

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XI<sup>1)</sup>**Darstellung und Spektren von  
*trans*-Tetracarbonylhalogeno(alkyl- bzw. -phenylcarbin)-  
Komplexen von Chrom und Wolfram***Ernst Otto Fischer\** und *Gerhard Kreis*

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 22. September 1975

Pentacarbonyl(methoxyorganylcarmen)chrom(0)- bzw. -wolfram(0)-Komplexe reagieren mit Bor-trihalogeniden  $BX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ) unter Abspaltung der Methoxygruppe sowie eines CO-Liganden und unter gleichzeitigem Einbau eines Halogenatoms zu *trans*-Tetracarbonylhalogeno-(carbin)chrom- bzw. -wolfram-Komplexen. Spektroskopische Daten der thermolabilen Verbindungen werden mitgeteilt.

**Transition Metal Carbyne Complexes, XI<sup>1)</sup>****Preparation and Spectra of *trans*-Tetracarbonylhalogeno(alkyl- or -phenylcarbyne) Complexes of Chromium and Tungsten**

Pentacarbonyl(methoxyorganylcarmene)chromium(0) and -tungsten(0) complexes react with boron trihalides  $BX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ) by elimination of a methoxy group and one CO ligand and binding of a halogen atom in the *trans* position to give *trans*-tetracarbonylhalogeno(carbyne)-chromium and -tungsten. Spectroscopic data of these thermolabile compounds are reported.

Tetracarbonyl(alkoxyorganylcarmen)metall-Komplexe zeichnen sich durch die Besonderheit aus, daß sie im Carbenliganden sowohl mit dem an das Metall gebundenen, positiv polarisierten Carbenkohlenstoffatom ein elektrophiles als auch mit dem Sauerstoffatom der Alkoxygruppe ein nucleophiles Zentrum besitzen. Während jedoch die Umsetzung der Carbenkomplexe mit Nucleophilen bereits frühzeitig zu einer Vielzahl neuer Verbindungen und Reaktionen führte<sup>2-7)</sup>, konnten bei der Reaktion mit Elektrophilen zunächst nur Zersetzungsprodukte isoliert werden<sup>8)</sup>. Erst bei tiefen Temperaturen unter Verwendung von Bortrihalogeniden als Elektrophilen gelang es, definierte Ver-

<sup>1)</sup> X. Mitteil.: E. O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine und A. Frank, Angew. Chem. 87, 781 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 760 (1975).

<sup>2)</sup> E. O. Fischer, Pure Appl. Chem. 24, 407 (1970).

<sup>3)</sup> E. O. Fischer, Pure Appl. Chem. 30, 353 (1972).

<sup>4)</sup> E. O. Fischer, Nobel-Vortrag, Stockholm 11. 12. 1973, Angew. Chem. 86, 651 (1974).

<sup>5)</sup> D. J. Cardin, B. Cetinkaya und M. F. Lappert, Chem. Rev. 72, 545 (1972).

<sup>6)</sup> F. A. Cotton und C. M. Lukehart, Progr. Inorg. Chem. 16, 487 (1972).

<sup>7)</sup> D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. J. Doyle und M. F. Lappert, Chem. Soc. Rev. 2, 99 (1973).

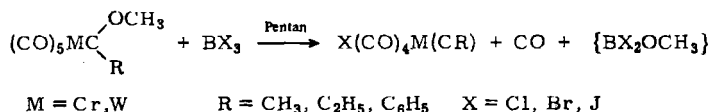
<sup>8)</sup> E. O. Fischer und B. Heckl, unveröffentlichte Arbeiten.

bindungen zu isolieren<sup>9)</sup>, bei denen neben vier CO-Liganden jeweils ein Halogenligand und eine durch eine formale Dreifachbindung an das Zentralatom gebundene CR-Gruppe („Carbin“) *trans*-ständig zueinander an das Metall gebunden sind. Inzwischen konnten nicht nur die Strukturen dieser neuartigen Komplexe durch spektroskopische und andere physikalisch-chemische Untersuchungen und einige Röntgenstrukturanalysen gesichert werden, sondern auch die Darstellungsmethoden ausgebaut und verfeinert werden. Über diese sowie über die spektroskopischen Daten der Komplexe sei nachfolgend berichtet.

## Präparative Ergebnisse

Versetzt man eine Lösung von Pentacarbonyl(alkoxyorganylcarben)metall-Komplex in Pentan bei ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  portionsweise mit Bortribromid, so beobachtet man unter CO-Entwicklung zunächst eine Aufhellung der gelben bis roten Lösungen, bis diese nach Zugabe der äquimolaren Menge an  $\text{BBr}_3$  fast farblos sind. Gleichzeitig beginnen nahezu farblose bis schwach gelbe Kristalle auszufallen. Die Reaktion verläuft praktisch quantitativ.

Mit Bortrichlorid oder Bortrijodid verlaufen die Umsetzungen bei  $-20^{\circ}\text{C}$  zu langsam und müssen daher bei  $+10^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden. Hierbei erfolgt jedoch wegen der besonders in Lösung großen Thermolabilität der Carbinkomplexe bereits teilweise Zersetzung, so daß die Reaktionsprodukte in diesem Fall stark verunreinigt anfallen. Sie können jedoch durch Säulenchromatographie gereinigt werden.



