

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXXXIII¹⁾**Darstellung und Reaktionen von zweikernigen Hydroxycarbenanhydrid-Komplexen des Chroms**

Karin Weiß und Ernst Otto Fischer*

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

Eingegangen am 16. Juli 1975

[Pentacarbonyl(hydroxyphenylcarben)chrom]-anhydrid (1) reagiert mit Dimethylamin zu Pentacarbonyl[(dimethylamino)phenylcarben]chrom(0) (2) und Dimethylammonium-benzoylpentacarbonylchromat (3). Die aciden *p*-phenyl-substituierten (Arylhydroxycarben)pentacarbonylchrom-Komplexe (4, 5) ergeben mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD) unter intermolekularer Wasserabspaltung die zweikernigen [(Arylhydroxycarben)pentacarbonylchrom]-anhydrid-Komplexe (6, 7). Die Umsetzung der Anhydridkomplexe mit Tetraalkylammonium-halogeniden, die zu *trans*-(Arylcarbin)tetracarbonylhalogenochrom-Komplexen und Tetraalkylammonium-acylpentacarbonylchromaten führt, zeigt einen starken Einfluß der Phenylsubstituenten auf die Reaktivität der Anhydridkomplexe.

Transition Metal Carbene Complexes, LXXXIII¹⁾

Synthesis and Reactions of Binuclear Hydroxycarbene Anhydride Chromium Complexes

[Pentacarbonyl(hydroxyphenylcarbene)chromium]anhydride (1) reacts with dimethylamine to give pentacarbonyl[(dimethylamino)phenylcarbene]chromium(0) (2) and dimethylammoniumbenzoylpentacarbonylchromate (3). The acidic, *p*-phenyl-substituted (arylhydroxycarbene)pentacarbonylchromium complexes (4, 5) yield with dicyclohexylcarbodiimide (DCCD) by intermolecular water elimination binuclear (arylhydroxycarbene)pentacarbonylchromium anhydride complexes (6, 7). The reaction of the anhydride complexes with tetraalkylammoniumhalides to give *trans*-(arylcarbyne)tetracarbonylhalogenochromium complexes and tetraalkylammoniumacylpentacarbonylchromates shows a strong influence of phenyl-substituents on the reactivity of the anhydride complexes.

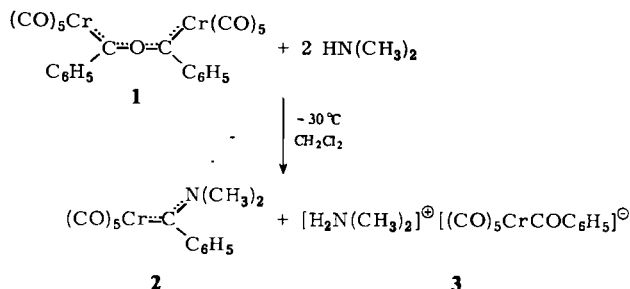
Präparative Ergebnisse

Der carbonsäureartige acide Charakter von Pentacarbonyl(hydroxyphenylcarben)chrom(0) ermöglicht eine intermolekulare Wasserabspaltung durch DCCD zu [Pentacarbonyl(hydroxyphenylcarben)chrom]-anhydrid (1). In diesem zweikernigen Carbenkomplex ist die C_{Carben}—O-Bindung bereits so stark labilisiert, daß sie durch den Angriff von Tetraäthylammonium-jodid gespalten werden kann. Dabei wird jedoch kein Penta-

¹⁾ LXXXII. Mitteil.: H. G. Raubenheimer und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. 91, C 23 (1975).

carbonyl(jodphenylcarben)chrom(0) isoliert, sondern der Carbinkomplex *trans*-Tetra-carbonyljodo(phenylcarbin)chrom²⁾.

