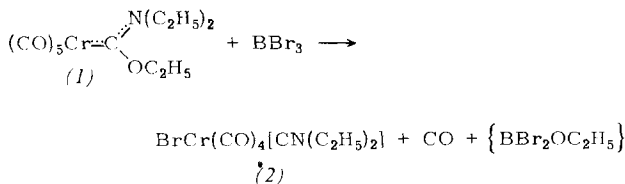


trans-Bromo-diäthylaminocarbin-tetracarbonylchrom^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Gottfried Huttner, Willi Kleine und Albin Frank^[4]

Zur Klärung des Einflusses eines Heteroatoms mit einsemem Elektronenpaar in α -Stellung zum Carbin-kohlenstoffatom des CR-Liganden auf die Dreifachbindung Übergangsmetall-C_{Carbin} haben wir trans-Bromo-diäthylaminocarbin-tetracarbonylchrom (2) synthetisiert. Im Gegensatz zu trans-BrW(CO)₄[CN(C₂H₅)₂]^[2] führte die Umsetzung



erst in Methylenechlorid zum Erfolg. Totalanalyse, Massenspektrum [M^+ : $m/e = 329$, bez. auf ⁸¹Br und ⁵²Cr; Ionenquelle TO4, 50 eV] und IR- sowie NMR-Daten^[3] sichern die Zusammensetzung und Konfiguration des orangefarbenen Komplexes (2) (vier äquivalente CO-Liganden). Die – verglichen mit Alkyl- und Arylcarbin-komplexen des Chroms^[4] – langwellige Verschiebung der intensivsten ν_{CO} -Bande um 60 cm^{-1} im IR-Spektrum und die Verschiebung des Signals des Carbin-kohlenstoffs zu höherer Feldstärke im ¹³C-NMR-Spektrum von (2) weisen auf eine beträchtliche Erhöhung der Elektronendichte am Metall hin.

Die trans-Anordnung der Liganden CN(C₂H₅)₂ und Br im pseudooktaedrischen Chromkomplex (2) wurde röntgenographisch^[5] bestätigt (Abb. 1).

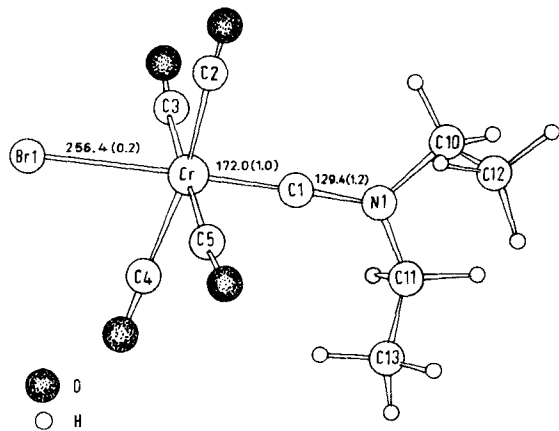
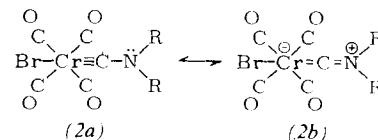


Abb. 1. Molekülstruktur von trans-Bromo-diäthylaminocarbin-tetracarbonylchrom (2).

Der Cr—C-Abstand im linearen Metall-Carbin-Fragment Cr—C(1)—N(1) ist mit $172 \pm 1 \text{ pm}$ nur unwesentlich größer als die entsprechenden Abstände in analogen Methyl- oder Phenylcarbin-komplexen^[4, 6]. Die Länge der Bindung vom Carbin-kohlenstoffatom C(1) zum trigonal-planar koordinierten Stickstoffatom N(1) beträgt $129 \pm 1 \text{ pm}$, kaum mehr als der C=N-Doppelbindungsabstand in Diacetyldioxim ($127 \pm 2 \text{ pm}$ ^[7]); dies deutet auf eine wesentliche Beteiligung der mesomeren Grenzform (2b) an der Elektronenverteilung hin,

