

Nucleophile Additionsreaktionen an Metallcarbonylen, IV¹⁾

Synthese von Acyldicarbonylcyano(π -cyclopentadienyl)wolframat- ten und deren Alkylierung zu Isonitril- und Carben-Komplexen

Thomas Kruck * und Lothar Liebig

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
D-5000 Köln-41, Haendekampstraße 2

Eingegangen am 29. Juni 1973

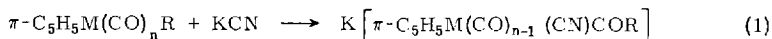
π -C₅H₅W(CO)₃R (R = CH₃, C₂H₅) reagieren mit KCN in Methanol zu den Acylycyanowolframat K[π -C₅H₅W(CO)₂(CN)COR] (**1**, **2**), die mit (C₆H₅)₄AsCl aus wäßriger Lösung fällbar sind (**1a**, **2a**). Die Wolframat-Komplexe lassen sich mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat unter *N*-Alkylierung zu Isonitril-Komplexen und unter *O*-Alkylierung des Acylsauerstoffatoms zu Carben-Komplexen umsetzen. Die Komplexe liegen als *cis/trans*-Isomere nebeneinander vor und wurden IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert.

Carbonyl Insertion Reactions, IV¹⁾

Synthesis of Acyldicarbonylcyano(π -cyclopentadienyl)wolframat- es and their Alkylation to a Mixture of Isonitril and Carben Complexes

π -C₅H₅W(CO)₃R (R = CH₃, C₂H₅) react with KCN in methanol to afford the corresponding acylycyanowolframat K[π -C₅H₅W(CO)₂(CN)COR] (**1**, **2**). By treatment with an aqueous solution of (C₆H₅)₄AsCl these metallates yield [(C₆H₅)₄As][π -C₅H₅W(CO)₂(CN)COR] (**1a**, **2a**). Methylation with (CH₃)₃OBf₄ of the metallates **1**, **2** forms neutral isonitril and carben complexes. The *cis/trans* isomers of these newly prepared complexes are elucidated by i.r. and ¹H n.m.r. spectroscopy.

Wir berichteten über die durch die Base Cyanid induzierten *Acylbildungsreaktionen* an verschiedenen σ -Alkylcarbonylmetall-Komplexen, die gemäß (I) quantitativ *Acylcyanometallate* liefern ^{2,3)}.



M = Fe, n = 2; M = Mo, W, n = 3; (R = z.B. CH₃, C₂H₅)

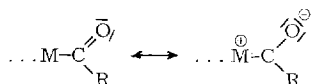
Charakteristisch für die Acylcyanometallate ist eine in den IR-Spektren bei etwa 1550 cm⁻¹ erscheinende Bande des Acylliganden. Sie ist gegenüber denen neutraler Acylmetall-Komplexe deutlich langwellig verschoben. Dies kann auf einen gewissen

¹⁾ III. Mitteil.: Th. Kruck und L. Liebig, Chem. Ber. **106**, 3588 (1973).

²⁾ Th. Kruck, M. Höfler und L. Liebig, Chem. Ber. **105**, 1174 (1972).

³⁾ Th. Kruck und L. Liebig, Chem. Ber. **106**, 1055 (1973).

Doppelbindungscharakter der Metall-Kohlenstoff-Bindung zurückgeführt werden, die den CO-Bindungsgrad erniedrigt und eine Negativierung des Sauerstoffatoms bewirkt:



Somit wäre bei elektrophilen Peripherie-Reaktionen an Acylcyanometallaten mit Alkylierungsmitteln neben der *N-Alkylierung* zu neutralen *Isonitril-Komplexen* eine *O-Alkylierung* unter Bildung neutraler *Carben-Komplexe* zu erwarten gewesen. Die bisherigen Alkylierungen von Acylcyanoferraten und -molybdaten mit Methyljodid führten jedoch selektiv zu Isonitril-Komplexen, während sich die entsprechenden Acylcyanowolframate mit Methyljodid nicht alkylieren ließen²⁾. Um so überraschender waren die Reaktionsprodukte bei der Alkylierung der Acylcyanowolframate mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat, über die nachstehend berichtet wird.