In der Folge untersuchten wir die Reaktivität des Anhydridkomplexes **1** gegenüber Nucleophilen am Beispiel der Reaktion mit überschüssigem Dimethylamin (-30°C , CH_2Cl_2). Als Reaktionsprodukte wurden der bereits bekannte Aminocarbenkomplex **2**³⁾ und das stark hygroskopische Dimethylammonium-benzoylpentacarbonylchromat (**3**) isoliert.



Im Gegensatz zur Umsetzung von **1** mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ verhalten sich die $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Reste bei der Reaktion von **1** mit $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ inert.

Auf Grund dieser Reaktion kann für den „symmetrischen Anhydridkomplex“ **1** gegenüber O-, N- und S-Nucleophilen im allgemeinen eine ähnliche Reaktivität erwartet werden, wie sie für den „gemischten Anhydridkomplex“ [Acetoxy(2-furyl)carben]pentacarbonylchrom(0) bereits von *Connor* nachgewiesen wurde⁴⁾.

Interessant erschien uns der Einfluß *p*-ständiger Phenylsubstituenten auf die Reaktivität von [Pentacarbonyl(arylhydroxycarben)chrom]-anhydrid-Komplexen. In diesen hochreaktiven Carbenkomplexen sollte die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindung durch den Einfluß des zweiten C_{Carben} extrem stark labilisiert sein. Durch die mangelnde Stabilisierung der C_{Carben} -Atome durch das Heteroatom ist ein verstärkter Einfluß der mesomeren oder induktiven Effekte *p*-ständiger Phenylsubstituenten auf die Reaktivität der Anhydridkomplexe zu erwarten. Für Alkoxyarylcarben-Komplexe sind bisher keine unterschiedlichen Reaktivitäten, bedingt durch *p*-ständige Phenylsubstituenten, nachgewiesen worden. Jedoch ist der Einfluß von Substituenten (R) auf die spektroskopischen Daten von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}(\textit{p})$ - und $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}(\textit{p})$ -Komplexen eingehend untersucht worden^{5,6)}.

Zur Darstellung von phenylsubstituierten Anhydridkomplexen wurden die bisher unbekanntenen Hydroxycarbenkomplexe $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3(\textit{p})$ (**4**) und $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3(\textit{p})$ (**5**) aus den entsprechenden Lithium-acylpentacarbonylchromaten mit wäßriger KHSO_4 -Lösung synthetisiert. **4** ist auch in Lösung wesentlich temperaturstabiler als das bereits bekannte $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ⁷⁾, während **5** temperatur-

²⁾ E. O. Fischer, K. Weiß und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **107**, 3554 (1974).

³⁾ E. O. Fischer und M. Leupold, Chem. Ber. **105**, 599 (1972).

⁴⁾ J. A. Connor und E. M. Jones, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2119.

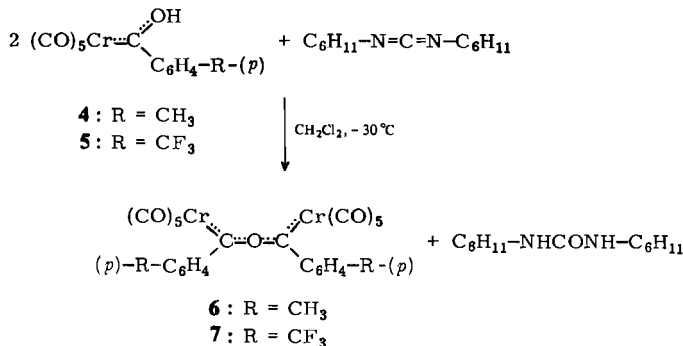
⁵⁾ E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H.-J. Kollmeier, J. Müller und R. D. Fischer, J. Organomet. Chem. **28**, 237 (1971).

⁶⁾ E. O. Fischer und H. J. Kollmeier, Chem. Ber. **104**, 1339 (1971).

