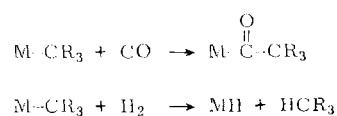


Die lange Suche nach stabilen Alkyl-Übergangsmetall-Verbindungen (Nobel-Vortrag)^[**]

Von Geoffrey Wilkinson^[*]

Chemische Verbindungen mit Einfachbindungen zwischen einem gesättigten Kohlenstoff- und einem Übergangsmetallatom sind außerordentlich wichtig. Neben dem Hinweis auf ihre Bedeutung für die Natur – beispielsweise die herausragende Rolle der Kobalt-Kohlenstoff-Bindung im Vitamin B₁₂ sowie anderer Metall-Kohlenstoff-Bindungen in biologischen Systemen – genügt zur Verdeutlichung, wenn wir uns in Erinnerung rufen, daß während der Dauer meines Vortrags Tausende, wenn nicht Zehntausende Tonnen von industriellen Produkten durch Prozesse erzeugt oder umgewandelt werden, bei denen in irgendeinem Teilschritt eine Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung vorkommt. Polyäthylen und Polypropylen sind in Form von Haushaltsgegenständen, Verpackungsmaterial, Kinderspielzeug usw. wohl auch Nichtchemikern alltäglich geworden. Zu ihrer Herstellung braucht man Katalysatoren, die beim Ziegler-Natta-Verfahren^[***] Titan, beim Phillips-Verfahren Chrom enthalten. Übergangsmetallderivate ermöglichen als Katalysatoren die Erzeugung synthetischer Gummis sowie vieler anderer Polymerkunststoffe und ebenso einer Vielfalt einfacherer Verbindungen, die in der Industrie als Lösungsmittel oder Zwischenprodukte Verwendung finden. Alkohole z. B. lassen sich mit Kobalt- oder Rhodium-Katalysatoren aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff synthetisieren, Essigsäure ist durch Carbonylierung von Methanol mit Rhodium-Katalysatoren erhältlich, an Nickel-Katalysatoren dimerisiert Acrylnitril unter Bildung von Adipinsäuredinitril, das zu Nylon weiterverarbeitet werden kann. Nicht zu vergessen die in eindrücklicher Quantität in Raffinerien und in der petrochemischen Industrie aus Erdöl durch katalytische Umwandlungen an Platin, Platin-Rhenium oder Platin-Germanium auf Aluminiumoxid-Trägern gewonnene Palette von Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten.

Bei allen diesen katalytischen Prozessen wird jedes einzelne Molekül in einem Teilschritt in die Bildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung einbezogen. Voraussetzung für einen katalytischen Prozeß ist natürlich, daß solche Bindungen instabil sind – genauer, daß sie labil und daher chemischen Reaktionen leicht zugänglich sind, z. B.



Hier möchte ich jedoch nicht über Katalyse, sondern vielmehr über die Synthese einfacher, stabiler Moleküle mit Einfachbindungen zwischen Metall und gesättigtem Kohlenstoff berichten. Die Darstellung beständiger Alkylmetallverbindungen und im Zusammenhang damit die Frage nach der Natur

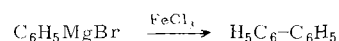
der Bindung eines Übergangsmetalls an Kohlenstoff sind ein altes Problem.

Die ersten Versuche dazu wurden sehr bald nach *Franklands* epochemachender Entdeckung von Diäthylzink unternommen. So schrieb *Buckton* 1859: „A rich harvest can scarcely fail to be reaped from submitting to the action of diethylzinc the metallic compounds of the other groups“^[1]. Und doch blieben seine Arbeiten wie die anderer Forscher des 19. Jahrhunderts, was die Übergangsmetalle, Kupfer, Silber und Platin betrifft, erfolglos.