### Eigenschaften

Sämtliche Komplexe sind diamagnetisch und gelb ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) bzw. fast farblos bis schwach gelb ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) gefärbt, wobei beim Übergang von den Chloro- zu den Bromo- und Jodoverbindungen eine geringe Farbvertiefung feststellbar ist. Sie sind in Äther, Benzol und Methylenchlorid sehr gut, in Pentan und Hexan dagegen nur mäßig gut löslich. Die Komplexe sind zum Teil, insbesondere in Lösung, äußerst thermolabil und zerfallen bereits beim Erwärmen unter Stickstoff in der zugeschmolzenen Kapillare. Eine Ausnahme bilden die Äthylcarbinkomplexe, die zwischen 0 und  $35^{\circ}\text{C}$  unter Zersetzung schmelzen. Die Labilität nimmt in der Reihe von den Chloro- über die Bromo- zu den Jodokomplexen ab; desgleichen beim Austausch der Alkylcarbin- gegen den Phenylcarbinliganden. Die Wolframverbindungen sind deutlich stabiler als diejenigen mit Chrom als Zentralmetall.

## Spektren

### a) IR-Spektren im $\nu\text{CO}$ -Bereich

Die Carbin-Komplexe zeigen im  $\nu\text{CO}$ -Bereich in Hexan im wesentlichen zwei Banden, und zwar eine Absorption von sehr hoher Intensität im Bereich von  $2036$  bis  $2051\text{ cm}^{-1}$

<sup>9)</sup> E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.* **85**, 618 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 564 (1973).

sowie eine schwache bis mittelstarke Bande im Bereich von 2106 bis 2130  $\text{cm}^{-1}$ , deren Intensität bei einigen Methylcarbin-Komplexen bereits so gering ist, daß sie nur noch im KBr-Spektrum aufgefunden wird (Tab. I). Anzahl und Intensitätsverhältnis der Absorptionen in Verbindung mit den Elementaranalysen sprechen eindeutig für das Vorliegen einer *trans*-disubstituierten Tetracarbonylverbindung  $(\text{CO})_4\text{ML}^1\text{L}^2$  mit  $\text{L}^1 \neq \text{L}^2$ . Somit kann die Bande bei tieferen Wellenzahlen der E-, diejenige bei höheren Wellenzahlen dagegen der  $\text{A}_1$ -Schwingung zugeordnet werden.

Bei den Wolfram-Carbin-Komplexen mit Chlor als Halogenliganden beobachtet man anfangs in Hexan neben den zwei bereits erwähnten Absorptionen weitere mittelstarke bis sehr schwache Banden bei ca. 2020, 1970 und 1965  $\text{cm}^{-1}$ , deren Intensitäten bei Raumtemperatur gleichmäßig abnehmen, bis sie nach mehreren Minuten völlig verschwunden sind und nur noch die oben beschriebenen zwei Hauptabsorptionen aufzufinden sind. Deren Intensitäten haben im gleichen Zeitraum ebenfalls, jedoch nur geringfügig, abgenommen. Interessanterweise erscheinen die zusätzlichen Banden in Methylenchlorid nicht. Analoge zusätzliche, aber deutlich schwächer ausgeprägte Absorptionen finden sich auch bei den Bromo- und mit nur noch sehr geringer Intensität bei den Jodokomplexen, wenn man deren Spektren in hoher Konzentration in Hexan aufnimmt. Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind im Gange.

Tab. I. IR-Spektren der *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{M}(\text{CR})$ -Komplexe im  $\nu\text{CO}$ -Bereich in Hexan (in  $\text{cm}^{-1}$ ) sowie  $\nu\text{W} - \text{X}$ -Absorptionen in den FIR-Spektren (in  $\text{cm}^{-1}$ , Polyäthylenpreßlinge)

Komplex	$\text{A}_1$	E	zusätzliche Banden	$\nu\text{W} - \text{X}$
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CCH}_3)$	2120 $\nu\text{W}^*)$	2049 vs		
$\text{I}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CCH}_3)$	2121 $\nu\text{W}^*)$	2046 vs		
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CC}_6\text{H}_5)$	2113 m	2051 vs		
$\text{I}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CC}_6\text{H}_5)$	2106 m	2046 vs		
$\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)$	2130 $\nu\text{W}$	2041 vs	2096 $\nu\text{W}$ , 2020 m, 1974 wsh, 1969 m	270
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)$	2125 $\nu\text{W}$	2038 vs	2020 w, 1974 $\nu\text{Wsh}$ , 1969 w	186
$\text{I}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)$	2119 $\nu\text{W}^*)$	2039 vs		144
$\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_2\text{H}_5)$	2127 $\nu\text{W}$	2037 vs	2096 $\nu\text{W}$ , 2015 m, 1970 msh, 1965 m	
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_2\text{H}_5)$	2128 w	2037 vs	2020 m, 1973 wsh, 1967 m	
$\text{I}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_2\text{H}_5)$	2122 $\nu\text{W}$	2036 vs		
$\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)$	2123 m	2038 vs	2097 $\nu\text{W}$ , 2020 m, 1975 sh, 1969 m	
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)$	2125 m	2040 vs	2021 m, 1976 sh, 1970 m	180
$\text{I}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)$	2119 m	2037 vs		144

<sup>\*)</sup> Diese Absorptionen erscheinen im Lösungsspektrum nicht. Sie wurden dem KBr-Spektrum entnommen.

