

Ernst Otto Fischer und Alfred Maasböl

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, II¹⁾

Phenylmethoxycarben- und Methylmethoxycarben-pentacarbonylchrom, -molybdän, -wolfram und -cyclopentadienyl-dicarbonylmangan

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 30. Januar 1967)

Die Darstellung von Übergangsmetall-Komplexen nucleophiler Carbene wird beschrieben. Metallcarbonyl-Verbindungen reagieren mit Lithiumorganylanen unter nucleophiler Addition des organischen Restes am Kohlenstoffatom eines Kohlenmonoxid-Liganden. Die anionischen Komplexe (6–8) lassen sich mit Säuren am Sauerstoffatom des gebildeten „Acyl-Liganden“ zu Alkyl-hydroxy- bzw. Aryl-hydroxy-carben-Komplexen (9–11) protonieren, die nur in sehr wenigen Fällen isolierbar sind. Sie zersetzen sich unter Entstehung von Aldehyden und Rückbildung der eingesetzten Metallcarbonyl-Verbindungen. Eine Methylierung gelingt jedoch mit Diazomethan zu stabilen, ungeladenen, leicht flüchtigen, diamagnetischen Metallcarbonyl-carben-Komplexen (18–20). Das Vorliegen von Carben-Liganden in den neuen Verbindungen, die über ihr Carbenkohlenstoffatom komplex an das Metall gebunden sind, wird aus ¹H-NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen gefolgert. Die röntgenographisch bewiesene Struktur $(CO)_5CrC(OCH_3)C_6H_5$ wird hinsichtlich der Bindungsverhältnisse diskutiert.

Carbonylgruppen zeichnen sich durch hohe elektrophile Aktivität des Carbonylkohlenstoffatoms aus. Nucleophile Additionen von Alkaliorganylanen und Grignard-Verbindungen sind seit langem bekannt.

Eine ähnliche Reaktivität war bereits in früheren Arbeiten mit *Wirz Müller*²⁾ in Übergangsmetallcarbonyl-Verbindungen festgestellt worden. Die Reaktion von Cyclopentadienyl-tricarbonyl-mangan (1) mit Phenyllithium hatte ohne Eliminierung von Kohlenmonoxid-Liganden zu nucleophiler Addition des Phenyl-Restes am Kohlenstoffatom einer CO-Gruppe geführt. Eine endgültige Klärung der Verhältnisse gelang jedoch damals noch nicht. Erst systematische Untersuchungen der Reaktion von

1) I. Mitteil.: E. O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.* 76, 645 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 580 (1964); A. Maasböl, *Dissertat.*, Techn. Hochschule München 1965. Vorträge: American Chemical Society Spring Meeting, Philadelphia 5. 4. 1964, Univ. Triest 5. 5. 1964, Univ. Bern 26. 6. 1964, T. H. Aachen 29. 6. 1965, Univ. Jena 14. 9. 1965, Autumn Meeting Chemical Society, Nottingham 20. 9. 1965, Univ. Erlangen 24. 6. 1966, Univ. Göttingen 7. 7. 1966, Univ. Jena 11. 10. 1966, Univ. Leipzig 13. 10. 1966, T. U. Dresden 14. 10. 1966, Univ. Hamburg 2. 12. 1966, Univ. Köln 13. 1. 1967.

2) Unveröffentlichte Ergebnisse aus der *Dissertat. A. Wirz Müller*, Techn. Hochschule München 1958.

Fälle der Phenyl-Addukte bei etwa 1120–1150 und im Falle der Methyl-Addukte bei etwa 1060/cm auftritt (Tab. 2). Durch einen starken Metall-Kohlenstoff-Rückbindungsanteil mußte also der CO-Bindungsgrad noch stärker als in den neutralen Metall-acyl-Verbindungen herabgesetzt und die anionische Ladung weitgehendst am Sauerstoffatom lokalisiert sein.

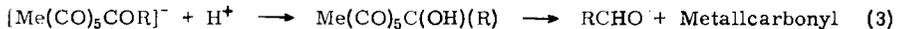
Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenzen der anionischen Metall-acyl-Komplexe im Bereich der C—O-Valenzschwingungen [in cm^{-1}]. Aufgenommen in Nujol

Verbindung	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{COCH}_3]$ (6a)	2041 s, 1883 ss, br	1059 s
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{COCH}_3]$ (7a)	2049 s, 1883 ss, br	1058 s
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{COCH}_3]$ (8a)	2058 s, 1887 ss, br	1063 s
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{COC}_6\text{H}_5]$ (6b)	2045 s, 1957 ss, 1912 ss	1887 ss, 1862 ss, 1146 s
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{COC}_6\text{H}_5]$ (7b)	2049 s, 1965 ss, 1938 ss	1898 ss, 1880 ss, 1122 s
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{COC}_6\text{H}_5]$ (8b)	2053 s, 1957 ss, 1930 ss	1893 ss, 1876 ss, 1126 s
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{COC}_6\text{H}_5]$ (aus 2b)	1887 s, 1792 s	1145 s

Es bedeuten: s = stark, ss = sehr stark, br = breit.