Präparative Ergebnisse

Setzt man $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) mit KCN in Methanol oder in Methanol/Wasser (3:1) mehrere Stunden unter Rückfluß um, so erhält man analog (1) in hohen Ausbeuten *Acyldicarbonylcyno(π -cyclopentadienyl)wolframate* (**1**²⁾, **2**). Ihre Löslichkeit in Wasser ermöglicht Fällungsreaktionen mit großvolumigen Kationen wie Tetraphenylarsonium, wodurch die ionische Konstitution der Wolframate **1**, **2** bestätigt wird.



1: $\text{R} = \text{CH}_3$

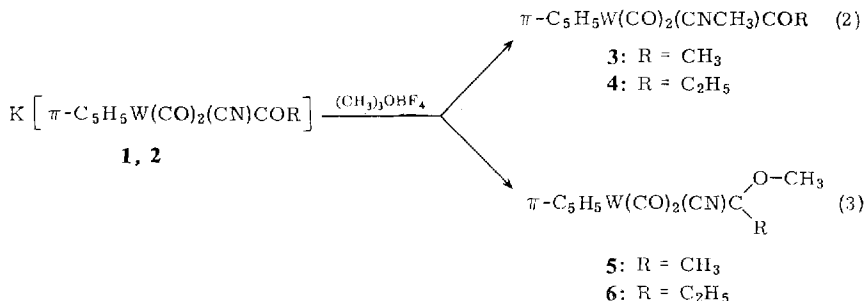
2: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As} \right] \left[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{COR} \right] + \text{KCl}$

1a, 2a

Die Elementaranalyse der hellgelben Kristalle von **1a** und **2a** bestätigt indirekt auch die Zusammensetzung der Kalium-Salze, die hier nicht isoliert wurden. Außerdem wird durch das ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Protonenverhältnis von Acyl- und Cyclopentadienylprotonen im Anion zu den Phenylprotonen im Arsonium-Kation ein weiterer Konstitutionsbeweis erbracht.

Während bei der Umsetzung der Acylcyanowolframate **1**, **2** mit Methyljodid in Acetonitril keine Reaktion festgestellt wurde²⁾, trat bei der *Alkylierung* mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in wäßrigem Medium spontan eine Reaktion ein.

Die wäßrige Lösung der Kalium-Salze **1**, **2** wird mit kleinen Portionen $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$ versetzt, bis die Lösung sauer reagiert. Die augenblicklich gebildeten Reaktionsprodukte scheiden sich als Öl ab und werden sofort mit Äther extrahiert. Gemäß (2) werden durch die Alkylierung des CN-Liganden der Acylcyanowolframate neutrale *Isonitril-Komplexe* **3** und **4** erhalten.



Das IR-Spektrum (vgl. Abb. 1) der aus der Alkylierung von **1** entstehenden Reaktionsprodukte enthält jedoch neben den νCO - und νCN -Valenzschwingungen des Isonitril-Komplexes **3** in gleicher Zahl ebenso intensive Banden, die den νCO - und νCN -Schwingungen des Carben-Komplexes **5** zuzuordnen sind, der gemäß (3) durch O-Alkylierung des Acylliganden entstanden ist.

Somit entstehen bei der Alkylierung der Acylcyanowolframate **1** bzw. **2** die neutralen Komplexe **3** und **5** bzw. **4** und **6** zu etwa gleichen Anteilen nebeneinander. Die Verbindungen wurden, mit Ausnahme des Isonitril-Komplexes **3**, der von dem Carben-Komplex **5** chromatographisch getrennt werden konnte, als Gemische spektroskopisch charakterisiert.

