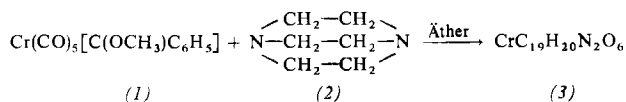


Die Umsetzung von rotem Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) (1) mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (2) in Diäthyläther führte zu einem gelben, diamagnetischen Kristallpulver, welches durch Totalanalyse als eine 1:1-Additionsverbindung von (1) und (2) mit der Summenformel $\text{CrC}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (3) charakterisiert wurde.



In wäßriger KHSO_4 -Lösung wird (2) von (3) abgespalten, es bildet sich jedoch nicht (1) zurück, sondern statt dessen Phenylhydroxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)^[6]. Dies deutet darauf hin, daß im 1:1-Addukt die ursprüngliche Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung von (1) erhalten bleibt, und unterstreicht die erhöhte Reaktivität der *O*-Methylgruppe im Ylid-Komplex.

Die Struktur von (3) wurde anhand von IR-, ^1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt.

Das IR-Spektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung von (3) zeigt im νCO -Bereich zwei Absorptionen bei 2032 s und 1894 cm^{-1} , welche auf das Vorhandensein einer $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe hindeuten.

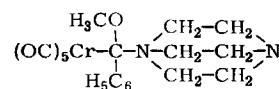
Im ^1H -NMR-Spektrum einer $[\text{D}_6]$ -Aceton-Lösung von (3) treten vier Signale bei $\tau=2.62$ (M,5), 6.49 (M,6), 6.61 (M,6) und 6.74 (S,3) auf. Das erste ist den Phenyl-, das letzte den *O*-Methylprotonen zuzuordnen. Die Signale bei $\tau=6.49$ und 6.61 bilden ein charakteristisches $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spektrum, was in Einklang mit einem über ein N-Atom an das Carben-C-Atom von (1) addierten (2) ist. Wegen der relativ großen Linienbreite ließen sich die Kopplungskonstanten nicht genau ermitteln. Das asymmetrische C-Atom in (3) bewirkt keine sichtbare Signalaufspaltung der diastereotopen Methylenprotonen, was zu einem ABCD-System führen würde. Die OCH_3 -Resonanz ist gegenüber der von (1) (*trans*: $\tau=4.88$, *cis*: $\tau=5.78$) beträchtlich nach höherem Feld verschoben. Die hieraus folgende Verringerung des Elektronenmangels am koordinierten Carbenkohlenstoff durch die Addition von (2) wird auch durch den Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von (1) und (3) deutlich (Tabelle 1).

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Verschiebungen (in ppm) von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-}[\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5]$ (1) in $[\text{D}_6]$ -Benzol und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}[(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}]$ (3) in $[\text{D}_6]$ -Aceton; TMS als interner Standard.

	CO _{cis}	CO _{trans}	Cr-C	C ₆ H ₅	OCH ₃	N ₂ C ₆ H ₁₂
(1)	216.67	224.57	351.42	153.82 130.26 128.38 122.89	66.62	
(3)	223.75	228.50		155.80 128.06 124.39	51.78	54.39 45.63

Neben dem Auftauchen von zwei neuen ^{13}C -Signalen, entsprechend dem angelagerten Diamin ist vor allem die Verschiebung des *O*-Methylkohlenstoff-Signals um 15 ppm nach höherem Feld charakteristisch. Der ehemalige Carbenkohlenstoff gibt kein sichtbares Signal, was vermutlich auf eine verlängerte Relaxationszeit oder Wechselwirkungen mit dem N-Atom zurückzuführen ist.

Unter Berücksichtigung aller Daten kann für (3) die Struktur eines Stickstoffylid-Komplexes als gesichert gelten.



Die Umsetzung von (1) mit Trimethylamin unter den gleichen Bedingungen wie mit (2) führt ebenfalls zu einem gelben Produkt, das noch untersucht wird.

Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 1 g (3.2 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot [\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]$ in 20 ml Äther werden unter Stickstoff bei Raumtemperatur 0.56 g (5 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ gegeben. Während 2–3 Std. Rühren fällt unter Aufhellung der Lösung ein gelber Niederschlag aus. Durch Zugabe von 30 ml Pentan wird die Fällung vervollständigt. Zur Reinigung wird das Produkt in wenig CH_2Cl_2 gelöst und mit Pentan umgefällt. Man nimmt es erneut in möglichst wenig CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur auf und läßt es bei -10°C langsam kristallisieren. Isolierung auf einer Kühlfritte bei -60°C und schließlich Trocknung (20 Std.) im Hochvakuum bei -30°C ergibt ein gelbes Pulver, $\text{Fp} = 101^\circ\text{C}$. Ausbeute 0.88 g (65%, bez. auf (I)).

