

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XIII¹⁾**Synthese und Eigenschaften von *mer*-Tricarbonylhalogeno-(methylcarbin)(trimethylphosphin bzw. -arsin, -stibin)-chrom-Komplexen**

Ernst Otto Fischer* und Konrad Richter

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

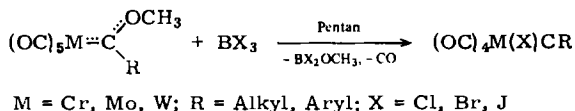
Eingegangen am 2. Dezember 1975

cis-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(trimethylphosphin bzw. -arsin, -stibin)chrom(0)-Komplexe reagieren mit Bortrihalogeniden BX₃ (X = Cl, Br, J) unter Abspaltung der Methoxygruppe und Substitution eines CO-Liganden durch ein Halogenid-Ion. In den so erhältlichen Carbin-komplexen sind die CO-Gruppen *meridional* angeordnet, das Halogenatom befindet sich in *trans*-Stellung zum Carbinliganden. Die spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen werden diskutiert.

Transition Metal Carbyne Complexes, XIII¹⁾**Syntheses and Properties of *mer*-Tricarbonylhalogeno(methylcarbyne)(trimethylphosphine or -arsine, -stibine)chromium Complexes**

cis-Tetracarbonyl(methoxymethylcarbene)(trimethylphosphine or -arsine, -stibine)chromium(0) complexes react with boron trihalides BX₃ (X = Cl, Br, I) under splitting off of the methoxy group and substitution of a CO ligand by a halide ion. In the resulting carbyne complexes the CO groups are *meridionally* arranged. The halogen atom is *trans*-positioned to the carbyne ligand. The spectroscopic data of the new compounds are discussed.

Die Darstellung erster Übergangsmetallcarbin-komplexe gelang 1973 durch Umsetzung von Pentacarbonyl(alkoxyorganylcarben)-Komplexen mit Bortrihalogeniden bei tiefer Temperatur²⁾.



¹⁾ XII. Mittel.: E. O. Fischer, G. Huttner, T. L. Lindner, A. Frank und F. R. Kreissl, *Angew. Chem.* **88**, 163 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 157 (1976).

²⁾ E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.* **85**, 618 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 564 (1973).

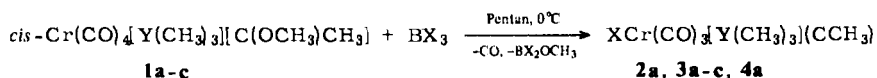
In der Folgezeit konnte, teilweise auch auf anderen Wegen^{3,4,5)}, eine große Zahl dieser neuen Komplexe synthetisiert werden. Sie alle zeigen, unabhängig von der Art ihrer Darstellung, stets einen einheitlichen Aufbau:

1. Der Carbinligand ist durch eine Dreifachbindung an das Metallatom fixiert.
2. Die vier Carbonylgruppen sind äquatorial angeordnet und damit äquivalent.
3. Der neu eingebaute Ligand X befindet sich in *trans*-Stellung zum Carbinliganden.

Es interessierte nun die Frage, ob Drittliganden im Ausgangscarbenkomplex den Reaktionsverlauf und/oder die Orientierung des neu eintretenden Liganden X beeinflussen können. Über die Ergebnisse der Umsetzung trimethylphosphin-⁶⁾, -arsin- und -stibin-substituierter⁷⁾ *cis*-Tetracarbonylcarbenkomplexe des Chroms mit Bortrihalogeniden soll in diesem Beitrag berichtet werden.

Präparative Ergebnisse

Versetzt man beispielsweise in Pentan gelöstes *cis*-Cr(CO)₄[P(CH₃)₃][C(OCH₃)CH₃] (**1a**) bei 0°C mit der äquivalenten Menge Bortribromid, so beobachtet man, daß sich die anfangs tiefrote Lösung unter starker Gasentwicklung rasch entfärbt und ein hellgelber Feststoff ausfällt. Die gleichen Verhältnisse findet man auch bei Verwendung der homologen arsin- bzw. stibin-substituierten Komplexe und beim Übergang von BBr₃ zu BCl₃ und BJ₃. Dieser der Darstellung von Carbinkomplexen völlig analoge Reaktionsablauf legt die Vermutung nahe, daß bei der Umsetzung ebenfalls Carbinkomplexe entstehen. Tatsächlich führt die sorgfältige Reinigung der anfallenden Produkte durch Tieftemperaturchromatographie und Umkristallisieren zu Verbindungen der Zusammensetzung XCr(CO)₄[Y(CH₃)₃](CCH₃) (X = Cl, Br, J; Y = P, As, Sb), wie dies bei Abspaltung der OCH₃-Gruppe und Ersatz eines CO-Moleküls durch ein Halogenatom zu erwarten ist.



	a	b	c		2	3	4
Y	P	As	Sb	X	Cl	Br	J

Carbinkomplexe des Typs XCr(CO)₄(CCH₃), deren Bildung durch Substitution des Y(CH₃)₃-Liganden durch das Halogenatom prinzipiell ebenfalls denkbar erscheint, sind in den Reaktionsprodukten dagegen nicht nachweisbar.