Protonierung der anionischen 1:1-Addukte aus Metallcarbonyl und Lithiumorganyl

Setzte man die anionischen Komplexe 6a,b–8a,b in wäßriger Lösung (3) mit Mineralsäuren um, so schieden sich alsbald neutrale, in Wasser unlösliche Produkte aus, die gelbe (9a–11a) bzw. rote (9b–11b) Ätherlösungen ergaben. Bei Versuchen, die protonierten, in ätherischer Lösung stabilen Komplexverbindungen 9–11 zu isolieren, erhielten wir nach Entfernen des Lösungsmittels jedoch durch Zersetzung nur Aldehyde, wobei 9a–11a zu Acetaldehyd und 9b–11b zu Benzaldehyd führten. In wechselnden Mengen erfolgte daneben Rückbildung der eingesetzten Metallcarbonyle.



6a,b-8a,b

9a,b: Me = Cr

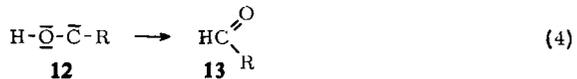
a: R = CH₃

10a,b: Me = Mo

b: R = C₆H₅

11a,b: Me = W

Nimmt man im Sinne unserer Vorstellung an, daß Protonierung am Sauerstoffatom des gebildeten Acyl-Liganden erfolgt war, so mußte ein Phenyl- bzw. Methylhydroxycarben entstanden sein, das über sein Carbenkohlenstoffatom am Metall gebunden vorlag. Die bei der Zersetzung der Komplexe freigesetzten Hydroxycarbene 12 lagerten sich dann sofort gemäß (4) in die isomeren Aldehyde um.

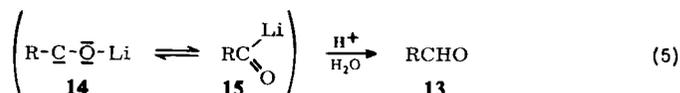


a: R = CH₃

b: R = C₆H₅

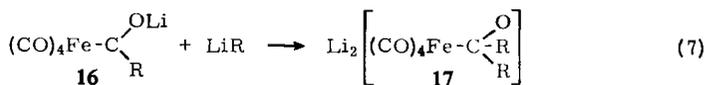
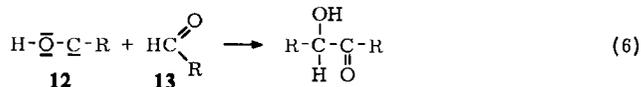
Eine Bestätigung dieser Überlegung gelang vor kurzem durch die Isolierung des bisher einzigen bekannten, stabilen, protonierten Komplexes, des Cyclopentadienyl-

methylhydroxycarben-dicarbonyl-rheniums, $C_5H_5Re(CO)_2C(OH)CH_3$ ⁴⁾. Seine thermische Zersetzung bei 50° liefert in der Tat in guter Ausbeute Acetaldehyd und Cyclopentadienyl-tricarbonyl-rhenium. *Ryang, Rhee* und *Tsutsumi*⁵⁾ hatten 1964 eine analoge Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit einem fünffachen Überschuß substituierter Aryllithium-Verbindungen in Äther bei -50° beschrieben, bei der sie nach Säure-zersetzung aus der Reaktionslösung die substituierten, aromatischen Aldehyde in Ausbeuten bis zu 60% und in geringen Mengen die entsprechend substituierten Benzoin- und Benzhydrole isolieren konnten. Sie nahmen an, daß bei der Reaktion ein freies Alkaliacyl der Form **14/15** auftritt, das bei saurer Hydrolyse Aldehyd **13** bildet.



Wir erhielten bei der Reaktion von $Fe(CO)_5$ mit $LiCH_3$ oder LiC_6H_5 im Molverhältnis 1:1 in Äther bei -40° stabile Addukte, die sich als Tetramethylammonium-Salze in Ausbeuten bis zu 90% isolieren ließen⁶⁾.

Ein nach Protonierung durch Zersetzung entstandenes Hydroxycarben **12** lagert sich nach (4) zum Aldehyd um. Reaktion von nicht umgelagertem **12** mit **13** führt gemäß (6) zur Bildung von Benzoinderivaten.



Die Entstehung von Benzhydrolen läßt sich nur durch einen Überschuß an Lithiumorganyl deuten, das an die Acylgruppe des 1:1-Adduktes **16** addiert (7). Das vermutliche Zwischenprodukt **17** geht dann bei saurer Hydrolyse in Benzhydrole und Eisen-carbonylrest über. Bei eigenen Untersuchungen der Reaktion von **1** mit Phenyllithium im Molverhältnis 1:2 hatten wir allerdings kein Benzhydrole, sondern Benzophenon isoliert⁷⁾.

Genauer über den Verbleib des Metallcarbonylrestes ist nicht bekannt. Er geht in das eingesetzte Metallcarbonyl, das in wechselnden Ausbeuten isoliert werden kann, und einen aus mehrkernigen Metall-CO-Verbindungen bestehenden Sublimationsrückstand über.

4) Bisher unveröffentlichte Ergebnisse aus der Dissertat. *A. Riedel*, Techn. Hochschule München 1965.

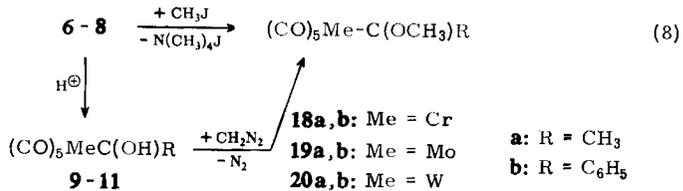
5) *M. Ryang, J. Rhee* und *Sh. Tsutsumi*, Bull. chem. Soc. Japan **37**, 341 (1964).

