

des Methyl-Derivates $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ ^[2] erhalten werden. Eine zweite, rote Zone wird eingengt und unter gleichen Bedingungen erneut chromatographiert. Der zunächst als rotes Öl erhältliche Komplex (3) wird durch Umfällen (Diäthyläther/n-Pentan; 0°C) feinkristallin und ist nach Kristallisation aus Diäthyläther/n-Pentan (1:2) bei -100°C sowie mehrstündiger Trocknung im Hochvakuum (0°C) analysenrein. Ausbeute 1.08 g (62 %).

Eingegangen am 24. Januar 1975 [Z 192]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 334-88-3 / (2): 12128-26-6 / (3): 54774-63-9.

[1] 7. Mitteilung der Reihe: Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. 6. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. Organometal. Chem. 84, C 25 (1975).

[2] E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 47 (1955).

[3] M. F. Lappert u. J. S. Poland, Advan. Organometal. Chem. 9, 397 (1970); zit. Lit.

[4] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 86, 556 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 599 (1974); Chem. Ber. 108, 486 (1975).

[5] R. B. King u. M. B. Bisnette, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5694 (1964); Inorg. Chem. 5, 300 (1966).

[6] M. F. Lappert u. J. S. Poland, Chem. Commun. 1969, 1061.

[7] Aus dem Verhalten höherer Diazoalkane gegenüber (2) geht eindeutig hervor, daß der Primärschritt der Reaktion eine CO-Substitution ist. Die intermediär gebildeten Diazo-Komplexe $C_5H_5W(CO)_2(H)(N_2=CRR')$ können sich entweder intra- oder intermolekular unter Beteiligung des Hydrid-Liganden stabilisieren (W. A. Herrmann u. H. Biersack, noch unveröffentlicht).

[8] T. J. DeBoer u. H. J. Backer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 73, 229 (1954).

[9] Anmerkung bei der Korrektur (18. März 1975): Inzwischen gelang auch die Darstellung der zu (3) analogen Molybdän-Verbindung [Rotes Öl, $T_p = 17-18^\circ C$, 1H -NMR ($CDCl_3$; ext.-TMS): Singulets bei $\tau = 4.30$ und 6.58 ppm, Int. 5:3; IR (Benzol): 1978 sst, 1887 sst, 1643 cm^{-1} sst, Sch; Summenformel $C_8H_8MoN_2O_2$ (aus MS und Elementaranalyse)].

Kationische Carbin-Metall-Komplexe – *trans*-Trimethylphosphan-methylcarbin-tetra- carbonylchrom(1)-tetrahalogenoborate aus *trans*-Trimethylphosphan-methylmethoxycarben- tetracarbonylchrom(0) und Bortrihalogeniden^[1]

Von Ernst Otto Fischer und Konrad Richter^[*]

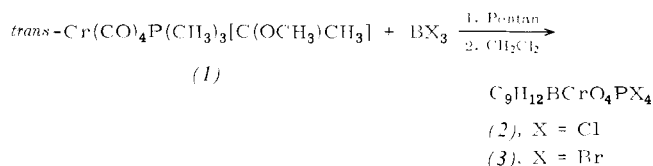
Durch Umsetzung von Methyl(Phenyl)methoxycarben-pentacarbonyl-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram^[2] mit Bortrihalogeniden in Alkanen bei tiefer Temperatur konnten in unserem Laboratorium erstmals stabile Vertreter einer Verbindungsklasse isoliert werden^[3], die als Ligand den dreifach am Metall gebundenen Rest $\equiv C-R$ ($R = CH_3$, C_6H_5), einen Carbinliganden, aufweist. Seither wurden durch Reaktion von Lithium-benzoylpentacarbonylwolframat(1) mit Triphenyldibromphosphoran^[4] und durch Wasserabspaltung aus Organylhdroxycarben-pentacarbonylwolfram(0)-Komplexen mit Dicyclohexylcarbodiimid^[5] zwei neue Möglichkeiten zur Synthese von Carbinkomplexen eröffnet. Ungeachtet des Weges, auf dem diese Verbindungen entstehen, zeigt der Reaktionsablauf ihrer Bildung drei prinzipiell analoge Schritte:

1. Abspaltung der OR' -Gruppe ($R' = CH_3$ ^[3], Li ^[4], H ^[5]) mit dem die Bindung zum ehemaligen Carbenkohlenstoff vermittelnden Elektronenpaar;
2. Eliminierung eines CO-Moleküls aus dem Komplex;
3. Eintritt einer formal anionischen Gruppe X^- ($X = Cl$, Br , I ^[3, 4] oder $(CO)_5WCRO$ ^[5]) in die zum neuentstandenen Carbinliganden *trans*-ständige Position.

