

Cornelius G. Kreiter und Ernst Otto Fischer

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XX<sup>1)</sup>

## Infrarot-Spektren von Methylmethoxycarben-pentacarbonylchrom(0) und seinen deuterierten Analogen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 22. Dezember 1969)

### ■

Die IR-Spektren der Carbenkomplexe  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  (1-hh),  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCD}_3)\text{CH}_3$  (1-dh),  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CD}_3$  (1-hd) und  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCD}_3)\text{CD}_3$  (1-dd) wurden in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , n-Hexan- und n-Heptan-Lösung sowie als Schmelzen zwischen 4000 und 35/cm aufgenommen. Die Zuordnung der Banden von 1-hh wurde durch Vergleich mit den Spektren der deuterierten Analogen versucht, deren Synthese beschrieben wird.

Transition Metal Carbene Complexes, XX<sup>1)</sup>

## Infrared Spectra of Methylmethoxycarbene-pentacarbonylchromium(0) and its Deuterated Analogues

The i. r. spectra in the range between 4000 and 35/cm of the carbene complexes  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  (1-hh),  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCD}_3)\text{CH}_3$  (1-dh),  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CD}_3$  (1-hd) and  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCD}_3)\text{CD}_3$  (1-dd) were obtained from solutions of the complexes in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , n-hexane and n-heptane as well as from melts. An attempt was made to assign the bands of 1-hh by comparing its spectra with those of its deuterated analogues, the synthesis of which is described.

### ■

Metallcarbonyle addieren in Äther ein Äquivalent Lithiumorganyl zu Lithiumacylmetallaten, die mit Trialkyloxonium-tetrafluorborat zu Alkoxycarbenkomplexen alkyliert werden können<sup>2-5)</sup>. Damit waren erstmals gemischte Übergangsmetallkomplexe von substituierten Carbenen in Substanz zugänglich. Um genauere Informationen über die IR-spektroskopischen Eigenschaften der neuartigen Carbenliganden zu erhalten, haben wir das Methylmethoxycarben-pentacarbonylchrom(0) (1-hh) näher untersucht.

<sup>1)</sup> XIX. Mitteil.: E. O. Fischer und K. H. Dütz, Chem. Ber. 103, 1273 (1970).

<sup>2)</sup> Unveröffentlichte Ergebnisse aus der Dissertat. A. Wirz Müller, Techn. Hochschule München 1958.

<sup>3)</sup> E. O. Fischer und A. Maasböl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964).

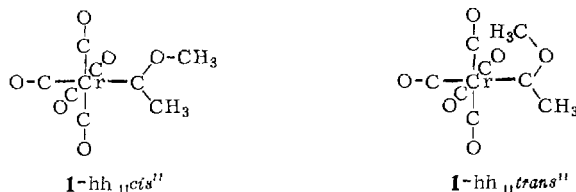
<sup>4)</sup> E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

<sup>5)</sup> E. O. Fischer und R. Aumann, Chem. Ber. 102, 1495 (1969).

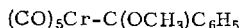
## 1. Strukturüberlegungen

Obwohl keine Röntgenuntersuchung von **1-hh** vorliegt, kann doch mit recht großer Sicherheit auf dessen Struktur geschlossen werden, wenn man die bereits bekannten Röntgenstrukturen von Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) (**2**)<sup>6,7)</sup> und *cis*-Methylmethoxycarben-tetracarbonyl-triphenylphosphin-chrom(0) (**3**)<sup>8)</sup> berücksichtigt. In beiden Komplexen ist die oktaedrische Anordnung der 6 Liganden um das Zentralatom weitgehend erhalten. Der Carbenkohlenstoff und die drei von ihm ausgehenden Bindungen liegen in einer Ebene, was auf eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung des Carbenkohlenstoffs hindeutet. Die sp<sup>2</sup>-Ebenen bilden mit den Hauptachsen der Oktaeder einen Winkel von etwa 45°, doch ist eine Rotation der Carbenliganden um die Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungen in Lösung gut denkbar<sup>4)</sup>.

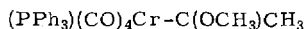
Der kurze Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Abstand ist mit dem hohen C—O-Doppelbindungsanteil zu erklären. Ähnlich sollte auch **1-hh** gebaut sein. Lediglich die Orientierung der ebenfalls in der sp<sup>2</sup>-Ebene liegenden *O*-Methylgruppe zur *C*-Methylgruppe kann nicht sicher angegeben werden, da die *O*-Methylgruppe in **2** *trans*-ständig, in **3** dagegen *cis*-ständig zur *C*-Phenyl- bzw. *C*-Methylgruppe ist.



Strukturen der beiden isomeren Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom-Komplexe



**2**



**3**

Bei Raumtemperatur erfolgt in **1-hh** eine für die <sup>1</sup>H-NMR-Zeitskala rasche Rotation der *O*-Methylgruppe um die CH<sub>3</sub>O—C-Bindung<sup>9)</sup>. Bei -40° wird diese Rotation eingefroren und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum treten die Signale von zwei isomeren Komplexen nebeneinander auf. Die Isomeren unterscheiden sich nur durch die verschiedene Orientierung der *O*-Methyl- zur *C*-Methylgruppe (s. Formeln). In [D<sub>6</sub>]-Aceton liegen die beiden Isomeren in etwa gleichen Konzentrationen vor, in Heptan, Hexan, CS<sub>2</sub> und CCl<sub>4</sub>, d. h. in den für die IR-Messungen benutzten Lösungsmitteln überwiegt das *trans*-Isomere mit 90% und mehr<sup>10)</sup>.

Unsere Strukturüberlegungen zeigen, daß **1-hh** höchstens eine Symmetrieebene besitzt und somit der Punktgruppe C<sub>s</sub> angehört. Mithin wäre zu erwarten, daß sämt-

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

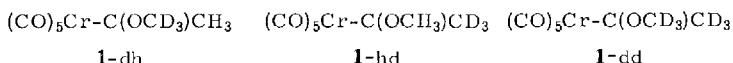
7) O. S. Mills und A. D. Redhouse, *J. chem. Soc. [London] A* **1968**, 642.