6) Unveröffentlicht, Diplomarb. *V. Kiener*, Techn. Hochschule München 1966.

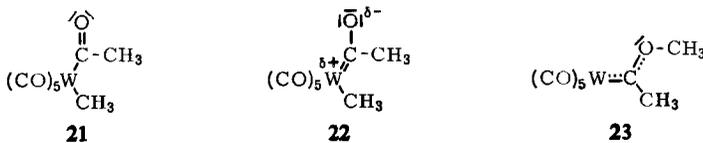
7) Unveröffentlicht, Diplomarb. *A. Maasböl*, Univ. München 1963.

Methylierung der Carbenanion-Komplexe zu neutralen Carben-Komplexen

Eine Methylierung der 1:1-Addukte **6**, **7** und **8** ließ sich mit Methyljodid in Äther/Methanol durchführen. In sehr geringer Ausbeute entstanden nach (8) die neutralen, in organischen Medien gut löslichen und im Hochvakuum leicht flüchtigen Komplexe **18–20**.



Ein besserer Weg bot sich in der Methylierung der protonierten Neutralkomplexe **9–11** mit Diazomethan in Äther im Molverhältnis 1:1 an. Hierbei wurden Verbindungen erhalten, deren Analysen, IR- und NMR-Spektren völlig mit den Daten der nach (8) dargestellten Verbindungen übereinstimmten. Es war also in beiden Fällen Methylierung an derselben Stelle eingetreten. Aus IR-Untersuchungen war zu folgern, daß die Möglichkeit **21** nicht verwirklicht sein konnte, da im gesamten Gebiet zwischen 1500 und 1800/cm keine für $\nu_{\text{C=O}}$ -Frequenzen charakteristischen Banden auftraten. Vergleichsweise zeigen $\text{C}_5\text{H}_5\text{W(CO)}_3\text{COCH}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{W(CO)}_3\text{COC}_6\text{H}_5$ ⁸⁾ starke Absorptionen bei 1631 bzw. 1603/cm (siehe Tab. 1). Zwar ließe das Auftreten zweier Banden bei 1250 und 1179/cm im Spektrum von **20a** noch die Struktur **22** zu, da CH_3 -rocking-Schwingungen von σ -gebundenen Methyl-Gruppen z. B. im $\text{C}_5\text{H}_5\text{W(CO)}_3\text{CH}_3$ ⁹⁾ bei 1179/cm erscheinen, jedoch schließen NMR-Spektren sowohl **21** wie **22** eindeutig aus (Tab. 4).



Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Signale der anionischen Metall-acyl-Komplexe **6–8**. Aufgenommen in CH_2Cl_2 -Lösung. Chemische Verschiebungen in τ -Werten (errechnet unter Bezug auf ein CH_2Cl_2 -Signal bei τ 4.70). Relative Intensitäten in Klammern

Verbindung	Zuordnung			
	C_6H_5	C_5H_5	$[\text{N(CH}_3)_4]^+$	$-\text{COCH}_3$
$[\text{N(CH}_3)_4][\text{Cr(CO)}_5\text{COCH}_3]$ (6a)			6.72 (12)	7.68 (3)
$[\text{N(CH}_3)_4][\text{Mo(CO)}_5\text{COCH}_3]$ (7a)			6.72 (12)	7.76 (3)
$[\text{N(CH}_3)_4][\text{W(CO)}_5\text{COCH}_3]$ (8a)			6.70 (12)	7.63 (3)
$[\text{N(CH}_3)_4][\text{Cr(CO)}_5\text{COC}_6\text{H}_5]$ (6b)	2.74 (5)		6.97 (12)	
$[\text{N(CH}_3)_4][\text{Mo(CO)}_5\text{COC}_6\text{H}_5]$ (7b)	2.64 (5)		6.96 (12)	
$[\text{N(CH}_3)_4][\text{W(CO)}_5\text{COC}_6\text{H}_5]$ (8b)	2.62 (5)		6.94 (12)	
$[\text{N(CH}_3)_4][\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{COC}_6\text{H}_5]$ (2b , $\text{N(CH}_3)_4$ statt Li)	2.88 (5)	5.68 (5)	6.68 (12)	

⁸⁾ Unveröffentl. Ergebnisse aus der Dissertat. *K. Fichtel*, Univ. München 1961.

⁹⁾ *E. O. Fischer, W. Hafner und H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem.* **282**, 47 (1955); *T. S. Piper und G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem.* **3**, 104 (1956).

Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Carben-Komplexe. Aufgenommen in C_6H_6 -Lösung. Chemische Verschiebungen in τ -Werten (errechnet unter Bezug auf ein C_6H_6 -Signal bei τ 2.88). Relative Intensitäten in Klammern

Verbindung	Zuordnung			
	C_6H_5	C_5H_5	$\text{O}-\text{CH}_3$	$\text{C}-\text{CH}_3$
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (18a)			6.28 (3)	7.67 (3)
$(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (20a)			6.17 (3)	7.69 (3)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$		5.63 (5)	6.12 (3)	7.67 (3)
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5^{\text{a)}$ (18b)	3.05 (5)		6.22 (3)	
$(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5^{\text{a)}$ (20b)	2.96 (5)		6.04 (3)	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5^{\text{a)}$	3.11 (5)	5.80 (5)	6.09 (3)	

a) Relative Intensitäten in CCl_4 -Lösung vermessen.