#### b) FIR-Spektren

Wichtige Aufschlüsse über den Ort der Bindung des Halogenatoms sollten den Spektren im fernen Infrarot zu entnehmen sein, da für Metall-Halogen-Valenzschwingungen eine relativ intensive Absorption bei etwa 200  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu\text{W} - \text{X}$  bei  $(\text{CO})_5\text{WCl}^-$  258 und bei  $(\text{CO})_5\text{WBr}^-$  < 200  $\text{cm}^{-1}$ ]<sup>10)</sup> zu erwarten ist. Wegen der relativ großen Thermolabi-

<sup>10)</sup> D. A. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold Ltd., London 1967.

lität der Verbindungen wurden die Messungen an den weniger temperaturempfindlichen Carbinkomplexen des Wolframs vorgenommen. Die entsprechenden Absorptionen werden tatsächlich im angegebenen Bereich aufgefunden (Tab. 1), was erneut die direkte Bindung des Halogens an das Zentralmetall belegt.

Wie nicht anders zu erwarten, übt ein Austausch des Methylcarbin- gegen den Phenylcarbinliganden nur einen geringfügigen Einfluß auf die Lage der  $\nu W-X$ -Absorption aus, während man beim Übergang von den Chloro- über die Bromo- zu den Jodoverbindungen eine starke Verschiebung der Schwingung nach niedrigen Wellenzahlen beobachtet.

### c) $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Entscheidende Einblicke in die Strukturverhältnisse der neuen Verbindungen sind auch den  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren zu entnehmen (Tab. 2).

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der  $\text{X}(\text{CO})_4\text{M}(\text{CR})$ -Komplexe in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (bei  $-10$  bis  $-20^\circ\text{C}$ ),  $\delta$ -Werte in ppm, bezogen auf int. TMS

Komplex	Carbin	$\text{CO}_{\text{cis}}$	$\text{CH}_3$ $\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$ C-1	$\text{C}_6\text{H}_5$ C-2	$\text{C}_6\text{H}_5$ C-3	$\text{C}_6\text{H}_5$ C-4
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CCH}_3)$	338.20	207.30	43.19					
$\text{J}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CCH}_3)$	340.80	206.70	43.26					
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CC}_6\text{H}_5)$	318.15	207.46			146.18	133.02	131.40	128.81
$\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)$	288.80	194.00	38.80					
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)$	288.10	192.70	38.60					
$\text{J}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)$	286.30	191.70	37.98					
$\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_2\text{H}_5)$	296.40	193.77	44.77	11.98				
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_2\text{H}_5)$	296.25	192.68	44.66	11.65				
$\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)$	272.40	193.65			147.26	131.18	128.49	131.17
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)$	271.30	192.30			146.60	131.00	128.50	131.50
$\text{J}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)$	268.40	189.70			145.80	130.70	128.60	131.60

Bei einem Austausch des Halogenoliganden erfolgt keine signifikante Verschiebung des  $^{13}\text{C}$ -Peaks. Dies beweist, daß das Halogen an keines der Kohlenstoffatome gebunden sein kann, sondern direkt an das Zentralmetallatom koordiniert sein muß. Weiterhin bestätigt die Äquivalenz aller vier CO-Liganden erneut das Vorliegen eines bereits aus den  $\nu\text{CO}$ -Spektren geschlossenen *trans*-disubstituierten Komplexes.

Auffallend ist die Signallage der Carbinkohlenstoffatome bei etwas höheren Feldstärken im Vergleich zum Carbenkohlenstoff in den Ausgangskomplexen (z. B.  $\delta_{\text{Carben}}$  bei  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ : 360.23 ppm und bei  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ : 332.90 ppm<sup>11)</sup>), wobei die Differenzen bei den Wolframkomplexen wesentlich stärker ausgeprägt sind als bei den Chromverbindungen. Desgleichen erfolgt eine deutliche Verschiebung der Signale zu höheren Feldern beim Übergang von den Äthyl- über die Methyl- zu den Phenylcarbinkomplexen, das heißt das Carbinkohlenstoffatom wird umso stärker abgeschirmt, je stärker elektronenziehend die an dieses Atom gebundene Organylgruppe ist.

<sup>11)</sup> C. G. Kreiter und V. Formáček, Angew. Chem. **84**, 155 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 141 (1972).

d)  $^1\text{H-NMR-Spektren}$ 

Die aus den  $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$  folgende, gegenüber den Carben-C-Atomen der Ausgangscarbenverbindungen relativ hohe Elektronendichte am Carbinkohlenstoffatom äußert sich auch in der Lage der Protonensignale (Tab. 3). Die Resonanzen gleicher Protonenarten treten bei den Carbin-Komplexen stets bei höheren Feldern auf als bei den entsprechenden Carben-Komplexen<sup>12)</sup>. Im Gegensatz dazu ist die Verschiebung der Phenylprotonenresonanz beim Übergang von den Carben- zu den Carbin-Komplexen vergleichsweise gering. Bei den  $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)$ -Verbindungen findet man neben dem Singulett der Methylgruppen noch Satelliten, die durch Kopplung der Methylprotonen mit dem Wolframisotop  $^{183}\text{W}$  zustande kommen.