8) O. S. Mills und A. D. Redhouse, *Chem. Commun.* **1966**, 814.

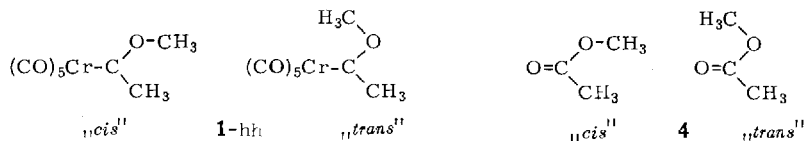
9) C. G. Kreiter und E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **81**, 780 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 761 (1969).

10) C. G. Kreiter, neuere Untersuchungen.

liche 57 möglichen Grundschrwingungen des Moleküls sowohl Raman- als auch IR-aktiv sind. Schließt die Ebene des Carbenliganden einen Winkel von  $45^\circ$  mit den *cis*-ständigen CO-Gruppen ein, so resultieren 33 Grundschrwingungen der Rasse A' und 24 der Rasse A'', beträgt der Winkel hingegen  $90$  bzw.  $0^\circ$ , so sollten maximal 35 A'- und 22 A''-Schwingungen zu erwarten sein. Um eine sichere Bandenzuordnung für das schon recht kompliziert gebaute **1-hh** treffen zu können, schien uns die Einbeziehung der drei deuterierten Komplexe  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCD}_3)\text{CH}_3$  (**1-dh**),  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CD}_3$  (**1-hd**) und  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCD}_3)\text{CD}_3$  (**1-dd**) in unsere Untersuchungen von Nutzen. Geben doch die Isotopenverschiebungen der IR-Banden der teil- und perdeuterierten Komplexe eindeutige Hinweise auf den Charakter der einzelnen Schwingungen<sup>11)</sup>.



Bereits früher wurde der Methylmethoxycarben-Ligand mit Methylacetat (**4**) verglichen<sup>4)</sup>. Die Ähnlichkeit der Anordnung der  $\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ -Gruppen in beiden Molekülen ließ auch gewisse Parallelen in den IR-Absorptionsspektren erwarten. Die schweren Atome von **4** sind wie beim Methylmethoxycarben-Ligand planar angeordnet<sup>12,13)</sup>, auch sind durch den hohen Doppelbindungsanteil der  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}$ -Bindung zwei Einstellungen der *O*-Methylgruppe relativ zur *C*-Methylgruppe möglich. In der Literatur wird die *trans*- und *cis*-Stellung der *O*-Methylgruppe in Estern relativ zur  $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung angegeben. Für unseren Vergleich der Ester mit dem Methylmethoxycarben-Liganden halten wir die Angabe der Positionen der *C*- und *O*-Methylgruppen zueinander (vgl. Strukturbild) für zweckmäßiger. Die IR-Spektren von **4**



wurden zufriedenstellend mit dem alleinigen Vorliegen des *trans*-Isomeren gedeutet<sup>14)</sup>. Das *trans*-Isomere ist um ca. 2 kcal/Mol energieärmer als das *cis*-Isomere, weil nur bei dieser Struktur in Estern keine störende Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der beiden Sauerstoffatome möglich ist<sup>15)</sup>. Zwar wird auch für Ester eine Rotation um die CO-Bindung aus IR-Daten gefolgert<sup>16)</sup>, doch scheint die Konzentration des *cis*-Isomeren im Vergleich zum *trans*-Isomeren so gering zu sein, daß keine deutlichen Banden neben den intensiven Absorptionen des *trans*-Isomeren im IR-Spektrum zu beobachten sind.

Ebenso können auch in **1-hh** die *cis-trans*-Isomeren durch Rotation um die  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}$ -Bindung ineinander übergehen. In den für die IR-Messungen benutzten Lösungs-

11) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure II, S. 227–238, D. van Nostrand Company, Inc. New York 1962.

12) J. M. O'Gorman, W. Shand und V. Shomaker, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4222 (1950).

13) R. F. Curl, J. chem. Physics **30**, 1529 (1959).

14) J. K. Wilmshurst, J. molecular Spectroscopy **1**, 201 (1957).

15) N. L. Owen und N. Sheppard, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 264.

16) T. Miyazawa, Bull. chem. Soc. Japan **34**, 691 (1961).

mitteln überwiegt jedoch das *trans*-Isomere, da es offenbar in diesen Lösungen energieärmer als das *cis*-Isomere ist. Die Banden des *cis*-Isomeren sind dann mindestens um eine Zehnerpotenz schwächer zu erwarten.

Bei der Zuordnung der IR-Banden des Carbenkomplexes haben wir daher die Anwesenheit des *cis*-Isomeren vernachlässigt. Die vollständige Analyse des IR-Spektrums von **4**<sup>14)</sup> wurde berücksichtigt, desgleichen auch die IR-Messungen an den deuterierten Analogon von **4**<sup>17, 18)</sup> mit einbezogen.

## 2. Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Spektren der Carbenkomplexe **1-hh**, **1-dh**, **1-hd** und **1-dd** sind in Tab. 1 angegeben. In der folgenden Diskussion beziehen sich die Frequenzangaben immer auf die Lösungsspektren.

Die IR-Banden der CO-Liganden erscheinen in **1-hh**, **1-dh**, **1-hd** und **1-dd** an der gleichen Stelle und können so leicht von den Banden der Carbenliganden unterschieden werden.