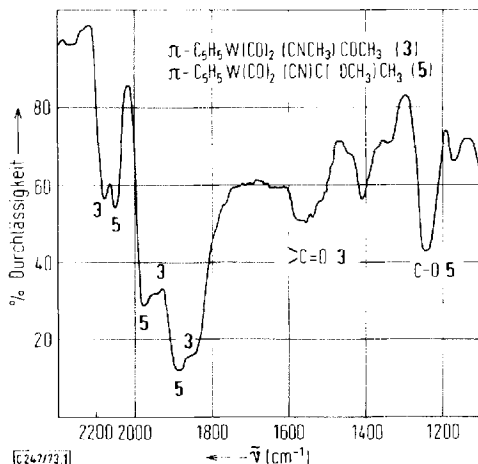


Abb. 1. IR-Spektrum des Substanzgemisches von **3** und **5** (KBr)

IR-Spektren

Die νCO - und νCN -Schwingungen der Acylcyanowolframate sind unter Berücksichtigung der anionischen Verschiebung zu niedrigen Wellenzahlen zwanglos zuzuordnen (Tab. 1). Für die aus der antisymmetrischen und symmetrischen Schwingung der terminalen CO-Liganden ableitbare Struktur^{4,5} der Acylcyanowolframate folgt, daß die Komplexe im Festzustand als *trans*-Isomere (Abb. 2) vorliegen.

⁴) W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, Chem. Ber. **99**, 3721 (1966).

⁵) A. R. Manning, J. Chem. Soc. A **1967**, 1964.

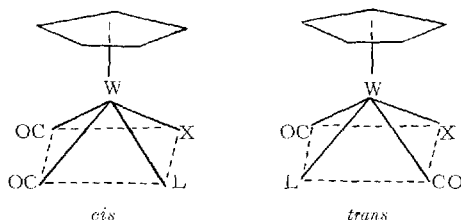


Abb. 2. Strukturmodelle der Acylcyanowolframate ($L = CN$, $X = C(=O)R$) und deren Alkylierungsprodukte zu Isonitril- ($L = CNR$, $X = C(=O)R$) und Carben-Komplexen ($L = CN$, $X = C(OCH_3)R$)

Tab. 1. IR-Absorptionsfrequenzen der Acylcyanowolframate und der Isonitril- und Carben-Komplexe im νCO - und νCN -Bereich (cm^{-1})

Verbindung		$\nu C=O$	$\nu C=O$	$\nu C-O$	$\nu C \equiv N$
$K[\pi-C_5H_5W(CO)_2(CN)COCH_3]^a$	(1)	1935, 1835	1525	—	2090
$K[\pi-C_5H_5W(CO)_2(CN)COC_2H_5]^a$	(2)	1933, 1829	1542	—	2090
$(C_6H_5)_4As^+$ -Salze ^a	(1a)	1925, 1828	1562	—	2095
	(2a)	1930, 1820	1555	—	2090
$\pi-C_5H_5W(CO)_2(CNCH_3)COCH_3^{b,c}$	(3)	1948, 1865	1590	—	2158
$\pi-C_5H_5W(CO)_2(CN)C(OCH_3)CH_3^{a,c}$	(5)	1975, 1880	—	1245	2100
$\pi-C_5H_5W(CO)_2(CNCH_3)COC_2H_5^{b,c}$	(4)	1950, 1860	1595	—	2155
$\pi-C_5H_5W(CO)_2(CN)C(OCH_3)C_2H_5^{b,c}$	(6)	1968, 1900	—	1250	2100

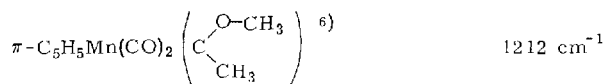
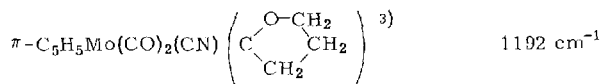
^a) Fest in KBr.

^b) In CH_2Cl_2 -Lösung.

^c) *cis-trans*-Gemische.

Die durch Alkylierung dargestellten Neutralkomplexe 3–6 (vgl. Tab. 1) zeigen für die νCO -Valenzschwingungen der terminalen CO-Liganden die gegenüber den Acylcyanowolframaten zu erwartende kurzzeitige Verschiebung.