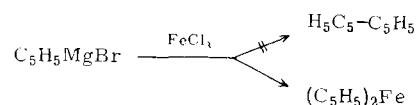
Aber wir dürfen nicht vergessen, daß eine Organoübergangsmetallverbindung, obwohl völlig anderen Typs, bereits viel früher vom dänischen Pharmazeuten *Zeise* dargestellt worden war. Er erhielt durch Umsetzung von Alkohol mit Chloroplatinat die nun als *Zeises* Salz bekannte Verbindung $\text{K}[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3]$. Ihre Konstitution wurde in der Folgezeit immer wieder diskutiert, es hat jedoch rund 125 Jahre gedauert, ehe die Struktur des Komplexes aufgeklärt werden konnte und die Art der Bindung des Äthylens an das Metall deutlich wurde.

William Pope und seinen Mitarbeitern *Peachy* und *Gibson* an der Municipal School of Technology in Manchester gelang es als ersten, stabile Alkylmetallverbindungen von Platin^[2] und Gold^[3] zu isolieren. Bis zur Röntgen-Strukturbestimmung des Trimethylplatinderivats $[(\text{CH}_3)_3\text{PtCl}]_4$ sind dann noch einmal 40 Jahre vergangen. Beim Meeting der Chemical Society am 21. März 1907 in London, wo sie ihre Ergebnisse bekannt machten, gratulierte der Vorsitzende, Sir *Henry Roscoe*, den Autoren zur Erschließung eines ganz neuen Forschungsgebietes – „... which might indeed be said to be a wonderful find“. Diese Erwartung blieb lange unerfüllt. Noch 1955 konnte man schreiben^[4]: „It will be apparent from this overall picture of alkyls and aryls of the transition metals that the often heard generalization that they are much less stable and accessible than those of non-transition metals is quite true“.

Der Hauptgrund für das Mißlingen der Versuche, stabile Alkyl- oder Arylverbindungen zu isolieren, für deren Existenz bei niedriger Temperatur in Lösung es Anhaltspunkte gab, ist darin zu sehen, daß die Umsetzung von Übergangsmetallhalogeniden mit einem Grignard-Reagens oder mit Alkylolithium gewöhnlich entweder zu Kupplungsprodukten oder zu Folgeprodukten aus deren Zerfall führte. Ein typisches Beispiel ist die Bildung des Kupplungsproduktes Biphenyl unter Verwendung von Eisen(III)-chlorid.



In Anlehnung an diese Reaktion versuchten *Kealy* und *Pauson*^[5] Dihydrofulvalen herzustellen und fanden so stattdessen ihren Zugang zu Bis(cyclopentadienyl)eisen.

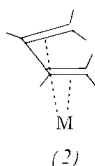
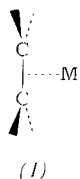


[*] Prof. Dr. G. Wilkinson
Inorganic Chemistry Laboratories
Imperial College of Science and Technology
London SW7 2AY (England)

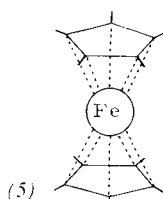
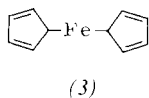
[**] Copyright © The Nobel Foundation 1974. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.

[***] *Karl Ziegler* und *Giulio Natta* erhielten 1963 den Nobel-Preis für Chemie.

Vielleicht sollte ich hier einfügen, daß meine eigenen Schlußfolgerungen zur Struktur dieser Eisenverbindung auf zwei Voraussetzungen beruhten: zum einen meiner Kenntnis der Unbeständigkeit von Übergangsmetallalkyl- und -arylderivaten, zum anderen meiner intuitiven, damals noch unbestätigten Auffassung der Natur der Bindung von Äthylen in Zeises Salz sowie von Butadien in der Reihlenschen Verbindung $C_4H_6Fe(CO)_3$. Ich war überzeugt, daß Äthylen „seitlich“ gebunden sein müßte (1), und daß Butadien in seiner *cis*-Form als Chelat über beide Doppelbindungen am Metall fixiert sein sollte (2).



Dies hat sich dann später als richtig erwiesen. So schien es mir geboten, auch die Doppelbindungen der Cyclopentadienylringe in der ursprünglich von Kealy und Pauson sowie von Miller, Tebboth und Tremaine vorgeschlagenen Struktur (3) wie im Falle des Butadiens in die Bindung zum Metall einzubeziehen, woraus sich eine „Sandwich“-Struktur (4) ergab.

