

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXXXIV¹⁾**Synthese und Isomerisierung von arsin- und stibinsubstituierten *cis*- und *trans*-Tetracarbonyl(carben)-Komplexen und Darstellung von Pentacarbonyl(trialkylbismutin)-Komplexen von Chrom(0)**

Ernst Otto Fischer* und Konrad Richter

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

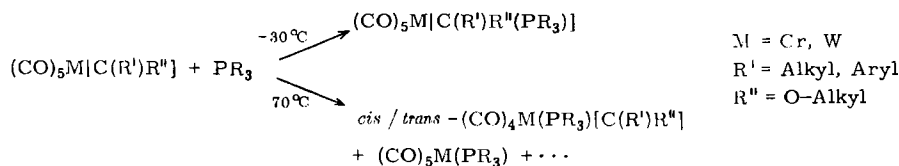
Eingegangen am 22. Juli 1975

(CO)₅CrC(OCH₃)CH₃ reagiert thermisch bei Temperaturen von 60–80°C, aber auch photochemisch bei Raumtemperatur mit tertiären Arsinen und Stibinen YR₃ (Y = As, Sb; R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅, *c*-C₆H₁₁) hauptsächlich unter CO-Abspaltung zu *cis*- und *trans*-Tetracarbonyl(carben)-Komplexen. Die Umsetzung mit tertiären Bismutinen verläuft dagegen nicht mehr unter CO-Substitution. In einigen Fällen (R = CH₃, C₂H₅, *c*-C₆H₁₁) lassen sich aber Pentacarbonyl(bismutin)-Komplexe isolieren. Die IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren der neuen Verbindungen, sowie das Isomerisierungsverhalten der *cis*- bzw. *trans*-Tetracarbonyl(carben)-Komplexe werden diskutiert.

Transition Metal Carbene Complexes, LXXXIV¹⁾**Synthesis and Isomerisation of Arsenic- and Stibine-substituted *cis*- and *trans*-Tetracarbonyl(carbene) Complexes and Syntheses of Pentacarbonyl(trialkylbismuthine) Complexes of Chromium(0)**

(CO)₅CrC(OCH₃)CH₃ reacts thermally in the temperature range of 60–80°C as well as photochemically at room temperature with arsines and stibines YR₃ (Y = As, Sb; R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅, *c*-C₆H₁₁) mainly under splitting off of a CO-group to give *cis*- and *trans*-tetracarbonyl(carbene) complexes. Tertiary bismuthines, however, do not react under CO-substitution. In some cases (R = CH₃, C₂H₅, *c*-C₆H₁₁) pentacarbonyl(bismuthine) complexes can be isolated. I. r., ¹H n. m. r., ¹³C n. m. r., and mass spectra of the new compounds as well as the isomerisation of the *cis*- and *trans*-tetracarbonyl(carbene) complexes are discussed.

Alkoxy-carben-Komplexe reagieren mit Phosphinen bei tiefer Temperatur zu den jeweiligen Pentacarbonyl(ylid)metall-Komplexen^{2,3)}. Bei erhöhter Temperatur findet

¹⁾ LXXXIII. Mittel.: K. Weiß und E. O. Fischer, Chem. Ber. 109, 1120 (1976).²⁾ F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber. 106, 1262 (1973).³⁾ H. Fischer, E. O. Fischer und F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 64, C 41 (1974).

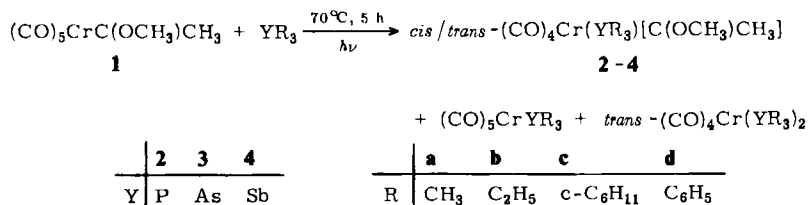
man dagegen, daß tertiäre Phosphine eine Carbonylgruppe, in geringem Maße aber auch den Carbenliganden verdrängen können^{4,5)}.

Nachdem es vor kurzem gelungen ist, die infolge alternativ möglicher Koordination am Oktaeder anfallenden *cis*- und *trans*-Tetracarbonyl(carben)(phosphin)-Komplexe zu isolieren und zu charakterisieren⁶⁾, haben wir unsere Untersuchungen auch auf tertiäre Arsine, Stibine und Bismutine ausgedehnt. Unser Ziel war es dabei, einerseits evtl. Unterschiede im Reaktionsverhalten herauszufinden, andererseits, bei ähnlichem Verlauf der Umsetzung, die Wirkung des zunehmenden Atomradius auf die sterischen und elektronischen Verhältnisse zu studieren.

Präparative Ergebnisse

Im Gegensatz zu Phosphinen reagieren tertiäre Arsine, Stibine und Bismutine unter analogen Bedingungen mit $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (**1**) nicht zu den entsprechenden Ylid-Komplexen. Weder IR- noch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben Hinweise auf ihre Bildung. Die Ursache hierfür dürfte wohl in der starken Abnahme der Basizität in der Reihenfolge $\text{PR}_3 \geq \text{AsR}_3$ ⁷⁾ $\geq \text{SbR}_3 > \text{BiR}_3$ zu suchen sein.

Bei erhöhter Temperatur, aber auch bei UV-Bestrahlung setzen sich tertiäre Arsine und Stibine mit **1** in gleicher Weise wie Phosphine hauptsächlich unter Bildung von *cis*- und *trans*-disubstituierten Tetracarbonyl(carben)-Komplexen um.



In geringem Umfang entstehen aber auch hier arsin- bzw. stibinsubstituierte Pentacarbonyl- und Tetracarbonyl-Komplexe, wobei der Anteil dieser Produkte bei photochemischer Reaktionsführung wesentlich größer ist als bei der thermischen Darstellungsweise. Die Reaktionsgemische können säulenchromatographisch bei tiefen Temperaturen aufgetrennt werden.

Die photochemische Umsetzung von **1** mit Trialkylbismutinen verbietet sich wegen deren Lichtempfindlichkeit von selbst, und auch der Einsatz des wesentlich stabileren Triphenylbismutins führt zu keiner erkennbaren Reaktion. Durch thermische Behandlung von **1** mit Trialkylbismutinen lassen sich jedoch bei sorgfältiger Abdunkelung der Reaktionsgefäße Pentacarbonyl(bismutin)-Komplexe isolieren. Wismuttriorganyle besitzen also nicht mehr die Fähigkeit, eine CO-Gruppe in **1** direkt zu substituieren. Vielmehr wird die schon bei der Umsetzung von **1** mit Phosphinen, Arsinen und Stibinen

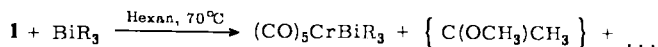
⁴⁾ U. Klabunde, Dissertation, Northwestern Univ., Evanston USA 1967; E. O. Fischer und U. Klabunde, unveröffentl. Arbeiten 1966/1967.

⁵⁾ H. Werner und H. Rascher, Inorg. Chim. Acta **2**, 181 (1968).

⁶⁾ E. O. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. **107**, 657 (1974).

⁷⁾ Vgl. K. Issleib und H. Bruchlos, Z. Anorg. Allg. Chem. **316**, 1 (1962).

als Nebenreaktion beobachtete Verdrängung des Carbenliganden hier offensichtlich zur Hauptreaktion.



5a: R = CH₃

b: R = C₂H₅

c: R = *n*-C₆H₁₁

Die gleichen Komplexe lassen sich, wie später festgestellt wurde, auch recht bequem über den (CO)₅Cr(THF)-Komplex herstellen.