Wie alle carbonylgruppen-tragenden Komplexe zeigt auch **1-hh** im Frequenzbereich um 2000/cm starke Banden. Die  $C_5$ -Symmetrie des Gesamtmoleküls läßt 5  $\nu$ CO-Schwingungen erwarten, doch können in *n*-Hexan nur 3 Banden bei 2068, 1966 und 1949/cm sowie noch eine schwache Absorption bei 1986/cm beobachtet werden. Anzahl und Intensität der Banden beweisen, daß die  $Cr(CO)_5$ -Gruppe in **1-hh** nicht  $C_5$ -, sondern  $C_{4v}$ -Symmetrie besitzt. Lediglich die kleine Bande bei 1986/cm weist auf eine minimale Verzerrung der oktaedrischen Anordnung der 5 CO-Gruppen am Chrom hin. Analog den bekannten Zuordnungen der  $\nu$ CO-Schwingungen von Molekülen der Zusammensetzung  $XM(CO)_5$ <sup>19–22)</sup> können die von uns beobachteten Banden der Reihe nach den beiden  $A_1$ - und der E-Schwingung zugeschrieben werden. Die schwache Bande bei 1986/cm ist eindeutig die  $B_1$ -Schwingung; sie erscheint im Raman-Spektrum als intensive Bande bei 1983/cm. Manchmal ist die  $B_1$ -Bande unter der von Chromhexacarbonyl verborgen, welches als sehr geringe Verunreinigung in älteren Proben der Carbenkomplexe enthalten sein kann.

Berechnungen der Kraftkonstanten von Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe<sup>23, 24)</sup> ergaben, daß in diesen Komplexen die Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen bei niedrigeren Frequenzen angeregt werden als die Metall-Kohlenstoff-Deformationsschwingungen. Daher ordnen wir die Banden bei 666, 657 und 538/cm in **1-hh** den  $Cr-C-O$ -Deformationsschwingungen zu. Für die aus den  $\nu$ CO-Schwingungen von **1-hh** folgende  $C_{4v}$ -Symmetrie der  $Cr(CO)_5$ -Gruppe sind nach den Auswahlregeln 4 IR-aktive Deformationsschwingungen ( $A_1$ , 3E) zu erwarten. In anderen  $XM(CO)_5$ -Komplexen wurden jedoch ebenfalls meist nur drei Banden beobachtet<sup>25, 26)</sup>, so

17) M. Corval und J. Lecomte, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 25.

18) B. Nolin und R. N. Jones, Canad. J. Chem. **34**, 1382 (1956).

19) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, Inorg. Chem. **2**, 533 (1963).

20) F. A. Cotton, Inorg. Chem. **3**, 702 (1964).

21) M. A. El-Sayed und H. D. Kaesz, J. molecular Spectroscopy **9**, 310 (1962).

22) D. K. Huggins und H. D. Kaesz, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2734 (1964).

23) H. Murata und K. Kawai, J. chem. Physics **27**, 605 (1957).

24) L. H. Jones, J. chem. Physics **36**, 2375 (1962); Spectrochim. Acta **19**, 329 (1963).

25) R. Poilblanc und M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France **1962**, 1301.

26) D. M. Adams, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1771.

Tab. 1. IR-Spektren der Carbenkomplexe  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  (1-hh),  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCD}_3)\text{CH}_3$  (1-dh),  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CD}_3$  (1-hd) und  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCD}_3)\text{CD}_3$  (1-dd) in Lösung und als Schmelzen. vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark ss = sehr stark und sh = Schulter

| Solvens          | 1-hh    |          | 1-dh    |          | 1-hd    |          | 1-dd    |          |
|------------------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|
|                  | Lösung  | Schmelze | Lösung  | Schmelze | Lösung  | Schmelze | Lösung  | Schmelze |
| CCl <sub>4</sub> | 3920 w  |          | 3920 w  |          | 3920 w  |          | 3920 w  |          |
|                  | 3031 w  |          | 3010 w  |          | 3035 w  |          |         |          |
|                  | 2967 m  |          | 2966 w  |          | 2968 w  |          |         |          |
|                  | 2920 sh |          | 2935 sh |          |         |          | 2140 vw |          |
|                  | 2858 w  |          |         |          | 2858 w  |          |         |          |
|                  | 2730 vw |          | 2730 vw |          | 2715 vw |          | 2724 vw |          |
|                  | 2640 vw |          | 2647 vw |          | 2635 vw |          | 2640 vw |          |
|                  | 2527 vw |          | 2540 w  |          | 2522 vw |          | 2530 w  |          |
|                  | 2445 vw |          | 2450 w  |          | 2440 w  |          | 2450 sh |          |
|                  | 2410 w  |          | 2410 w  |          | 2410 w  |          | 2405 w  |          |
|                  | 2360 w  |          | 2360 w  |          |         |          | 2350 w  |          |
|                  |         |          | 2285 m  |          | 2258 vw |          | 2285 m  |          |
|                  |         |          | 2186 m  |          | 2210 vw |          | 2192 m  |          |
|                  | 2158 vw |          | 2125 sh |          | 2173 vw |          | 2175 sh |          |
|                  |         |          |         |          |         | 2130 sh  |         |          |
| 2070 s           |         | 2070 s   |         | 2070 s   |         | 2070 s   |         |          |
| n-Hexan          | 2068 s  |          | 2068 s  |          | 2068 s  |          | 2068 s  |          |
|                  | 1986 m  |          | 1986 m  |          | 1986 m  |          | 1986 m  |          |
|                  | 1966 s  |          | 1966 s  |          | 1966 s  |          | 1966 s  |          |
|                  | 1949 ss |          | 1949 ss |          | 1949 ss |          | 1949 ss |          |
| CCl <sub>4</sub> | 1458 s  | 1457 ss  |         |          | 1460 s  | 1460 s   |         |          |
|                  | 1425 sh |          | 1425 m  | 1432 w   |         |          |         |          |
| CS <sub>2</sub>  | 1345 w  | 1350 m   | 1345 w  | 1350 m   |         |          |         |          |
|                  |         |          |         |          |         |          | 1300 sh | 1330 sh  |
|                  | 1253 s  | 1265 ss  | 1280 s  | 1298 ss  | 1255 s  | 1265 ss  | 1278 s  | 1290 ss  |
|                  | 1170 m  | 1175 m   |         |          | 1182 w  | 1185 w   |         |          |
|                  | 1105 m  | 1109 s   | 1120 s  | 1125 s   | 1162 vw | 1168 w   | 1145 m  | 1150 s   |
|                  |         |          | 1078 m  | 1083 s   | 1125 m  | 1135 sh  | 1082 w  | 1087 m   |
|                  |         |          |         |          |         | 1126 m   | 1065 w  | 1072 m   |
|                  | 1021 m  | 1023 m   | 1026 w  | 1030 m   | 1027 m  | 1028 s   | 1021 m  | 1025 m   |
|                  |         |          | 992 w   | 995 m    | 982 w   | 985 w    |         |          |
|                  | 987 w   | 990 m    | 960 w   | 960 w    | 950 w   | 951 m    |         |          |
|                  | 955 w   | 957 s    | 945 vw  |          |         |          | 911 w   | 912 vw   |
|                  | 900 m   | 902 s    | 886 w   | 888 w    | 818 w   | 820 m    | 815 w   | 815 w    |
|                  |         |          | 850 m   | 854 s    | 785 sh  |          |         |          |
|                  |         |          |         |          | 772 w   | 772 w    | 750 w   | 753 w    |
|                  | 666 s   |          | 667 s   |          | 668 s   |          | 668 s   |          |
|                  | 657 s   |          | 657 s   |          | 655 s   |          | 655 s   |          |
|                  | 560 m   |          |         |          |         |          |         |          |
| 538 sh           |         | 540 m    |         | 540 sh   |         | 539 sh   |         |          |
|                  |         |          |         | 525 m    |         | 505 w    |         |          |
|                  |         | 515 sh   |         | 490 sh   |         | 490 sh   |         |          |
| 460 s            |         | 460 s    |         | 460 s    |         | 458 s    |         |          |
| 445 sh           |         | 445 sh   |         | 445 sh   |         | 445 sh   |         |          |
| n-Heptan         | 562 s   |          |         |          | 548 sh  |          |         |          |
|                  | 540 sh  |          | 540 s   |          | 537 sh  |          | 540 m   |          |
|                  |         |          |         |          | 527 s   |          | 503 s   |          |
|                  | 464 ss  |          | 460 ss  |          | 457 ss  |          | 460 ss  |          |
|                  | 445 sh  |          | 447 sh  |          |         |          | 445 sh  |          |
|                  | 390 m   |          | 391 m   |          | 389 m   |          | 390 m   |          |
|                  |         |          | 375 m   |          |         |          | 362 m   |          |
|                  | 298 m   |          | 297 m   |          | 279 m   |          | 277 m   |          |
| 225 m            |         | 206 m    |         | 221 m    |         | 204 m    |         |          |
| 100 m            |         | 100 m    |         | 100 m    |         | 100 m    |         |          |