Eingegangen am 29. März 1973 [Z 821 a]

- [1] 59. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. – 58. Mitteilung: E. O. Fischer u. G. Kreis, Chem. Ber., im Druck.
- [2] H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl u. C. G. Kreiter, J. Organometal. Chem. 28, 367 (1971).
- [3] F. R. Kreißl, C. G. Kreiter u. E. O. Fischer, Angew. Chem. 84, 679 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 643 (1972).
- [4] F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter u. H. Fischer, Chem. Ber. 106, 1262 (1973).
- [5] E. O. Fischer, F. R. Kreißl u. G. Kreis, noch unveröffentlicht.
- [6] E. O. Fischer, G. Kreis u. F. R. Kreißl, J. Organometal. Chem., im Druck.

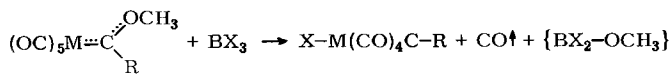
***trans*-Halogeno-alkyl(aryl)carbin-tetracarbonyl-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram – Ein neuer Verbindungstyp mit Übergangsmetall-Kohlenstoff-Dreifachbindung^[1]**

Von Ernst Otto Fischer, Gerhard Kreis, Cornelius G. Kreiter,
Jörn Müller, Gottfried Huttner und Hans Lorenz^[*]

Methyl(phenyl)methoxycarben-pentacarbonyl-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram^[2] reagieren mit Bortrihalogeniden (X = Cl, Br, J) in Alkanen unter Bildung gut kristallisierender, gelber bis farbloser, thermolabiler, diamagnetischer Verbindungen der Summenformel $\text{XM}(\text{CO})_4\text{CR}$. Offensichtlich werden dabei die CH_3O -Gruppe sowie ein CO-Ligand abgespalten und gleichzeitig Halogen in den Komplex eingebaut.

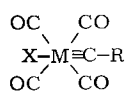
Die neuen Komplexe zeigen im massenspektroskopischen Verhalten weitgehende Übereinstimmung. Neben dem Molekül-Ion $\text{XM}(\text{CO})_4\text{CR}^+$ treten stets die Fragmentierungs-

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. G. Kreis,
Priv.-Doz. Dr. C. G. Kreiter, Doz. Dr. J. Müller,
Doz. Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. H. Lorenz
Anorganisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21



M = Cr, Mo, W; R = CH₃, C₆H₅; X = Cl, Br, J

muster $\text{XM}(\text{CO})_n\text{CR}^+$ mit $n=3,2,1,0$ auf. Nur bei den Phenyl-Derivaten mit Chrom als Zentralmetall findet man bei $m/e=178$ eine starke Masselinie, die wir Tolan, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, zuordnen. Dies war ein erster Hinweis darauf, daß in den neuen Verbindungen ein Carbin-Ligand vorliegen könnte, d.h. ein koordiniertes Kohlenstoffatom, das nur noch eine Alkyl(Aryl)-Gruppe trägt. Die Dimerisierung des abgespaltenen Phenylcarbin-Liganden würde das Auftreten von Tolan im Massenspektrum erklären. Bei $\text{Cl}-\text{W}(\text{CO})_4\text{C}-\text{CH}_3$ ist eine zweite Fragmentierungsreihe zu beobachten, in der vom Molekül zunächst das Cl-Atom abgespalten wird; erst darauf verliert es sukzessive die vier CO-Liganden. Für die hier vorgeschlagene Struktur



eines neuartigen Komplex-Typs mit einem sp-hybridisierten C-Atom, das im $\approx 180^\circ$ -Winkel zwei σ -Bindungen zum organischen Alkyl(Aryl)-Rest und zum Übergangsmetall aufweist und zugleich mit dem Metallatom über zwei zusätzliche $p_\pi-d_\pi$ -Bindungen verbunden ist, wodurch die Edelgaskonfiguration erhalten bleibt, die dem experimentell festgestellten Diamagnetismus der Komplexe entspricht, führen wir folgende Argumente an:

1. Totalanalysen belegen für alle Verbindungen die Zusammensetzung $\text{XM}(\text{CO})_4\text{CR}$ (X=Cl, Br, J; M=Cr, Mo, W; R=CH₃, C₆H₅).
2. Alle Massenspektren sowie zwei kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen ergaben relative Molekülmassen, die der monomeren Struktur entsprechen.
3. Die Dipolmomente, gemessen in Benzol bei 20°C, liegen im Bereich von 4–6 D.
4. Die IR-Spektren der neuartigen Carbin-Komplexe zeigen im νCO -Bereich stets eine sehr intensive Bande (E) bei ca. 2037–2051 cm^{-1} , daneben tritt eine weitere Bande (A₁) schwacher bis mittlerer Intensität bei ca. 2120 cm^{-1} auf. Die Zahl der Banden und deren Intensitätsverhältnis sprechen eindeutig für einen *trans*-disubstituierten Tetracarbonyl-Komplex $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}^1\text{L}^2$ mit $\text{L}^1 \neq \text{L}^2$. Die Verschiebung der Bande maximaler Intensität (E) zu größeren Wellenzahlen gegenüber einem vergleichbaren *trans*-substituierten Carben-Komplex wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCr}(\text{CO})_4[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)]^{[3]}$ beträgt etwa 150 cm^{-1} . Den starken Elektronenabzug des Carbin-Liganden vom Metallatom gleichen die CO-Liganden ihrerseits mit einer erheblichen Ladungsübertragung auf das Metallatom aus, wodurch sich der Bindungsgrad der CO-Bindung erhöht und die νCO -Frequenzen sehr stark ins Kurzwellige verschoben werden. Tabelle 1 gibt die νCO -Absorptionen einiger Carbin-Komplexe wieder.

Tabelle 1. IR-Spektren im νCO -Bereich (n-Hexan, cm^{-1}).

	A ₁	E
Br—W(CO) ₄ C—CH ₃	2125 s	2038 sst
J—W(CO) ₄ C—C ₆ H ₅	2119 m	2037 sst
Br—Cr(CO) ₄ C—C ₆ H ₅	2113 m	2051 sst
J—Cr(CO) ₄ C—C ₆ H ₅	2106 m	2046 sst

5. Bei den etwas besser beständigen Komplexen $\text{Br}-\text{W}(\text{CO})_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{J}-\text{W}(\text{CO})_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{J}-\text{W}(\text{CO})_4\text{C}-\text{CH}_3$ ließen sich im fernen IR die Wolfram-Halogen-Schwingungen zuordnen (Tabelle 2).

Tabelle 2. FIR-Spektrum im νMX -Bereich (cm^{-1}).

Br—W(CO) ₄ C—C ₆ H ₅	180
J—W(CO) ₄ C—C ₆ H ₅	144
J—W(CO) ₄ C—CH ₃	144

6. Auch ¹³C-NMR-Untersuchungen bestätigen unsere Strukturvorstellung (Tabelle 3). Zuzufolge der nahezu konstanten Lage der Carbin-Kohlenstoffresonanz bei wechselndem Halogen kann dieses nicht an das ursprüngliche Carben- und nunmehrige Carbin-Kohlenstoffatom gebunden, sondern muß direkt am Metall koordiniert sein.

Tabelle 3. ¹³C-NMR-Verschiebungen (CD₂Cl₂, ppm bezogen auf TMS, intern).

	C _{Carbin}	C _{CH₃}	C _{CO}
Cl—W(CO) ₄ C—CH ₃	288.8	38.8	194.0
Br—W(CO) ₄ C—CH ₃	288.1	38.6	192.7
J—W(CO) ₄ C—CH ₃	286.3	38.0	191.7

Hingegen finden sich für $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{X}$ -Systeme folgende ¹³C-NMR-Verschiebungen: X=Cl 126.0, X=Br 115.5, X=J 85.3 ppm^[4].

Bemerkenswert ist im übrigen die Lage der ¹³C-Resonanz des Carbin-Kohlenstoffs bei etwas höheren Feldstärken im Vergleich zur Resonanz des Carben-Kohlenstoffs in den Ausgangs-Komplexen. Die entsprechenden Resonanzen differieren bei Wolframkomplexen um ca. 45, bei Chromkomplexen um ca. 20 ppm. Der geringere Unterschied der Abschirmung bei den Chromkomplexen deutet auf eine Abnahme der elektronischen Stabilisierung; dies dürfte die Ursache ihrer wesentlich größeren Thermolabilität sein. Eine Messung der Kopplung der Kohlenstoffatome im Komplex $\text{Br}-\text{Cr}(\text{CO})_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ könnte zeigen, daß das Carbin-Kohlenstoffatom direkt an Phenyl gebunden ist.