Eigenschaften

Die diamagnetischen, orangegelben bis tiefroten *cis*- bzw. *trans*-(CO)₄Cr(YR₃)-[C(OCH₃)CH₃]-Komplexe fallen zumeist in schön ausgebildeten Kristallen an. Sie lösen sich sehr gut in Toluol, Äther, Aceton und Methylenchlorid, nicht jedoch in Wasser. In Hexan zeichnen sich die Trialkylarsin- bzw. -stibinderivate gegenüber denjenigen mit Triphenylarsin bzw. -stibin als Liganden durch bessere Löslichkeit aus. Weiter läßt sich feststellen, daß die *trans*-Produkte im allgemeinen löslicher sind als ihre *cis*-Analoge. Alle Verbindungen sind wenig luftempfindlich. Bezüglich der thermischen Stabilität findet man, daß die *trans*-Komplexe zersetzlicher sind als die entsprechenden *cis*-konfigurierten.

Die (CO)₅CrBiR₃-Komplexe sind intensiv gelbe, diamagnetische, etwas lichtempfindliche Verbindungen, die in organischen Solventien gut, in Wasser dagegen nicht löslich sind. Sie erweisen sich als thermisch recht stabil, und auch kurzzeitige Einwirkung von Luftsauerstoff schadet ihnen wenig.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

cis-/*trans*-(CO)₄Cr(YR₃)[C(OCH₃)CH₃]-Komplexe

Isomere *cis*- bzw. *trans*-disubstituierte oktaedrische Tetracarbonyl-Komplexe unterscheiden sich, falls nicht sperrige, stark asymmetrische Liganden ihre Symmetrie sehr erniedrigen, in der Zahl erlaubter IR-Schwingungen. Besonders auffällig kommt dies bei den Absorptionen dieser Verbindungen im νCO-Bereich zum Ausdruck.

Die Lösungsspektren der *trans*-Komplexe in *n*-Hexan zeigen neben einer sehr starken und breiten Bande zwischen 1891 und 1901 cm⁻¹ noch zwei Absorptionen sehr geringer Intensität in den Bereichen 1930–1942 und 2000–2009 cm⁻¹. Dies läßt auf eine kaum gestörte D_{4h}-Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts schließen und bestätigt die teilweise schon früher festgestellte große Ähnlichkeit von Phosphin-^{5, 8)}, Arsin- bzw. Stibin- und Carbenliganden bezüglich ihres σ-Donor/π-Akzeptorverhältnisses und ihrer Raumbeanspruchung.

Eine Ausnahme bildet der Komplex *trans*-3c, der eine deutlich erkennbare zusätzliche Schulter bei 1878 cm⁻¹ aufweist. Da etwaige Verunreinigungen als Ursache hierfür

⁸⁾ M. Y. Darensbourg und D. J. Darensbourg, Inorg. Chem. 9, 932 (1970).

ausgeschlossen werden konnten, dürfte diese Erscheinung, die ähnlich bei *trans*-disubstituierten Tetracarbonylkomplexen schon wiederholt gefunden wurde^{9, 10}), wohl auf eine asymmetrische Wechselwirkung des voluminösen $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ -Liganden mit den äquatorialen CO-Gruppen und eine daraus resultierende Aufspaltung der E-Bande zurückzuführen sein. Bei den homologen Phosphin-⁶⁾ bzw. Stibin-Komplexen wird eine derartige Aufspaltung allerdings nicht gefunden.

Tab. 1. IR-Lösungsspektren der *trans*-(CO)₄Cr(YR₃)[C(OCH₃)CH₃]-Komplexe im νCO-Bereich in Hexan (in cm⁻¹) und CO-Kraftkonstanten (in mdyn/Å)

Y	R	A _{1g}	B _{1g}	E _u	k ₂	k _i	Lit.
P	CH ₃	2008 vw	1936 w	1891 vs, br	15.14	0.35	6)
As	CH ₃	2008 vw	1936 w	1893 vs, br	15.15	0.33	
	C ₆ H ₅	2009 vw	1942 w	1901 vs, br	15.24	0.32	
	c-C ₆ H ₁₁	2004 vw	1930 w	1893 vs, 1878 m, sh	15.06	0.29	
Sb	CH ₃	2006 vw	1934 w	1894 vs, br	15.12	0.31	
	C ₆ H ₅	2008 vw	1942 w	1901 vs, br	15.24	0.32	
	c-C ₆ H ₁₁	2000 vw	1930 w	1891 vs, br	15.06	0.30	

Tab. 2. IR-Lösungsspektren der *cis*-(CO)₄Cr(YR₃)[C(OCH₃)CH₃]-Komplexe im νCO-Bereich in Hexan (in cm⁻¹) und CO-Kraftkonstanten (in mdyn/Å)

Y	R	A ₁ ⁽²⁾	A ₁ ⁽¹⁾	B ₁	B ₂	k ₁	k ₂	k _i	Lit.
P	CH ₃	2009 m	1919 s	1915 s	1889 vs	14.72	15.42	0.30	6)
As	CH ₃	2009 m	1921 s	1910 s	1892 vs	14.80	15.42	0.34	
	C ₂ H ₅	2007 m	1918 s	1903 s	1890 vs	14.78	15.33	0.35	
	c-C ₆ H ₁₁	2004 m	1916 s	1901 s	1886 vs	14.73	15.30	0.35	
Sb	CH ₃	2007 m	1922 s	1915 s, sh	1892 vs	14.79	15.46	0.32	
	C ₂ H ₅	2005 m	1919 s	1913 s, sh	1889 vs	14.74	15.43	0.32	
	c-C ₆ H ₁₁	2004 m	1917 s	1912 s, sh	1886 vs	14.70	15.42	0.32	

vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, br = breit, sh = Schulter.

Bei den Komplexen der *cis*-Reihe registriert man erwartungsgemäß stets vier νCO-Banden. Ihre Zuordnung kann auf Grund der oben angeführten Ähnlichkeit von YR₃- und Carbenliganden allein unter Berücksichtigung der lokalen C_{2v}-Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts erfolgen. Die Wellenzahlen und die Intensitäten der νCO-Absorptionen, ihre Zuordnung, sowie die mit Hilfe der von Cotton und Kraihanzel angegebenen angenäherten Säkulargleichungen berechneten Kraftkonstanten¹¹⁾ sind für die *trans*- und *cis*-Komplexe in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Ein Vergleich der CO-Kraftkonstanten zeigt folgendes:

⁹⁾ R. Poiblanc und M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. France 1962, 1301.

¹⁰⁾ K. Weiß, Dissertation, Techn. Univ. München 1975.

¹¹⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4432 (1962).

a) Wie bei den phosphinsubstituierten Komplexen besitzen die k_2 -Kraftkonstanten bei den *trans*-konfigurierten Komplexen deutlich geringere Werte als bei den analogen *cis*-Verbindungen. Eine Erklärung hierfür wurde schon früher gegeben⁶⁾.

b) Die Kraftkonstanten zeigen bei gleichem Y bezüglich ihrer Abhängigkeit von R dasselbe Verhalten wie die homologen Phosphinkomplexe. Dieser Effekt, der mit der Basizität der Phosphine korreliert wurde, zeigt, daß bei Arsinen und Stibinen, obwohl sie wesentlich weniger basisch sind, die relative Basizität untereinander in ähnlicher Weise wie bei Phosphinen von R beeinflusst wird.

c) Beim Übergang von phosphinsubstituierten Carbenkomplexen zu den homologen Arsin- bzw. Stibinderivaten findet sich innerhalb der Fehlergrenzen keine erkennbare Auswirkung auf die Kraftkonstanten. Dies bestätigt die schon oft gemachte Beobachtung, daß sich das σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis des Liganden YR_3 beim Wechsel des Elementes Y in analog gebauten Komplexen anscheinend kaum ändert.