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. W. Kleine und Dipl.-Chem. A. Frank
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21



wie sie bereits früher aus spektroskopischen Befunden für die Wolframverbindung gefolgert worden war^[2]. Die für (2b) erwartete Dehnung des Cr—C(1)-Abstandes kann jedoch nicht beobachtet werden.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten wurden in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln unter N₂ durchgeführt. Zu 1.6 g (5 mmol) (1)^[8] in 30 ml CH₂Cl₂ werden bei -15°C 1.3 g (5 mmol) BBr₃ unter Rühren zugetropft. Nach 30 min wird bei -20°C zur Trockne eingengt und der rotbraune Rückstand in Pentan/Äther (4:1) auf einer kühlbaren Säule ($l=25$, $\phi=2.5 \text{ cm}$) an Kieselgel bei -20°C chromatographiert. Nach einer vorauslaufenden gelben Zone, die (1) und Cr(CO)₆ enthält, eluiert man mit Methanol orangefarbenes (2), bringt es zur Trockne, löst in Äther, filtriert, fällt mit Pentan aus und kristallisiert schließlich nochmals aus Äther/Pentan (-80°C) um. Fp = 47°C ; Ausbeute: 1.3 g (ca. 80%).

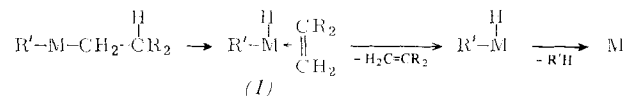
Eingegangen am 1. August 1975 [Z 302]

- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe. 10. Mitteilung. - 9. Mitteilung: E. O. Fischer u. K. Weiß. Chem. Ber., im Druck.
- [2] E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, W. Kalbfus u. E. Winkler, J. Organometal. Chem. 65, C 53 (1974).
- [3] IR (in CH₂Cl₂): ν_{CO} : 2094 s (A₁), 1990 sst (E), 2020 m Sch (B₁) cm^{-1} . ¹H-NMR (in CD₂Cl₂; τ -Werte): 6.66 q NCH₂CH₃, 8.76 t NCH₂CH₃. ¹³C-NMR (in CD₂Cl₂; -20°C ; δ in ppm rel. TMS): 264.12 CrC, 211.24 CO, 46.71 NCH₂CH₃, 14.13 NCH₂CH₃.
- [4] E. O. Fischer u. U. Schubert, J. Organometal. Chem. 100, 59 (1975).
- [5] Daten: 1609 Strukturfaktoren, Syntax P21; Lösung: Syntax-XTL, R₁ = 0.047.
- [6] G. Huttner, H. Lorenz u. W. Gartzke, Angew. Chem. 86, 667 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 609 (1974).
- [7] L. Merritt u. E. Lanterman, Acta Crystallogr. 5, 811 (1952).
- [8] E. O. Fischer u. H. J. Kollmeier, Angew. Chem. 82, 325 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 309 (1970).

Tetraisopropylchrom^[**]

Von Jörn Müller und Walter Holzinger^[*]

σ -Organyl-Übergangsmetall-Verbindungen mit Wasserstoff am β -C-Atom gelten als extrem labil und zerfallen im allgemeinen bereits bei tiefen Temperaturen bevorzugt entsprechend dem Reaktionsschema^[1, 2]:



Bei Temperaturen um 0°C noch stabile Verbindungen des Typs MR_n sind deshalb bisher nur erhältlich, wenn entweder am β -C-Atom kein Wasserstoff vorhanden ist (R = CH₃, CH₂C₆H₅, CH₂C(CH₃)₃, CH₂Si(CH₃)₃ etc.^[2]) oder wenn die Bildung der π -Olefin-Metallhydrid-Zwischenstufe (1) dadurch unterbunden wird, daß das α -C-Atom Brückenkopf

[*] Doz. Dr. J. Müller und Dipl.-Chem. W. Holzinger
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.