Die Protonensignale für die durch Methyl- oder Phenyllithium eingeführte, am Carbenkohlenstoffatom gebundene organische Gruppe sind im Vergleich zu den anionischen Komplexen (Tab. 3) kaum verschoben. Als neues Signal mit der relativen Intensität 3 erscheinen die Protonen der durch die Methylierung mit Diazomethan in den Komplex eingeführten CH_3 -Gruppe bei 6 bis 6.3 τ . An Übergangsmetallen σ -gebundene CH_3 -Gruppen treten demgegenüber bei viel höheren Feldstärken, im Falle von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3^9$ bei etwa 9.5 τ auf.

Mit der vorgeschlagenen Carbenstruktur **23** sind auch die sehr bandenarmen IR-Spektren zu vereinbaren. Die fünf CO-Liganden der Metallcarbonyl-carben-Komplexe zeigen entsprechend ihrer tetragonal pyramidalen Anordnung drei und die zwei CO-Liganden in den Cyclopentadienyl-metall-dicarbonyl-carben-Komplexen wie zu erwarten zwei IR-aktive ν_{CO} -Schwingungen (Tab. 5).

Tab. 5. ν_{CO} -Frequenzen der Carben-Komplexe [in cm^{-1}], aufgenommen in Nujol

Verbindung	
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (18a)	2070 s, 1992 s, 1953 ss
$(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (20a)	2083 s, 1988 s, 1946 ss
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	1965 ss, 1894 ss
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (18b)	2066 s, 1992 s, 1953 ss
$(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (20b)	2079 s, 1992 s, 1953 ss
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	1969 ss, 1898 ss

Es bedeuten: s = stark, ss = sehr stark.

Für den jeweiligen Carbenliganden muß man unter anderem im Bereich von 1250 bis 900/ cm Absorptionen für die $\text{C}-\text{O}$ -Valenz-, die $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$ -Valenz- sowie die $\text{C}-\text{C}$ -Valenzschwingung erwarten (Tab. 6). Die Metall- C_{Carben} -Valenzschwingung wird versuchsweise für $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ bzw. $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ der Bande bei 297 bzw. 281/ cm zugeordnet (Tab. 6).

Eine in der Methode völlig unabhängige, endgültige Bestätigung der Carben-Komplexstruktur **23** wurde kürzlich durch eine röntgenographische Strukturanalyse für **18b** erbracht¹⁰⁾.

¹⁰⁾ O. S. Mills und A. D. Redhouse, Angew. Chem. 77, 1142 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1082 (1965); O. S. Mills, persönl. Mitteil.

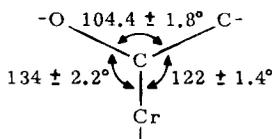
Tab. 6. Carbenliganden-IR-Absorptionen der Carben-Komplexe [in cm^{-1}], aufgenommen in Nujol/Hostaffon

Verbindung	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{H}_3\text{C-O}}$	$\nu_{\text{C-C}}$	$\nu_{\text{Me-C}}$
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (18a)	1252	1019	895	297
$(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (20a)	1250	1019	893	281
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	1212	996	894	
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (18b)	1224	982	874	
$(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (20b)	1221	982	874	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	1195	945	887	

Bindungsverhältnisse

Mit $2.04 \pm 0.03 \text{ \AA}$ fand sich für den pseudooktaedrischen Komplex **18b** ein $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Abstand, der beträchtlich den aus den fünf Abständen gemittelten $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Abstand von $1.88 \pm 0.03 \text{ \AA}$ übertrifft. Gegenüber einer $\text{Cr}-\text{C}$ -Einfachbindung, die mit etwa 2.21 \AA ($r_{\text{Cr}^0} 1.48 \text{ \AA}^{11}$, $r_{\text{Csp}^2} 0.73 \text{ \AA}$) zu erwarten wäre, ist er jedoch noch immer erheblich verkürzt. Der Vergleich mit unsubstituiertem $\text{Cr}(\text{CO})_6$, für welches $\text{Cr}-\text{C}$ -Abstände von $1.92 \pm 0.04 \text{ \AA}^{12}$ gefunden wurden, spricht dafür, daß der Carbenligand $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ zwar ein ganz brauchbarer Donator, jedoch schwächerer Akzeptor ist, so daß letztlich die CO-Liganden in **18b** gegenüber $\text{Cr}(\text{CO})_6$ vermehrt Elektronendichte im Sinne verstärkter „ $\text{Cr}=\text{C}=\text{O}$ “-Strukturbeiträge zu übernehmen haben. Hiermit steht auch die Verschiebung der totalsymmetrischen $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ -Schwingung von $2110/\text{cm}$ in $\text{Cr}(\text{CO})_6^{13}$ nach $2066/\text{cm}$ als der kurzweiligsten totalsymmetrischen ν_{CO} -Schwingung in **18b** (Tab. 5) in Übereinstimmung. Eine vergleichbar große ν_{CO} -Frequenzerniedrigung findet man auch in den Komplexen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Carben}$ (Tab. 5) gegenüber **1** ($\nu_{\text{CO}} 2018/\text{cm}$). Insgesamt ist damit wohl noch ein gewisser $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Rückbindungsanteil $\text{Cr} \rightarrow \text{C}_{\text{Carben}}$ anzunehmen, zumal für die Rückbindung für jede Orientierung der $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ -Ebene um die $\text{C}_{\text{CO,trans}}-\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Achse gleiche Überlappungsbedingungen gegeben sind. Die Carbenebene wurde bei **18b** auf einer äquatorialen Winkelhalbierenden gefunden.