$(CO)_5CrBiR_3$ -Komplexe

Die νCO -Absorptionen der Komplexe 5a–c, gemessen in n-Hexan, sind in Tab. 3 denjenigen einiger analoger Pentacarbonyl-Komplexe gegenübergestellt. Die unter Annahme lokaler C_{4v} -Symmetrie des Carbonylgerüsts nach Cotton und Kraihanzel¹¹⁾ berechneten CO-Kraftkonstanten zeigen beim Übergang von P nach Bi eine geringfügige Abnahme der k_1 -Werte, k_2 wird dagegen kaum beeinflusst. Die Abhängigkeit der Kraftkonstanten vom Rest R gleicht der bei den phosphin-, arsin- und stibinsubstituierten Komplexen.

Tab. 3. IR-Spektren von $(CO)_5CrYR_3$ -Komplexen im νCO -Bereich in n-Hexan (in cm^{-1}) und CO-Kraftkonstanten (mdyn/Å)

Y	R	$A_1^{(2)}$	$A_1^{(1)}$	E	k_1	k_2	k_t
P	CH ₃	2062 m	1949 s	1937 vs ¹²⁾	15.57	15.76	0.30
As	CH ₃	2061 m	1947 s	1936 vs	15.54	15.75	0.30
Sb	CH ₃	2061 m	1945 s	1938 vs	15.50	15.77	0.30
Bi	CH ₃	2061 m	1940 vs		15.41	15.80	0.29
Bi	C ₂ H ₅	2059 m	1937 vs		15.36	15.76	0.30
Bi	c-C ₆ H ₁₁	2053 m	1932 vs		15.28	15.67	0.29

m = mittel, s = stark, vs = sehr stark.

¹H-NMR-Spektren

cis-/*trans*- $(CO)_4Cr(YR_3)[C(OCH_3)CH_3]$ -Komplexe

Die bei $-20^\circ C$, bisweilen jedoch auch bei höherer Temperatur aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren der *cis*- bzw. *trans*- $(CO)_4Cr(YR_3)[C(OCH_3)CH_3]$ -Komplexe weisen neben den Signalen für die Protonen des YR_3 -Liganden noch zwei Singulets auf, von denen das bei tieferem Feld der OCH₃-, das bei höherem der C_{Carben}-CH₃-Gruppe zuzuordnen ist. Die chemischen Verschiebungen, Signalstrukturen und die relativen Intensitäten sind in Tab. 4 aufgeführt.

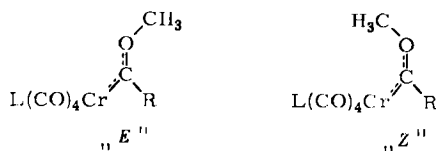
¹²⁾ R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, Inorg. Chem. 9, 2030 (1970).

Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{YR}_3)[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ -Komplexe
 (chemische Verschiebung relativ i. TMS)

R	A	τOCH_3	τCH_3	τR	B	C	Lit.	
		Y = P	Y = P	Y = P				
CH ₃	c	6.16 (1,s)	7.43 (1,d) $^4J_{\text{PH}} = 2 \text{ Hz}$	9.13 (3,d) $^2J_{\text{PH}} = 8 \text{ Hz}$	+ 60	T	⁶⁾	
	t	5.76 (1,s)	7.20 (1,s)	8.94 (3,d) $^2J_{\text{PH}} = 7.5 \text{ Hz}$	+ 60	T		
		Y = As	Sb	As	Sb	As	Sb	
CH ₃	c	6.11 (1,s)	6.05 (1,s)	7.44 (1,s)	7.40 (1,s)	9.17 (3,s)	9.37 (3,s)	- 20 T
	t	5.78 (1,s)	5.70 (1,s)	7.19 (1,s)	7.09 (1,s)	9.05 (3,s)	9.21 (3,s)	- 20 T
C ₂ H ₅	c	5.87 (1,s)	5.90 (1,s)	7.20 (1,s)	7.27 (1,s)	8.7 (5,m)	8.7 (5,m)	+ 60 T
	t	5.58 (1,s)	5.65 (1,s)	7.07 (1,s)	7.12 (1,s)	8.7 (5,m)	8.7 (5,m)	+ 60 T
C ₆ H ₅	c	6.40 (1,s)	6.50 (1,s)	7.61 (1,s)	7.63 (1,s)			RT B ⁴⁾
	t	5.81 (1,s)	5.81 (1,s)	7.13 (1,s)	7.12 (1,s)	2.55 (5,m)	2.5 (5,m)	- 20 T
c-C ₆ H ₁₁	c	6.44 (1,s)	6.12 (1,s)	7.32 (1,s)	7.24 (1,s)	8.5 (11,m)	8.5 (11,m)	- 20 T
	t	5.82 (1,s)	5.74 (1,s)	7.10 (1,s)	7.07 (1,s)	8.4 (11,m)	8.4 (11,m)	- 20 T

A: Konfiguration; c = *cis*; t = *trans*. — B: Temperatur in °C. — C: T = [D₈]Toluol; B = [D₆]Benzol. s = Singulett, d = Dublett, m = Multipllett.

Im allgemeinen findet man die Resonanzen der *trans*-Isomeren bei tieferem Feld als die entsprechenden Signale der *cis*-Isomeren. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen untereinander oder mit Ergebnissen anderer Untersuchungen ist jedoch problematisch. Bekanntlich weist die C_{Carben}-O-Bindung partiellen Doppelbindungscharakter auf. Dies führt zu einer zusätzlichen Isomerie bezüglich dieser Bindung ¹³⁾.



Infolge rascher Umwandlung der Isomeren ineinander beobachtet man bei den angegebenen Temperaturen also nur gemittelte Signale, deren Lage stark vom Isomerenverhältnis abhängt.

Die Temperaturabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde am Beispiel der Komplexe **3a** und **4a** studiert und mit der von **2a** verglichen.

Analog zu den bei **1** gefundenen Verhältnissen ¹³⁾ beobachtet man beim Abkühlen von Lösungen der *cis*-Komplexe in [D₈]Toluol eine sukzessive Verbreiterung der OCH₃-, CCH₃- und YCH₃-Signale. Bei Temperaturen < -60°C spalten schließlich alle Resonanzen in zwei deutlich voneinander getrennte Signale auf. Ihre Zuordnung zu den entsprechenden Z- und E-Isomeren gelingt in Anlehnung an die Befunde bei **1** ¹⁴⁾ leicht durch die solvensinduzierte Signalverschiebung. Die Koaleszenztemperaturen der

¹³⁾ C. G. Kreiter und E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **81**, 780 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 761 (1969).

¹⁴⁾ C. G. Kreiter, *Habilitationsschrift*, Techn. Univ. München 1971.

OCH₃-Signale betragen für *cis*-2a und *cis*-3a -48°C , für *cis*-4a -49°C ; sie sind also praktisch gleich. Das *Z/E*-Isomerenverhältnis bei -80°C zeigt eine geringe Abhängigkeit vom Liganden Y(CH₃)₃. Man stellt fest, daß bei zunehmendem Atomradius von Y die Bildung des *Z*-Isomeren begünstigt wird. Aus den Koaleszenztemperaturen und den Abständen $\Delta\nu$ der OCH₃-Signale im Tieftemperaturspektrum errechnen sich¹⁵⁾ die Freien Aktivierungsenthalpien ΔG^{\ddagger} der Rotation um die C_{Carben}-O-Bindung für *cis*-2a zu 11.4 kcal/mol, für *cis*-3a und *cis*-4a zu 11.3 kcal/mol.