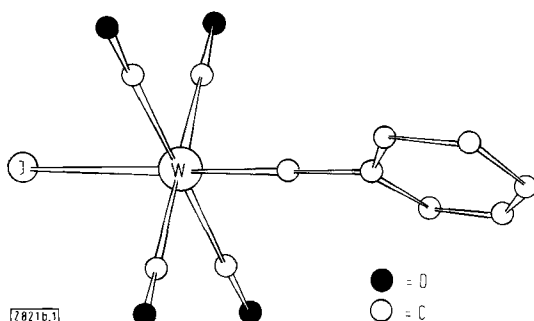
Die Resonanzen der Kohlenstoffatome der CO-Liganden fallen bei allen bisher untersuchten Verbindungen zu einem einzigen Signal zusammen. Somit sind alle CO-Liganden äquivalent, und die bereits aus den IR-Spektren erkennbare *trans*-Stellung des Halogen- und des Carbin-Liganden wird bestätigt.

7. Die ¹H-NMR-Spektren der Carbin-Komplexe zeigen die zu erwartenden Signale (Tabelle 4). Sie erscheinen zum Teil bei deutlich höherem Feld als die Resonanzen der entsprechenden Carben-Komplexe^[2] – wiederum ein Zeichen für die relativ hohe Elektronendichte am Carbin-Kohlenstoff, dessen Stabilisierung weitgehend zu Lasten des $\text{M}(\text{CO})_4\text{X}$ -Restes, jedoch kaum zu Lasten der Alkyl- oder Arylgruppe geht. Als Besonderheit findet man bei den Komplexen $\text{XW}(\text{CO})_4\text{C}-\text{CH}_3$ neben den Singulets der Methylgruppe Satelliten, die durch Kopplung der Methylprotonen mit dem Wolframisotop ¹⁸³W, Kernspin 1/2, erklärt werden können.

Tabelle 4. ^1H -NMR-Spektren, gemessen in CD_2Cl_2 .

	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$	$T[^\circ\text{C}]$		τ_{CH_3}	$T[^\circ\text{C}]$
$\text{Cl}-\text{W}(\text{CO})_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	2.54 (S)	-15	$\text{Cl}-\text{W}(\text{CO})_4\text{C}-\text{CH}_3$	7.77 (S)	-15
$\text{Br}-\text{W}(\text{CO})_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	2.45 (S)	-15	$\text{Br}-\text{W}(\text{CO})_4\text{C}-\text{CH}_3$	7.88 (S)	-15
$\text{J}-\text{W}(\text{CO})_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	2.47 (M)	-15	$\text{J}-\text{W}(\text{CO})_4\text{C}-\text{CH}_3$	8.12 (S)	-15
$\text{Br}-\text{Mo}(\text{CO})_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	2.43 (M)	-30	$\text{Br}-\text{Cr}(\text{CO})_4\text{C}-\text{CH}_3$	7.42 (S)	-20
$\text{Br}-\text{Cr}(\text{CO})_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	2.45 (M)	-30	$\text{J}-\text{Cr}(\text{CO})_4\text{C}-\text{CH}_3$	7.56 (S)	-15
$\text{J}-\text{Cr}(\text{CO})_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	2.28 (M)	-15			

8. Die Röntgen-Strukturanalyse an $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{C})\text{W}(\text{CO})_4\text{J}]$ erhärtet die übrigen Befunde. Raumgruppe: Pbca ; $a=2010.3$, $b=1211.8$, $c=1126.4$ pm; $Z=8$; $d_{\text{gem}}=2.46$, $d_{\text{ber}}=2.48$ gcm^{-3} ; R-Faktor derzeit: $R_1=0.11$ für 704 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe. Abbildung 1 gibt die pseudooktaedrische Molekülstruktur wieder.

Abb. 1. Schematische Darstellung der Molekülstruktur von $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{C})\text{W}(\text{CO})_4\text{J}]$.