Tab. 3.  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  der  $\text{X}(\text{CO})_4\text{M}(\text{CR})$ -Komplexe (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\tau$ -Werte, i. TMS)

Komplex	$\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$	$T(^{\circ}\text{C})$	Komplex	$\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2\text{CH}_3$	$T(^{\circ}\text{C})$
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CCH}_3)$	7.42(s)	-20	$\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_2\text{H}_5)$	7.69(q) 8.91(t)	-20
$\text{J}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CCH}_3)$	7.56(s)	-15	$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_2\text{H}_5)$	7.78(q) 8.91(t)	-20
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CC}_6\text{H}_5)$	2.45(m)	-30	$\text{J}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_2\text{H}_5)$	7.92(q) 8.80(t)	-15
$\text{J}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CC}_6\text{H}_5)$	2.28(m)	-15			
$\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)$	7.77(s)	-15	$\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)$	2.54(s)	-15
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)$	7.88(s)	-15	$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)$	2.45(s)	-15
$\text{J}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)$	8.12(s)	-15	$\text{J}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)$	2.47(m)	-15

e) *Massenspektren*

Das Verhalten der Carbinkomplexe beim elektronenstoßinduzierten Zerfall ist mit wenigen Ausnahmen recht einheitlich (Tab. 4). Der Peak mit der höchsten Massenzahl kann stets dem Molekül-Ion  $\text{X}(\text{CO})_4\text{M}(\text{CR})^+$  zugeordnet werden. Daneben treten stets Ionen auf, die durch sukzessive Abspaltung der vier CO-Liganden entstehen. Bei den Komplexen  $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)$  und  $\text{J}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CCH}_3)$  beobachtet man außerdem noch eine zweite Fragmentierungsreihe, bei der zuerst das Halogenatom und dann aufeinanderfolgend drei der vier CO-Liganden abgespalten werden. Das Fragment  $\text{M}(\text{CCH}_3)^+$ , das der Abspaltung aller vier CO-Liganden entsprechen würde, konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Bei allen Komplexen findet man jedoch das Fragment  $\text{MX}^+$ . Während bei den (Phenylcarbin)chrom-Komplexen  $\text{X}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CC}_6\text{H}_5)$  als Dimerisierungsprodukt des abgespaltenen Phenylcarbinliganden Tolan ( $m/e = 178$ ) im Massenspektrum auftritt, findet man bei den (Phenylcarbin)wolfram-Verbindungen  $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)$  als Besonderheit die Abspaltung von zwei  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Einheiten aus dem aromatischen Ring. Desgleichen läßt sich bei  $\text{J}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_2\text{H}_5)$  die Abspaltung einer  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheit beobachten.

Von  $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_2\text{H}_5)$  konnte wegen seiner Thermolabilität kein Massenspektrum erhalten werden.

<sup>12)</sup> E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

Tab. 4. Massenspektren der Carbinkomplexe  $X(\text{CO})_4\text{M}(\text{CR})$  ( $m/e$ -Werte, bez. auf  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{184}\text{W}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{127}\text{J}$ );  $\text{L}^+$  = Molekül-Ion bzw. erstes Ion einer neuen Fragmentierungsreihe

$\text{L}^+$	$(\text{L}-\text{CO})^+$	$(\text{L}-2\text{CO})^+$	$(\text{L}-3\text{CO})^+$	$(\text{L}-4\text{CO})^+$	$\text{MX}^+$
$-\text{Cl} \left[ \text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)^+ \right]$	330	302	274	246	219
$-\text{Cl} \left[ \text{I}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)^+ \right]$	295	267	239	—	—
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)^+$	374	346	318	290	263
$\text{J}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)^+$	422	394	366	338	311
$\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)^+$	392	364	336	308	219
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)^+$	436	408	380	352	263
$\text{J}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)^+$	484	456	428	400	311
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CC}_6\text{H}_5)^+$	304	276	248	220	131
$\text{J}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CC}_6\text{H}_5)^+$	352	324	296	268	179
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CCH}_3)^+$	242	214	186	158	131
$\text{J}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CCH}_3)^+$	290	262	234	206	179
$-\text{J} \left[ \text{J}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CCH}_3)^+ \right]$	163	135	107	—	—
$\text{J}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{CCH}_3)^+$	$\xrightarrow{-\text{CH}=\text{CH}_2}$ 235 = $\text{JCr}(\text{CO})_2^+$	$\xrightarrow{-\text{CO}}$ 207 = $\text{JCrCO}^+$	332	304	263
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_2\text{H}_5)^+$	388	360	332	304	263
$\text{J}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_2\text{H}_5)^+$	436	408	380	352	311
					324 = $\text{JWCH}^+$

288 =  $\text{WC}_2\text{HBr}^+$   
 256  
 300  
 348  
 178 =  $\text{Tolan}^+$   
 141 =  $\text{CrC}_7\text{H}_5^+$  178 =  $\text{Tolan}^+$

## Dipolmomente

Die Dipolmomente der Carbinkomplexe (Tab. 5) liegen im Bereich von 4.6–6.2 Debye. Zu einem Vergleich sind jedoch nur die Werte der Wolframkomplexe geeignet, da bei den Chromverbindungen bereits bei der Messung teilweise Zersetzung eintritt. Bei allen Komplexen führt ein Austausch des Methylcarbin- gegen den stärker elektronenziehenden Phenylcarbinliganden zu einer Vergrößerung des Dipolmoments. Die Zunahme der Dipolmomente beim Übergang von den Chloro- zu den Bromo- und Jodokomplexen (bei konstanten Carbinliganden) könnte auf den ansteigenden Radius des Halogenoliganden und damit den zunehmenden Abstand der Ladungsschwerpunkte sowie auf  $\pi$ -Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Beide Effekte zusammengenommen würden die in der gleichen Reihenfolge abnehmende Elektronegativität überkompensieren.