daß das Fehlen der vierten Deformationsschwingung von 1-hh nicht ungewöhnlich ist. Naturgemäß ist unsere Charakterisierung der einzelnen Grundschwingungen eine Vereinfachung, da die Cr-C-O-Deformationsschwingungen mit den Cr-CO- und Cr-Carbenkohlenstoff-Valenzschwingungen gleicher Symmetrie koppeln können.

Die intensive Bande bei 460/cm, ihre Schulter bei 445/cm sowie die Bande bei 390/cm schreiben wir den Cr-CO-Valenzschwingungen zu. Für C<sub>4v</sub>-Symmetrie sind

zwei  $A_1$ - und eine E-Schwingung zu erwarten, ebenso könnte auch noch die wenig intensive  $B_1$ -Schwingung auftreten. Die schwache Bande bei 390/cm ist im Raman-Spektrum besonders intensiv und polarisiert und ist somit eindeutig die  $A_1$ -Schwingung. Die intensive Bande bei 460/cm wäre dann die E-, die Schulter bei 445/cm die zweite  $A_1$ -Schwingung. Die  $B_1$ -Schwingung kann nicht beobachtet werden.

Schließlich erscheint noch bei 100/cm eine breite Bande, die bei Deuterierung des Carbenliganden ihre Lage nicht verändert. Wir ordnen sie den OC—Cr—CO-Deformationsschwingungen zu.

Tab. 2. IR-Aktive Grundschnwingungen der  $Cr(CO)_5$ -Gruppe von Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) (1-hh)

| $cm^{-1}$ | Art der Schwingung   | Rasse       |
|-----------|----------------------|-------------|
| 2068      | C=O-Valenz           | $A_1$       |
| 1986      | C=O-Valenz           | $(B_1)$     |
| 1966      | C=O-Valenz           | $A_1$       |
| 1949      | C=O-Valenz           | E           |
| 666       | Cr—C=O-Deformation   | } $A_1, 3E$ |
| 657       | Cr—C=O-Deformation   |             |
| 538       | Cr—C=O-Deformation   |             |
| 460       | Cr—CO-Valenz         | E           |
| 445       | Cr—CO-Valenz         | $A_1$       |
| 390       | Cr—CO-Valenz         | $A_1$       |
| 100       | OC—Cr—CO-Deformation | 2E, $A_1$   |

Insgesamt sind alle Banden, die dem  $Cr(CO)_5$ -Rest zukommen (Tab. 2), mit einer  $C_{4v}$ -Symmetrie dieses Molekülteils im Einklang. Man kann daraus schließen, daß der Einfluß des Carbenliganden auf die lokale Symmetrie der  $Cr(CO)_5$ -Gruppe nur gering ist oder, daß eine leicht erfolgende Rotation des Carbenliganden um die Chrom-Carbenkohlenstoff-Bindung die  $C_{4v}$ -Symmetrie erhält.

Unsere ursprüngliche Überlegung, daß 1-hh der Punktgruppe  $C_s$  angehört, sei im folgenden nun modifiziert. Nur der Carbenligand selbst hat  $C_s$ -Symmetrie und sollte, sieht man die  $Cr(CO)_5$ -Gruppe als einen Massenpunkt an, 27 Raman- und IR-aktive Grundschnwingungen besitzen.