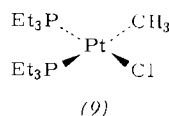
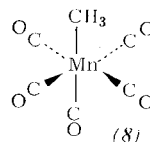
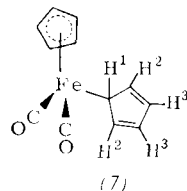
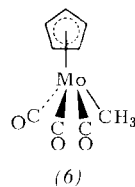


Nachdem ich Linus Paulings^[*] berühmtes Buch „The Nature of the Chemical Bond“ gelesen und so von Resonanz erfahren hatte, war ich imstande, Resonanzformeln von (4) hinzuschreiben, woraus direkt die Idee entsprang, daß alle Kohlenstoffatome äquivalent sein könnten – wie in (5), der wohlbekannten Struktur des Moleküls, das jetzt unter der Bezeichnung Ferrocen^[**] geläufig ist.

Während der nächsten paar Jahre wurden gleich mehrere stabile Übergangsmetallverbindungen mit Alkyl- oder Arylgruppen synthetisiert. Die erste davon war das Phenyltitanalkoxid $C_6H_5Ti(OC_3H_7)_3$ ^[6], andere folgten bald. Alle hatten sie im wesentlichen einen speziellen Typ von Liganden gemeinsam, nämlich solche, die man als π -Säuren oder π -bindende Liganden zusammenfassen kann, z. B. π - C_5H_5 , CO, PEt_3 etc. Repräsentative Beispiele sind die Komplexe (6) bis (9).

Verbindung (7) erwies sich als besonders interessant: Wir beobachteten nur zwei 1H -NMR-Signale, während allein die σ - C_5H_5 -Gruppe ein komplizierteres Spektrum zeigen sollte; das IR-Spektrum hingegen war mit der Struktur (7) in Einklang. In der Photographie kennt man den analogen Effekt,

daß bei Aufnahme eines sich drehenden Rades mit kurzer Belichtungszeit (IR) das Bild scharf, bei längerer Belichtungszeit (NMR) jedoch verschwommen wird. So zog ich den Schluß, daß die σ - C_5H_5 -Gruppe ziemlich langsam unter 1,2-Verschiebung rotiert. Dies war die erste Begegnung mit einem



Phänomen, das unter dem Begriff „fluktuierende Moleküle“ bekannt geworden ist. Unser Prototyp wird „ring whizzers“ genannt.

Es festigte sich mehr und mehr die Meinung, daß zur Stabilisierung von Alkyl- oder Arylgruppen am Metall die Anwesenheit anderer, „stabilisierender“ Gruppen notwendig sei. In einer Publikation aus dem Jahre 1968 wird noch festgestellt^[7]: „By any criterion, simple transition metal alkyls are unstable“ und „In contrast to the simple alkyls, some metal complexes bearing other ligands in addition to alkyl or aryl groups are strikingly stable“.

Nicht hinreichend beachtet wurde aber, daß die Anwesenheit solcher „stabilisierender Liganden“ keine Garantie für Beständigkeit bedeutet, da andere Einflüsse mit im Spiel sind. Fürwahr, die Aktivität so mancher Metallkomplexe mit π -bindenden Liganden bei katalytischen Reaktionen ist in der Labilität der Metall-Kohlenstoff-Bindungen begründet.

