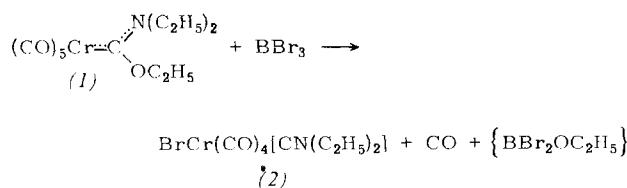


## **trans-Bromo-diäthylaminocarbin-tetracarbonylchrom<sup>[1]</sup>**

Von Ernst Otto Fischer, Gottfried Huttner, Willi Kleine und Albin Frank<sup>[2]</sup>

Zur Klärung des Einflusses eines Heteroatoms mit einsamem Elektronenpaar in  $\alpha$ -Stellung zum Carbinkohlenstoffatom des CR-Liganden auf die Dreifachbindung Übergangsmetall-C<sub>Carbin</sub> haben wir *trans*-Bromo-diäthylaminocarbin-tetracarbonylchrom (2) synthetisiert. Im Gegensatz zu *trans*-BrW(CO)<sub>4</sub>[CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[2]</sup> führte die Umsetzung



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

Die *trans*-Anordnung der Liganden CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und Br im pseudooktaedrischen Chromkomplex (2) wurde röntgenographisch<sup>[5]</sup> bestätigt (Abb. 1).

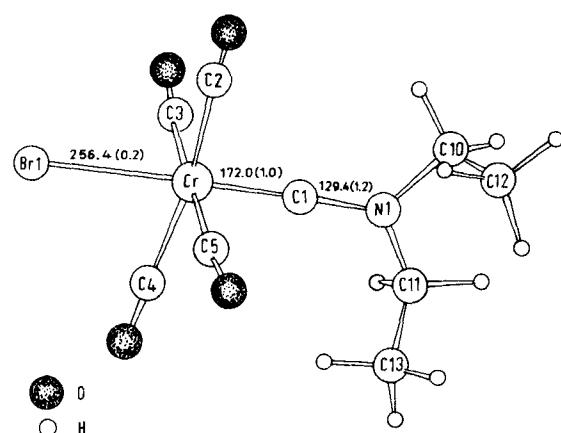
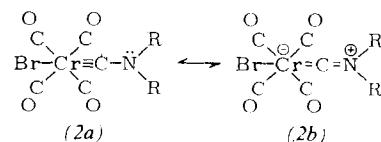


Abb. 1. Molekülstruktur von *trans*-Bromo-diäthylaminocarbin-tetracarbonylchrom (2).

Der Cr—C-Abstand im linearen Metall-Carbin-Fragment Cr—C(1)—N(1) ist mit  $172 \pm 1$  pm nur unwesentlich größer als die entsprechenden Abstände in analogen Methyl- oder Phenylcarbinkomplexen<sup>[4, 6]</sup>. Die Länge der Bindung vom Carbinkohlenstoffatom C(1) zum trigonal-planar koordinierten Stickstoffatom N(1) beträgt  $129 \pm 1$  pm, kaum mehr als der C=N-Doppelbindungsabstand in Diacetyldioxim ( $127 \pm 2$  pm<sup>[7]</sup>); 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 gefolgt worden war<sup>[2]</sup>. 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 N<sub>2</sub> durchgeführt. Zu 1.6 g (5 mmol) (1)<sup>[8]</sup> in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei  $-15^\circ\text{C}$  1.3 g (5 mmol) BBr<sub>3</sub> unter Rühren zugetropft. Nach 30 min wird bei  $-20^\circ\text{C}$  zur Trockne eingeengt und der rotbraune Rückstand in Pentan/Äther (4:1) auf einer kühlbaren Säule (l=25,  $\varnothing=2.5$  cm) an Kieselgel bei  $-20^\circ\text{C}$  chromatographiert. Nach einer vorauslaufenden gelben Zone, die (1) und Cr(CO)<sub>6</sub> enthält, eluiert man mit Methanol orangefarbene (2), bringt es zur Trockne, löst in Äther, filtriert, fällt mit Pentan aus und kristallisiert schließlich nochmals aus Äther/Pentan ( $-80^\circ\text{C}$ ) um. Fp = 47°C; Ausbeute: 1.3 g (ca. 80%).

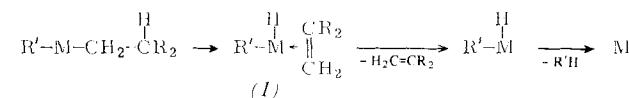
Eingegangen am 1. August 1975 [Z 302]

- [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. Kreifl, W. Kalbfus u. E. Winkler, J. Organometal. Chem. 65, C 53 (1974).
- [3] IR (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $\nu_{\text{CO}}$ ): 2094 s (A<sub>1</sub>), 1990 sst (E), 2020 m Sch (B<sub>1</sub>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $\tau$ -Werte): 6.66 q NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 8.76 t NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. <sup>13</sup>C-NMR (in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $-20^\circ\text{C}$ ;  $\delta$  in ppm rel. TMS): 264.12 CrC, 211.24 CO, 46.71 NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 14.13 NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.
- [4] E. O. Fischer u. U. Schubert, J. Organometal. Chem. 100, 59 (1975).
- [5] Daten: 1609 Strukturfaktoren, Syntex P21; Lösung: Syntex-XTL, R<sub>1</sub> = 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Jörn Müller und Walter Holzinger<sup>[1]</sup>

$\sigma$ -Organyl-Übergangsmetall-Verbindungen mit Wasserstoff am  $\beta$ -C-Atom gelten als extrem labil und zerfallen im allgemeinen bereits bei tiefen Temperaturen bevorzugt entsprechend dem Reaktionsschema<sup>[1, 2]</sup>:



Bei Temperaturen um 0°C noch stabile Verbindungen des Typs MR<sub>n</sub> sind deshalb bisher nur erhältlich, wenn entweder am  $\beta$ -C-Atom kein Wasserstoff vorhanden ist (R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> etc.<sup>[2]</sup>) oder wenn die Bildung der  $\pi$ -Olefin-Metallhydrid-Zwischenstufe (1) dadurch unterbunden wird, daß das  $\alpha$ -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.