Kühlt man Lösungen der *trans*-konfigurierten Komplexe in [D₈]Toluol ab, so findet man lediglich eine geringe reversible Signalverbreiterung, vor allem des OCH₃-Signals. Sie durchläuft bei allen drei untersuchten Komplexen bei -60°C ein Maximum. Bei -80°C werden wieder nur drei scharfe Signale registriert. Diese Beobachtung, die ähnlich auch bei Thio-¹⁶⁾ und Selenocarbenkomplexen¹⁷⁾ gemacht wurde, zeigt eindeutig eine Molekülbewegung an und kann sinnvoll nur durch eine ebenfalls gehinderte Rotation um die C_{Carben}-O-Bindung gedeutet werden. Offensichtlich überwiegt aber eines der Isomeren so stark, daß sich die Anwesenheit des weniger bevorzugten Isomeren, dessen Signale im Tieftemperaturspektrum nicht aufgefunden werden können, nur durch die beschriebene Signalverbreiterung bemerkbar macht. Auf Grund der solvensinduzierten Signalverschiebung ist anzunehmen, daß die *trans*-Isomeren hauptsächlich in der *Z*-Form vorliegen. Die Ermittlung der ΔG^{\ddagger} -Werte für diese Verbindungen ist nach den üblichen Verfahren nicht möglich, da die dazu notwendigen Parameter den Tieftemperaturspektren nicht mehr zu entnehmen sind. Unter gewissen Vorbehalten¹⁸⁻²⁰⁾ kann jedoch eine Parallelität zwischen der Koaleszenztemperatur und der Freien Aktivierungsenthalpie, die zum Prozeß des Zusammenfallens der Signale notwendig ist, angenommen werden. Gemäß den gefundenen Koaleszenztemperaturen von -60°C läßt sich demnach für die *trans*-Komplexe die Rotationsbarriere um die C_{Carben}-O-Bindung zu 9.5 bis 12.5 kcal/mol abschätzen.

Die Tieftemperatur-¹H-NMR-Daten für die untersuchten Komplexe, die *Z/E*-Isomerenverhältnisse, die Koaleszenztemperaturen der OCH₃-Signale, sowie die Freien Aktivierungsenthalpien ΔG^{\ddagger} der Rotation um die C_{Carben}-O-Bindung sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Die für die Komplexe 2a-4a ermittelten Freien Aktivierungsenthalpien liegen durchwegs signifikant tiefer als der für 1 gefundene Wert. Daraus geht hervor, daß die Substitution einer CO-Gruppe durch einen Liganden mit höherem σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis eine Verminderung des Elektronendefizits am Carbenkohlenstoffatom bewirkt, wodurch gleichzeitig der Doppelbindungscharakter der C_{Carben}-O-Bindung verringert wird. Rückschlüsse auf eine prinzipiell denkbare unterschiedliche Ladungsdichte in den *cis*- bzw. *trans*-Komplexen können aus den Rotationsbarrieren jedoch nicht gezogen werden.

¹⁵⁾ Vgl. hierzu: H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970); H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

¹⁶⁾ E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter und J. Müller, *Chem. Ber.* **105**, 150 (1972).

¹⁷⁾ E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und J. Müller, *Chem. Ber.* **106**, 3910 (1973).

¹⁸⁾ H. S. Gutowsky und C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956).

¹⁹⁾ M. T. Rogers und J. C. Woodbrey, *J. Phys. Chem.* **66**, 540 (1962).

²⁰⁾ A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jonas und R. A. Mairner, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3185 (1966).

Tab. 5. Tieftemperatur-¹H-NMR-Daten, *Z/E*-Isomerenverhältnisse, Koaleszenztemperaturen T_c der OCH_3 -Signale und Freie Aktivierungsenthalpien ΔG^* der *Z/E*-Isomerisierung von $(\text{CO})_4\text{CrL}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ -Komplexen (chemische Verschiebungen relativ i. TMS)

L	τOCH_3		τCCH_3		τL		Molverh. % <i>Z:E</i>	B	C	T_c [°C]	ΔG^* [kcal/mol]	Lit.
	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>	<i>E</i>						
CO	5.11	5.61	7.00	6.83			53:47	-40	A	2	13.6	14)
	6.27	7.46	7.73	8.27				-40	T			
<i>cis</i> -P(CH ₃) ₃	5.30	5.60	7.05	6.91	8.53	8.60	34:66	-80	A	-48	11.4	
	5.92	7.10	7.47	7.74	9.27	9.15		-80	T			
<i>cis</i> -As(CH ₃) ₃	5.22	5.56	7.01	6.88	8.58	8.67	34:66	-80	A	-48	11.3	
	5.92	7.21	7.51	7.79	9.39	9.27		-80	T			
<i>cis</i> -Sb(CH ₃) ₃	5.29	5.60	7.02	6.87	8.78	8.86	45:55	-80	A	-49	11.3	
	5.98	7.22	7.48	7.81	9.57	9.46		-80	T			
<i>trans</i> -P(CH ₃) ₃	5.27		7.16		8.42		>99	-80	A	-60	9.5-12.5	
	5.79		7.13		9.11			-80	T			
<i>trans</i> -As(CH ₃) ₃	5.78		7.12		9.18		>99	-80	T	-60	9.5-12.5	
	5.74		7.08		9.37			-80	T			

B: Meßtemperatur in °C. — C: A = [D₆]Aceton; T = [D₈]Toluol.

Ein Vergleich der Aktivierungsparameter, aber auch der chemischen Verschiebungen analog gebauter Verbindungen zeigt, daß sich die elektronischen Verhältnisse in den Komplexen beim Übergang von P nach Sb nicht merklich ändern. Dies entspricht den IR-spektroskopischen Befunden, aus denen sich ebenfalls ein gut übereinstimmendes σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis der YR_3 -Liganden herleiten läßt. Die geringe Abhängigkeit des *Z/E*-Isomerenverhältnisses bei den *cis*-Komplexen dürfte wohl eher auf sterische Effekte zurückzuführen sein.

$(CO)_5CrBiR_3$ -Komplexe

Die 1H -NMR-Spektren der Komplexe **5a–c** weisen die erwarteten Signale auf. Sie sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6. 1H -NMR-Spektren der $(CO)_5CrBiR_3$ -Komplexe, aufgenommen in CCl_4 bei $0^\circ C$ (τ -Werte, bezogen auf i. TMS, Intensitäten und Multiplizität in Klammern; s = Singulett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett)

R	BiCH	CCH
CH ₃	8.17 (s)	
C ₂ H ₅	7.58 (2, q)	8.26 (3, t)
c-C ₆ H ₁₁	7.0 (1, m)*)	8.4 (10, m)*)

*) Signalmitte.

^{13}C -NMR-Spektren

Wie bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der 1H -NMR-Spektren wurde die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren auf die Komplexe *cis*- bzw. *trans*-**2a–4a** beschränkt, da diese wegen ihrer Übersichtlichkeit am besten zum Studium etwaiger Besonderheiten geeignet sein sollten (Tab. 7).

Die Identifizierung der $C_{\text{Carben-}}$, OCH_3 - , CCH_3 - und YCH_3 -Kohlenstoffsignale gelingt durch Vergleich mit **1** mühelos. Für die Zuordnung der drei verschiedenen Resonanzen der Carbonyl-C-Atome der *cis*-Komplexe müssen andere Kriterien herangezogen werden. Die zwei zu beiden Liganden *cis*-ständigen CO-Moleküle sind äquivalent und verursachen ein starkes Signal bei ≈ 222 ppm. Von den beiden übrigen ist eines zum Liganden $Y(CH_3)_3$, das andere zum Carbenliganden *trans*-ständig. Ihre Unterscheidung gelingt beim phosphinsubstituierten Komplex. Das koordinierte Phosphoratom koppelt nämlich, wie das zum Vergleich ebenfalls aufgenommene Spektrum von $(CO)_5CrP(CH_3)_3$ beweist, mit *cis*-ständigen C-Atomen stärker als mit *trans*-ständigen. Somit sollte das Signal bei 227.04 ppm ($J = 7.2$ Hz) von der dem Phosphor gegenüberstehenden, das bei 231.30 ($J = 9.7$ Hz) von der ihm benachbarten CO-Gruppe stammen. Die Resonanzen der Komplexe *cis*-**3a** und *cis*-**4a** können analog zugeordnet werden.

