

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

104. Jahrg. Nr. 5

S. 1339—1708

Ernst Otto Fischer und Hans-Joachim Kollmeier

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XXX¹⁾

Ringsubstituierte

Aminophenylcarben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München
(Eingegangen am 23. November 1970)

Es wird über Darstellung, IR- und ¹H-NMR-Spektren der gelben, diamagnetischen Aminoarylcarben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe (CO)₅Cr—C(NH₂)R (R = *p*-(CH₃)₂N—C₆H₄, *p*-CH₃O—C₆H₄, *p*-CH₃—C₆H₄, C₆H₅, *p*-Cl—C₆H₄, *p*-Br—C₆H₄, *m*-CH₃O—C₆H₄ und *m*-Cl—C₆H₄) berichtet. Der Einfluß der Substituenten wird anhand der ν_{C-O} -Absorptionen bzw. der CO-Kraftkonstanten der Verbindungen diskutiert und mit der Wirkung gleicher Substituenten in Arylaminomethylcarben- und in Methoxyarylcarben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexen verglichen.

Transition Metal Carbene Complexes, XXX¹⁾

Ringsubstituted (Aminophenylcarbene)pentacarbonylchromium(0) Complexes

The preparation, i. r. and ¹H n. m. r. spectra of the yellow diamagnetic (aminoarylcarbene)-pentacarbonylchromium(0) complexes (CO)₅Cr—C(NH₂)R (R = *p*-(CH₃)₂N—C₆H₄, *p*-CH₃O—C₆H₄, *p*-CH₃—C₆H₄, C₆H₅, *p*-Cl—C₆H₄, *p*-Br—C₆H₄, *m*-CH₃O—C₆H₄, and *m*-Cl—C₆H₄) are reported. The influence of the substituents is discussed by means of the ν_{CO} absorptions and the CO force constants of the compounds, and compared with the effect of the same substituents in (arylaminomethylcarbene)- and (methoxyarylcarbene)pentacarbonylchromium(0) complexes.

In (CO)₅Cr-Carben-Komplexen zeigen Aminomethylcarben-Liganden ein deutlich höheres σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis als der Methoxyphenylcarben-Ligand. Dieser Befund ergibt sich einmal aus den ν_{C-O} -Absorptionen, die in Aminomethylcarben-

¹⁾ XXIX. Mittell.: H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem., im Druck.

Komplexen^{2,3}) wesentlich tiefer liegen als im Methoxyphenylcarben-Komplex⁴), zum anderen aus den durch Röntgenstrukturanalysen ermittelten Cr—C_{Carben}- und Cr—C_{CO}-Abständen, die für Methoxyphenylcarben-pentacarbonyl-chrom(0) und zwei Aminomethylcarben-Komplexe in Tab. 1 angegeben sind.

Tab. 1. Cr—C_{Carben}- und gemittelte Cr—C_{CO}-Abstände in (CO)₅Cr-Carben-Komplexen

Komplex	$d_{\text{Cr-C(Carben)}}^{\text{a)}}[\text{\AA}]$	$d_{\text{Cr-C(CO)}}[\text{\AA}]$
(CO) ₅ Cr—C(OCH ₃)C ₆ H ₅ ⁵⁾	2.04	1.88
(CO) ₅ Cr—C(NHCH ₃)CH ₃ ⁶⁾	2.09	1.86
(CO) ₅ Cr—C[N(C ₂ H ₅) ₂]CH ₃ ⁷⁾	2.16	1.85
Cr(CO) ₆		1.916

^{a)} $d_{\text{Cr(0)-C(sp}^2)}$ errechnet sich mit einem Radius für Cr(0) von 1.48 Å⁸⁾ zu 2.21 Å.

Weiterhin ergaben die Strukturanalysen, daß ebenso wie in Methoxyphenylcarben-pentacarbonyl-chrom(0) auch in den Aminomethylcarben-Komplexen die drei vom Carbenkohlenstoffatom ausgehenden Bindungen in einer Ebene liegen; die C_{Carben}—O-Bindung ist gegenüber einer CO-Einfachbindung um 0.1 Å, die C_{Carben}—N-Bindung gegenüber einer CN-Einfachbindung um ungefähr 0.15 Å verkürzt. Übereinstimmend mit dem höheren Doppelbindungsanteil der C_{Carben}—N-Bindung konnten für (CO)₅Cr—C(NHCH₃)CH₃ stabile *cis-trans*-Isomere erhalten werden⁹⁾, während sich für den Methoxyphenylcarben-Komplex *cis-trans*-Isomere erst bei tiefen Temperaturen nachweisen ließen^{10,11)}. Gegenüber Oxycarben-Komplexen liegt also in Aminocarben-Komplexen einerseits eine schwächere Metall—C_{Carben}-Rückbindung und andererseits eine stärkere (p-p)-π-Wechselwirkung des Carbenkohlenstoffatoms mit dem freien Elektronenpaar des Heteroatoms vor.