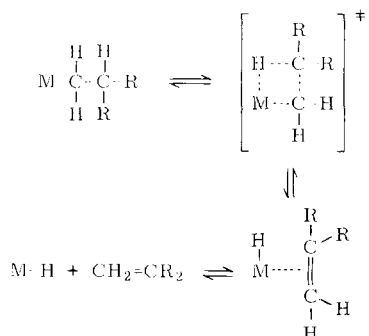
Angesichts all der intensiven Studien an Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen und der Argumentation um ihre Stabilität nimmt es wunder, daß man nur wenige Bindungsenergien kennt. Aus den erreichbaren thermodynamischen Daten geht hervor, daß derartige M—C-Bindungen nicht besonders schwach sind und die Bindungsenergien denen von Nicht-übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen nahekommen. Der Einwand, diese Energiewerte stammten doch von Verbindungen mit „stabilisierenden“ π -bindenden Liganden und seien gerade daher abnormal hoch, ist nicht aufrecht zu halten. Es gibt keinen Grund zu solcher Annahme, noch auch dafür, daß Kohlenstoff sich in seiner Bindungsfähigkeit an Übergangsmetalle so außerordentlich von anderen Elementen der ersten Achterperiode wie Sauerstoff und Stickstoff oder den Halogenen unterscheiden sollte. Verbindungen von Sauerstoff und Stickstoff mit Übergangsmetallen hoher Wertigkeitsstufen sind hinlänglich bekannt, z. B. Alkoxyderivate wie $V(OR)_4$ bzw. Dialkylamide wie $W(NR_2)_6$. Geht man also davon aus, daß die Instabilität einfacher Alkylderivate keine thermodynamische Ursache hat, so kommt man zum Schluß: sie sind kinetisch instabil.

Für Alkylmetallverbindungen stehen mehrere Zerfallswege offen, der wohl am häufigsten eingeschlagene im Falle von Übergangsmetallen ist die sogenannte Hydridtransfer-Alken-

[*] Linus Pauling erhielt 1954 den Nobel-Preis für Chemie.

[**] Dieser Name wurde von Dr. Mark C. Whiting im März oder April 1952 geprägt.

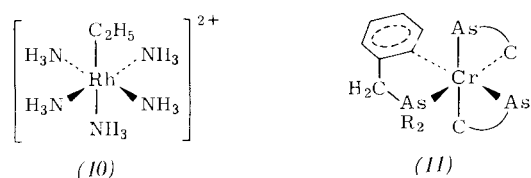
eliminierung. Dabei wird ein Wasserstoffatom vom β -Kohlenstoff der Alkylgruppe auf das Metall übertragen. Aus dem als Zwischenstufe auftretenden Hydrido-Alken-Komplex kann der Alkenligand entweichen: zurück bleibt ein Metallhydrid, das sich weiter bis zu Metall und Wasserstoff zersetzen kann.



Die Umkehrreaktion, nämlich die Bildung einer Alkylmetallverbindung aus Metallhydrid und Alken, ist der Schlüsselschritt in vielen Katalysezyklen mit Alkenen, Wasserstoff und einer Metallspezies. Beispiele dafür sind die homogene Hydrierung ungesättigter organischer Verbindungen sowie die Hydroformylierung, die Aldehyde oder Alkohole aus Alkenen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff zugänglich macht.

Zwei relevante Studien mögen die Zerfallsreaktion illustrieren. Erstens zeigt ein Vergleich der relativen Stabilitäten von in situ erzeugten Dialkylmanganverbindungen, daß Verbindungen wie $\text{Mn}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$, denen sich dieser Zerfallsweg nicht ohne weiteres öffnet, am stabilsten sind^[8]. Zweitens geht aus dem Vergleich der Zersetzungsprodukte zweier ähnlicher Alkylderivate – eines mit, das andere ohne β -Wasserstoffatom, $\text{Bu}_3\text{PCuCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ bzw. $\text{Bu}_3\text{PCuCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ – hervor, daß das erstgenannte via Hydridtransfer-Alkeneliminierung zerfällt, das zweite hingegen durch homolytische Spaltung über freie Radikale^[9].