Wie auf Grund der 1H -NMR-spektroskopischen Befunde zu erwarten, spalten auch die ^{13}C -NMR-Resonanzen der *cis*-Isomeren bei tiefer Temperatur in jeweils zwei getrennte Signale auf. Mittels des aus den Protonenspektren bekannten *Z/E*-Isomerenverhältnisses können die Signale der beiden Isomeren leicht identifiziert werden. Es zeigt sich, daß die Aufspaltung bei CCH_3 ($\Delta\delta = 6.1$ ppm) und OCH_3 ($\Delta\delta = 5.2$ ppm) beträchtlich, bei den Carbonylgruppen ($\Delta\delta < 2$ ppm) und bei dem hauptsächlich interessierenden

Tab. 7. ^{13}C -NMR-Daten von $(\text{CO})_4\text{CrL}^1\text{L}^2$ -Komplexen (δ -Werte in ppm, bezogen auf i. TMS)

	L^1	L^2	A	$\text{C}_{\text{Carb.}}$	CO_t^1	CO_t^2	CO_{cis}	OCH_3	CCH_3	$\text{Y}(\text{CH}_3)$	B	C
1	CO	$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$		360.23	223.76	222.51	216.93	66.08	48.10	19.47	RT	$\text{Ac}^{21)}$
	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	CO				(7.3)	(14.6)			(26.9)	RT	Ac
2a	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	c	360.33	231.30	227.04	222.38	63.98	45.96	19.42	-20	Ac
				(14.7)	(9.7)	(7.2)	(24.4)					
3a	$\text{As}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	cZ	361.12	231.08	226.43	222.29	67.32	49.70	18.99	-80	Ac
				(13.8)	a	a	(17.1)					
4a	$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	cE	359.95	231.71	228.35	222.29	62.14	43.58	18.99	-80	Ac
				(17.1)	a	a	(17.1)					
3a	$\text{As}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	t	352.07			222.94	65.16	48.87	19.96	-40	M
				(12.2)		(12.2)					(24.4)	
4a	$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	c	361.30	231.09	228.11	222.24	64.08	46.50	13.70	-20	Ac
				350.59			223.08	64.62	48.76	14.02	0	M
4a	$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	t	351.94			223.00	64.95	49.09	13.91	-80	M
				362.17	231.63	229.63	223.10	64.95	47.58	-2.48	-20	Ac
			t	352.56			223.54	64.73	48.98	-2.48	0	M

A: Konfiguration c = cis, t = trans, E = E-Form, Z = Z-Form. — B: Temperatur in °C. — C: Lösungsmittel Ac = $[\text{D}_2]$ Aceton, M = $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid. — Kopplungskonstanten mit dem Phosphoratom in Klammern in Hz; a Kopplungskonstante nicht feststellbar. — CO_t^1 = trans-ständig zum Carbenliganden, CO_t^2 = trans-ständig zu $\text{Y}(\text{CH}_3)_3$.

21) C. G. Kreiter und V. Formáček, Angew. Chem. 84, 155 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 141 (1972).

Tab. 8. Massenspektren der $(\text{CO})_5\text{CrBiR}_3$ -Komplexe (Atlas CH 4, Ionenquelle TO 4, 50 eV, Ofenschiffchen)

Ion	R = CH ₃	R = C ₂ H ₅	R = <i>c</i> -C ₆ H ₁₁
(M) ⁺	446	488	650
(M - CO) ⁺	418 403 (M - CO - R) ⁺	460	567 (M - R) ⁺ 622
(M - 2 CO) ⁺	390 375 (M - 2 CO - R) ⁺	432	539 (M - CO - R) ⁺
(M - 3 CO) ⁺	362 347 (M - 3 CO - R) ⁺	404	
(M - 4 CO) ⁺	334 319 (M - 4 CO - R) ⁺	376	
(M - 5 CO) ⁺	306	348 345 (M - 2 CO - 3 R) ⁺	
(M - 5 CO - R) ⁺	291	317 (M - 3 CO - 3 R) ⁺	427
(M - 5 CO - 2 R) ⁺	276	290 289 (M - 4 CO - 3 R) ⁺	344
CrBi ⁺	261	261	261

ν_{Carben} ($\Delta\delta \approx 1.2$ ppm) nur geringfügig ist. Das berechtigt dazu, vergleichende Betrachtungen auch auf der Basis der ausgemittelten Spektren durchzuführen.

Die Resonanzen derjenigen Carbonylkohlenstoffatome der Komplexe **2a–4a**, die mit denen von **1** verglichen werden können, finden sich alle in dem engen Bereich von 223 ± 0.6 ppm. Sie unterscheiden sich untereinander kaum, sind jedoch gegenüber **1** deutlich nach tieferem Feld verschoben.

Die Lagen der ν_{Carben} -Resonanzen sind für **1** und die *cis*-substituierten Komplexe nur wenig verschieden. Die entsprechenden Signale der *trans*-Komplexe liegen aber durchwegs um ca. 8 ppm bei höherem Feld, was sich vermutlich dadurch erklären läßt, daß das *trans*-ständige $\text{Y}(\text{CH}_3)_3$ besser Elektronendichte an den Carbenkohlenstoff abzugeben vermag als das *cis*-ständige.

Der Wechsel des Elements Y im Liganden $\text{Y}(\text{CH}_3)_3$ zeigt mit Ausnahme der unmittelbar an Y gebundenen Kohlenstoffatome, die beim Übergang von P nach Sb eine starke Verschiebung nach höherem Feld erfahren, nur geringe Wirkung auf die Signallagen. Die beobachteten Abstufungen dürften wohl durch das unterschiedliche *Z/E*-Isomerenverhältnis verursacht sein.

Massenspektren

Nur die Komplexe **5a–c** wurden massenspektroskopisch untersucht. Man findet neben den Molekül-Ionen $(\text{M})^+$ erwartungsgemäß auch die durch den sukzessiven Verlust von fünf CO-Molekülen entstandenen Fragmente $(\text{M} - x\text{CO})^+$ [$x = 1-5$]. Eine Ausnahme bildet der Komplex **5c**, bei dem weniger Bruchstücke als erwartet registriert werden. Daneben beobachtet man jeweils noch zusätzliche Fragmentierungsreihen, die aus der primären Abspaltung einer oder mehrerer Alkylgruppen und dem anschließenden Verlust von CO-Gruppen resultieren. Tab. 8 enthält zusammenfassend die eindeutig erkennbaren Ionen.

Isomerisierung der *cis/trans*-(CO)₄Cr(YR₃)[C(OCH₃)CH₃]-Komplexe und Beeinflußbarkeit des Isomerisierungsgleichgewichtes

Ähnlich wie bei den früher beschriebenen phosphinsubstituierten Carbenkomplexen findet sich auch bei den *cis*- bzw. *trans*-(CO)₄Cr(YR₃)[C(OCH₃)CH₃]-Komplexen (Y = As, Sb) eine ausgeprägte Konfigurationslabilität, die ihre Isolierung nur bei tiefer Temperatur zuläßt. In gelöstem Zustand lagern sie sich bei Raumtemperatur merklich, bei 60°C innerhalb weniger Minuten in ein *cis/trans*-Isomerenmischung um. Wie sich ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen läßt, erhält man schließlich unter gleichen Bedingungen ausgehend sowohl vom *cis*- als auch vom *trans*-Isomeren als Endzustand stets ein identisches Gemisch beider Substanzen.