Während die $\nu C=O$ -Valenzschwingung des Acylliganden in 3 bei 1590 cm^{-1} auftritt, sollte der durch O-Alkylierung der Acylfunktion entstandene Carbenligand in 5 zwischen 1200 und 1260 cm^{-1} eine starke Absorption zeigen, die der Valenzschwingung einer $C-O$ -Einfachbindung entspricht. Zum Vergleich sind hier $\nu C-O$ -Valenzschwingungen von Carbenliganden einiger Carben-Komplexe angegeben:



⁶) E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

Die Frequenzen der Komplexe **5** und **6** bei 1250 cm^{-1} lassen sich somit mit der vorgeschlagenen Carbenligand-Struktur widerspruchsflos erklären.

Die νCN -Valenzschwingungen von **5** und **6**, die um etwa 60 cm^{-1} langwellig gegenüber denen der Isonitril-Komplexe **3** und **4** verschoben sind, absorbieren in dem erwarteten Bereich von terminalen CN-Liganden.

^1H -NMR-Spektren

Anhand der ^1H -NMR-Spektren wurde das Vorliegen von *cis*- und *trans*-Isomeren (vgl. Abb. 2) der Acylcyanometallate^{*)} und ihrer Alkylierungsprodukte gesichert, aber auch die Bildung der Carben- und Isonitril-Liganden bestätigt.

Während die Acylcyanometallate des *Molybdäns* in Lösung stets als *cis-trans*-Isomerengemische vorliegen, sind die des *Wolframs* als Isomerengemisch mit etwa 85% *trans*-Form (Kalium-Salze) und als *reine trans*-Isomere (Arsonium-Salze) nachweisbar. Daher erhält man für die Arsonium-Salze **1a** und **2a** bei τ 5.0 und 4.85 für die *Cyclopentadienylprotonen* nur ein Singulett, während die Kalium-Salze **1** und **2** im Bereich τ 4.5–5.0 stets zwei Singuletts unterschiedlicher Intensität aufweisen, die den *Cyclopentadienylprotonen* der *cis*- und *trans*-Isomeren zuzuordnen sind (Tab. 2). Ebenso sollten die *Signale der Acylliganden* in den *cis*- und *trans*-Isomeren bei verschiedenen Feldstärken absorbieren. Bei der Zuordnung der Signale zu den *cis*- bzw. *trans*-Isomeren konnte die magnetische Nichtäquivalenz von Methylenprotonen der Acylliganden COCH_2R an asymmetrischen Metallzentren herangezogen werden^{7,1)}.

Die *cis*-Isomeren der Acylcyanowolframate sowie der Isonitril- und Carben-Komplexe enthalten keine Symmetrieelemente, so daß sich die Methylenprotonen in asymmetrischer Umgebung befinden. Sie sind somit nicht äquivalent und müssen durch die ^1H -NMR-Spektroskopie unterscheidbar sein.

Die *trans*-Isomeren enthalten hingegen eine Spiegelebene, die den $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ -Winkel der Methylenprotonen halbiert. Es sind somit enantiotope Protonen, weshalb sie im ^1H -NMR-Spektrum keine verschiedenen Signale liefern dürfen. Daher erhält man für die Propionylprotonen des *trans*-Isomeren von **2** und **2a** das für eine Äthylgruppe übliche Spektrum von getrenntem Quartett und Triplett, während für die *nicht äquivalenten* Methylenprotonen des *cis*-Isomeren von **2** ein ABX_3 -System zu erwarten ist, dessen Multiplett jedoch von dem Quartett der Methylenprotonen des *trans*-Isomeren überlagert ist. Die Asymmetrie im *cis*-Isomeren wirkt sich auf die Methylprotonen erwartungsgemäß nicht aus. Daher findet man für die Methylgruppe beider Isomeren Triplett, die jedoch bei unterschiedlichen Feldstärken absorbieren (vgl. Tab. 2).