Jede der beiden verschiedenen Methylgruppen in 1-hh hat 3 IR-aktive CH-Valenzschwingungen. Von diesen verschwinden die intensiveren Banden bei 3031, 2967 und 2858/cm, sobald die O-Methylgruppe des Methylmethoxycarben-Liganden in 1-dh und 1-dd gegen die O-[D<sub>3</sub>]Methylgruppe ersetzt wird. Ebenso wie bei 4<sup>14,18)</sup> sind auch im ähnlich gebauten Carbenliganden die CH-Valenzschwingungen der O-Methylgruppe beträchtlich intensiver (etwa um den Faktor 10) als die Valenzschwingungen der C-Methylgruppe. Deren Frequenzen sind bequem dem Spektrum von 1-dh zu entnehmen, welches Banden bei 3010, 2966 und 2935/cm aufweist. Die zahlreichen intensitätsschwachen Absorptionen zwischen 2858 und 1460/cm sind, wie bei 4, mit großer Sicherheit lediglich Kombinationsschwingungen, bei denen wir von einer Zuordnung abgesehen haben.

Im höherfrequenten Bereich der CH-Deformationsschwingungen sind nur zwei intensivere Banden zu erkennen. Die Bande bei 1458/cm mit Schulter bei 1425/cm und eine schwächere Bande bei 1345/cm (1-hh). Die Tatsache, daß in 1-dh bei 1425/cm

eine schwache, bei 1345/cm eine etwas intensivere Bande, in **1-hd** dagegen nur die intensive Bande bei 1460/cm ohne Schulter auftritt, legt es nahe, die Bande bei 1458/cm den CH-Deformationsschwingungen der *O*-Methylgruppe zuzuordnen, während die schwächeren Banden bei 1425<sup>27)</sup> und 1345/cm von CH-Deformationsschwingungen der *C*-Methylgruppe herrühren dürften.

Die intensive Bande bei 1253/cm ist der C—OCH<sub>3</sub>-Streckschwingung zuzuordnen, ihre verhältnismäßig hohe Frequenz erklärt sich wie bei **4** mit dem bedeutenden Doppelbindungscharakter dieser Bindung. Es ist auffallend, daß auch bei den deuterierten Carbenkomplexen im selben Gebiet ebenfalls eine gleichintensive Bande erscheint, die jedoch bei **1-dh** und **1-dd** merklich nach höheren Wellenzahlen hin verschoben ist, obwohl man eigentlich, falls die ganze OCH<sub>3</sub>-Einheit schwingt, eine umgekehrte Verschiebung erwarten müßte. Der Vergleich mit der entsprechenden Schwingung in den deuterierten Analogon von **4** macht erneut die Parallelen zwischen den beiden Molekülen deutlich (Tab. 3). Auch bei den Estern sind nämlich die C—OCH<sub>3</sub>-Valenzschwingungen bei den deuterierten Vertretern nach höheren Wellenzahlen verschoben. Eine Erklärung hierfür könnte die Kopplung mit der C=O-Valenzschwingung der Ester sein<sup>18)</sup>. Beim Carbenkomplex muß hingegen die Kopplung mit einer Schwingung der *O*-Methylgruppe diesen Effekt bewirken.

Tab. 3. Verschiebung der CH<sub>3</sub>O—C-Valenzschwingung in Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) (**1-hh**) und Methylacetat (**4**) bei Einführung von Deuterium

| Verbindung   | cm <sup>-1</sup> | Verbindung                                      | cm <sup>-1</sup><br>(aus l. c. <sup>18)</sup> ) |
|--|------------------|---|---|
| (CO) <sub>5</sub> Cr—C(OCH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub> | 1253             | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 1243  |
| (CO) <sub>5</sub> Cr—C(OCd <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub> | 1280             | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CD <sub>3</sub> | 1264  |
| (CO) <sub>5</sub> Cr—C(OCH <sub>3</sub> )CD <sub>3</sub> | 1255             | CD <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 1256  |
| (CO) <sub>5</sub> Cr—C(OCd <sub>3</sub> )CD <sub>3</sub> | 1278             | CD <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CD <sub>3</sub> | 1275  |

Im Frequenzbereich 1200 bis 700/cm schreiben wir versuchsweise die Banden bei 1170 und 955/cm den *O*-Methyl-Deformationsschwingungen, die Banden bei 1021 und 987/cm den *C*-Methyl-Deformationsschwingungen zu. Die Bande bei 1105/cm sehen wir als CH<sub>3</sub>—O- und die bei 900/cm als C—CH<sub>3</sub>-Streckschwingung an; beide dürften mit Gerüstdeformationsschwingungen gekoppelt sein.

Unterhalb 700/cm sind außer den Schwingungen der CO-Liganden in **1-hh** noch Banden bei 562, 298 und 225/cm zu erkennen. Ferner tritt in **1-dh** bei 375/cm und in **1-dd** bei 362/cm eine zusätzliche Absorption auf. Besonders auffällig ist die Verschiebung der Bande bei 562/cm in den deuterierten Komplexen. Die Absorption erscheint in **1-dh** bei 540, in **1-hd** bei 527 und in **1-dd** bei 503/cm. Daneben ist noch die breite Cr—C—O-Deformationsschwingung bei 540/cm zu erkennen. Den Isotopenverschiebungen nach handelt es sich bei 562/cm um die Chrom-Carbenkohlenstoff-Valenzschwingung, die jedoch deutlich mit der Cr—C—C-Deformationsschwingung koppelt. Bei ähnlichen Frequenzen wurden auch die Metall-Kohlenstoffschwingungen von Übergangsmetallalkylen mit Pd und Pt als Zentralmetall gefunden<sup>27,28)</sup>. Die

<sup>27)</sup> D. M. Adams, J. Chatt und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2047.