Ausführliche Untersuchungen an Tetracarbonyl(carben)(phosphin)-Komplexen ergaben²²⁾, daß das Verhältnis der Isomeren im sich einstellenden Gleichgewichtszustand bei gleichem Lösungsmittel stark von der Art des Zentralmetalls, des Carbenliganden und der Phosphingruppe beeinflußt wird. Erwartungsgemäß zeigte sich, daß die *cis*-Anordnung von Phosphin- und Carbenligand, in der beiden eine Carbonylgruppe zur

²²⁾ H. Fischer und E. O. Fischer, Chem. Ber. **107**, 673 (1974).

Aufnahme des erhöhten Rückbindungsanteils zur Verfügung steht, elektronisch begünstigt ist. Da aber die sterische Wechselwirkung dieser Liganden in *cis*-Stellung größer ist als bei *trans*-Ständigkeit, wird das *cis/trans*-Isomerengleichgewichtsverhältnis durch alle Veränderungen, die eine Zunahme der räumlichen Behinderung zur Folge haben, auf die Seite des *trans*-Isomeren verschoben.

Wie Tab. 9 zeigt, entspricht die Abhängigkeit des *cis/trans*-Isomerenverhältnisses vom Rest R völlig der bei den entsprechenden phosphinsubstituierten Komplexen gefundenen. Auf ihre Diskussion soll deshalb verzichtet werden. Von besonderem Interesse im Rahmen dieser Arbeit ist jedoch die Wirkung des Atoms Y auf die Lage des Isomerisierungsgleichgewichtes. Man findet für $R = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ eine stetige Zunahme des *cis*-Isomerenanteils, für $R = \text{CH}_3$, C_2H_5 und C_6H_5 durchlaufen die *cis/trans*-Gleichgewichtswerte dagegen bei den Arsinderivaten ein Maximum. Dies läßt vermuten, daß mit steigendem Atomradius von Y zwei gegenläufige Effekte wirksam werden. Nimmt man an, daß das größer werdende Y-Atom von den zu ihm senkrecht stehenden Carbonylgruppen sterisch weniger behindert wird als von dem voluminöseren Carbenliganden, so sollte dies zu einer Bevorzugung des *trans*-Isomeren führen. Gleichzeitig mit der Zunahme des Atomradius von Y werden aber auch die Reste R weiter in den Raum „hinausgeschoben“. Da dadurch aber die räumliche Wechselwirkung zwischen ihnen und dem Carbenliganden vermindert wird, müßte das aus den schon erwähnten Gründen eine bevorzugte Bildung des *cis*-Isomeren zur Folge haben.

Während nun bei den Cyclohexylliganden der letztgenannte Effekt dominieren dürfte und somit ein regelmäßiger Anstieg des *cis/trans*-Isomerenverhältnisses beobachtet wird, scheinen in den übrigen Fällen beide etwa gleich groß zu sein. Ihre Überlagerung erklärt zwanglos die bei den Arsinderivaten gefundenen Maximalwerte.

Tab. 9. *cis/trans*-Verhältnis von $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{YR}_3)[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von R und Y ($[\text{D}_8]$ Toluol, 60°C)

R	P ²²⁾	As	Sb
CH ₃	2.98	4.15	3.55
C ₂ H ₅	1.95	3.65	3.07
c-C ₆ H ₁₁	0.55	0.9	1.4
C ₆ H ₅	4.58	6.6	4.8

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung mit $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ zeigen tertiäre Arsine, Stibine und Bismutine eine gegenüber den homologen Phosphorverbindungen deutlich abgestufte Reaktivität.

Selbst bei tiefer Temperatur läßt sich in keinem Fall die Bildung der den Phosphorylid-Komplexen entsprechenden Addukte aus Carbenkomplex und YR_3 -Verbindung beobachten. Bei erhöhter Temperatur und auch bei Bestrahlung mit UV-Licht reagieren Arsine und Stibine in gleicher Weise wie Phosphine hauptsächlich zu *cis*- bzw. *trans*-disubstituierten Tetracarbonyl(carben)-Komplexen. Mit Trialkylbismutinen bilden sich dagegen nur noch Pentacarbonyl(trialkylbismutin)-Komplexe.

Bei den durch Substitution eines CO-Moleküls gewonnenen *cis*- und *trans*-(CO)₄Cr(YR₃)[C(OCH₃)CH₃]-Komplexen macht sich die durch den YR₃-Liganden bedingte Erhöhung der Ladungsdichte am Zentralmetall in zweifacher Weise bemerkbar:

Zum einen bewirkt sie eine Verstärkung der Metall → Ligand-Rückbindung und damit eine Verringerung der CO-Schwingungsfrequenzen bzw. parallel dazu der CO-Kraftkonstanten, zum anderen äußert sie sich in einer gegenüber **1** um ca. 2 kcal/mol verringerten Barriere der Rotation um die C_{Carben} – O-Bindung. Obwohl die ¹³C-NMR-Spektren der *cis*- bzw. *trans*-Isomeren eine unterschiedliche Beeinflussung der Elektronendichte am Carbenkohlenstoffatom in Abhängigkeit von der relativen Stellung des Liganden YR₃ andeuten, läßt sich eine solche durch die Ermittlung der Rotationsbarrieren nicht nachweisen. Im Gegensatz zu den *cis*-Derivaten, bei denen die *Z*- und *E*-Isomeren etwa gleichen Energieinhalt besitzen, liegen die *trans*-Verbindungen hauptsächlich in der *Z*-Form vor, was lediglich eine grobe Abschätzung der Freien Aktivierungsenthalpie ermöglicht.

In der Reihe P → Sb ändern sich die Δ*G*[‡]-Werte jeweils nicht signifikant. Diese, sowie die bei gleichem R in analogen Verbindungen stets sehr ähnlich gefundenen spektroskopischen Daten, zeigen ein praktisch gleiches σ-Donor/π-Akzeptorverhältnis der YR₃-Liganden an.

Während elektronische Unterschiede in vergleichbaren Komplexen beim Übergang von P nach Sb bzw. Bi kaum zu finden sind, macht sich die Zunahme des Atomradius sehr wohl bemerkbar. Aus dem auf diese Einflüsse empfindlich reagierenden *cis/trans*-Isomerengleichgewichtsverhältnis bei höherer Temperatur kann man schließen, daß die Vergrößerung des Volumens von Y einerseits eine Zunahme der räumlichen Behinderung durch Y selbst, andererseits eine Verminderung der sterischen Wechselwirkung der Reste R mit dem Carbenliganden zur Folge hat. Die Überlagerung beider gegenläufiger Effekte erklärt die experimentellen Ergebnisse.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. F. R. Kreißl und Herrn Dipl.-Chem. H. Strack sind wir für die Aufnahme der ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren, Herrn M. Barth für die Durchführung der Analysen besonders verbunden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Die Aufnahmen im νCO-Bereich wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, durchgeführt, LiF-Optik. **¹H-NMR-Spektren:** Es wurden 10–15proz. Lösungen teils mit einem Varian A-60, teils mit einem Jeol C 60 HL-Gerät vermessen. Bei Tieftemperatur-spektren erfolgte die Ermittlung der Meßtemperatur mit Methanol als Eichsubstanz. Die Bestimmung des *cis/trans*-Isomerengleichgewichtes wurde wie bei den phosphin-substituierten Derivaten durchgeführt²². **¹³C-NMR-Spektren** wurden an einem Bruker-Multikern-Spektrometer HFX-90 aufgenommen. Massenspektren wurden mit einem einfach fokussierenden Atlas-CH4-Gerät registriert. Die Molekülmassen der Pentacarbonylverbindungen wurden massenspektrometrisch, diejenigen der Tetracarbonylderivate mit einem Dampfdruckosmometer Modell 301 A der Firma Mechrolab bestimmt. — Zu photochemischen Umsetzungen diente ein wassergekühlter Hochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampen GmbH Hanau. — Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren in N₂-Atmosphäre ermittelt und sind nicht korrigiert.