Durch diese Bestimmung sind die Resonanzen der *Cyclopentadienylprotonen* bei höherem Feld den *trans*-Isomeren und die bei tieferem Feld den *cis*-Isomeren zuzuordnen.

Ebenso zeigt der Isonitril-Komplex **3** im Absorptionsbereich der *Cyclopentadienylprotonen* zwei Singuletts, die wiederum nur mit einem Isomerengemisch vereinbar sind. Auch für die Methylprotonen des Isonitril- und des Acetyl-Liganden findet man

*) Die ^1H -NMR-Spektren von *cis*- und *trans*-Isomeren der Acylcyanomolybdat-Komplexe wurden bereits ausführlich diskutiert¹⁾.

7) Vgl. J. W. Faller und A. S. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1550 (1969).

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten der Acylcyanowolframate. τ -Werte, bezogen auf die Lösungsmittelsignale (CD_3OD : 6.64; $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: 7.95)

Verbindung	τ -Werte ^{c)}	Relat. Intens.	Zuordnung
$\text{K}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{COCH}_3]^{\text{a)}$ (1)	4.75 S	15 %	5 } $\text{cis-C}_5\text{H}_5$ $\text{trans-C}_5\text{H}_5$ $\text{CH}_3^{\text{d)}$
	4.91 S	85 %	
	7.63 S		
$\text{K}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{COC}_2\text{H}_5]^{\text{b)}$ (2)	4.53 S	10 %	5 } $\text{cis-C}_5\text{H}_5$ $\text{trans-C}_5\text{H}_5$
	4.75 S	90 %	
	7.10 Q/M		2 } $\text{CH}_2^{\text{e)}$
	9.16 T	10 %	3 } cis-CH_3 trans-CH_3
	9.19 T	90 %	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ -Salze (1a) ^{a)} (2a) ^{b)}	2.08 M	20	C_6H_5
	5.0 S	5	C_5H_5
	7.65 S	3	CH_3
	2.10 M	20	C_6H_5
	4.85 S	5	C_5H_5
	7.15 Q	2	CH_2
	9.22 T	3	CH_3

a) In Aceton- D_6 .b) In Methanol- D_4 .

c) S = Singulett, T = Triplett, Q = Quartett, M = Multipllett.

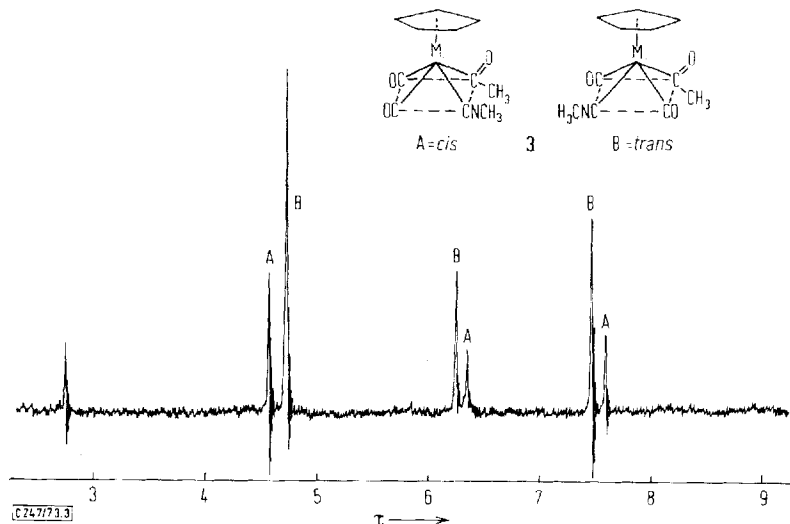
d) Keine shift-Differenz in *cis*- und *trans*-Isomeren.

e) Überlagerung von Quartett und Multipllett der Isomeren.

jeweils zwei Singulett, deren jeweiliges Intensitätsverhältnis dem der Cyclopentadienylprotonen entspricht (vgl. Abb. 3).