⁷⁾ E. O. Fischer, G. Kreis und F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. **56**, C 37 (1973).

labiler und schwerer löslich ist. Elektronenschiebende Substituenten am Phenylrest scheinen demnach Arylhydroxycarben-Komplexe zu stabilisieren, während elektronenziehende Substituenten zu thermisch labileren Komplexen führen.

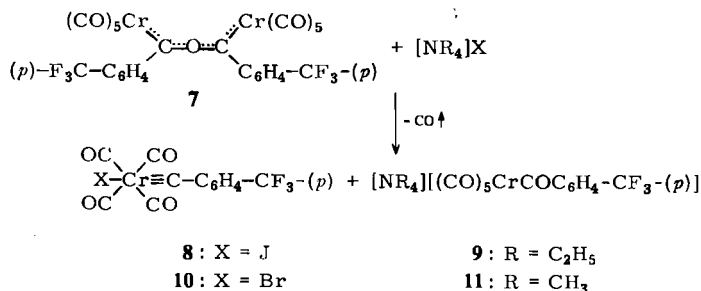
Die Umsetzung von **4** und **5** mit DCCD in CH_2Cl_2 bei -30°C liefert in sehr guten Ausbeuten die Anhydridkomplexe **6** und **7**.



Der Anhydridkomplex **6** kristallisiert nach dem Abfiltrieren des Dicyclohexylharnstoffs aus der dunkelroten CH_2Cl_2 -Lösung nach Zugabe von Pentan in grünschillernden Nadeln aus. Der Anhydridkomplex **7** ist dagegen bei -30°C so schwer löslich, daß er nicht mehr vom entstehenden Dicyclohexylharnstoff abgetrennt werden kann und als 1:1-Gemisch mit diesem isoliert wird. **6** und **7** zersetzen sich bei Raumtemperatur sowohl in Festsubstanz als auch in Lösung sehr rasch, wobei u. a. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entsteht.

Zur Untersuchung des Einflusses *p*-ständiger Phenylsubstituenten auf die Reaktivität von Arylhydroxycarben-anhydrid-Komplexen bietet sich die Reaktion mit Tetraalkylammonium-halogeniden an, da wir bereits früher beobachtet hatten, daß der unsubstituierte Anhydridkomplex **1** von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ gespalten wird, jedoch mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$ praktisch keine Reaktion ergibt²⁾. Auf Grund dieser abgegrenzten Reaktivität von **1** gegenüber Tetraalkylammonium-halogeniden erhofften wir uns eine selektive Reaktivität bei unterschiedlichen Phenylsubstituenten.

Die Umsetzung des Anhydridkomplexes **6** mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ bzw. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$ lieferte nur Spuren an entsprechenden Carbinkomplexen, während der schwerlösliche Anhydridkomplex **7** in einer CH_2Cl_2 -Suspension mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ bzw. mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$ unter Spaltung der $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-O}$ -Bindung zu den Carbinkomplexen **8** bzw. **10** und den Tetraalkylammonium-pentacarbonyl[*p*-(trifluormethyl)benzoyl]chromaten **9** bzw. **11** reagiert.



Tab. 1 zeigt zusammenfassend die Reaktivität der Anhydridkomplexe **1**, **6** und **7** gegenüber Tetraalkylammonium-halogeniden in Abhängigkeit von *p*-ständigen Phenylsubstituenten. Die bei dieser Umsetzung offensichtlich schwächer nucleophil wirkenden Bromid-Anionen reagieren nur mit **7**, dessen C_{Carben}-Atome durch den Einfluß der elektronenziehenden CF₃-Substituenten die stärkste Elektrophilie aufweisen sollten. Der unsubstituierte Anhydridkomplex **1** reagiert nur mit den stärker nucleophilen Jodid-Anionen. Die elektronenschiebenden CH₃-Substituenten des Anhydridkomplexes **6** vermindern den Elektronenmangel an den C_{Carben}-Atomen so stark, daß mit Jodid- und Bromid-Anionen keine eindeutige Reaktion zu den entsprechenden Carbinkomplexen erzielt wird.