Tab. 5. Dipolmomente der  $X(\text{CO})_4\text{M}(\text{CR})$ -Komplexe in Benzol (in Debye bei 20°C)

Komplex	X =	Cl	Br	J
$X(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CCH}_3)$				5.3
$X(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CC}_6\text{H}_5)$			5.9	6.2
$X(\text{CO})_4\text{W}(\text{CCH}_3)$		4.62	5.27	5.31
$X(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)$		4.80	5.30	5.94

## Diskussion

In dem neuartigen Typ der Carbinkomplexe ist die Carbingruppe (CR) durch eine formale Dreifachbindung an das Zentralmetallatom koordiniert. Diese starke Bindung äußert sich in einem extrem kurzen Metall-Carbinkohlenstoff-Abstand:  $1.69 \pm 0.01 \text{ \AA}$  bei  $\text{J}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CCH}_3)^{13)}$ , und  $1.90 \pm 0.05 \text{ \AA}$  bei  $\text{J}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CC}_6\text{H}_5)^{13)}$ . Diese Abstände stellen gleichzeitig auch die kürzesten bisher aufgefundenen Chrom- bzw. Wolfram-Kohlenstoffatom-Abstände dar. Des weiteren bestätigen diese Röntgenstrukturanalysen die bereits aus den spektroskopischen Daten geschlossene *trans*-Orientierung der Halogeno- und Carbinliganden. In diesen Komplexen ist der Carbinkohlenstoff annähernd  $\text{sp}$ -hybridisiert. Er bildet sowohl zum Alkyl- (bzw. Aryl-)Rest als auch zum Metall jeweils eine  $\sigma$ -Bindung aus und zusätzlich zum Zentralmetall zwei aufeinander senkrecht stehende  $\text{p}_\pi\text{-d}_\pi$ -Bindungen. Dadurch wird der Carbinligand weitgehend stabilisiert und das Zentralmetall erreicht die Edelgaskonfiguration, was auch mit dem Diamagnetismus der Komplexe übereinstimmt. Diese Art der Dreifachbindung führt jedoch zu einem starken Elektronenabzug des Carbinliganden und damit zu einem Elektronendichteunterschub am Zentralmetall, den dieses hauptsächlich durch eine erhöhte Ladungsübertragung der äquatorialen CO-Gruppen zum Metall hin wieder auszugleichen versucht. Damit in Einklang steht auch die Verschiebung der  $\nu\text{CO}$ -Absorption maximaler Intensität (E) nach größeren Wellenzahlen gegenüber vergleichbaren *trans*-substituierten Carbenkomplexen (z. B.  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ :  $\nu\text{CO}(\text{E}) = 1899 \text{ cm}^{-1}$  <sup>14)</sup>) um etwa  $150 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>13)</sup> G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, *Angew. Chem.* **86**, 667 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 609 (1974).

<sup>14)</sup> E. O. Fischer und H. Fischer, *Chem. Ber.* **107**, 657 (1974).

Von besonderem Interesse erscheint uns in diesem Zusammenhang die große Ähnlichkeit der Lage der  $\nu\text{CO}$ -Absorptionen von Tetracarbonylhalogeno(carbin)- und Tetracarbonylhalogenonitrosyl-metall-Komplexen ( $\nu\text{CO}$  von *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}(\text{NO})$ :  $\text{X} = \text{Cl}$  2145 vw, 2050 s;  $\text{X} = \text{Br}$  2145 m, 2055 s;  $\text{X} = \text{J}$  2128 vw, 2046 s  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>15)</sup>), die darauf hindeutet, daß der Carbin- und der Nitrosylligand in ihrer elektronischen Auswirkung auf den Komplexrest sehr ähnlich sind.

Seit der ersten Synthese eines Carbinkomplexes<sup>9)</sup> gelang es nicht nur, die Darstellungsmethoden zu verbessern, sondern auch wesentlich zu erweitern<sup>16)</sup>. So können an Stelle von Bortrihalogeniden auch Aluminiumhalogenide oder Galliumchlorid<sup>17)</sup> und anstatt der (Alkoxyorganylcarben)-Komplexe auch Hydroxy-<sup>18)</sup>, Alkylthio-<sup>19)</sup> oder Aminosäureester(organyl)carben-Komplexe<sup>20)</sup> verwendet werden. Desgleichen gelangt man auch durch Umsetzung von Pentacarbonyl(arylcarben)chrom(0)-anhydrid mit Tetraalkylammoniumhalogeniden<sup>21)</sup> und von Lithium-pentacarbonyl(aryl)metallaten mit Triphenylphosphindibromid<sup>22)</sup> oder Phosphortri- und -pentahalogeniden<sup>23)</sup> zu Carbin-komplexen des oben geschilderten Typs. Somit steht bereits jetzt ein breites Spektrum von Synthesewegen für Carbinkomplexe zur Verfügung.