Nachdem der reine Isonitril-Komplex **3** charakterisiert war, ließen sich die signalreichen Spektren der Substanzgemische **3/5** und **4/6** ebenfalls zweifelsfrei deuten.

Auch der Carben-Komplex **5** (Abb. 2: L = CN, X = C(OCH₃)CH₃) zeigt im Absorptionsbereich der Cyclopentadienylprotonen zwei Singulett unterschiedlicher Intensität. Anstelle der für die Methylprotonen des Carbenliganden zu erwartenden

Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum des *cis/trans*-Isomerengemisches von **3** ($\text{M} = \text{W}$) in Deuteriochloroform

zwei Singulett erscheinen insgesamt vier Singulett (vgl. Tab. 3). Somit liegt auch der Carben-Komplex **5** in Lösung als Isomerengemisch vor, das etwa zu 20% aus der *cis*-Form besteht.

Die Resonanzfrequenzen des Carbenliganden erscheinen bei relativ niedrigen Feldstärken. Die $C-CH_3$ -Protonen absorbieren bei τ 7.18 (*cis*) und 7.08 (*trans*), während die durch *O*-Alkylierung der Acylfunktion entstehenden $O-CH_3$ -Protonen die geringste Abschirmung erfahren, so daß die Resonanzsignale bei τ 5.59 (*cis*) und 5.98 (*trans*) auftreten.

Da die Reaktionsprodukte **4/6** ebenfalls als Isomerengemische vorliegen, kompliziert sich das Spektrum durch die sich überlagernden Äthylprotonen, zumal deren nicht äquivalente Methylenprotonen in den *cis*-Isomeren als ABX₃-Systeme absorbieren sollten, so daß breite Liniensysteme auftreten. Eine genaue Zuordnung ist daher nur für die nicht koppelnden Methylprotonen und die Cyclopentadienylprotonen möglich.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der Isonitril- und Carben-Komplexe (aufgenommen in CDCl₃, TMS int.)

Verbindung				
$\pi-C_5H_5W(CO)_2(CNCH_3)COCH_3$ (3)	<i>cis</i>	C ₅ H ₅ 4.64	CNCH ₃ 6.4	COCH ₃ 7.77
	<i>trans</i>	4.8	6.3	7.56
$\pi-C_5H_5W(CO)_2(CN)C(OCH_3)CH_3$ (5)	<i>cis</i>	C ₅ H ₅ 4.25	OCH ₃ 5.59	CCH ₃ 7.18
	<i>trans</i>	4.5	5.98	7.08
$\pi-C_5H_5W(CO)_2(CNCH_3)COC_2H_5$ (4)	<i>cis</i>	C ₅ H ₅ 4.58	CNCH ₃ 6.38	COC ₂ H ₅ a) b)
	<i>trans</i>	4.72	6.28	
$\pi-C_5H_5W(CO)_2(CN)C(OCH_3)C_2H_5$ (6)	<i>cis</i>	C ₅ H ₅ 4.21	OCH ₃ 5.45	CC ₂ H ₅ a) c)
	<i>trans</i>	4.32	5.53	

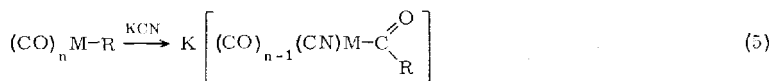
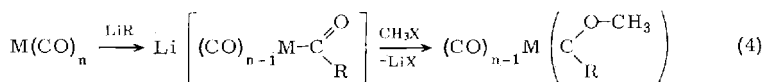
a) Die Methylprotonen absorbieren als Triplett zwischen τ 8.8 und 9.2.

b) Überlagerung der Methylenprotonen der *cis*- und *trans*-Isomeren zwischen τ 7.0 und 7.5.

c) Überlagerung der Methylenprotonen der *cis*- und *trans*-Isomeren zwischen τ 5.5 und 6.0.

Diskussion der Ergebnisse

Die Bildung von Carbenliganden aus terminalen CO-Liganden und ihre Stabilisierung am Metallcarbonyl sind zuerst von Fischer und Maasböl⁸⁾ untersucht worden. Seither wurden Carben-Komplexe nach dem Reaktionsschema (4) dargestellt.