Tab. 1. Umsetzung der Anhydridkomplexe **1**, **6** und **7** mit Tetraalkylammonium-halogeniden (+ = Spaltung zum Carbinkomplex, - = keine erkennbare Reaktion)

$[(\text{CO})_5\text{CrCC}_6\text{H}_4 - \text{R}(p)]_2\text{O}$	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$
6 : R = CH ₃	-	-
1 : R = H	-	+
7 : R = CF ₃	+	+

Diese selektive Reaktivität der Anhydridkomplexe gegenüber Tetraalkylammonium-halogeniden deutet auf einen primären Angriff eines Halogenid-Anions am elektrophilsten Zentrum des Anhydridkomplexes, einem C_{Carben} hin. Ähnlich wurde aus kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Cr(CO)₆ mit Tetrabutylammonium-halogeniden ein primärer Angriff der Halogenid-Anionen an einem Kohlenstoff der Carbonylliganden abgeleitet⁸⁾.

Das Primärprodukt aus Anhydridkomplex und Halogenid-Anion kann unter Abspaltung eines Acylpentacarbonylchromat-Anions zerfallen. Ob als zweites Bruchstück der Anhydridkomplex-Spaltung intermediär ein Pentacarbonyl(arylhalogencarben)chrom-Komplex, d. h. ein Carbenkomplex mit einem elektrophilen Carbenliganden, entsteht, ist zweifelhaft. Wahrscheinlicher ist, daß synchron mit der Abspaltung des Acylat-Anions und der Umpolung des ursprünglich nucleophilen Carbenliganden, ein starker *trans*-Effekt die π -Rückbindung des Chrom-Zentralatoms zum *trans*-ständigen CO-Liganden so sehr schwächt, daß eine intra- oder intermolekulare Substitution dieses CO-Liganden durch ein Halogenid-Anion möglich wird. Aus dem Fragment des ehemaligen Carbenliganden entsteht letztlich ein Carbinligand, der mit einer Dreifachbindung am Chrom-Zentralatom koordiniert ist. Daß die Umwandlung eines Carben- in einen Carbin-Liganden gegenüber der Bildung eines Halogenorganylcarben-Liganden begünstigt ist, zeigt auch die Reaktion von *trans*-P(CH₃)₃(CO)₄CrC(OCH₃)CH₃ mit Borhalogeniden (BX₃), die zu kationischen *trans*-trimethylphosphin-substituierten Carbinkomplexen $[\text{P}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{C}-\text{CH}_3]^+[\text{BX}_4]^-$ führt⁹⁾.

⁸⁾ J. E. Pardue, M. N. Memering und G. R. Dobson, J. Organomet. Chem. **71**, 407 (1974).

⁹⁾ E. O. Fischer und K. Richter, Angew. Chem. **87**, 359 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 345 (1975).

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Da die Anhydridkomplexe **6** und **7** sowohl in Lösung als in Festsubstanz sehr temperatur-empfindlich sind, können ihre IR-Spektren bereits Banden von Zersetzungsprodukten enthalten.

Tab. 2. νCO -Frequenzen der Anhydridkomplexe **6** und **7** (in cm^{-1})

6	CH_2Cl_2	2062 wsh	2045 wsh		1976 vs		1912 msh
	Nujol	2079 m	2058 m	2024 w	1984 vs	1951 vs	1934 s
	KBr	2077 m	2058 m	2020 msh	1969 vssh	1949 vs	1931 vssh
7	Nujol	2088 msh	2066 m	2020 msh	1988 vs	1961 vs	
	KBr	2088 m	2070 m	2028 msh	1988 vs	1965 vs	1938 msh

Lage und Intensitätsverteilung der νCO -Absorptionen von **6** und **7** deuten auf $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Strukturen hin, wie sie erwartet werden können, wenn keine Kopplungen der νCO -Schwingungen der Carbonylliganden über die $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}-\text{C}_{\text{Carben}}-\text{Cr}$ -Brücke auftreten. Auffällig ist, daß in den IR-Spektren von **6** und **7** im Bereich der A_1^2 -Banden (höchste Frequenzen) jeweils 2 annähernd gleich intensive Absorptionen erscheinen. Ähnlich zeigen Carbonsäure-anhydride eine Aufspaltung der νCO -Schwingung, die bisher noch nicht überzeugend erklärt werden kann¹⁰⁾.