Der Abstand des Carbin-Kohlenstoffs zum Wolfram ist mit 188 ± 10 pm kürzer als die $\text{W}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Abstände (214 ± 10 pm), die ihrerseits etwas länger sind als die entsprechenden Abstände in $\text{W}(\text{CO})_6$ (205.8 ± 0.3 pm)^[5]. Die einzelnen Metall-Ligand-Gruppierungen weichen maximal 20° von der idealen linearen Anordnung ab. Der Abstand $d_{\text{W-J}}$ beträgt 284 ± 2 pm.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff und mit getrockneten (Na , P_4O_{10}) sowie N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. 2–3 g Methoxycarben-Komplex in 50 ml Pentan werden portionsweise mit Bortrihalogenid umgesetzt (BBR_3 bei ca. -15°C , BCl_3 und BJ_3 bei ca. $+10^\circ\text{C}$). Wegen alsbald beginnender Zersetzung muß das Reaktionsgemisch bei -20 bis -40°C aufgearbeitet werden. Das durch Trocknen am Hochvakuum erhaltene Rohprodukt wird durch Chromatographie in Pentan/Methylenchlorid an Kieselgel gereinigt. Bei unvollständiger Umsetzung (evtl. BJ_3) werden die Ausgangskomplexe zuerst eluiert, während die neuen Komplexe nur langsam wandern. Nach Entfernen der obersten Kieselgelschicht wird bei -30°C eluiert,

das Eluat im Hochvakuum bei -20°C auf ca. 1.5 ml eingengt. Bei Zugabe von 10–15 ml Pentan und Abkühlen auf -100°C fallen die Carbin-Komplexe feinkristallin aus. Sie werden gewaschen (ca. 4 ml Pentan, -100°C) und getrocknet (Hochvakuum, -20°C , 1–2 Tage). Die Ausbeuten variieren von 20–70%.

Eingegangen am 3. April, ergänzt am 2. Mai 1973 [Z 821 b]

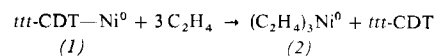
Tris(äthylen)nickel(0)

Von Karl Fischer, Klaus Jonas und Günther Wilke^[*]

Zeise fand 1827 die erste Übergangsmetall-Verbindung mit komplexgebundenem Äthylen $\text{KPtCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[1]}$. Die Mehrzahl aller seither bekannt gewordenen Übergangsmetall-Olefin-Komplexe enthält zusätzlich zum Olefin stabilisierende Liganden wie z. B. Phosphane. Binäre Komplexe kennt man lediglich von speziellen Olefinen wie cyclischen Polyolefinen oder solchen, die eine gespannte Doppelbindung aufweisen. Die zuerst beschriebenen Komplexe dieses Typs sind all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien-nickel(0)^[2] (1), Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)^[2] und Tris(bicyclohepten)nickel(0)^[3].

Wir berichten hier über den ersten binären Metall-Äthylen-Komplex, Tris(äthylen)nickel(0) (2), der wie Tetracarbonylnickel in der Reihe der Carbonyl-Nickel-Komplexe als Stammverbindung aller Olefin-Nickel(0)-Komplexe angesehen werden kann.

Die Umsetzung einer tiefroten Lösung von (1) in Diäthyläther mit Äthylen bei 0°C führt zu einer hellgelben Lösung, deren ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß das Cyclododecatrien (CDT) weitgehend durch Äthylen vom Nickel verdrängt worden ist und daß nun drei Äthylen-Moleküle am Nickel gebunden sind.



Kühlt man die Lösung auf -78°C ab, so kristallisiert (2) in langen, farblosen Nadeln aus. Das ^1H -NMR-Spektrum des isolierten Komplexes (2) in Deuteriotoluol zeigt bei -30°C für die Äthylen-Protonen ein Singulett bei $\tau=6.89$. Enthält die Lösung zusätzlich freies Äthylen, so verschiebt sich das Signal nach tieferem Feld unter gleichzeitiger Linienverbreiterung. Wir führen dies auf einen Austausch zwischen freiem und komplexgebundenem

[1] 60. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. – 59. Mitteilung: F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter u. K. Weiß, *Angew. Chem.* 85, 617 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 7 (1973).

[2] E. O. Fischer u. A. Massböhl, *Chem. Ber.* 100, 2445 (1967).

[3] H. Fischer, Dissertation, Technische Universität München 1973, in Vorbereitung.

[4] G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.* 69, 1947 (1965); K. Hatada, K. Nagata u. H. Yuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* 43, 3195, 3267 (1970).

[5] S. P. Arnesen u. H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.* 20, 2711 (1966).

[*] Prof. Dr. G. Wilke, Dipl.-Chem. K. Fischer und Dr. K. Jonas
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1