Wir danken Herrn Dr. H. Fischer für wertvolle Diskussionen und Herrn M. Barth für seine Bemühungen bei den zum Teil sehr schwierigen Mikroanalysen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M., und der BASF AG, Ludwigshafen, sind wir für wertvolle Forschungsbeihilfen besonders verbunden.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Aufnahmen im  $\nu\text{CO}$ -Bereich mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, LiF-Optik, im fernen Infrarot Polytec-Spektrometer FIR-30. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: 10–15 proz. Lösungen, Varian A-60 mit Zusatz V-6040. —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker HFX 90 bei 22.63 MHz. — Massenspektren: Atlas CH4-Gerät, Ionenquelle TO4, Ofenschiffchen. — Dipolmomente: in Benzol bei 20°C, Dipolmeter der Fa. Meßtechn. Werkstätten, Weilheim (Obb.).

*Darstellung der Verbindungen:* Alle Arbeiten wurden unter Luft-, Licht- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium, Tetraphosphordecaoxid) und  $\text{N}_2$ -gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Ausbeuten sind stets auf den Ausgangscarbenkomplex bezogen.

Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0)<sup>24)</sup>, Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0)<sup>25)</sup>, Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)wolfram(0)<sup>12)</sup>, Pentacarbonyl(äthylmethoxy-

<sup>15)</sup> C. G. Barraclough, J. A. Bowden, R. Colton und C. J. Commons, Aust. J. Chem. **26**, 241 (1973).

<sup>16)</sup> Siehe hierzu auch: E. O. Fischer und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **100**, 59 (1975).

<sup>17)</sup> E. O. Fischer und S. Walz, unveröffentlichte Arbeiten.

<sup>18)</sup> G. Kreis, Dissertation, Techn. Univ. München 1974.

<sup>19)</sup> E. O. Fischer und A. Schwanzer, unveröffentlichte Arbeiten.

<sup>20)</sup> K. Weiß, Dissertation, Techn. Univ. München 1975.

<sup>21)</sup> K. Weiß und E. O. Fischer, Chem. Ber. **109**, 1120 (1976).

<sup>22)</sup> H. Fischer und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **69**, C1 (1974).

<sup>23)</sup> E. O. Fischer und T. Lindner, unveröffentlichte Arbeiten.

<sup>24)</sup> R. Aumann und E. O. Fischer, Chem. Ber. **101**, 954 (1968).

<sup>25)</sup> E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. Organomet. Chem. **16**, P 29 (1969).



carben)wolfram(0)<sup>18)</sup>, Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0)<sup>12)</sup> und Bortrijodid<sup>26)</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt. Bortrichlorid und Bortribromid wurden uns freundlicherweise vom *Elektroschmelzwerk Kempten GmbH* zur Verfügung gestellt.

a) *trans-Tetracarbonylchloro(methylcarbin)wolfram*: Durch die gelbe Lösung von 3.8 g (10 mmol)  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  in ca. 100 ml Pentan wird bei  $+10^\circ\text{C}$  gasförmiges Bortrichlorid geleitet, wobei sich die Lösung aufhellt und ein fast farbloser Niederschlag ausfällt. Nach einigen min kühlt man zur vollständigen Fällung des Komplexes auf  $-80^\circ\text{C}$ , dekantiert anschließend die überstehende Lösung und trocknet die rohen Kristalle zur Entfernung des leichtflüchtigen  $\text{BCl}_3$  i. Hochvak. bei  $-20^\circ\text{C}$  einige h. Zur Reinigung wird der Komplex bei  $-25^\circ\text{C}$  mit Pentan/Methylenchlorid (6:1) an Kieselgel chromatographiert (Säule  $20 \times 2.5$  cm). Durch Zersetzung stets entstehendes  $\text{W}(\text{CO})_6$  sowie eventuell unumgesetzter Ausgangscarbenkomplex laufen als erste Zone schnell voraus und werden abgetrennt. Sobald die elfenbeinfarbene Zone des Carbinkomplexes im letzten Drittel der Säule angekommen ist, pipettiert man die oberste, Zersetzungsprodukte enthaltende Zone ab und eluiert anschließend den Carbinkomplex bei  $-20^\circ\text{C}$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Das Eluat wird i. Hochvak. auf ca. 2 ml eingeengt und nach Zugabe von 20 ml Pentan und guter Vermischung auf  $-100^\circ\text{C}$  abgekühlt, wobei feine, verfilzte Nadeln ausfallen. Nach Dekantieren wird noch mehrmals mit je 5 ml Pentan von  $-100^\circ\text{C}$  gewaschen und schließlich bei  $-25^\circ\text{C}$  24 h i. Hochvak. getrocknet. Hellbräunliche Kristalle. Ausb. ca. 1.65 g (46%).