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. K. Richter
Anorganisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

Es stellte sich die Frage, wie Carbenkomplexe reagieren würden, in denen ein Ligand mit anderem, höherem σ -Donor/ π -Acceptor-Verhältnis in *trans*-Stellung zum Carbenliganden Schritt 3 zumindest erschweren würde.

Durch Umsetzung von *trans*- $Cr(CO)_4P(CH_3)_3[C(OCH_3)CH_3]$ ^[6] mit BX_3 ($X = Cl$, Br) in Pentan bei tiefer Temperatur erhielten wir in einer Reaktion, die ähnlich der Darstellung von Carbinkomplexen verlief, bei der jedoch CO-Entwicklung nicht beobachtet wurde, gelbe, diamagnetische Produkte, für die nach sorgfältiger Reinigung durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 bei Totalanalysen die Summenformel $C_9H_{12}BCrO_4PX_4$ gefunden wurde.



Ihre Struktur konnte durch IR-, 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie aufgrund ihres chemischen Verhaltens aufgeklärt werden.

Die IR-Spektren von (2) und (3) (in CH_2Cl_2 , LiF-Prisma) weisen im ν_{CO} -Bereich eine sehr intensive Bande (E_u) bei 2045 bzw. 2044 cm^{-1} auf, daneben eine sehr schwache Absorption (A_{1g}) bei 2116 bzw. 2115 cm^{-1} sowie eine Schulter (B_{1g}) bei 2070 cm^{-1} . Die Zahl der Banden und deren Intensitätsverhältnisse sprechen für oktaedrisch *trans*-disubstituierte Tetracarbonylkomplexe. Die Verschiebung der sehr intensiven E_u -Bande gegenüber der entsprechenden Bande von (1) beträgt rund 150 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen.

Die 1H -NMR-Spektren von (2) und (3), die in Tabelle 1 dem von (1) gegenübergestellt sind, zeigen, daß durch die Reaktion zwar einerseits die Methoxygruppe entfernt worden ist, andererseits jedoch der *trans*-ständige Phosphanligand im Komplex verblieben ist. Die besonders bei den Protonen der an den ehemaligen Carbenkohlenstoff gebundenen Methylgruppe, aber auch bei den Phosphanprotonen beobachtbaren Verschiebungen nach tieferem Feld weisen auf eine Positivierung des gesamten Komplexes hin.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von (2) und (3) enthalten vier Resonanzsignale (Zuordnung in Tabelle 2). Das Auftreten nur

Tabelle 1. 1H -NMR-Daten der Komplexe (1)–(3) in CD_2Cl_2 bei $-40^\circ C$ (τ -Werte bez. auf $CH_2Cl_2 = 4.57$; Intensitäten und Multiplizität (s = Singulett, d = Dublett; Kopplungskonstanten in Hz).

	OCH_3	CH_3	PCH_3
(1)	5.34 (1s)	7.09 (1s)	8.51 (3d) $^2J_{PH} = 7.5$
(2)	—	6.75 (1d) $^2J_{PH} = 4.5$	8.32 (3d) $^2J_{PH} = 9.5$
(3)	—	6.72 (1d) $^2J_{PH} = 4.5$	8.30 (3d) $^2J_{PH} = 9.5$

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe (1)–(3) in CD_2Cl_2 bei $-40^\circ C$ (ppm bez. auf TMS int. [(1)] bzw. $CD_2Cl_2 = 54.26$ ppm [(2), (3)]; Kopplungskonstanten in Hz).