Eine elektronische Abstützung des durch die überwiegende Donorwirkung zusätzlich an Elektronen verarmenden Carben-C-Atoms, das zufolge der röntgenographisch ermittelten Winkel



¹¹) F. A. Cotton und D. C. Richardson, Inorg. Chem. **5**, 1851 (1966).

¹²) L. O. Brockway, R. V. G. Ewens und M. W. Lister, Trans. Faraday Soc. **34**, 1350 (1938).

¹³) L. H. Jones, Spectrochim. Acta **19**, 329 (1963); R. L. Amster, R. B. Hannan und M. C. Tobin, ebenda **19**, 1489 (1963).

als angenähert sp^2 -hybridisiert betrachtet werden darf, scheint, wenn man wiederum **18b** als Beispiel nimmt, ganz wesentlich durch das gefüllte p_z -Orbital des sp^2 -hybridisiert angenommenen O-Atoms der OCH_3 -Gruppe zu erfolgen. Man findet hier mit $O-C_{\text{Carben}} = 1.33 \pm 0.02 \text{ \AA}$ einen Abstand, der zwischen einer $O-C$ -Einfachbindung ($C_2H_5OC_2H_5$ 1.43 \AA) und einer $O=C$ -Doppelbindung (CH_3COCH_3 1.23 \AA) liegt. Der damit zu folgendernde $p_\pi-p_\pi$ -Doppelbindungsanteil in **18b**, dessen Auswirkung auf den $O-C_{\text{Carben}}$ -Abstand etwa an den $\text{>C}-O-\text{C}<$ -Abstand in Estern ($CH_3CO_2CH_3$ 1.36 $\pm 0.04 \text{ \AA}$) erinnert, legt auch direkt einen Vergleich der Gruppierungen



nahe. Eine unmittelbare π -Bindungsbetätigung dieses Doppelbindungsanteils im Sinne von $\begin{matrix} O \\ | \\ C_{\text{Carben}} \end{matrix} \longrightarrow Cr$ ist zumindest bei **18b** als Modellfall auszuschließen, da die Atome $C_{CO\text{ trans}}-Cr-C_{\text{Carben}}$ nahezu ideal linear angeordnet sind.

Eindeutig steht fest, daß bei **18b** das π -Elektronensystem des Phenylrestes zur elektronischen Abstützung des C_{Carben} -Atoms nicht beiträgt. Der für **18b** gefundene 90° -Winkel der Ringebene zur $O_{CH_3}-C_{\text{Carben}}-C_{C_6H_5}$ -Ebene schließt dies aus. Folgerichtig findet sich auch der $C_{\text{Carben}}-C_{C_6H_5}$ -Abstand mit $1.47 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ($2 \times r_{Csp^2}$) normal.

Aufschlußreich für die Frage der gesamten Bindung $Cr-Carben$ ligand ist das Dipolmoment von **18b**. Es fand sich in Cyclohexan zu $\mu_{20^\circ} = 4.08 \pm 0.1$ Debye. Seine Richtung ist angesichts der Verschiebung der ν_{CO} -Absorptionen nach niedrigeren Frequenzen bei **18b** im Sinne eines δ^+ -Anteils beim Carbenliganden und eines δ^- -Anteils beim $Cr(CO)_5$ -Rest zu folgern. Es muß dabei allerdings weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, inwieweit vielleicht sogar eine echte „Carbocation“-Struktur des C_{Carben} -Atoms vorliegt oder ob hier nicht einfach im wesentlichen eine weiter ausgedehnte, relativ schwächere Elektronenverschiebung $O \rightarrow C_{\text{Carben}} \rightarrow Cr \rightarrow CO$ zufolge des großen Abstandes (z. B. $O_{CH_3} \cdots Cr$ 3.11 \AA) der Schwerpunkte von δ^+ und δ^- das beträchtliche Dipolmoment bedingt.

Die leichte Flüchtigkeit wie die vorzügliche Löslichkeit selbst in völlig unpolaren Medien spricht fast eher für letztere Vorstellung.

Zur Erklärung der Donorwirkung des Carbenkohlenstoffs neigen wir z. Zt. zu folgender Hypothese: Erst die Bindung eines Heteroatoms (wie etwa Sauerstoff), das nichtbindende („einsame“) Elektronenpaare zum Aufbau eines Doppelbindungsanteils beisteuern kann, an den Carbenkohlenstoff verleiht diesem die Funktion eines Donors gegenüber einem Übergangsmetall. Nur mit einem derart substituierten Carbenkohlenstoff können dann ausreichend stabilisierte Übergangsmetall-Carben-Komplexe gebildet werden. Inzwischen in Untersuchung stehende Alkylamino-alkyl- bzw. [Arylmercapto-alkyl-carben]-carbonyl-metall-Komplexe¹⁴⁾ sind damit ebenfalls zwanglos erklärbar.

¹⁴⁾ Untersuchungen mit U. Klubunde, NSF-Austauschstipendiat der Northwestern Univ., Evanston, Ill./USA.