Die in Methylaminomethylcarben- und Diäthylaminomethylcarben-pentacarbonyl-chrom(0) gefundenen Cr—C_{Carben}-Abstände zeigen bereits, daß der σ-Donor/π-Akzeptor-Charakter der Aminomethylcarben-Liganden wesentlich von den am Stickstoffatom gebundenen Gruppen abhängig ist. Dieser Befund ließ sich durch IR-, ¹H-NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen an einer Reihe von (CO)₅Cr—C(NHR)CH₃-Komplexen (R = primäre, sekundäre und tertiäre Alkylgruppe bzw. *p*-substituierte Phenylgruppe) bestätigen³⁾.

Da sich Oxycarben-Komplexe durch Substitutionsreaktionen zumeist leicht in Aminocarben-Komplexe überführen lassen^{2,3)}, haben wir im Anschluß an unsere Untersuchungen an ringsubstituierten Methoxyphenylcarben-pentacarbonyl-chrom-

²⁾ U. Klabunde und E. O. Fischer, J. Amer. chem. Soc. **89**, 7141 (1967).

³⁾ J. A. Connor und E. O. Fischer, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 578.

⁴⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

⁵⁾ O. S. Mills und A. D. Redhouse, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 642.

⁶⁾ P. E. Baikie, E. O. Fischer und O. S. Mills, Chem. Commun. **1967**, 1199.

⁷⁾ J. A. Connor und O. S. Mills, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 334.

⁸⁾ F. A. Cotton und D. C. Richardson, Inorg. Chem. **5**, 1851 (1966).

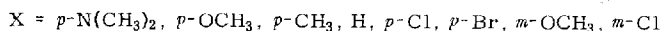
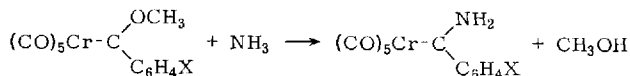
⁹⁾ E. Moser und E. O. Fischer, J. organomet. Chem. **16**, 275 (1969).

¹⁰⁾ C. G. Kreiter und E. O. Fischer, Angew. Chem. **81**, 780 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 761 (1969).

(0)-Komplexen^{11,12}) auch einige der entsprechenden Aminoarylcarben-Komplexe dargestellt und den Einfluß, den Substituenten am Benzolring auf die Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen ausüben, untersucht.

Darstellung

Die Aminoarylcarben-Komplexe wurden ausnahmslos durch Einleiten eines schwachen Stroms von trockenem Ammoniak in Äther- oder Benzollösungen der entsprechenden Methoxyarylcarben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe¹¹) dargestellt. Bei Raumtemperatur erfolgt in wenigen Minuten nahezu vollständige Umsetzung.



Eigenschaften

Die neuen Aminoarylcarben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe sind ohne Ausnahme gelbe, diamagnetische, kristalline Verbindungen. In polaren organischen Lösungsmitteln und in Benzol sind sie gut, in Petroläther schwerer löslich. In festem Zustand sind sie wenig, in Lösung stärker empfindlich gegen Luftsauerstoff; ihre thermischen Zersetzungspunkte liegen durchweg über 100°.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Im $\nu_{\text{C-O}}$ -Bereich des IR-Spektrums zeigen die Aminoarylcarben-Komplexe stets vier Banden; eine scharfe Bande mittlerer Intensität zwischen 2050 und 2060, eine schwache Bande bei ungefähr 1975, eine sehr intensive Absorption um 1940 und eine weitere starke Bande zwischen 1915 und 1925/cm. Abgesehen von der schwachen Absorption um 1975/cm stimmen die Zahl, die Lage und die Intensität der einzelnen Banden mit den theoretisch für eine tetragonal-pyramidale Anordnung der $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppe (Punktgruppe C_{4v}) zu erwartenden Absorptionen überein¹³⁻¹⁵). Die Komplexe besitzen demnach annähernd oktaedrische Struktur. Die schwache Absorption im Bereich 1975/cm ordnen wir der bei idealer C_{4v} -Symmetrie der $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppe IR-inaktiven B_1 -Schwingung zu. Das Auftreten dieser Bande deutet auf eine schwache Verzerrung des Koordinationsoktaeders hin. Eine deutliche Aufspaltung der E-Bande, die dadurch ebenfalls auftreten könnte, wurde im Gegensatz zu den meisten der Methoxyarylcarben-Komplexe^{11,12}) bei den hier untersuchten Verbindungen nicht beobachtet.