Die durch Addition der organischen Carbanionen gemäß (4) gebildeten COR-Liganden in den Acylmetallaten unterscheiden sich eindeutig von den Acylgruppen,

⁸⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 580 (1964).

die in durch Cyanid-Ionen induzierten Acylbildungsreaktionen gemäß (5) dargestellt wurden:

Während für die Acylgruppen der Acylcyanometallate die $\nu\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung zwischen 1570 und 1650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung) auftritt, sind bei den gemäß (4) gebildeten Acylmetallaten im Bereich von 1500 bis 1700 cm^{-1} keinerlei derartige Absorptionen zu beobachten⁹⁾. Statt dessen zeigen diese Acylmetallate sowohl als Lithium-Salze als auch als Tetraalkylammonium-Salze starke Banden zwischen 1050 und 1150 cm^{-1} , die der Valenzschwingung einer $\text{C}-\text{O}$ -Einfachbindung zugeordnet werden.

Die Acylliganden der gemäß (4) und (5) darstellbaren Acylmetallat-Komplexe unterscheiden sich somit deutlich in ihren *elektronischen Eigenschaften*. Aus diesen ist erklärlich, weshalb der elektrophile Angriff am Sauerstoffatom der Acylgruppe unter Bildung von Carbenliganden in den nach (4) dargestellten Acylmetallaten wesentlich bevorzugter sein sollte als in den nach (5) dargestellten Acylcyanometallaten.

Dennoch eröffnen die durch *Basen induzierten Acylbildungsreaktionen* gemäß (5) mit anschließender *O*-Alkylierung der Acylmetallat-Komplexe einen neuen Weg zur Darstellung von Carben-Komplexen. Als geeignete Alkylierungsmittel erwiesen sich Trialkyloxonium-tetrafluoroborate. So gelang Casey und Anderson¹⁰⁾ am System $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5/\text{Mn}(\text{CO})_5^{\ominus}$ die *O*-Alkylierung des Acylmetallates mit $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$, während Methyljodid und Dimethylsulfat — entsprechend unseren Versuchsergebnissen — keine *O*-Alkylierung bewirkten.

Eine Besonderheit enthält die hier beschriebene Alkylierung der Acylcyanometallate. Da das bei der Acylbildungsreaktion als Base wirkende Cyanid-Ion auch als Komplexligand nucleophile Eigenschaften beibehält, sind die Acylcyanowolframate an ihren *zwei* nucleophilen Zentren (Acylsauerstoffatom, Stickstoffatom des CN-Liganden) elektrophil angreifbar unter Bildung von Carben- und Isonitril-Komplexen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel waren absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-Spektrometer Mod. IR 10, die ^1H -NMR-Spektren mit einem Varian A 60-Spektrometer aufgenommen. Die Komplexe $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{R}$ wurden nach Piper und Wilkinson¹¹⁾ als hellgelbe Substanzen dargestellt. Die Darstellung von **1** wurde bereits beschrieben²⁾.

Kalium-dicarbonylciano(π -cyclopentadienyl)(propionyl)wolframat (2): In einem 100-ml-Schlenkrohr werden 1.81 g (5 mmol) $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_5$ mit 0.45 g (7 mmol) KCN versetzt und nach Zugabe von 20 ml Methanol 40 h unter Rückfluß erhitzt. Die Umsetzung ist vollständig, wenn nach Zugabe von einigen ml Wasser keine Ausfällung des Ausgangskomplexes eintritt. Andernfalls wird noch einige h weitererhitzt. Danach wird i. Wasser-

⁹⁾ E. O. Fischer und A. Riedel, Chem. Ber. **101**, 156 (1968).

¹⁰⁾ C. P. Casey und R. L. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3554 (1971).