$\text{WC}_6\text{H}_3\text{ClO}_4$  (358.4) Ber. W 51.30 C 20.11 H 0.84 Cl 9.89 O 17.86  
Gef. W 51.05 C 20.17 H 0.88 Cl 9.50 O 18.10  
Mol.-Masse 358 (MS, bez. auf  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{184}\text{W}$ )

b) *trans-Bromotetracarbonyl(methylcarbin)wolfram*: Unter teilweiser Lösung werden 3.8 g (10 mmol)  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  in 60 ml Pentan bei  $-10^\circ\text{C}$  suspendiert und mit 2.5 g (10 mmol) Bortribromid in mehreren Portionen versetzt. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, während der gelbe Carbenkomplex sukzessive in Lösung geht. Weitere Aufarbeitung wie bei a). Farblose Kristalle. Ausb. ca. 3.1 g (77%).

$\text{WC}_6\text{H}_3\text{BrO}_4$  (402.8) Ber. W 45.64 C 17.89 H 0.75 Br 19.84 O 15.88  
Gef. W 45.40 C 17.98 H 0.80 Br 20.20 O 16.50  
Mol.-Masse 402 (MS, bez. auf  $^{79}\text{Br}$  und  $^{184}\text{W}$ )

c) *trans-Tetracarbonyljodo(methylcarbin)wolfram*: Eine Lösung von 3.8 g (10 mmol)  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  in 100 ml Pentan wird bei  $10^\circ\text{C}$  so lange mit kleinen Portionen von Bortrijodid versetzt, bis die CO-Entwicklung in der sich wegen Zersetzung dunkel färbenden Lösung aufhört. Weitere Verarbeitung wie bei a). Schwach gelbliche, fast farblose, bis ca.  $30^\circ\text{C}$  stabile Kristalle. Ausb. ca. 2.4 g (54%).

$\text{WC}_6\text{H}_3\text{JO}_4$  (449.8) Ber. W 40.87 C 16.02 H 0.67 J 28.21 O 14.23  
Gef. W 41.30 C 16.04 H 0.70 J 27.40 O 14.50  
Mol.-Masse 450 (MS, bez. auf  $^{184}\text{W}$ )

d) *trans-Bromotetracarbonyl(methylcarbin)chrom*: 3.75 g (15 mmol)  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  in 50 ml Pentan werden bei  $-15^\circ\text{C}$  mit 3.8 g (15 mmol) Bortribromid versetzt und die Reaktionsprodukte wie bei a), jedoch bei  $-30^\circ\text{C}$ , weiterverarbeitet. Chromatographie bei  $-40^\circ\text{C}$ . Farblose Kristalle. Ausb. ca. 2.15 g (53%).

$\text{CrC}_6\text{H}_3\text{BrO}_4$  (271.0) Ber. Cr 19.19 C 26.59 H 1.12 Br 29.49 O 23.62  
Gef. Cr 19.37 C 26.65 H 1.15 Br 29.40 O 23.70  
Mol.-Masse 270 (MS, bez. auf  $^{79}\text{Br}$ )

<sup>26)</sup> H.-D. Block, Dissertation, Univ. Würzburg 1968.

e) *trans*-Tetracarbonyljodo(methylcarbin)chrom: 3.75 g (15 mmol)  $(\text{CO})_5\text{CrCl}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  werden in 50 ml Pentan wie bei c) mit 5.8 g (15 mmol) Bortrijodid umgesetzt und dann wie bei a) aufgearbeitet. Hellgelbe verfilzte Kristalle. Ausb. ca. 1.85 g (39%).

$\text{CrC}_6\text{H}_3\text{JO}_4$  (318.0) Ber. Cr 16.35 C 22.66 H 0.95 J 39.91 O 20.12  
Gef. Cr 16.33 C 22.82 H 1.01 J 39.20 O 20.30  
Mol.-Masse 318 (MS)

f) *trans*-(Äthylcarbin)tetracarbonylchlorowolfram: 4.0 g (10 mmol)  $(\text{CO})_5\text{WCl}(\text{OCH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$  werden bei 0°C in 30 ml Pentan wie bei a) mit  $\text{BCl}_3$  umgesetzt und aufgearbeitet. Schwach bräunliche Kristalle, die bei Raumtemp. unter Zers. schmelzen. Ausb. ca. 2.8 g (75%). Die Mol.-Masse konnte wegen Zersetzung weder kryoskopisch noch massenspektrometr. bestimmt werden.

$\text{WC}_7\text{H}_5\text{ClO}_4$  (372.4) Ber. W 49.36 C 22.57 H 1.35 Cl 9.51 O 17.18  
Gef. W 50.10 C 22.76 H 1.45 Cl 9.80 O 16.80

g) *trans*-(Äthylcarbin)bromotetracarbonylwolfram: Anaio g a) werden 4.0 g (10 mmol)  $(\text{CO})_5\text{WCl}(\text{OCH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$  bei -20°C in 30 ml Pentan mit 2.5 g (10 mmol)  $\text{BBr}_3$  umgesetzt und aufgearbeitet. Farblose Kristalle, die bei Raumtemp. zu einem Öl zerfließen. Ausb. ca. 1.6 g (39%).