¹¹) E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller und R. D. Fischer, J. organomet. Chem., im Druck.

¹²) E. O. Fischer, H. J. Kollmeier, C. G. Kreiter, J. Müller und R. D. Fischer, J. organomet. Chem. **22**, C 39 (1970).

¹³) M. A. El-Sayed und H. D. Kaesz, J. molecular Spectroscopy **9**, 310 (1962).

¹⁴) L. E. Orgel, Inorg. Chem. **1**, 25 (1962).

¹⁵) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

Da die IR-spektroskopischen Befunde zeigen, daß die $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppe in den Aminoarylcarben-Komplexen annähernd lokale C_{4v} -Symmetrie besitzt, erschien es gerechtfertigt, die CO-Kraftkonstanten nach den von Cotton und Kraihanzel¹⁵⁾ für diese Symmetriegruppe angegebenen Säkulargleichungen zu bestimmen. In diesen Gleichungen ist für die Wechselwirkungskonstanten näherungsweise eingeführt: $k_{cis}(\text{CO}^e\text{CO}^a) = k_{cis}(\text{CO}^e\text{CO}^e) = 1/2 k_{trans}(\text{CO}^e\text{CO}^e) = k_i$. Die Werte der CO-Kraftkonstanten und die $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ -Absorptionen der Aminoarylcarben-Komplexe sind in Tab. 2 angegeben. Diese enthält zum Vergleich außerdem die $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ -Absorptionen und die CO-Kraftkonstanten einiger Arylaminomethylcarben- und einiger Methoxyarylcarben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe.

Tab. 2. $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ -Absorptionen und CO-Kraftkonstanten der Komplexe $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{NH}_2)\text{R}^1$, $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{NHR}^2$ und $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}^3$ (k_1 ist die Schwingungskraftkonstante der zum Carbenliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe, k_2 die der vier *cis*-ständigen CO-Gruppen)

Komplex	$\nu_{\text{C}-\text{O}}(\text{cm}^{-1})$ in n-Hexan				CO-Kraftkonstanten(mdyn/Å)		
	A ₁	B ₁	E	A ₁	k_1	k_2	k_i
$\text{R}^1 = p\text{-(CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	2053	1970	1936	1915	15.01	15.68	0.27
$\text{R}^1 = p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4^a$	2057	1976	1941	1917	15.08	15.76	0.27
$\text{R}^1 = p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	2057	1977	1943	1920	15.11	15.78	0.27
$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$	2058	1978	1944	1921	15.14	15.80	0.27
$\text{R}^1 = p\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	2059	1978	1946	1923	15.24	15.80	0.25
$\text{R}^1 = p\text{-Br}-\text{C}_6\text{H}_4$	2059	1978	1946	1924	15.25	15.81	0.25
$\text{R}^1 = m\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	2057	1977	1944	1923	15.20	15.79	0.26
$\text{R}^1 = m\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	2058	1978	1944	1923	15.22	15.80	0.26
$\text{R}^2 = p\text{-NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	2058	1966	1931	1921	15.09	15.68	
$\text{R}^2 = p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	2058	1969	1940	1924	15.12	15.74	
$\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$	2057	1972	1937	1937	15.36	15.74	
$\text{R}^2 = p\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	2060	1969	1947	1900 1938	14.72	15.78	
$\text{R}^3 = p\text{-(CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	2054	1976	1935	1943	15.21	15.76	0.32
$\text{R}^3 = p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	2058	1981	1941	1954	15.44	15.85	0.32
$\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$	2062	1986	1952	1963 1941	15.72	15.93	0.27
$\text{R}^3 = p\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	2063	1986	1952	1964 1944	15.76	15.93	0.27
$\text{R}^3 = m\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$	2064	1988	1954	1968 1945	15.80	15.96	0.27