Darstellung der Verbindungen

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren absolutiert (Na, CaH₂) und N₂-gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt) wurde vorher durch mehrfaches Evakuieren am Hochvak. bei Raumtemp., bisweilen aber auch bei 150°C, von Sauerstoff und einem Teil der anhaftenden Feuchtigkeit befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

Ausgangsverbindungen

Trimethylphosphin²³⁾, -arsin²⁴⁾, -stibin und -bismutin²⁵⁾, Triäthylarsin²⁶⁾, -stibin²⁵⁾ und -bismutin²⁷⁾, Tricyclohexylarsin²⁸⁾ und -stibin²⁹⁾, sowie **1**³⁰⁾ und *cis-* bzw. *trans-2a*⁶⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Tricyclohexylbismutin: Zu einer Lösung von Cyclohexylmagnesiumbromid, die man sich aus 81.5 g (0.5 mol) *c*-C₆H₁₁Br und 12.2 g (0.5 mol) Mg-Spänen in 500 ml Äther unter N₂ bereitet, gibt man unter Kühlen und kräftigem Rühren 47.3 g (0.15 mol) festes BiCl₃ portionsweise zu. Anschließend läßt man langsam aufwärmen und kocht schließlich 1 h unter Rückfluß. Das schwarzbraun gefärbte Reaktionsgemisch wird dann mit sauerstofffreiem Wasser versetzt, die äther. Schicht abgetrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet und nach Filtrieren über eine mit Kieselgel bedeckte D3-Fritte auf ca. 1/3 des Ausgangsvolumens i. Vak. eingengt. Dann läßt man absol. Äthanol unter Schütteln zutropfen, wobei sich Bi(c-C₆H₁₁)₃ in Form farbloser Kristalle abscheidet. Durch Umkristallisieren aus Äther erhält man das Produkt analysenrein. Ausb. 38.5 g (56%, bezogen auf BiCl₃).

BiC₁₈H₃₃ (458.4) Ber. C 47.16 H 7.26 Bi 45.58 Gef. C 47.48 H 7.29 Bi 44.90

Die übrigen verwendeten Reagentien waren handelsübliche Präparate.

cis-/trans-(CO)₄Cr(YR₃)[C(OCH₃)CH₃]-Komplexe

Die Ausbeuten gelten für die auf thermischem Wege erhaltenen Produkte und beziehen sich auf **1**.

Thermische Umsetzung

Man erhitzt die Lösung von 6 mmol **1** und 6 mmol des entsprechenden tertiären Arsins bzw. Stibins in 150 ml Hexan unter Rühren auf dem Ölbad 5 h auf 70°C. Dabei verfärbt sich die ursprünglich gelbe Lösung dunkelrot. Anschließend wird über eine mit Na₂SO₄ bedeckte D3-Fritte filtriert, i. Wasserstrahlvak. auf ein Vol. von ca. 10 ml eingengt und über eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare Säule (*l* = 25 cm, \varnothing = 2.5 cm) mit Pentan bei -5°C chromatographiert. Man erhält drei Zonen, von denen die erste gelbe sich als ein Gemisch von Ausgangsverbindungen und arsin- bzw. stibinsubstituierten Pentacarbonyl- und Tetracarbonyl-Komplexen erweist, die zweite orangefarbene *trans*-, die dritte intensiv rote, langsamste *cis*-(CO)₄Cr(YR₃)[C(OCH₃)CH₃] enthält. Sobald sich die Zonen getrennt haben, wird letztere, nachdem geringe Mengen schwarzbraun bis grün gefärbter, auf der Säule nicht wandernder Zersetzungsprodukte entfernt worden sind, mit Hilfe von Fortunapipetten abgehoben und über eine kühlbare D3-Fritte mit Äther bei -40°C eluiert. Abziehen des Äthers bei -20°C, mehrfaches Umkristallisieren des Rückstands

²³⁾ R. T. Markham, E. A. Dietz jr. und D. R. Martin, J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 2659 (1973).

²⁴⁾ L. Fournier und J. G. Riess, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. **2**, 53 (1972).

²⁵⁾ C. H. Bamford, D. L. Levi und D. M. Newitt, J. Chem. Soc. **1946**, 468.

²⁶⁾ W. Steinkopf und J. Müller, Ber. Deut. Chem. Ges. **54**, 841 (1921).

²⁷⁾ H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 935 (1937).

²⁸⁾ W. Steinkopf, H. Dudek und S. Schmidt, Ber. Deut. Chem. Ges. **61**, 1914 (1928).

²⁹⁾ K. Issleib und B. Hamann, Z. Anorg. Allg. Chem. **332**, 179 (1964).

³⁰⁾ R. Aumann und E. O. Fischer, Chem. Ber. **101**, 954 (1968).

durch Lösen in Pentan bei 10°C und Abkühlen der Lösung auf -79°C, Dekantieren und Trocknen i. Hochvak. bei tiefer Temperatur liefert die *cis*-Komplexe analysenrein.

Die das *trans*-Isomere enthaltende, orangerot gefärbte Zone wird, nachdem die vorauslaufende gelbe Zone mit Pentan eluiert worden ist, mit Äther/Pentan-Gemisch (1:5) bei -40°C von der Säule verdrängt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand, in dem sich noch wenig (CO)₅CrYR₃ und *trans*-(CO)₄Cr(YR₃)₂, aber auch *cis*-(CO)₄Cr(YR₃)[C(OCH₃)CH₃] in geringer Menge befinden, in 5 ml Pentan aufgenommen und erneut über eine mit Kieselgel beschickte kurze Säule (*l* = 10 cm, \varnothing = 2.5 cm) mit Pentan chromatographiert. Das orange gefärbte Eluat wird bei -20°C auf ca. 20 ml eingengt und auf -79°C abgekühlt. Dabei fallen die *trans*-Komplexe zumeist in schön ausgebildeten Kristallen aus. Nach Dekantieren der Mutterlauge werden die Substanzen noch mehrere Stunden i. Hochvak. bei tiefer Temp. getrocknet.

Bei der Umsetzung von 1 mit Triphenylarsin bzw. -stibin ist für die Darstellung Hexan/Benzol (6:1) als Lösungsmittel und zum Chromatographieren Pentan/Benzol (6:1) zu verwenden. Umkristallisieren erfolgt in Pentan/Äther (5:1).

Photochemische Umsetzung

6 mmol 1 und die äquimolare Menge Arsin bzw. Stibin werden in 300 ml Benzol gelöst und unter intensivem Rühren 10 h bei Raumtemp. bestrahlt. Nach Abziehen des Solvens i. Wasserstrahlvak. wird, wie bei der thermischen Darstellungsweise angegeben, aufgearbeitet.

1. *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(trimethylarsin)chrom(0) (*cis*-3a): Orangerote Kristalle, Ausb. 0.96 g (47%), Schmp. 59°C.

C₁₀H₁₅AsCrO₅ (342.1) Ber. C 35.11 H 4.42 As 21.90 Cr 15.20 O 23.38
Gef. C 35.14 H 4.44 As 21.85 Cr 14.77 O 23.55
Mol.-Masse 342 (osmometr. in Benzol)

2. *trans*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(trimethylarsin)chrom(0) (*trans*-3a): Rote Kristalle, Ausb. 0.53 g (26%), Schmp. 39°C.

C₁₀H₁₅AsCrO₅ (342.1) Ber. C 35.11 H 4.42 As 21.90 Cr 15.20 O 23.38
Gef. C 35.21 H 4.46 As 21.10 Cr 15.29 O 23.40
Mol.-Masse 346 (osmometr. in Benzol)

3. *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(trimethylstibin)chrom(0) (*cis*-4a): Orangegelbe Kristalle, Ausb. 1.05 g (45%), Schmp. 40°C.