Für ionische Komplexe vom Typ $[(\text{CO})_5\text{CrCC}_6\text{H}_4-\text{R}(p)]^\ominus [(\text{CO})_5\text{CrCOC}_6\text{H}_4-\text{R}(p)]^\oplus$ sollte nach unseren bisherigen Erfahrungen mit kationischen Carbinkomplexen⁹⁾ eine starke Verschiebung der νCO -Schwingungen des Kations zu höheren Frequenzen erfolgen, die jedoch nicht beobachtet wird. Eine ionische Struktur der Anhydridkomplexe **1**, **6** und **7** erscheint uns daher nach dem bisherigen Stand der Untersuchungen unwahrscheinlich, zumal **1** in THF keine konzentrationsabhängige Leitfähigkeit zeigt.

Tab. 3. νCO -Schwingungen des Aminocarbenkomplexes **2**, der Hydroxycarbenkomplexe **4** und **5**, der Carbinkomplexe **8** und **10** und der Acylpentacarbonylchromate **3**, **9** und **11** in cm^{-1}

$(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$ ³⁾ (2) (Hexan):	2058 w (A_1^2), 1972 w (B), 1929 vs ($A_1^1 + E$)
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ -(<i>p</i>) (4) (CH_2Cl_2):	2053 m (A_1^2), 1969 m sh (B), 1938 vs ($A_1^1 + E$)
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$ -(<i>p</i>) (5) (CH_2Cl_2):	2066 w (A_1^2), 1976 m sh (B), 1946 vs ($A_1^1 + E$)
$\text{J}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$ -(<i>p</i>) (8) (CH_2Cl_2):	2119 w (A_1), 2049 vs (E)
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$ -(<i>p</i>) ¹¹⁾ (10) (CH_2Cl_2):	2123 w (A_1), 2053 vs (E)
$[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2][(\text{CO})_5\text{CrCOC}_6\text{H}_5]$ (3) (KBr):	2045 w, 1972 w sh, 1912 vs sh, 1896 vs, 1876 vs sh
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][(\text{CO})_5\text{CrCOC}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$ -(<i>p</i>) (9) (KBr):	2033 w, 1953 w, 1894 vs sh, 1880 vs, 1862 vs
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][(\text{CO})_5\text{CrCOC}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$ -(<i>p</i>) (11) (KBr):	2033 w, 1965 m sh, 1916 vs sh, 1890 vs, 1859 s

¹⁰⁾ L. J. Bellamy, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1966.

¹¹⁾ A. Schwanzer, Dissertation, Techn. Univ. München, in Vorbereitung.

Der νCO -Bereich der Hydroxycarbenkomplexe **4** und **5** zeigt einen deutlichen Einfluß der Phenylsubstituenten auf die νCO -Schwingungen. Ebenso wie bei den entsprechenden Alkoxyarylcaben-Komplexen⁵⁾ bewirken elektronenschiebende Substituenten eine Schwächung der $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Rückbindung. Damit gekoppelt ist eine stärkere $\text{Cr}-\text{C}$ -Rückbindung der CO -Liganden, was insgesamt zum Absinken der νCO -Frequenzen führt. Umgekehrt bewirken elektronenziehende Substituenten am Phenylring eine Erhöhung der νCO -Frequenzen.