¹¹⁾ T. S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 104 (1956).

strahlvak., zuletzt i. Hochvak., bis zur Trockne eingeengt. Es wird mit Tetrahydrofuran (THF) extrahiert, das ungelöste KCN über eine mit Cellulose beschichtete G₃-Fritte abfiltriert und das Filtrat mit Äther versetzt. Das so erhaltene Kalium-Salz **2** enthält Kristall-THF, das selbst bei längerem Trocknen i. Hochvak. bei 80°C nicht vollständig entfernt werden kann. Zum reinen Kalium-Salz gelangt man durch anschließende Fällung aus methanolischer Lösung mit Äther. Ausb. 1.9 g (90%, bez. auf $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_5$).

Die Kalium-Salze wurden anhand ihrer Spektren und ihrer Fällungsprodukte mit Tetraphenylarsonium-chlorid identifiziert. Zur Darstellung der $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ -Salze **1a**, **2a** wird die methanol. Lösung des Kalium-Salzes **1** bzw. **2** mit einer wäßrigen $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ -Lösung im Überschuß versetzt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt. Nach einigen h werden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, in THF gelöst und mit Äther/Pentan (1:1) überschichtet. Die nach 24 h auskristallisierenden gelben Nadeln werden abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet.

Tetraphenylarsonium-acetyldicarbonylcyno(π -cyclopentadienyl)wolframat (1a)

$[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{As}]\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_3\text{W}$ (756.7) Ber. As 9.87 C 54.0 H 3.69 N 1.84 O 6.33 W 24.3
Gef. As 9.8 C 52.8 H 3.4 N 1.7 O 6.0 W 23.9

Tetraphenylarsonium-dicarbonylcyno(π -cyclopentadienyl)(propionyl)wolframat (2a)

$[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{As}]\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{W}$ (770.7) Ber. As 9.73 C 54.47 H 3.89 N 1.82 O 6.23 W 23.86
Gef. As 8.7 C 53.9 H 4.1 N 1.8 O 6.5 W 24.0

Arbeitsvorschrift für die Alkylierung der Acylcyanowolframate 1, 2: Zu der wäßrigen Lösung der Kalium-Salze **1** bzw. **2** gibt man in kleinen Portionen etwa die äquivalente Menge $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4^{12)}$ solange, bis die wäßrige Lösung sauer reagiert. Die augenblicklich gebildeten Gemische der Neutralkomplexe **3/5** bzw. **4/6** werden sofort mehrmals mit Äther extrahiert, da sich die Komplexe im sauren Medium zersetzen. Nach Trocknen der Ätherlösung mit Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Die so erhaltenen roten Öle enthalten die Isonitril/Carben-Komplexe **3/5** (Ber. W 54.27, Gef. W 50.3) bzw. **4/6** (Ber. W 45.15, Gef. W 48.5) im Verhältnis 1:1. Sie sind sehr gut in Methanol, Methylenchlorid und Chloroform, weniger gut in Äther und Benzol löslich. Ausb. 70–80%, bez. auf **1** bzw. **2**.

Acetyldicarbonyl(π -cyclopentadienyl)(methylisonitril)wolfram (3): 1.2 g des Substanzgemisches **3/5** werden in 2 ml CH_2Cl_2 auf eine wassergekühlte, mit Äther gefüllte Kieselgelsäule gegeben. Beim Eluieren mit Äther läuft eine längere Zone voraus, die nur den Isonitril-Komplex **3** enthält. Der Hauptteil des auf der Säule bleibenden Substanzgemisches läßt sich mit Methanol zurückgewinnen. Im Eluat sind etwa 70% Carben-Komplex **5** und 30% Isonitril-Komplex **3** enthalten. Trennungsversuche mit verschiedenen Methanol/Äther-Gemischen blieben bislang erfolglos, so daß das Substanzgemisch erneut mit Äther chromatographiert werden mußte. Der Isonitril-Komplex **3** fällt nach Abzug des Äthers als gelbes Öl an. Ausb. 0.20 g (16%, bez. auf **3/5**).

¹²⁾ H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, J. Prakt. Chem. (2) **147**, 257 (1937).