C₁₀H₁₅CrO₅Sb (389.0) Ber. C 30.88 H 3.89 Cr 13.37 O 20.56 Sb 31.30
Gef. C 30.67 H 3.92 Cr 13.03 O 20.50 Sb 32.50
Mol.-Masse 397 (osmometr. in Benzol)

4. *trans*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(trimethylstibin)chrom(0) (*trans*-4a): Orangefarbene Kristalle, Ausb. 0.5 g (21%), Schmp. 45°C.

C₁₀H₁₅CrO₅Sb (389.0) Ber. C 30.88 H 3.89 Cr 13.37 O 20.56
Gef. C 31.06 H 3.94 Cr 13.40 O 20.70
Mol.-Masse 399 (osmometr. in Benzol)

5. *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(triäthylarsin)chrom(0) (*cis*-3b): Tiefrote Kristalle, Ausb. 0.88 g (38%), Schmp. 32°C.

C₁₃H₂₁AsCrO₅ (384.2) Ber. C 40.64 H 5.51 As 19.50 Cr 13.53 O 20.82
Gef. C 40.73 H 5.53 As 19.20 Cr 13.45 O 21.20

6. *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(triäthylstibin)chrom(0) (*cis*-4b): Rote Kristalle, Ausb. 1.1 g (42.5%), Schmp. 46°C.

$C_{13}H_{21}CrO_5Sb$ (431.1) Ber. C 36.22 H 4.91 Cr 12.06 O 18.56 Sb 28.24
Gef. C 36.25 H 4.90 Cr 12.12 O 18.20 Sb 29.00

7. *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tricyclohexylarsin)chrom(0) (*cis*-3e): Tiefrote Kristalle, Ausb. 1.17 g (36%), Schmp. 106°C.

$C_{25}H_{39}AsCrO_5$ (546.5) Ber. C 54.94 H 7.19 As 13.70 Cr 9.51 O 14.63
Gef. C 54.84 H 7.28 As 13.20 Cr 9.57 O 15.30

8. *trans*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tricyclohexylarsin)chrom(0) (*trans*-3c): Orangefarbene Kristalle, Ausb. 1.05 g (32%), Schmp. 107°C.

$C_{25}H_{39}AsCrO_5$ (546.5) Ber. C 54.94 H 7.19 As 13.70 Cr 9.51 O 14.63
Gef. C 55.18 H 7.21 As 13.80 Cr 9.53 O 14.50

9. *cis*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tricyclohexylstibin)chrom(0) (*cis*-4c): Orangefarbene Kristalle, Ausb. 1.37 g (38%), Schmp. 77°C.

$C_{25}H_{39}CrO_5Sb$ (593.3) Ber. C 50.60 H 6.62 Cr 8.76 O 13.48 Sb 20.51
Gef. C 50.90 H 6.65 Cr 8.56 O 13.80 Sb 20.30

10. *trans*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(tricyclohexylstibin)chrom(0) (*trans*-4c): Orangefarbene Kristalle, Ausb. 1.1 g (31%), Schmp. 92°C.

$C_{25}H_{39}CrO_5Sb$ (593.3) Ber. C 50.60 H 6.62 Cr 8.76 O 13.48 Sb 20.51
Gef. C 50.47 H 6.63 Cr 8.77 O 13.70 Sb 20.80

11. *trans*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(triphenylarsin)chrom(0) (*trans*-3d): Orangerote Kristalle, Ausb. 0.41 g (13%), Schmp. 111°C.

$C_{25}H_{21}AsCrO_5$ (528.4) Ber. C 56.83 H 4.01 As 14.18 Cr 9.84 O 15.14
Gef. C 56.95 H 4.13 As 14.20 Cr 10.01 O 15.30

12. *trans*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(triphenylstibin)chrom(0) (*trans*-4d): Orangerote Kristalle, Ausb. 0.54 g (16%), Schmp. 118°C.

$C_{25}H_{21}CrO_5Sb$ (575.2) Ber. C 52.21 H 3.68 Cr 9.04 O 13.91 Sb 21.17
Gef. C 52.37 H 3.81 Cr 9.08 O 14.20 Sb 20.90

(CO)₅CrBiR₃-Komplexe

Die Ausbeuten beziehen sich a) auf **1**, b) auf Cr(CO)₆.

Darstellung aus **1**

In einem sorgfältig abgedunkelten Reaktionsgefäß werden 4 mmol **1** und 4 mmol des jeweiligen Trialkylbismutins in ca. 100 ml Hexan gelöst und unter Rühren so lange unter Rückfluß erhitzt, bis die Intensität der νCO-Banden von **1** auf ca. 1/10 des Ausgangswertes gesunken ist, was eine Reaktionszeit von mehreren Tagen erfordert. Die durch teilweise Zers. grauschwarz gefärbte Reaktionslösung wird dann über eine mit Na₂SO₄ bedeckte D3-Fritte filtriert, auf ca. 10 ml eingengt und an einer mit bei 150°C ausgeheiztem Kieselgel beschickten, abgedunkelten Säule (*l* = 40 cm, \varnothing = 2 cm) bei -5°C mit Pentan chromatographiert. Das Gemisch trennt sich in zwei Zonen auf, von denen die erste hellgelb gefärbte hauptsächlich Cr(CO)₆ und BiR₃ enthält. Aus der zweiten läßt sich durch Eluieren mit Pentan, Einengen der Lösung auf ca. 10 ml und Abkühlen auf -79°C der entsprechende Pentacarbonyl(bismutin)-Komplex isolieren. Er ist nach dreimaligem Umkristallisieren aus Pentan, Dekantieren und mehrstündigem Trocknen i. Hochvak. analysenrein.

Darstellung über (CO)₅Cr(THF)

Die aus 1 g (4.55 mmol) Cr(CO)₆ in 100 ml THF durch Bestrahlen gewonnene Lösung von (CO)₅Cr(THF) wird mit der äquimolaren Menge BiR₃ umgesetzt. Nach 1 stdg. Rühren entfernt man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak., extrahiert die Rückstände mit Hexan und arbeitet die erhaltenen intensiv gelben Lösungen, wie bei der Darstellung aus 1 angegeben, auf.

1. *Pentacarbonyl(trimethylbismutin)chrom(0)* (**5a**): Gelbe Kristalle, Ausb. a) 0.62 g (35.5%), b) 1.6 g (79%), Schmp. 68°C.

C₈H₉BiCrO₅ (446.1) Ber. C 21.54 H 2.03 Cr 11.65
Gef. C 21.60 H 2.12 Cr 11.58 Mol.-Masse 446 (MS)

2. *Pentacarbonyl(triäthylbismutin)chrom(0)* (**5b**): Gelbe Kristalle, Ausb. a) 0.55 g (28%), b) 1.5 g (72%), Schmp. 19°C.

C₁₁H₁₃BiCrO₅ (488.2) Ber. C 27.06 H 3.10 Bi 42.80 Cr 10.65 O 16.39
Gef. C 27.26 H 3.12 Bi 43.40 Cr 10.63 O 17.10
Mol.-Masse 488 (MS)

3. *Pentacarbonyl(tricyclohexylbismutin)chrom(0)* (**5c**): Gelbe Kristalle, Ausb. a) 0.9 g (35%), b) 2.2 g (76%), Schmp. 120°C (Zers.).

C₂₃H₃₃BiCrO₅ (650.5) Ber. C 42.47 H 5.11 Bi 32.13 Cr 7.99 O 12.30
Gef. C 42.78 H 5.18 Bi 32.40 Cr 8.09 O 12.40
Mol.-Masse 650 (MS)

[337/75]