Die aus dem Anhydridkomplex **7** dargestellten Carbinkomplexe **8** und **10** ergeben im νCO -Bereich 2 Banden ($A_1 + E$), wie sie für *trans*-disubstituierte Tetracarbonylmetall-Komplexe zu erwarten sind. Bei gleichem Carbinliganden verschieben sich die νCO -Frequenzen, wie bei den unsubstituierten *trans*-Tetracarbonylhalogeno(phenylcarbin)chrom-Komplexen¹²⁾, zu höheren Wellenzahlen, wenn der *trans*-Jodo-Ligand durch einen elektronegativeren *trans*-Bromo-Liganden ersetzt wird.

Die IR-Spektren der Di- und Tetraalkylammonium-acylpentacarbonylchromate **3**, **9** und **11**, die aus den Spaltungsreaktionen der Anhydridkomplexe **1** mit Dimethylamin und **7** mit Tetraalkylammonium-halogeniden entstehen, zeigen die für anionische Pentacarbonylchrom-Komplexe charakteristische Verschiebung der νCO -Frequenzen zu kleineren Wellenzahlen.

¹H-NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen der Protonen der Hydroxycarbenkomplexe **4** und **5** und des Anhydridkomplexes **6** sind in Tab. 4 zusammengefaßt. **5** ist bei -30°C in CDCl_3 bereits so schwer löslich, daß kein OH-Protonensignal mehr ermittelt werden konnte. Der Anhydridkomplex **6** enthält nach der Elementaranalyse CH_2Cl_2 im Molverhältnis 1:0.75. Es läßt sich auch durch Umkristallisieren nicht entfernen und wird im ¹H-NMR-Spektrum bei $\tau = 4.78$ nachgewiesen.

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten der Arylhydroxycarbenkomplexe **4** und **5** und des Anhydridkomplexes **6**. τ -Werte in CDCl_3 , bezogen auf TMS, Intensitäten in Klammern

	$\tau \text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_4)$	τR	τOH
$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4 - \text{R}(p)$			
4 : R = CH_3 (0°C)	m 2.95 (2) m 2.38 (2)	s 7.68 (3)	br -1.0 (1)
5 : R = CF_3 (-30°C)	br 2.05		
$[(\text{CO})_5\text{CrCC}_6\text{H}_4 - \text{R}(p)]_2\text{O}$			
6 : R = CH_3 (-30°C)	sbr 3.12 (8)	s 7.77 (6)	

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad-Godesberg, sowie der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

¹²⁾ G. Kreis, Dissertation, Techn. Univ. München 1974.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten Lösungsmitteln (über Na oder P_4O_{10} getrocknet) durchgeführt.

IR: Perkin-Elmer Modell 21, LiF-Optik. — 1H -NMR: Varian A 60 mit Zusatz V 6040 zur Messung bei tiefen Temperaturen.

1. *Pentacarbonyl[(dimethylamino)phenylcarben]chrom(0)* (2) und *Dimethylammonium-benzoylpentacarbonylchromat* (3): Eine Lösung von 240 mg (0.5 mmol) $[(CO)_5CrCC_6H_5]_2O^{2)}$ (1) in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei $-30^\circ C$ mit 0.4 ml (4.6 mmol) Dimethylamin versetzt. Dabei färbt sich die anfangs dunkelrote Lösung hellbraun. Nach 15 min bei $-30^\circ C$ wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Äther aufgenommen und die Suspension über eine 2 cm hohe Kieselgelschicht filtriert. Das gelb gefärbte Filtrat enthält den Aminocarbenkomplex 2, der nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus CH_2Cl_2 /Pentan in gelben Nadeln auskristallisiert. Ausb. 110 mg (68%, bezogen auf 1). Schmp. $87-89^\circ C$ (Lit.³⁾ $88^\circ C$.