<sup>28)</sup> G. Calvin und G. E. Coates, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2008.

für einen so schweren Liganden wie das Methylmethoxycarben hohe Frequenz von 562/cm für die Metall-Ligand-Valenzschwingung und die Kopplung mit der Cr—C—C-Deformationsschwingung beweisen, daß der Carbenligand nicht als starre Einheit gegen die Cr(CO)<sub>5</sub>-Gruppe schwingt, sondern gleichzeitig verformt wird. Die Bande bei ca. 370/cm, die nur in den Spektren von 1-dh und 1-dd erscheint, ordnen wir einer C—O—C-Deformationsschwingung zu. In 1-hh und 1-hd liegt diese Bande zu nahe an der sehr intensiven Cr—CO-Valenzschwingung und wird nicht mehr aufgelöst. Da die Bande bei 298/cm beim Ersatz der C-Methylgruppe durch die C-[D<sub>3</sub>]Methylgruppe nach 277/cm verschoben wird, handelt es sich dabei wohl um die Cr—C—C-Deformationsschwingung. Umgekehrt wird die Bande bei 225/cm nur bei der Einführung der O-[D<sub>3</sub>]Methylgruppe um etwa 20/cm nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Das spricht dafür, daß es sich um die auch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisbare Rotationsschwingung der O-Methylgruppe um die C—OCH<sub>3</sub>-Bindung handelt. Auch in 4 hat die entsprechende Torsionsschwingung eine vergleichbare Lage, nämlich 213/cm<sup>16)</sup>, so daß unsere Zuordnung vernünftig erscheint (Tab. 4).

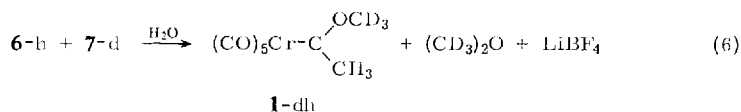
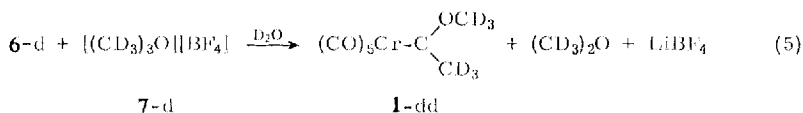
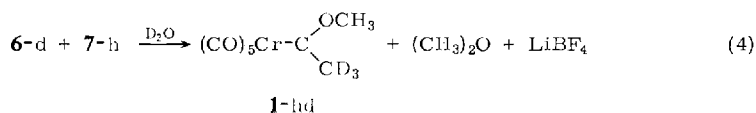
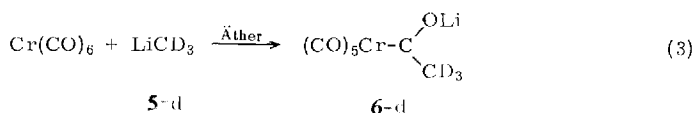
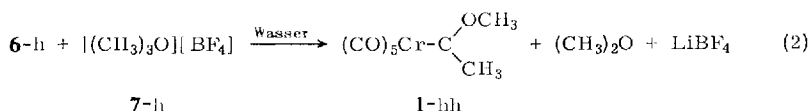
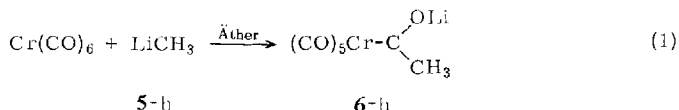
Tab. 4. IR-Aktive Grundschiwungen des Carbenliganden von Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) (1-hh); CCl<sub>4</sub>-, CS<sub>2</sub>- und n-Heptan-Lösungen

| cm <sup>-1</sup> | Gruppe                  | Art der Schwingung   | Rasse    |
|------------------|-------------------------|----------------------|----------|
| 3031             | CH <sub>3</sub> O       | asym. CH-Valenz      | A'       |
| 3010             | CH <sub>3</sub> C       | asym. CH-Valenz      | A'       |
| 2967             | CH <sub>3</sub> O       | asym. CH-Valenz      | A''      |
| 2966             | CH <sub>3</sub> C       | asym. CH-Valenz      | A''      |
| 2935             | CH <sub>3</sub> C       | sym. CH-Valenz       | A'       |
| 2858             | CH <sub>3</sub> O       | sym. CH-Valenz       | A'       |
| 1458             | CH <sub>3</sub> O       | asym. CH-Deformation | A' + A'' |
| 1425             | CH <sub>3</sub> C       | asym. CH-Deformation | A'       |
| 1345             | CH <sub>3</sub> C       | asym. CH-Deformation | A''      |
| 1253             | CH <sub>3</sub> O—C     | CO-Valenz            | A'       |
| 1170             | CH <sub>3</sub> O       | CH-Deformation       | A'       |
| 1105             | H <sub>3</sub> C—O      | CO-Valenz            | A'       |
| 1021             | CH <sub>3</sub> C       | CH-Deformation       | A' ?     |
| 987              | CH <sub>3</sub> C       | CH-Deformation       | A'' ?    |
| 955              | CH <sub>3</sub> O       | CH-Deformation       | A'' ?    |
| 900              | H <sub>3</sub> C—C      | CC-Valenz            | A'       |
| 562              | Cr—C                    | CrC-Valenz           | A'       |
| ~385             | H <sub>3</sub> C—O—C    | COC-Deformation      | A'       |
| 298              | H <sub>3</sub> C—C—Cr   | CCCr-Deformation     | A'       |
| 225              | CH <sub>3</sub> O—C     | OC-Torsion           | A''      |
| —                | CH <sub>3</sub> O       | sym. CH-Deformation  | A'       |
| —                | CH <sub>3</sub> C       | sym. CH-Deformation  | A'       |
| —                | Cr—C—O                  | CrCO-Deformation     | A'       |
| —                | H <sub>3</sub> C—C(Cr)O | CC-Deformation       | A''      |
| —                | C—CH <sub>3</sub>       | CC-Torsion           | A''      |
| —                | O—CH <sub>3</sub>       | OC-Torsion           | A''      |



### 3. Darstellung der deuteriummarkierten Carbenkomplexe 1-dh, 1-hd und 1-dd

Chromhexacarbonyl addiert in Ätherlösung ein Äquivalent Methylithium (**5-h**)<sup>2-4)</sup>. Nach Entfernen des Äthers fällt das Lithium-acetyl-pentacarbonyl-chromat (**6-h**) als blaßgelbes, ein Molekül Äther enthaltendes Kristallpulver an. Dieses kann in Wasser mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat (**7-h**)<sup>29,30)</sup> in guter Ausbeute zu **1-hh** methyliert werden<sup>5)</sup>.