$\text{WC}_7\text{H}_5\text{BrO}_4$  (416.9) Ber. W 44.10 C 20.17 H 1.21 Br 19.17  
Gef. W 44.30 C 20.28 H 1.27 Br 18.70  
Mol.-Masse 416 (MS, bez. auf  $^{79}\text{Br}$  und  $^{184}\text{W}$ )

h) *trans*-(Äthylcarbin)tetracarbonyljodowolfram: 4.0 g (10 mmol)  $(\text{CO})_5\text{WCl}(\text{OCH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$  werden wie bei c) mit  $\text{BJ}_3$  umgesetzt und dann wie bei a) aufgearbeitet. Schwach gelbe Kristalle. Ausb. ca. 1.2 g (26%), Schmp. 46°C (Zers.).

$\text{WC}_7\text{H}_5\text{JO}_4$  (464.0) Ber. W 39.63 C 18.12 H 1.09 J 27.37 O 13.79  
Gef. W 39.90 C 18.20 H 1.13 J 27.40 O 13.90  
Mol.-Masse 464 (MS, bez. auf  $^{127}\text{J}$  und  $^{184}\text{W}$ )

i) *trans*-Tetracarbonylchloro(phenylcarbin)wolfram: Wie bei a) werden 2.25 g (5 mmol)  $(\text{CO})_5\text{WCl}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  in Pentan bei 10°C mit  $\text{BCl}_3$  umgesetzt und aufgearbeitet. Schwach gelbe, verfilzte Nadeln. Ausb. 1.35 g (63%).

$\text{WC}_{11}\text{H}_5\text{ClO}_4$  (420.5) Ber. W 43.73 C 31.42 H 1.20 Cl 8.43 O 15.22  
Gef. W 43.00 C 31.46 H 1.25 Cl 9.00 O 15.30  
Mol.-Masse 420 (MS, bez. auf  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{184}\text{W}$ )

j) *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram: Wie bei b) werden 4.4 g (10 mmol)  $(\text{CO})_5\text{WCl}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  in 80 ml Pentan bei -15°C mit 2.5 g (10 mmol)  $\text{BBr}_3$  umgesetzt und wie bei a) aufgearbeitet. Schwach gelbe Nadeln. Ausb. ca. 3.8 g (82%).

$\text{WC}_{11}\text{H}_5\text{BrO}_4$  (464.9) Ber. W 39.54 C 28.42 H 1.08 Br 17.19 O 13.77  
Gef. W 38.60 C 28.63 H 1.18 Br 17.80 O 13.80  
Mol.-Masse 464 (MS, bez. auf  $^{79}\text{Br}$  und  $^{184}\text{W}$ ),  
480 (kryoskop. in Benzol)

k) *trans*-Tetracarbonyljodo(phenylcarbin)wolfram: 4.4 g (10 mmol)  $(\text{CO})_5\text{WCl}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  werden wie bei c) mit 3.9 g (10 mmol)  $\text{BJ}_3$  umgesetzt und wie bei a) aufgearbeitet. Gelbe Kristalle. Ausb. 2.65 g (52%).

$\text{WC}_{11}\text{H}_5\text{JO}_4$  (511.9) Ber. W 35.91 C 25.81 H 0.98 J 24.79 O 12.50  
Gef. W 35.75 C 25.70 H 1.02 J 24.40 O 13.00  
Mol.-Masse 512 (MS, bez. auf  $^{184}\text{W}$ ),  
528 (kryoskop. in Benzol)

l) *trans-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)chrom*: Wie bei b) werden 3.12 g (10 mmol)  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  bei  $-15^\circ\text{C}$  in 50 ml Pentan mit 2.5 g (10 mmol)  $\text{BBr}_3$  umgesetzt und wie bei a) aufgearbeitet. Gelbe Nadeln. Ausb. 2.45 g (74%).

$\text{CrC}_{11}\text{H}_5\text{BrO}_4$  (333.1) Ber. Cr 15.61 C 39.67 H 1.51 Br 23.99 O 19.22

Gef. Cr 15.60 C 39.50 H 1.58 Br 24.30 O 19.40

Mol.-Masse 332 (MS, bez. auf  $^{79}\text{Br}$ )

m) *trans-Tetracarbonyljodo(phenylcarbin)chrom*: 3.12 g (10 mmol)  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  werden wie bei c) mit  $\text{BJ}_3$  umgesetzt und wie bei a) chromatographiert. Da jedoch das Eluat noch durch geringe Mengen brauner, in Pentan unlöslicher Produkte verunreinigt sein kann, wird der Komplex nach Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. in Pentan gelöst und der Extrakt dann i. Hochvak. bis auf ca. 5 ml eingengt. Zur vollständigen Kristallisation läßt man die Lösung nun 24 h über Trockeneis stehen. Nach Dekantieren werden die ausgeschiedenen Kristalle noch einmal mit 10 ml Pentan von  $-80^\circ\text{C}$  gewaschen und anschließend i. Hochvak. 24 h bei  $-20^\circ\text{C}$  getrocknet. Gelbe Kristalle. Ausb. 1.7 g (45%).

$\text{CrC}_{11}\text{H}_5\text{JO}_4$  (380.1) Ber. Cr 13.68 C 34.76 H 1.33 J 33.39 O 16.84

Gef. Cr 13.73 C 34.76 H 1.62 J 33.30 O 16.70

Mol.-Masse 380 (MS)

[426/75]