Auch die Instabilität verschiedener in den letzten Jahren als Zwischenstufen von Reaktionen formulierter Metallcarbenkomplexe wäre damit dann verständlich. Erwähnt sei hier nur $(C_6H_5)_2CNi(CO)_3$ ¹⁵, ein CH_2 -Komplex von $Ir(CO)Cl[(C_6H_5)_3P]_2$ ¹⁶, der wohl eher eine CH_2Cl -Gruppierung enthält, das $[C_5H_5Fe(CO)_2C(OH)CH_3]^+$ -Kation¹⁷ sowie das $[C_5H_5Fe(CO)_2CH_2]^+$ -Kation¹⁸. Ob das stabile $(C_6H_5)_2C=C-Fe_2(CO)_8$ ¹⁹ als Carbenkomplex oder substituiertes Äthylenderivat aufzufassen ist, steht noch zur Diskussion.

Weitere Untersuchungen werden der Klärung dieser Fragen und dem Ausbau eines Systems stabiler Metallcarben-Komplexe gelten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für wertvolle Sachbeihilfen, der *NATO* für ein Stipendium für den einen von uns (A. M.). Die *Fa. Climax Molybdenum*, New York, überließ uns freundlicherweise kostenlos $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$. Für Diskussionen über die Spektren sind wir Doz. Dr. H. P. Fritz, Doz. Dr. W. Beck und Dr. C. G. Kreiter, über die Bindungsverhältnisse Dr. R. D. Fischer, über die teilweise noch unveröffentlichten röntgenographischen Ergebnisse Prof. O. S. Mills, Reader, Univ. Manchester, z. Zt. Techn. Hochschule München, besonders verbunden.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen müssen unter sorgfältigem Ausschluß von Luft durchgeführt werden, da die Komplexe, wenn auch in reinem und trockenem Zustand meist stabil, in Lösung sehr oxydationsempfindlich sind. Absolute Lösungsmittel sind über CaH_2 getrocknet und destilliert. Durch längeres Kochen unter N_2 -Atmosphäre und Destillation sind alle Lösungsmittel sorgfältig von Luft zu befreien.

1. $[N(CH_3)_4][C_5H_5Mn(CO)_2COC_6H_5]$ (**2b**, $N(CH_3)_4$ statt Li)

$Li[C_5H_5Mn(CO)_2COC_6H_5]$ (**2b**): 10.20 g (50 mMol) *Cyclopentadienyl-tricarbonyl-mangan* (**1**) werden in 150 ccm absol. Äther gelöst. Unter Rühren wird tropfenweise äther. LiC_6H_5 -Lösung zugegeben (genau 50 mMol). Die sich dabei von Gelb nach Orangerot färbende Lösung wird nach $1/2$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei fallen nach 5–10 Min. sehr schnell orangefarbene Kristalle aus. Man filtriert ab, wäscht mit wenig Äther nach, trocknet i. Vak., löst dann in Benzol/Äther (1:1) und fällt mit einem Überschuß n-Pentan wieder aus. Ausb. 9.50 g (52%) des noch Solvat-Äther enthaltenden Primäradduktes. Erwärmt man das Ätherat i. Hochvak. auf 80° , so wird der Äther abgegeben, und man erhält ein gelbes Pulver. Ausb. 7.50 g (100%, bez. auf Ätherat).

$LiC_{14}H_{10}MnO_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (362.2) Ber. C 59.86 H 5.57 Gef. C 59.03 H 5.20

$LiC_{14}H_{10}MnO_3$ (288.1) Ber. C 58.36 H 3.50 Gef. C 58.12 H 3.48

Fällung mit $[N(CH_3)_4]Br$: 600 mg (2.1 mMol) des gelben **2b** in wenig Wasser werden mit 325 mg (2.1 mMol) $[N(CH_3)_4]Br$ in Wasser versetzt. Man erhält eine fast vollständige Fällung.

¹⁵) Ch. Rüdhardt und G. N. Schrauzer, Chem. Ber. 93, 1840 (1960).

¹⁶) F. D. Mango und I. Dvoretzky, J. Amer. chem. Soc. 88, 1654 (1966).

¹⁷) R. M. Harley und M. L. H. Green, vgl. F. A. Cotton und G. Wilkinson, „Advanced Inorganic Chemistry“, 2. Edition, S. 788, Interscience Publishers, New York 1966.

¹⁸) P. W. Jolly und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 88, 5044 (1966).

¹⁹) P. L. Pauson, vgl. hierzu O. S. Mills und A. D. Redhouse, Chem. Communications (chem. Soc. [London]) 1966, 444.

Die gelben Kristalle werden i. Hochvak. getrocknet. Zur Reinigung wird in CH_2Cl_2 gelöst und mit einem Überschuß Äther wieder ausgefällt. Zers.-P. 136–138°.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{MnO}_3]$ (355.3) Ber. C 60.85 H 6.24 Mn 15.46 N 3.94 O 13.51
Gef. C 60.50 H 6.50 Mn 15.31 N 3.98 O 13.90

2. $[\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{COCH}_3]]$ (2a): 8.16 g (40 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ werden analog 1. in 100 ccm absol. Äther mit der stöchiometrischen Menge LiCH_3 umgesetzt. Man erhält einen gelben, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Niederschlag, der filtriert und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 7.80 g (86%).

3. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{COC}_6\text{H}_5]$ (6b): Eine siedende Lösung von 2.20 g (10 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 200 ccm absol. Äther wird mit 10 mMol äther. Lösung von LiC_6H_5 versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Reaktionsprodukt in 20 ccm Wasser aufgeschlämmt, von nicht umgesetztem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ über eine G 3-Fritte abfiltriert und das Filtrat mit einer Lösung von 2.30 g (15 mMol) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$ in 5 ccm Wasser versetzt. Bei zu schneller Zugabe des Fällungsmittels erhält man meist eine ölige Ausscheidung, die sich aber durch „Kratzen mit einem Glasstab“ und Kühlen leicht kristallin erhalten läßt. Nach Filtrieren und Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemp. wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und mit einem Überschuß Äther wieder ausgefällt. Nach zweimaligem Umfällen ist der Komplex meist analysenrein. Zers.-P. 92°. Ausb. 3.30 g (89%).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}[\text{C}_{12}\text{H}_5\text{CrO}_6]$ (371.3) Ber. C 51.75 H 4.61 Cr 14.01 N 3.77 O 25.85
Gef. C 51.99 H 4.63 Cr 13.40 N 3.81 O 25.90

4. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{COC}_6\text{H}_5]$ (7b): 6.61 g (25 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 500 ccm absol. Äther werden analog 3. mit der stöchiometrischen Menge LiC_6H_5 umgesetzt. Die wäßr. Lösung des Reaktionsproduktes wird möglichst schnell über eine G3-Fritte in eine Lösung von 5 g $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$ in 10 ccm Wasser eingesaugt. Es fällt ein orangebrauner Niederschlag aus, der viel durch Zersetzung entstandenes $\text{Mo}(\text{CO})_6$ enthält. Zur Reinigung wird mehrmals aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ umgefällt. Ausb. 5.41 g (52%). Zers.-P. 75–85°.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}[\text{C}_{12}\text{H}_5\text{MoO}_6]$ (415.3) Ber. C 46.28 H 4.13 Mo 23.11 N 3.37 O 23.11
Gef. C 46.51 H 4.18 Mo 22.30 N 3.35 O 23.50

5. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{COC}_6\text{H}_5]$ (8b): Aus 3.52 g (10 mMol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 300 ccm absol. Äther und der stöchiometrischen Menge LiC_6H_5 erhält man analog 3. nach Umfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ orangebraune, glänzende Blättchen. Ausb. 2.67 g (53%). Zers.-P. 95–105°.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}[\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_6\text{W}]$ (503.2) Ber. C 38.19 H 3.41 N 2.78 O 19.08 W 36.54
Gef. C 38.33 H 3.24 N 2.99 O 19.30 W 36.10

6. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{COCH}_3]$ (6a): 2.20 g (10 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 200 ccm absol. Äther mit der stöchiometrischen Menge LiCH_3 in Äther umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das gelbe Reaktionsprodukt in 40 ccm Wasser gelöst, von nicht umgesetztem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ abfiltriert und mit 2.30 g (15 mMol) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$ in 5 ccm Wasser versetzt. Das hellgelbe, kristalline Produkt wird i. Hochvak. getrocknet und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ umgefällt. Ausb. 2.23 g (72%). Zers.-P. 175°.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}[\text{C}_7\text{H}_3\text{CrO}_6]$ (309.3) Ber. C 42.72 H 4.89 Cr 16.82 N 4.53 O 31.04
Gef. C 42.84 H 5.11 Cr 16.16 N 4.75 O 31.20

7. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{COCH}_3]$ (7a): 5.28 g (20 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden in 400 ccm absol. Äther mit der entsprechenden Menge LiCH_3 versetzt. Nach analoger Aufarbeitung erhält man 5.20 g (73%) eines gelben, feinkristallinen Produktes. Zers.-P. 120°.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}[\text{C}_7\text{H}_3\text{MoO}_6]$ (353.2) Ber. C 37.41 H 4.28 Mo 27.17 N 3.97 O 27.18
Gef. C 37.24 H 4.49 Mo 27.30 N 3.91 O 27.50

8. $[N(CH_3)_4][W(CO)_5COCH_3]$ (**8a**): Aus 3.52 g (10 mMol) $W(CO)_6$ in 300 ccm absol. Äther erhält man durch analoge Umsetzung mit 10 mMol $LiCH_3$ und Fällung aus wäßr. Lösung mit $[N(CH_3)_4]Br$ ein gelbes Komplexsalz. Aus CH_2Cl_2 /Äther Ausb. 3.15 g (71%). Zers.-P. 135°.

$C_8H_{12}N_2Cr_7H_3O_6W$ (441.1) Ber. C 29.95 H 3.42 N 3.18 O 21.76 W 41.68
Gef. C 30.15 H 3.43 N 3.12 O 21.60 W 41.95

9. *Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom* (**18b**): 1.86 g (5 mMol) des orangegelben $[N(CH_3)_4][Cr(CO)_5COC_6H_5]$ (**6b**) werden in 200 ccm Äther suspendiert. Man unterschichtet mit Wasser und säuert mit 20 ccm $n H_2SO_4$ an. Der protonierte Komplex **9b** wird durch kräftiges Schütteln in die äther. Phase übergeführt, diese zweimal mit 50 ccm Wasser gewaschen und kurze Zeit mit Na_2SO_4 getrocknet. Unter Eiskühlung gibt man die äquiv. Menge *Diazomethan* in Äther hinzu. Ein Überschuß ist hierbei zu vermeiden, da er den Komplex zersetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der rotbraune Rückstand mit möglichst wenig *n*-Hexan extrahiert, die Lösung an Kieselgel mit *n*-Hexan chromatographiert und das Lösungsmittel der orangefarbenen Hauptfraktion i. Vak. verdampft. Nach Sublimation i. Hochvak. bei 55° Ausb. 850 mg (55%). Schmp. 46°.