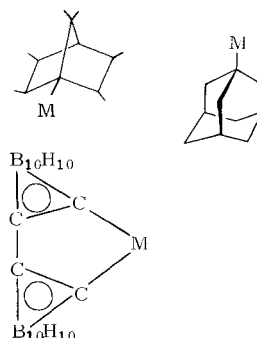
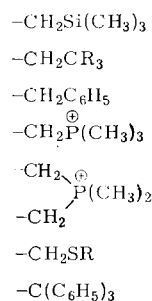
Wie leicht erkennbar ist, gehört zum H-Transfer-Schema ein Wechsel der Koordinationszahl des Metalls. Denn die Alkylgruppe beansprucht ja nur einen Koordinationsplatz, während in der Hydrido-Alken-Zwischenstufe zwei besetzt werden. Daraus folgt aber, daß die koordinative Absättigung des Metalls viele Alkylverbindungen vor derartigem Zerfall bewahren könnte. Wenn die für den Beginn der Zersetzungsreaktion benötigten Plätze von fest gebundenen Liganden gehalten werden, ist der Zerfallsweg blockiert. Die Stabilität der Alkylderivate mit π -bindenden Liganden – ich bin darauf bereits eingegangen – ist ein vorzügliches Exempel für diese Situation. Weitere Beispiele sind die Alkylverbindungen der substitutionierten, oktaedrisch koordinierten Metall-Ionen Cr^{III} , Co^{III} und Rh^{III} , etwa der kationische Komplex (10) vom Werner-Typ^[*].



Einem anderen Typ gehört das koordinativ gesättigte Chelat (11) an, das bis 350°C beständig ist.

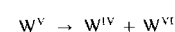
Eine andere Möglichkeit, Alkylderivate von Übergangsmetallen zu stabilisieren, sehen wir darin, die Hydridtransfer-Alken-

eliminierung auszuschließen. Wird der β -Kohlenstoff durch Silicium oder ein anderes Element ersetzt, das zur Doppelbindung mit Kohlenstoff *nicht* befähigt ist, so kann kein Alken entstehen, selbst wenn dieses Element ein Wasserstoffatom trüge. Die Alternative ist, keinen Wasserstoff am β -Atom zuzulassen. Die Brauchbarkeit dieses Konzepts fanden wir bei Verwendung der $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$ -Gruppe als Alkyl bestätigt^[10]. Wir konnten so erstmalig eine beträchtliche Zahl kinetisch stabiler Produkte isolieren, z. B. $\text{Cr}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$. Auch andere Gruppierungen, so natürlich auch das Kohlenstoff-Analogon $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$ (Neopentyl), erfüllen unser Kriterium. Bisher gibt es Übergangsmetallverbindungen mit folgenden „Alkylgruppen“:



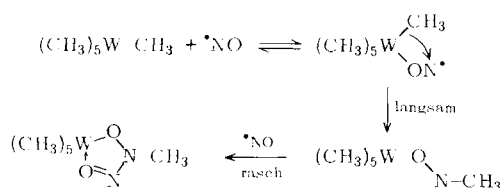
Es sei darauf hingewiesen, daß einige dieser Verbindungen, insbesondere mit Titan, als Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ zur Polymerisation von Alkenen nutzbar sind^[11].

Die einfachste aller Alkylgruppen ist selbstverständlich Methyl. Tetramethyltitan ist seit einigen Jahren bekannt; es zersetzt sich oberhalb -70°C sehr leicht. Blockiert man jedoch die restlichen zwei Koordinationsplätze der tetraedrischen Verbindung, z. B. mit Bipyridyl, so nimmt die thermische Beständigkeit wesentlich zu. Im Gegensatz zu seiner Instabilität legen schwingungsspektroskopische Studien^[12] an $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ nahe, daß die $\text{Ti}-\text{C}$ -Bindungsstärke, bestimmt aus der Valenzkraftkonstante, der entsprechenden Bindungsstärke in den Tetramethylderivaten von Si, Ge, Sn und Pb recht ähnlich ist. Jedoch ist die relativ unbeständigste dieser Verbindungen, Tetramethylblei, beim Siedepunkt 110°C ohne Zersetzung destillierbar. Die Instabilität von $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ ist so deutlich kinetisch bedingt und läßt sich auf seine mangelnde koordinative Sättigung zurückführen. Obwohl die Methylchloride $(\text{CH}_3)_3\text{MCl}_2$ von Niob und Tantal schon länger bekannt und recht stabil sind und wir auch bei der Charakterisierung eines wenig beständigen Tetramethylchroms Erfolg hatten, scheint es doch die Regel zu sein, stabile Methylverbindungen vor allem für den koordinativ gesättigten Zustand zu erwarten. Ein bevorzugter Kandidat war Wolfram, dessen Hexaalkoxy-, -dialkylamino- sowie -halogenderivate schon vorgelegen waren. Wir erreichten unser Ziel Hexamethylwolfram durch die „klassische“ Umsetzung von Methylolithium mit Wolframhexachlorid^[13]. Der Reaktionsablauf ist sehr unübersichtlich. Um am Ende $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ zu erhalten, ist es notwendig, nur die Hälfte des stöchiometrisch erforderlichen LiCH_3 zu verwenden, wahrscheinlich um die Bildung eines Methylmetallats, wie man sie für andere Metalle bereits kennt – z. B. $\text{Li}_4\text{Mo}_2(\text{CH}_3)_8$ – zu unterdrücken. Im letzten Schritt kommt es vermutlich auch zur Disproportionierung einer reduzierten Spezies:



[*] Alfred Werner erhielt 1913 den Nobel-Preis für Chemie.

Einmal isoliert, erweist sich Hexamethylwolfram als einigermaßen stabil und ist spektroskopisch gut charakterisierbar. Es zeigt auch interessante chemische Reaktionen. Bald wurde klar, daß die Verbindung – obschon oktaedrisch – koordinativ nicht abgesättigt ist, woraus sich ihre doch erstaunliche Reaktivität erklärt. Mit tertiären Phosphanen gelang es uns, heptakoordinierte Addukte $W(CH_3)_6PR_3$ darzustellen. Eine ungewöhnliche Umsetzung beobachteten wir mit Stickstoffoxid, die quantitativ $(CH_3)_4W[ON(CH_3)NO]_2$ ergibt, das zwei *N*-Nitroso-*N*-methyl-hydroxylaminato-Ringe enthält. Diese bilden sich möglicherweise durch primäre Koordination von NO, gefolgt von Methyl-Transfer.



Diese Reaktionssequenz kann sich nur einmal wiederholen, da dann KZ=8 erreicht wird, was offenbar die maximale Koordinationszahl für Wolfram(VI) ist. Die Synthese anderer Methyl-Übergangsmetall-Verbindungen erscheint prinzipiell möglich, doch wäre sie wohl mehr Kunst als Wissenschaft. Wir haben nur noch eine weitere Verbindung einer sehr hohen Oxidationsstufe, Oxotetramethylrhenium(VI) $O=Re(CH_3)_4$, synthetisiert. Die analogen Derivate von Wolfram, Molybdän, Osmium usw. sollten ebenfalls stabil sein.

Als Resümee können wir zusammenfassen, daß dem weit über hundert Jahre währenden Bemühen, stabile Alkyl-

Übergangsmetall-Verbindungen zu synthetisieren, schließlich doch Erfolg beschieden ist. Die lange vorherrschende Ansicht, die Bindung zwischen Übergangsmetall und Kohlenstoff sei schwach, ist nun unhaltbar geworden und gehört zum Alten Eisen. Wir können erwarten, daß Alkylmetallverbindungen anderen Typs dargestellt werden, und hoffen, daß sie über das ihnen gebührende Interesse hinaus zum Teil Anwendung als Katalysatoren oder neue Reagentien finden werden. Die Ergebnisse mit Alkyltitan- und -zirconiumderivaten bei der Alkenpolymerisation sowie mit Hexamethylwolfram auf Aluminiumoxid bei der Alkenmetathese ermutigen zu Optimismus.

Eingegangen am 26. Februar 1974 [A 20]

