz aus wässriger Lösung gelbes, diamagnetisches  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{COCH}_3]$ .  $\text{Fp} = 143^\circ\text{C}$ . Sein Anion reagiert bei der Protonierung und anschließenden Methylierung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  zu gelbem, diamagnetischem, flüchtigem  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{COCH}_3)(\text{CH}_3)$  vom  $\text{Fp} = 52^\circ\text{C}$ .

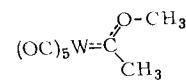
Die Frage der Bindung der mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in den Komplex eingeführten  $\text{CH}_3$ -Gruppe konnte IR-spektroskopisch vorerst nicht sicher entschieden werden. Das Spektrum des bereits eingehender untersuchten  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{COCH}_3)(\text{CH}_3)$  weist bei  $1252$  und  $1167\text{ cm}^{-1}$  (Nujol/Hostafalon) zwei starke, etwas verbreiterte Banden auf. Während die Bande bei  $1252\text{ cm}^{-1}$  plausibel einer C–O-Einfachbindung zuzuordnen ist, könnte die bei  $1167\text{ cm}^{-1}$  sowohl von einer solchen als auch von einer  $\text{CH}_3$ -W-Gruppierung herrühren, wie ein Vergleich mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  [1] zeigt, dessen  $\delta(\text{CH}_3\text{-W})$ -Schwingung bei  $1179\text{ cm}^{-1}$  erscheint [2].

Eindeutigere Hinweise auf die Struktur wurden aus einem Vergleich der NMR-Spektren [3] von  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{COCH}_3)(\text{CH}_3)$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{COCH}_3$  [4] erhalten.

Verbindung	Chemische Verschiebung in $\tau$ bezogen auf $\text{C}_6\text{H}_6$ relativ zu TMS bei $\tau = 2,88$ . [ ] = relative Intensitäten. Konz.: 1 mMol/ml $\text{C}_6\text{H}_6$	
(1) $\text{W}(\text{CO})_5(\text{COCH}_3)(\text{CH}_3)$	6,17 [3]	7,69 [3]
(2) $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{COCH}_3$	5,23 [5]	7,50 [3]
(3) $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$	5,45 [5]	9,55 [3]

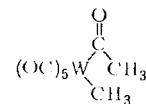
Wir ordnen für (1) das Signal bei  $\tau = 7,69$  der durch die  $\text{LiCH}_3$ -Addition eingeführten  $\text{CH}_3$ -Gruppe zu, die als W– $\text{COCH}_3$ -Gruppierung vorliegend mit dem Signal für eine an Wolfram gebundene Acetyl-Gruppe in (2) bei  $\tau = 7,50$  gut übereinstimmt. Das noch verbleibende  $\text{CH}_3$ -Protonen-Signal in Verbindung (1) bei  $\tau = 6,17$  und das im Vergleich dazu erst bei viel höheren Feldern erscheinende einer direkt an Wolfram gebundenen  $\text{CH}_3$ -Gruppe bei  $\tau = 9,55$  in (3) führen zu der Auffassung, daß eine W– $\text{CH}_3$ -Gruppierung bei (1) auszuschließen sein dürfte.

Wir glauben daher für  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{COCH}_3)(\text{CH}_3)$  eine Struktur folgender Art annehmen zu dürfen.



Diese entspräche einem an den  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Rest gebundenen „Methoxymethylcarben“ und damit dem ersten Übergangsmetallkomplex von Carbenen.

Im Gang befindliche röntgenographische Untersuchungen sollen zeigen, daß die Alternativstruktur



endgültig auszuschließen ist. Wir folgern dies auch bereits aus dem Fehlen charakteristischer C=O-Valenzschwingungen im Gebiet zwischen  $1500$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 6. April 1964 [Z 745]

[1] E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 47 (1955); T. S. Piper u. G. Wilkinson, J. inorg. nucl. Chem. 3, 104 (1956).

[2] Herrn Doz. Dr. H. P. Fritz sei für zahlreiche Diskussionen dankt.

[3] Herrn Dipl.-Chem. C. G. Kreiter sei für Aufnahmen und viele Diskussionen gedankt.

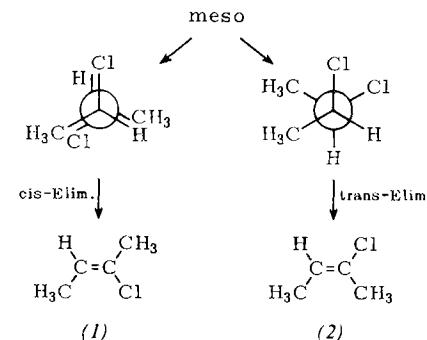
[4] K. Fichtel, Dissertation, Universität München, 1961.

## HCl-Eliminierung aus gasförmigem 2,3-Dichlorbutan an $\text{CaCl}_2$ , $\text{CaO}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3$ [1,2]

Priv.-Doz. Dr. H. Noller, Dipl.-Phys. H. Hantsche und Dr. P. Andréu

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Verbindungen mit zwei asymmetrischen C-Atomen bieten eine Möglichkeit zur Entscheidung der Frage, ob bei Eliminierungen die abgespaltenen Atome aus der cis- oder trans-Stellung entfernt werden. Die meso-Form muß bei einer cis-Eliminierung trans-2-Chlor-2-but-en (1) liefern, bei einer trans-Eliminierung cis-2-Chlor-2-but-en (2).



Bei der ( $\pm$ )-Form – man verwendet das Racemat – liefert dagegen cis-Eliminierung das cis-Olefin (2), trans-Eliminierung das trans-Olefin (1).