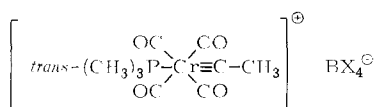
	CrC	CO	OCH_3	CCH_3	PCH_3
(1)	352.07 $^2J_{PC} = 12.2$	222.94 $^2J_{PC} = 12.2$	65.16	48.87	19.96 $J_{PC} = 24.4$
(2)	365.42 [a]	209.38 $^2J_{PC} = 17.9$	—	47.03	17.30 $J_{PC} = 29.8$
(3)	[b]	209.35 $^2J_{PC} = 17.1$	—	46.61	17.10 $J_{PC} = 26.9$

[a] J nicht feststellbar; [b] Resonanz wurde nicht gefunden.

einer Resonanz für die CO-Kohlenstoffatome zeigt die Äquivalenz der CO-Gruppen, was gut mit dem IR-spektroskopischen Befund übereinstimmt, daß bei der Reaktion die *trans*-Disubstitution erhalten bleibt.

Es fällt auf, daß die Verbindungen (2) und (3) in ihren spektroskopischen Daten fast völlig übereinstimmen. Dies läßt den Schluß zu, daß der die CO-Gruppen, die Protonen und die Kohlenstoffatome enthaltende Verbindungsteil wenigstens in Lösung vom halogenhaltigen Teil unabhängig und eventuell in beiden Verbindungen identisch ist.

Aufgrund dieser Argumente schreiben wir den neuen Komplexen die Struktur



zu. Wir nehmen an, daß sich in Pentan zunächst ein „Addukt“ *trans*-Cr(CO)₄P(CH₃)₃[C(OCH₃)CH₃]·BX₃ bildet, das aber wegen seiner Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und der bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukte nicht untersucht werden kann. Beim Lösen in CH₂Cl₂ dissoziiert das „Addukt“, wobei selbst bei –20°C in rascher Reaktion das primär gebildete {BX₃OCH₃} mit überschüssigem BX₃ zu BX₄[–] und B(OCH₃)₃ disproportionieren dürfte.

Der salzartige Charakter von (2) und (3) ist aus der elektrolytischen Leitfähigkeit ihrer Lösungen in CH₂Cl₂ zu folgern: An stark verdünnten Lösungen beobachteten wir lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration.

Einen endgültigen Strukturbeweis brachte uns die Reaktion von (2) mit wasserfreiem C₂H₅OH. Sie führt – wie IR-, ¹H-NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen sowie die Totalanalyse beweisen – zu *trans*-Cr(CO)₄P(CH₃)₃[C(OC₂H₅)CH₃] (4), also zurück zu einem Carbenkomplex, bei dem die OCH₃-Gruppe (des Ausgangskomplexes (1)) durch die OC₂H₅-Gruppe ersetzt ist.

(4): IR (in Hexan; ν_{CO}): 2008 ss (A_{1g}), 1936 s (B_{1g}), 1891 sst, br (E_u) cm^{–1}. ¹H-NMR (in [D₈]-Toluol, 0°C; τ-Werte, TMS int.): 5.28 q OCH₂, 7.18 s CCH₃, 8.85 t OCH₂CH₃, 9.00 d (J = 7.5 Hz) P(CH₃)₃. Das Massenspektrum zeigt das Molekül-Ion (m/e = 312) und den sukzessiven Verlust von 4 CO (284, 256, 228, 200); es folgt die Abspaltung von C₂H₅ (171), von COC₂H₅ (143) sowie des gesamten Carbenliganden (128).

Der neue ionische Verbindungstyp ähnelt in vielen Eigenschaften den ungeladenen Carbinkomplexen. Er macht deutlich, daß bei Blockierung der *trans*-Stellung in Carbenkomplexen die Umsetzung mit BX₃ bei der Abspaltung der OCH₃-Gruppe stehen bleibt. Untersuchungen an π-C₅H₅Mn(CO)₂-C(OCH₃)C₆H₅^[7] sowie an π-C₆H₅(CH₃)₃Cr(CO)₂-C(OCH₃)C₆H₅^[8] weisen darauf hin, daß dieses Reaktionsprinzip verallgemeinert werden kann. Zugleich ergeben sich wertvolle Hinweise zum Mechanismus der Carbinkomplexbildung. Schließlich eröffnet seine Reaktion mit Nucleophilen, wie die Umsetzung von (2) mit Äthanol exemplarisch zeigt, eine neue Möglichkeit zur Synthese von Carbenkomplexen.