$C_{13}H_8CrO_6$ (312.2) Ber. C 50.01 H 2.58 Cr 16.66 O 30.75
Gef. C 50.00 H 2.40 Cr 16.20 O 31.10
Mol.-Gew. 310 (osmometr. in Benzol)

10. *Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-molybdän* (**19b**): $[N(CH_3)_4][Mo(CO)_5COC_6H_5]$ (**7b**) liefert analog 9. durch Protonierung **10b**; dessen Methylierung in Äther ergibt nach Reinigung durch Chromatographie orangefarbene Kristalle, die sich jedoch sehr schnell zersetzen.

11. *Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-wolfram* (**20b**): Durch Protonierung zu **11b** und Methylierung mit der entsprechenden Menge CH_2N_2 in Äther erhält man analog 9. aus 2.01 g (4 mMol) $[N(CH_3)_4][W(CO)_5COC_6H_5]$ (**8b**) orangefarbene Kristalle. Nach Chromatographie und Sublimation i. Hochvak. bei 45–50° Ausb. 550 mg (31%). Schmp. 59°.

$C_{13}H_8O_6W$ (444.1) Ber. C 35.16 H 1.82 O 21.62 W 41.40
Gef. C 35.12 H 1.67 O 21.50 W 41.60
Mol.-Gew. 434 (osmometr. in Benzol)

12. *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom* (**18a**): Durch Protonierung zu **9a** und Methylierung mit der entsprechenden Menge CH_2N_2 in Äther erhält man aus 1.85 g (6 mMol) $[N(CH_3)_4][Cr(CO)_5COCH_3]$ (**6a**) nach Chromatographie und Sublimation i. Hochvak. bei 40° gelbe Kristalle. Ausb. 900 mg (60%). Schmp. 34°.

$C_8H_6CrO_6$ (250.2) Ber. C 38.41 H 2.42 Cr 20.79 O 38.38
Gef. C 38.73 H 2.29 Cr 20.30 O 38.30
Mol.-Gew. 284 (osmometr. in Benzol)

13. *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-molybdän* (**19a**): $[N(CH_3)_4][Mo(CO)_5COCH_3]$ (**7a**) liefert analog 9. durch Protonierung **10a**; dessen Methylierung mit CH_2N_2 in Äther ergibt nach Chromatographie gelbe Kristalle, die sich jedoch sehr schnell zersetzen.

14. *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-wolfram* (**20a**): Durch Protonierung zu **11a** und Methylierung mit der entsprechenden Menge CH_2N_2 in Äther erhält man analog 9. aus 1.76 g (4 mMol) $[N(CH_3)_4][W(CO)_5COCH_3]$ (**8a**) ein gelbes, kristallines Produkt, das noch sehr

viel durch Zersetzung entstandenes $W(CO)_6$ enthält. Nach Chromatographie mit *n*-Hexan an Kieselgel und Sublimation i. Hochvak. bei 45–50° Ausb. 1.17 g (77%), Schmp. 52°.

$C_8H_6O_6W$ (382.0) Ber. C 25.15 H 1.58 O 25.13 W 48.13
Gef. C 25.11 H 1.56 O 24.70 W 48.08
Mol.-Gew. 363 (osmometr. in Benzol)

15. *Cyclopentadienyl-phenylmethoxycarben-dicarbonyl-mangan*: Nach Vorschrift 9. werden 3.2 g (8.83 mMol) $Li[C_5H_5Mn(CO)_2COC_6H_5] \cdot (C_2H_5)_2O$ (vgl. 1.) protoniert und in Äther mit der entsprechenden Menge CH_2N_2 methyliert. Das nach chromatographischer Reinigung erhaltene rotbraune Öl wird i. Hochvak. bei 80–100° destilliert. Ausb. 1.27 g (49%) $C_5H_5Mn(CO)_2C(OCH_3)C_6H_5$.

$C_{15}H_{13}MnO_3$ (296.2) Ber. C 60.83 H 4.42 Mn 18.55 O 16.20
Gef. C 60.67 H 4.58 Mn 18.44 O 16.80
Mol.-Gew. 276 (osmometr. in Benzol)

16. *Cyclopentadienyl-methylmethoxycarben-dicarbonyl-mangan*: Eine Suspension von 1.72 g (7.61 mMol) des 1:1-Adduktes aus $C_5H_5Mn(CO)_3$ und $LiCH_3$ in absol. Äther (vgl. 2.) wird mit 100 ccm *n* H_2SO_4 unterschichtet und kräftig geschüttelt. Das protonierte Zwischenprodukt wird analog 9. mit der entsprechenden Menge CH_2N_2 methyliert. Nach Chromatographie und Destillation i. Hochvak. bei 60° rotbraune Flüssigkeit, Ausb. 440 mg (18%) $C_5H_5Mn(CO)_2C(OCH_3)CH_3$.

$C_{10}H_{11}MnO_3$ (234.1) Ber. C 51.30 H 4.74 Mn 23.46 O 20.50
Gef. C 51.68 H 4.87 Mn 23.15 O 20.40
Mol.-Gew. 236 (osmometr. in Benzol)

[50/67]