Nach dem gleichen Reaktionsschema wurden auch die deuterierten Komplexe (**1-dh**, **1-hd** und **1-dd**) synthetisiert. Die C-CD<sub>3</sub>-Gruppe wird mittels einer ätherischen Lösung von [D<sub>3</sub>]Methylithium (**5-d**) eingeführt. Diese wurde durch Umsetzung von [D<sub>3</sub>]Methylbromid mit Lithiumraspeln in Äther erhalten<sup>31)</sup>. Die Gegenwart des dabei entstehenden gelösten Lithiumbromids stört weder die Addition von **5-d** an Chromhexacarbonyl noch später die Alkylierung des Lithium-[D<sub>3</sub>]acetyl-pentacarbonyl-chromats (**6-d**) mit Oxoniumsalz.

<sup>29)</sup> H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, J. prakt. Chem. (2) **147**, 257 (1937).

<sup>30)</sup> H. Meerwein, E. Battenberg, A. Gold, E. Pfeil und G. Willfang, J. prakt. Chem. (2) **154**, 83 (1940).

<sup>31)</sup> T. V. Talalaeva, A. N. Rodianov und K. A. Kocheshkov, Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **140**, 847 (1961), C. A. **56**, 5989 (1962).

Das zur  $[D_3]$ Methylierung notwendige  $[D_9]$ Trimethyloxonium-tetrafluorborat (7-d) fällt bei der Umsetzung von  $[D_6]$ Dimethyläther mit Triäthyloxonium-tetrafluorborat in Methylenchlorid kristallin aus<sup>29,30</sup>). Den  $[D_6]$ Dimethyläther stellt man vorteilhaft aus käuflichem  $[D_4]$ Methanol und konzentrierter Schwefelsäure durch Erhitzen dar<sup>32-35</sup>).

Bei der Synthese der einzelnen Carbenkomplexe wurde wie in Gl. (3)–(6) angegeben vorgegangen.

### Beschreibung der Versuche

Sämtliche Reaktionen wurden unter  $N_2$ -Schutzgas durchgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren absolut und stickstoffgesättigt.

Die Protonenverunreinigungen der deuterierten Carbenkomplexe wurden mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Dabei ergaben sich die Verunreinigungen in **1-dh**, **1-hd** und **1-dd** zu jeweils etwa 1 %.

Die IR-Messungen wurden mit einem Beckman IR 11 und IR 12-Gitterspektrometer durchgeführt. Von 4000 bis 1400/cm wurde  $CCl_4$ , von 1400 bis 400/cm  $CS_2$  und von 700 bis 35/cm n-Heptan als Lösungsmittel benutzt. Der Carbonylbereich von 2100/cm bis 1900/cm wurde getrennt an n-Hexanlösungen aufgenommen. Die Lösungen wurden in NaCl- und Polyäthylenküvetten vermessen.

a)  $[D_3]$ Methylithium-Lösung<sup>31)</sup>: 2.0 g (280 mg-Atom) *Lithiumraspel* werden in 50 ccm Äther in einem 250-ccm-Zweihalskolben mit Einleitungsrohr, Rückflußkühler und Stickstoffansatz mittels eines Magnetrührers suspendiert. 5.6 g (57 mMol)  $[D_3]$ Methylbromid (99% D-Gehalt, Fa. Carl Roth, Karlsruhe) läßt man aus einem Kölbchen langsam verdampfen und leitet es in das Reaktionsgefäß. Die Reaktion setzt bei Gegenwart einer kleinen Menge Jod sofort ein. Nachdem das gesamte  $[D_3]$ Methylbromid aus dem Kölbchen verdampft ist, wird die Lösung über eine G4-Fritte filtriert und für weitere Umsetzungen direkt verwandt.

b)  $[D_6]$ Dimethyläther<sup>32-35)</sup>: 5.0 g (137 mMol)  $[D_4]$ Methanol (99proz. Fa. Carl Roth, Karlsruhe) werden in einem Schlenk-Rohr auf  $-196^\circ$  gekühlt. Dann fügt man 9.9 g (100 mMol) reine, konz. Schwefelsäure zu und mischt die Komponenten (Erwärmung bis fast auf Raumtemperatur). Das Gemisch wird anschließend in ein 50-ccm-Zweihalskölbchen mit Stickstoffansatz, Rückflußkühler und Magnetrührer übergeführt. Der Rückflußkühler ist oben mit einem 20 ccm konz. Schwefelsäure enthaltenden Waschfläschchen verbunden. Dann wird unter Rühren in einem Ölbad bis auf  $160^\circ$  erhitzt. Der dabei freigesetzte  $[D_6]$ Dimethyläther wird im Rückflußkühler von  $[D_4]$ Methanol- und Schwefelsäuredämpfen befreit und quantitativ im Waschfläschchen absorbiert. Sobald kein Äther mehr entwickelt wird, läßt man langsam Stickstoff durch die Apparatur strömen um den noch im Gasraum befindlichen  $[D_6]$ Dimethyläther in das Waschfläschchen zu treiben; die Heizung wird abgestellt.

Zur Freisetzung des in der Schwefelsäure des Waschfläschchens absorbierten  $[D_6]$ Dimethyläthers dient ein mit Tropftrichter und Magnetrührer versehener 500-ccm-Zweihalskolben, der an eine zum Arbeiten mit Gasen geeignete Apparatur angeschlossen ist. Nachdem der Kolben evakuiert ist, werden durch den Tropftrichter 20 ccm Wasser in den Kolben vorgelegt, dann wird langsam die gleiche Menge der  $[D_6]$ Dimethyläther-Schwefelsäure-Lösung unter

32) E. Erlenmeyer und A. Kriechbaumer, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 699 (1874).