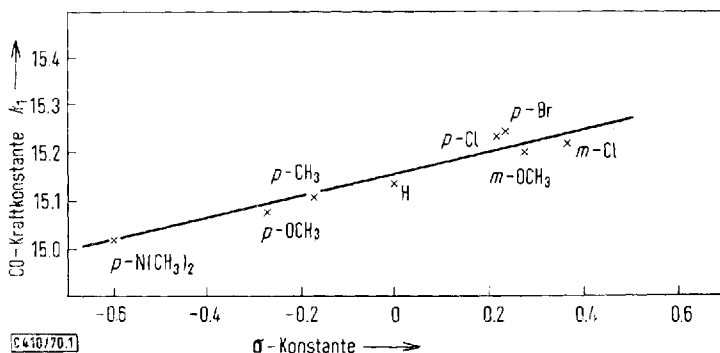
^a Aufgenommen in Cyclohexan.

Die $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ -Absorptionen bzw. die CO-Kraftkonstanten von substituierten Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexen liefern, sofern nur ein Ligand variiert wird und alle anderen Strukturparameter unverändert bleiben, ein relatives Maß für das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis der ausgetauschten Liganden¹⁶⁾. Bei einem an ein Übergangsmetall gebundenen Carbenliganden wird dieses Verhältnis in erster Linie durch die π -Wechselwirkung der beiden anderen am Carbenkohlenstoffatom gebun-

¹⁶⁾ F. A. Cotton, Inorg. Chem. 3, 702 (1964).

denen Gruppen mit dessen freiem p_z -Orbital bestimmt. Je mehr dieses p -Orbital bereits besetzt ist, desto schwächer sollte die Metall– C_{Carben} -Rückbindung ausgebildet werden und desto tiefer würden dann die ν_{C-O} -Absorptionen liegen. Umgekehrt sollte ein bestehender, größerer Elektronenmangel am komplexgebundenen Carbenkohlenstoffatom durch eine stärkere Metall– C_{Carben} -Bindung ausgeglichen werden, und dies sollte sich in einem Ansteigen der CO-Frequenzen zu erkennen geben.

Um zu klären, welche Ähnlichkeiten und welche Unterschiede zwischen dem Einfluß der Substituenten in den Carbenliganden und anderen allgemein bekannten Eigenschaften von Substituenten am Benzolring bestehen, wurden die Jafféschen σ -Konstanten¹⁷⁾ der Substituenten mit der CO-Kraftkonstante k_1 der Carben-Komplexe verglichen. Die dabei gefundene Abhängigkeit ist in Abbild. 1 dargestellt.



Abbild. 1. CO-Kraftkonstante k_1 von $(CO)_5Cr-C(NH_2)C_6H_4X$ -Komplexen in Abhängigkeit von den σ -Konstanten der Substituenten X

Die ν_{C-O} -Absorptionen bzw. die CO-Kraftkonstanten der Aminoarylcarben-Komplexe werden durch p -Substituenten mit negativen σ -Konstanten erniedrigt, durch p - und m -Substituenten, welche Elektronen vom Ring abziehen, dagegen erhöht. Die Substituenten am Benzolring haben demnach den Einfluß, der aufgrund der Werte ihrer σ -Konstanten zu erwarten ist. Die beobachteten Effekte sind jedoch relativ gering. Die gefundene, annähernd lineare Abhängigkeit zwischen den CO-Kraftkonstanten und den σ -Konstanten p - und m -ständiger Substituenten deutet darauf hin, daß ebenso wie bei den Methoxyarylcarben-Komplexen^{11,12)} auch bei den Aminoarylcarben-Komplexen Substituenten in p -Stellung sowohl durch induktive als auch durch mesomere Effekte die Ladungsdichte am Carbenkohlenstoffatom und damit das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis des Carbenliganden zu verändern vermögen.

Vergleicht man die ν_{C-O} -Absorptionen bzw. die CO-Kraftkonstanten der Aminoarylcarben-Komplexe mit denen der entsprechenden Methoxyarylcarben-Komplexe, ergeben sich folgende charakteristische Unterschiede.

Die Aminoarylcarbene besitzen als Liganden jeweils ein beträchtlich höheres σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis als die entsprechenden Methoxyarylcarbene.