$CrC_{14}H_{11}NO_5$ (325.2) Ber. C 51.78 H 3.40 N 4.29

Gef. C 51.82 H 3.68 N 4.49 Mol.-Masse 325 (MS)

Die Kieselgelschicht wird bei $-10^\circ C$ mit Methanol/Äther (1:3) extrahiert und das Eluat zur Trockene gebracht. Der stark hygroskopische Rückstand kristallisiert teilweise aus CH_2Cl_2 /Hexan. Ausb. 120 mg gelbes 3 (68%, bezogen auf 1).

$CrC_{14}H_{13}NO_6 \cdot 0.5H_2O$ (352.3) Ber. Cr 14.76 C 47.73 H 4.01 N 3.98

Gef. Cr 14.74 C 47.95 H 4.15 N 3.97

2. *Pentacarbonyl[hydroxy(p-tolyl)carben]chrom(0)* (4): Zu 4.4 g (20 mmol) $Cr(CO)_6$, suspendiert in 200 ml Äther, wird unter starkem Rühren eine Lösung von 20 mmol $Li-C_6H_4-CH_3$ (-p) in 50 ml Äther getropft. Nach 2 h wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, mit Pentan überschichtet und bei $0^\circ C$ mit 15 g $KHSO_4$ versetzt. Der rote Pentanextrakt wird bei $-15^\circ C$ auf Kieselgel mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Ein gelber Vorlauf wird verworfen. Aus der roten Zone werden nach Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan 4.0 g rotes Kristallat 4 gewonnen (Ausb. 65%, bezogen auf $Cr(CO)_6$).

$CrC_{13}H_8O_6$ (312.2) Ber. Cr 16.66 C 50.01 H 2.58 O 30.75

Gef. Cr 16.56 C 49.55 H 2.60 O 31.30 Mol.-Masse 312 (MS)

3. *Pentacarbonyl{hydroxy[p-(trifluormethyl)phenyl]carben}chrom(0)* (5): Zu 2.2 g (10 mmol) in 200 ml THF suspendiertem $Cr(CO)_6$ wird eine Lösung von 10 ml $Li-C_6H_4-CF_3$ (-p) in 20 ml Äther getropft. Nach 2 h wird in wenig Wasser aufgenommen, mit Pentan überschichtet und bei $-20^\circ C$ 6 g $KHSO_4$ zugesetzt. Der rote Pentanextrakt wird bei $-30^\circ C$ wie bei 2. aufgearbeitet. Dunkelrote Kristalle aus CH_2Cl_2 /Pentan bei $-78^\circ C$. Ausb. 1.55 g 5 (42%, bezogen auf $Cr(CO)_6$).

$CrC_{13}H_5F_3O_6$ (366.2) Ber. Cr 14.20 C 42.64 H 1.38

Gef. Cr 13.79 C 43.28 H 1.47 Mol.-Masse 366 (MS)

4. *{Pentacarbonyl[hydroxy(p-tolyl)carben]chrom(0)}-anhydrid* (6): 670 mg (2.15 mmol) 4, in 30 ml CH_2Cl_2 bei $-30^\circ C$ gelöst, werden mit 226 mg (1.1 mmol) DCCD versetzt. Nach 2 h bei $-30^\circ C$ wird vom auskristallisierten Dicyclohexylharnstoff auf einer G 3-Fritte abfiltriert. Aus dem dunkelroten Filtrat kristallisiert 6 nach Zugabe von Pentan in grünschillernden Nadeln aus. Ausb. 560 mg (78%, bezogen auf 4).

$Cr_2C_{26}H_{14}O_{11} \cdot 0.75CH_2Cl_2$ (670.1) Ber. Cr 15.52 C 47.94 H 2.33 O 26.26 Cl 7.94

Gef. Cr 15.47 C 47.93 H 2.46 O 26.10 Cl 7.50

5. *{Pentacarbonyl[hydroxy(p-trifluormethyl-phenyl)carben]chrom(0)}-anhydrid* (7): 920 mg (2.52 mmol) 5, in 30 ml CH_2Cl_2 bei $-30^\circ C$ gelöst, werden mit einer Lösung von 268 mg

(1.3 mmol) DCCD in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Substanz kristallisiert mit dem entstehenden Dicyclohexylharnstoff aus. Nach 1 h wird das Gemisch abfiltriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1 g **7** + Dicyclohexylharnstoff (1 : 1), entspr. 85%, bezogen auf **5**.