Arbeitsvorschriften:

Alle Arbeiten sind unter N₂ und mit getrockneten (CaH₂, P₄O₁₀) sowie N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen! 1. Auf einer kühlbaren Fritte wird in die Lösung von 3 g (1) in 75 ml Pentan bei –25°C BCl₃ eingeleitet (bzw. BBr₃ im geringen Überschuß einpipettiert). Wenn sich die anfangs orangefarbene Lösung völlig entfärbt hat, wird das Pentan abgesaugt und der gelblichweiße Niederschlag mit Pentan gewa-

schen. Das Produkt wird schließlich mit wenig CH₂Cl₂ von der Fritte gelöst. Die bei –78°C langsam kristallisierende Substanz wird noch zweimal aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Abgießen der Mutterlauge, dreifaches Waschen mit Pentan bei –78°C und mehrstündiges Trocknen am HV liefert schöne hellgelbe Kristalle. Aus den Mutterlaugen kann durch Pentanzugabe noch weitere Substanz (gelbes Pulver) erhalten werden. Ausbeute: 72% (2) bzw. 60% (3).

2. Zu 2 g (2) gibt man bei –30°C 100 ml abs. C₂H₅OH. Beim langsamen Erwärmen unter Rühren auf 0°C geht (2) mit orangeroter Farbe in Lösung. Nach Zugabe von etwas Pentan wird die Lösung bei 0°C in eine NaH₂PO₄/Na₂HPO₄-Pufferlösung eingerührt. Die sich abscheidende orangefarbene Pentanphase enthält hauptsächlich (4) neben wenig Cr(CO)₅P(CH₃)₃. Die wäßrige Phase wird noch dreimal mit Pentan extrahiert, dann trocknet man die vereinigten Extrakte über Na₂SO₄. Die Trennung von Cr(CO)₅P(CH₃)₃ und Zersetzungsprodukten gelingt durch Chromatographie bei 0°C über Kieselgel mit Pentan als Laufmittel. Ausbeute: 65% (4).

Eingegangen am 18. November 1974 [Z 156]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 51717-33-0 / (2): 54460-86-5 / (3): 54460-81-6 / (4): 54460-88-7
BCl₃: 10294-34-5 / BBr₃: 10294-33-4 / C₂H₅OH: 64-17-5.

[1] 6. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carbin-Komplexe. – 5. Mitteilung: E. O. Fischer, H. J. Kalder u. F. H. Köhler, J. Organometal. Chem. 81, C 23 (1974).

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

[3] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner u. H. Lorenz, Angew. Chem. 85, 618 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 564 (1973).

[4] H. Fischer u. E. O. Fischer, J. Organometal. Chem. 69, C 1 (1974).

[5] E. O. Fischer, K. Weiss u. C. G. Kreiter, Chem. Ber. 107, 3554 (1974).

[6] E. O. Fischer u. H. Fischer, Chem. Ber. 107, 657 (1974).

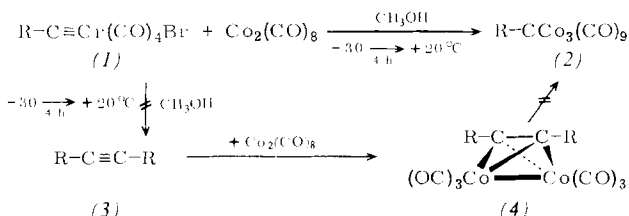
[7] E. O. Fischer u. E. W. Meineke, noch unveröffentlicht.

[8] E. O. Fischer u. P. Stückler, noch unveröffentlicht.

Übertragung von Carbinliganden von Chrom auf Kobalt^[1]

Von Ernst Otto Fischer und Albrecht Däweritz^[*]

Es ist uns erstmals gelungen, Carbinliganden von einem Metall auf ein anderes zu übertragen: *trans*-Bromomethyl- und -phenylcarbin-tetracarbonylchrom-Komplexe (1a, b)^[2] reagieren in Methanol unter sehr milden Bedingungen (–30 bis +20°C, 4 h) mit Octacarbonyldikobalt zu den seit langem bekannten^[3–5] μ₃-Methinyl-enneacarbonyltrikobalt-Komplexen (2a, b). Die Produkte wurden ¹H-NMR-spektroskopisch [(CD₃)₂CO, TMS intern, (2a): δ = 3.73 ppm (⁶: 3.65)], IR-spektroskopisch (Tabelle), massenspektrometrisch [M⁺ (2a): m/e = 456, (2b): m/e = 518, Fragmentierungen identisch mit



(a), R = CH₃

(b), R = C₆H₅

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. A. Däweritz
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21