¹⁷⁾ H. A. Staab, „Einführung in die theoretische organische Chemie“, 3. Auflage, S. 584, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

Der relative Einfluß der Substituenten ist in den Aminocarben-Komplexen wesentlich geringer als in den Oxycarben-Komplexen. Während die Differenz der Werte der Kraftkonstanten k_1 zwischen den Verbindungen mit der stark elektronenschiebenden *p*-Dimethylaminogruppe und dem elektronenziehenden *p*-Chloratom bei den Oxycarben-Komplexen 0.55 mdyn/Å beträgt, liegt sie für die Aminocarben-Komplexe nur bei 0.23 mdyn/Å.

Im Gegensatz zu den Methoxyarylcaren-Komplexen scheint sich bei den Aminoarylcaren-Komplexen die lineare Abhängigkeit zwischen den CO-Kraftkonstanten und den σ -Konstanten auch auf solche Substituenten zu erstrecken, welche die Elektronendichte im Benzolring vermindern.

Wie diese Befunde zeigen, werden die Bindungsverhältnisse in Aminocarben-Komplexen noch stärker als in Oxycarben-Komplexen durch die (*p-p*)- π -Wechselwirkung zwischen dem p_z -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms und dem freien Elektronenpaar am Heteroatom bestimmt. Abgesehen davon, daß Aminocarbene generell nucleophiler sind als Oxycarbene, kommt dies am deutlichsten in der stark nivellierenden Wirkung der $C_{\text{Carben}}-N$ -Bindung auf den elektronischen Einfluß der anderen am Carbenkohlenstoff gebundenen Gruppen zum Ausdruck.

Interessant erscheint ein Vergleich der CO-Kraftkonstanten in Aminoarylcaren-Komplexen mit denen in Arylaminomethylcarben-Komplexen. Bei elektronenschiebenden Substituenten findet man eine gleichlaufende Beeinflussung. Dabei zeigen die einzelnen Substituenten in den Aminoarylcaren-Komplexen eine etwas stärkere Wirkung, jedoch ist ihr Einfluß in den Arylaminomethylcarben-Komplexen differenzierter. Elektronenziehende Substituenten haben in den beiden Komplextypen einen entgegengesetzten Einfluß.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der Aminoarylcaren-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe sind in Tab. 3 angegeben. Sie zeigen neben den Protonensignalen der am Carbenkohlenstoffatom gebundenen Arylgruppe jeweils eine breite, unstrukturierte Signalgruppe der NH₂-Protonen.

Tab. 3. ¹H-NMR-Spektren der Komplexe (CO)₅Cr—C(NH₂)C₆H₄X (gesättigte Lösungen in Aceton-d₆, τ -Werte, TMS innerer Standard)

Komplex X =	NH ₂	C ₆ H ₄	X
<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	0.33	2.52, 3.32	7.03
<i>p</i> -OCH ₃	0.03	2.65, 3.08	6.25
<i>p</i> -CH ₃	0.66	3.38	8.21
H	-0.37	2.72	
<i>p</i> -Cl	-0.10	2.60, 2.93	
<i>p</i> -Br	-0.20	2.51, 2.93	
<i>m</i> -OCH ₃	0.00	2.87, 3.30	6.32
<i>m</i> -Cl	-0.23	2.83	

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft unter gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel waren absolut und N_2 -gesättigt. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in einer zugeschmolzenen Kapillare unter Stickstoff bestimmt.

Die eingesetzten Methoxyarylcaren-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe wurden nach bekannten Verfahren¹¹⁾ dargestellt.

1. *Aminophenylcarben-pentacarbonyl-chrom(0)*: In eine Lösung von 936.7 mg (3.0 mMol) $(CO)_5Cr-C(OCH_3)C_6H_5$ in 30 ccm Äther in einem 100-ccm-Zweihalskolben mit einem Hahnansatz leitet man unter Rühren so lange einen schwachen Strom von trockenem NH_3 ein, bis sich ihre Farbe nicht mehr weiter aufhellt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält gelbe Nadeln vom Schmp. 79°. Ausb. 780 mg (87%).

$C_{12}H_7CrNO_5$ (297.2) Ber. C 48.49 H 2.36 Cr 17.50 N 4.71
Gef. C 48.71 H 2.48 Cr 17.29 N 4.84

2. [*Amino-(p-dimethylamino-phenyl)-carben*]-pentacarbonyl-chrom(0): 710.5 mg (2.0 mMol) $(CO)_5Cr-C(OCH_3)(p-(CH_3)_2N-C_6H_4)$ werden wie bei 1. in Äther mit NH_3 umgesetzt. Umfällen aus Äther/Pentan ergibt gelbe Kristalle vom Schmp. 154°. Ausb. 510 mg (76%).