- [1] G. B. Buckton, Proc. Roy. Soc. London 9, 309 (1859).
- [2] W. J. Pope u. S. J. Peachy, Proc. Chem. Soc. London 23, 86 (1907); J. Chem. Soc. 1909, 371.
- [3] W. J. Pope u. C. S. Gibson, Trans. Chem. Soc. 91, 2061 (1907).
- [4] F. A. Cotton, Chem. Rev. 55, 551 (1955).
- [5] T. J. Kealy u. P. L. Pauson, Nature 168, 1039 (1951); zur unabhängigen, früheren Entdeckung von $C_{10}H_{10}Fe$ vgl. S. A. Miller, J. A. Tebbth u. J. F. Tremaine, J. Chem. Soc. 1952, 632.
- [6] D. F. Herman u. W. K. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3877 (1953).
- [7] G. W. Parshall u. J. J. Mrowca, Advan. Organometal. Chem. 7, 157 (1968).
- [8] M. Tamura u. J. Kochi, J. Organometal. Chem. 29, 111 (1971).
- [9] G. M. Whitesides, E. J. Panek u. E. R. Stedronsky, J. Amer. Chem. Soc. 94, 232 (1972).
- [10] G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland u. G. Wilkinson, Chem. Commun. 1970, 1369; J. C. S. Dalton 1972, 533.
- [11] Vgl. z. B. D. G. H. Ballard, 23rd Int. Congr. Pure Appl. Chem., Butterworths, London 1971.
- [12] H. H. Eysel, H. Siebert, G. Groh u. H. J. Berthold, Spectrochim. Acta 26, A, 1595 (1970).
- [13] A. J. Shortland u. G. Wilkinson, J. C. S. Dalton 1973, 872.

ZUSCHRIFTEN

Übergangsmetall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen^[**]

Von Gottfried Huttner, Hans Lorenz und Wolfgang Gartzke^[*]

Vor kurzem stellten E. O. Fischer et al.^[1] einen neuen Typ von Übergangsmetall-Komplexen der Zusammensetzung $(CO)_4(Hal)MCR$ sowie $(CO)_3[P(CH_3)_3](Hal)MCR$ ($M=Cr, Mo, W$; $Hal=Cl, Br, I$; $R=CH_3, C_6H_5, C_6H_4R'$) dar, deren Eigenschaften auf eine völlig neuartige Bindung zwischen einem sp-hybridisierten Kohlenstoffatom und dem Übergangsmetallatom hindeuten. Um die aus valenzelektronischen Gründen postulierte Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung und den vorgeschlagenen Aufbau dieser Komplexe endgültig zu sichern, haben wir an $(CO)_4(J)WCC_6H_5$ (1), $(CO)_4(J)CrCCH_3$ (2) sowie $(CO)_3[P(CH_3)_3](Br)CrCCH_3$ (3) vollständige, dreidimensionale Röntgen-Strukturanalysen durchgeführt.^[1a]

Die Reflexdaten wurden auf einem Weissenberg-Diffraktometer im Bereich $0 < \sin \theta / \lambda \leq 0.6$ gesammelt (MoK_α -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm), wobei die Verbindungen (2) und (3) konstant

auf $-40 \pm 5^\circ C$ gekühlt wurden. Nach Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur der gemessenen Intensitäten konnten alle drei Strukturen mit konventionellen Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden gelöst werden. Teilweise ((1) und (3)) oder volle anisotrope ((2)) Verfeinerung führte zu den R-Faktoren 0.078 für (1) (688 Reflexe), 0.05 für (2) (425 Reflexe) und 0.07 für (3) (1128 Reflexe).

Tabelle 1. Kristallographische Daten der *trans*-Halogeno-alkyl(aryl)carbin-Komplexe (1) bis (3). Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimale.

	(1)	(2)	(3)
a [pm]	2010(2)	791.1(9)	683.5(8)
b [pm]	1212(1)	1179.5(10)	1366.7(10)
c [pm]	1126(1)	1074.7(10)	1426.1(10)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	96.55(7)
γ [°]	90	90	90
V [pm ³]	2744(9) · 10 ⁶	1003(3) · 10 ⁶	1332(4) · 10 ⁶
d [gcm ⁻³]	2.478(9)	2.106(8)	1.758(8)
Raumgruppe	Pbca	Cmcm	P2 ₁
Z	8	4	4

Alle drei Komplexe besitzen leicht verzerrte pseudooktaedrische Konfiguration (Abb. 1–3). Das Halogenatom befindet sich in jedem Fall in *trans*-Position zur „Carbin“-Gruppe.

[*] Univ.-Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. H. Lorenz und Dipl.-Chem. W. Gartzke
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.