$\text{Cr}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_{12}$ (938.7) Ber. Cr 11.08 C 49.90 H 3.44 F 12.14 N 2.98
Gef. Cr 10.53 C 49.42 H 3.58 F 11.90 N 3.10

6. *trans*-Tetracarboxyljodo[*p*-(trifluormethyl)phenylcarbin]chrom (**8**) und Tetraäthylammonium-pentacarboxyl[*p*-(trifluormethyl)benzoyl]chromat (**9**): 530 mg (0.57 mmol) Gemisch **7** + Dicyclohexylharnstoff werden bei -15°C in 20 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 500 mg (1.9 mmol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ versetzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung unter starker Gasentwicklung gelb. Nach 1 h wird das Solvens bei -20°C abgezogen und der Rückstand mit Pentan/ CH_2Cl_2 (9 : 1) extrahiert. Der Extrakt wird über eine 2 cm hohe Kieselgelschicht filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 1 ml eingengt und mit 10 ml Pentan versetzt. Der Carbinkomplex **8** kristallisiert bei -100°C in gelben Nadeln aus. Ausb. 210 mg (83%, bezogen auf **7**).

$\text{CrC}_{12}\text{H}_4\text{F}_3\text{JO}_4$ (448.1) Ber. Cr 11.61 C 32.17 H 0.90
Gef. Cr 11.49 C 31.85 H 1.18 Mol.-Masse 448 (MS)

Der in CH_2Cl_2 /Pentan unlösliche Rückstand enthält **9** und Dicyclohexylharnstoff. Zur Entfernung des letzteren wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und das Filtrat zur Trockene gebracht. Der gelbe Rückstand wird mit Wasser gewaschen und zweimal aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert. Ausb. 200 mg gelbes kristallines **9** (69%, bezogen auf **7**), Schmp. $82-85^\circ\text{C}$.

$\text{CrC}_{21}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{NO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (513.5) Ber. C 49.12 H 5.10 N 2.73
Gef. C 49.32 H 5.10 N 2.69

7. *trans*-Bromotetracarboxyl[*p*-(trifluormethyl)phenylcarbin]chrom (**10**) und Tetramethylammonium-pentacarboxyl[*p*-(trifluormethyl)benzoyl]chromat (**11**): 250 mg (0.27 mmol) Gemisch **7** + Dicyclohexylharnstoff werden bei -10°C in 15 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 200 mg (1.3 mmol) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Br}$ versetzt. Nach kurzer Zeit setzt eine starke Gasentwicklung ein, und die Lösung färbt sich hellbraun. Nach 1 h bei -10°C wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand wie bei **6**. aufgearbeitet.

Aus dem CH_2Cl_2 /Pentan-Extrakt wird der gelbe, kristalline Carbinkomplex **10**¹¹ isoliert. Ausb. 100 mg (92%, bezogen auf **7**).

$\text{CrC}_{12}\text{H}_4\text{BrF}_3\text{O}_4$ (401.1) Ber. Cr 12.97 C 35.94 H 1.01
Gef. Cr 12.53 C 36.13 H 1.24 Mol.-Masse 401 (MS)

Der in CH_2Cl_2 /Pentan unlösliche Rückstand enthält **11** und Dicyclohexylharnstoff. Er wird mit CH_2Cl_2 ausgezogen und das Filtrat zur Trockne gebracht. Kristallisation aus Methanol/Wasser und CH_2Cl_2 /Äther ergibt 50 mg **11**, das durch sein IR-Spektrum identifiziert wird. Dieses zeigt, dass die Substanz noch geringe Mengen an Dicyclohexylharnstoff enthält.