$C_{14}H_{12}CrN_2O_5$ (340.3) Ber. C 49.42 H 3.55 Cr 15.29 N 8.24 O 23.34
Gef. C 49.60 H 3.58 Cr 15.37 N 8.37 O 23.30

3. [*Amino-(p-methoxy-phenyl)-carben*]-pentacarbonyl-chrom(0): 684.5 mg (2.0 mMol) $(CO)_5Cr-C(OCH_3)(p-CH_3O-C_6H_4)$ analog 1. in 30 ccm Benzol liefern nach Umfällen aus Äther/Pentan gelbe Kristalle vom Schmp. 152°. Ausb. 530 mg (81%).

$C_{13}H_9CrNO_6$ (327.2) Ber. C 47.74 H 2.77 Cr 15.89 N 4.28 O 29.32
Gef. C 47.91 H 3.01 Cr 15.74 N 4.30 O 29.30

4. [*Amino-p-tolyl-carben*]-pentacarbonyl-chrom(0): 653 mg (2.0 mMol) $(CO)_5Cr-C(OCH_3)(p-CH_3-C_6H_4)$ ergeben wie bei 1. in 30 ccm Benzol nach Umfällen aus Äther/Pentan gelbe Kristalle vom Schmp. 107°. Ausb. 520 mg (84%).

$C_{13}H_9CrNO_5$ (311.2) Ber. C 50.18 H 2.90 Cr 16.71 N 4.50 O 25.31
Gef. C 50.31 H 3.14 Cr 16.79 N 4.64 O 25.30

5. [*Amino-(p-chlor-phenyl)-carben*]-pentacarbonyl-chrom(0): 693 mg (2.0 mMol) $(CO)_5Cr-C(OCH_3)(p-Cl-C_6H_4)$ ergeben analog 1. in 40 ccm Benzol nach Umkristallisieren aus Toluol gelbe Kristalle vom Schmp. 134°. Ausb. 515 mg (78%).

$C_{12}H_6ClCrNO_5$ (331.5) Ber. C 43.51 H 1.82 Cl 10.71 Cr 15.71 N 4.23 O 24.17
Gef. C 43.47 H 1.89 Cl 11.60 Cr 15.38 N 3.99 O 24.40

6. [*Amino-(p-brom-phenyl)-carben*]-pentacarbonyl-chrom(0): 782 mg (2.0 mMol) $(CO)_5Cr-C(OCH_3)(p-Br-C_6H_4)$ in 30 ccm Benzol wie bei 1. liefern nach Umfällen aus Äther/Pentan gelbe Kristalle vom Schmp. 136°. Ausb. 620 mg (82%).

$C_{12}H_6BrCrNO_5$ (376.1) Ber. C 38.32 H 1.57 Br 21.21 Cr 13.83 N 3.73 O 21.26
Gef. C 38.65 H 1.70 Br 21.20 Cr 13.78 N 3.80 O 20.50

7. [*Amino-(m-methoxy-phenyl)-carben*]-pentacarbonyl-chrom(0): 684.5 mg (2.0 mMol) $(CO)_5Cr-C(OCH_3)(m-CH_3O-C_6H_4)$ in 30 ccm Benzol wie bei 1. und Umkristallisieren aus Toluol geben gelbe Kristalle vom Schmp. 119°. Ausb. 490 mg (75%).

$C_{13}H_9CrNO_6$ (327.2) Ber. C 47.74 H 2.77 Cr 15.89 N 4.28 O 29.32
Gef. C 48.05 H 2.81 Cr 16.08 N 4.37 O 29.10

8. [*Amino-(m-chlor-phenyl)-carben*]-pentacarbonyl-chrom(0): 693 mg (2.0 mMol) $(CO)_5Cr-C(OCH_3)(m-Cl-C_6H_4)$ in 30 ccm Benzol werden analog 1. umgesetzt. Aus Toluol gelbe Kristalle vom Schmp. 111°. Ausb. 555 mg (84%).

$C_{12}H_6ClCrNO_5$ (331.5) Ber. C 43.51 H 1.82 Cr 15.71 N 4.23
Gef. C 43.81 H 1.99 Cr 15.55 N 4.01

[410/70]