33) S. Goldschmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 54 (1929).

34) J. Meyer und G. Schramm, Z. anorg. Chem. 206, 27 (1932).

35) U. Blukis, P. H. Kasai und R. J. Myers, J. chem. Physics 38, 2753 (1963).

Rühren zugetropt. Der Äther wird bei  $\sim 200$  Torr mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der er entwickelt wird, in eine auf  $-196^\circ$  gekühlten Falle kondensiert und durch mehrmaliges Umkondensieren von Feuchtigkeit befreit. Ausb. 0.055 Mol (40%, bez. auf  $[D_4]$ Methanol).

c)  $[D_9]$ Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (7-d)<sup>29,30</sup>: 10.3 g (54 mMol) Triäthylloxonium-tetrafluoroborat werden in einem Schlenk-Rohr in 50 ccm Methylenchlorid gelöst. Das Schlenk-Rohr wird an die Hochvak.-Apparatur angeschlossen, auf  $-196^\circ$  gekühlt und nach Abpumpen des Schutzgases mit 170 mMol  $[D_6]$ Dimethyläther bei  $0^\circ$  umgesetzt. Der Äther wird rasch absorbiert. Nach 15 Stdn. haben sich 8.0 g (51 mMol) festes, farbloses 7-d abgeschieden. Die Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt, mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 94% (bez. auf Triäthylloxonium-tetrafluoroborat).

d) Lithium-acetyl-pentacarbonyl-chromat-1 Diäthyläther  $[6-h \cdot (C_2H_5)_2O]$ : 15.0 g (68 mMol)  $Cr(CO)_6$  werden fein pulverisiert und in 800 ccm absol. Äther suspendiert. Bei Raumtemp. wird innerhalb von 3 Stdn. die äquiv. Menge einer ätherischen Methylithium-Lösung zugetropt. Nach beendeter Zugabe wird der Äther i. Wasserstrahlvak. entfernt. Das recht reine hellgelbe Produkt wird in 50 ccm Äther gelöst und nach Filtrieren der Lösung mit 100 ccm Pentan ausgefällt. Ausb. 19.0 g (60 mMol) (88%, bez. auf  $Cr(CO)_6$ ).

e) Lithium- $[D_3]$ acetyl-pentacarbonyl-chromat-1 Diäthyläther  $[6-d \cdot (C_2H_5)_2O]$ : Analog d) werden 15.0 g (68 mMol)  $Cr(CO)_6$  mit der aus 5.6 g (57 mMol)  $[D_3]$ Methylbromid und Lithium dargestellten  $[D_3]$ Methylithium-Lösung umgesetzt<sup>2-4</sup>). Das anfallende Produkt ist noch mit Lithiumbromid verunreinigt. Ausb. 8.2 g.

f) (Methyl- $[D_3]$ methoxycarben)-pentacarbonyl-chrom(0) (1-dh)<sup>5</sup>: 7.3 g (23 mMol) Lithium-acetyl-pentacarbonyl-chromat-1 Diäthyläther  $[6-h \cdot (C_2H_5)_2O]$  werden in 20 ccm Wasser mit 4.3 g (27 mMol)  $[D_9]$ Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (7-d) versetzt. Die Mischung zeigt saure Reaktion und wird mit festem Kaliumcarbonat schwach alkalisch gemacht. Der gebildete Carbenkomplex wird mit 3 mal je 100 ccm Äther extrahiert, die Ätherphasen werden zur Trockne gebracht. Man löst den Rückstand in 20 ccm Pentan und filtriert über eine G3-Fritte. Die Lösung wird gekühlt, dabei kristallisieren gelbe Nadeln aus. Nach erneutem Umkristallisieren Ausb. 1.9 g [33%, bez. auf  $6-h \cdot (C_2H_5)_2O$ ], Schmp.  $37^\circ$ .

$CrC_8H_3D_3O_6$  (253.2) Ber. Cr 20.6 C 38.00 H, D 3.58 Gef. Cr 20.7 C 37.96 H, D 3.71

g) ( $[D_3]$ Methyl-methoxycarben)-pentacarbonyl-chrom(0) (1-hd)<sup>5</sup>: 4.0 g Lithium- $[D_3]$ -acetyl-pentacarbonyl-chromat-1 Diäthyläther  $[6-d \cdot (C_2H_5)_2O]$  (mit Lithiumbromid verunreinigt) werden in 5 ccm  $D_2O$  (99.7 proz.) mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (7-h) bis zur sauren Reaktion versetzt. Aufarbeitung analog f). Ausb. 2.9 g (11.5 mMol) (41%, bez. auf  $[D_3]$ Methylbromid (a, e)), Schmp.  $37^\circ$ .

$CrC_8H_3D_3O_6$  (253.2) Ber. Cr 20.6 C 38.00 H, D 3.58 Gef. Cr 20.5 C 37.99 H, D 3.78

h) ( $[D_3]$ Methyl- $[D_3]$ methoxycarben)-pentacarbonyl-chrom(0) (1-dd)<sup>5</sup>: 4.0 g Lithium- $[D_3]$ acetyl-pentacarbonyl-chromat-1 Diäthyläther  $[6-d \cdot (C_2H_5)_2O]$  (mit Lithiumbromid verunreinigt) werden in 7.5 ccm  $D_2O$  mit 3.7 g (24 mMol)  $[D_9]$ Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (7-d) versetzt. Aufarbeitung wie bei f). Ausb. 2.3 g (9 mMol) (32%, bez. auf  $[D_3]$ Methylbromid (a, e)), Schmp.  $38^\circ$ .

$CrC_8D_6O_6$  (256.2) Ber. Cr 20.3 C 37.5 D 4.71 Gef. Cr 20.2 C 37.46 D 4.87