In den erhaltenen oktaedrischen Tricarbonylkomplexen können nun aber die CO-Gruppen sowohl *facial* als auch *meridional* angeordnet sein. Zusätzlich komplizieren sich die stereochemischen Verhältnisse noch dadurch, daß die restlichen Liganden untereinander verschieden sind. Die Zahl der möglichen Isomeren beträgt somit, wie Abb. 1 zeigt, insgesamt fünf.

Die gute Kristallisierbarkeit der Substanzen, die geringe Bandenzahl ihrer IR-Spektren im νCO-Bereich, sowie ihre einfachen ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen jedoch,

³⁾ H. Fischer und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **69**, C1 (1974).

⁴⁾ E. O. Fischer, K. Weiß und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **107**, 3554 (1974).

⁵⁾ E. O. Fischer und T. Lindner, unveröffentlichte Arbeiten.

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

⁷⁾ E. O. Fischer und K. Richter, Chem. Ber. **109**, 1140 (1976).

daß bei der Reaktion hauptsächlich nur ein Isomeres gebildet wird. Seine Struktur konnte sowohl durch spektroskopische Untersuchungen, als auch auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse⁸⁾ geklärt werden.

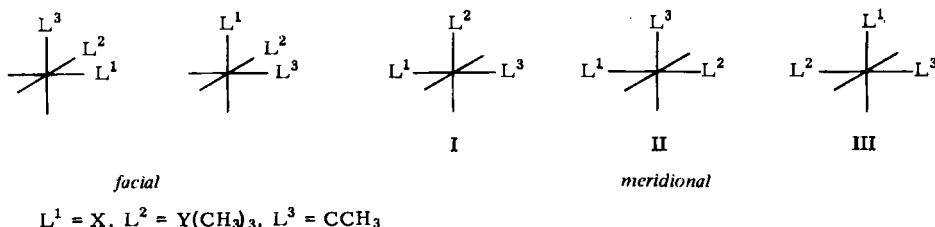


Abb. 1. Mögliche Stereoisomere von oktaedrischen $(OC)_3ML^1L^2L^3$ -Komplexen

Eigenschaften

Die gelben diamagnetischen Komplexe lösen sich sehr gut in CH_2Cl_2 und Aceton, in Benzol und Äther dagegen nur mäßig und sind in gesättigten Kohlenwasserstoffen, aber auch in Wasser praktisch unlöslich. Die allen Verbindungen besonders in gelöstem Zustand eigene Thermolabilität nimmt in der Reihe $P \rightarrow Sb$ und $J \rightarrow Cl$ zu. Kurzzeitige Einwirkung von Luftsauerstoff schadet den kristallinen Substanzen kaum. Während sie bei Temperaturen unter $-25^\circ C$ über Monate hinweg stabil sind, zersetzen sie sich beim Erwärmen in der zugeschmolzenen Kapillare auch unter N_2 ohne vorher zu schmelzen.

Spektroskopische Untersuchungen

^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie besitzt, da sie alle im Molekül vorhandenen Kohlenstoffatome erfaßt, einen besonders hohen Informationsgehalt. Mit ihrer Hilfe konnte die Frage, ob bei der Reaktion von **1a-c** mit Bortrihalogeniden tatsächlich nur ein einziges Isomeres erhalten wird, beantwortet und darüber hinaus, unabhängig von anderen Methoden, auch die Struktur der neuen Verbindungen eindeutig geklärt werden. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, ergeben sich bei *facialer* Anordnung der CO-Liganden zwei enantiomere Komplexe, deren ^{13}C -NMR-Spektrum naturgemäß drei verschiedene Resonanzen für die Carbonylkohlenstoffatome aufweisen sollte. Im Falle *meridionaler* Konfiguration, bei der das Molekül eine Spiegelebene besitzt, sind dagegen wegen der Äquivalenz zweier CO-Gruppen nur zwei Carbonylsignale der relativen Intensität 2:1 zu erwarten. Komplizierte Spektren mit einer großen Anzahl von Signalen müßten schließlich für Isomergemische erhalten werden. Die für alle Substanzen tatsächlich registrierten Spektren sind äußerst einfach und weisen stets nur insgesamt fünf Signale auf, die aufgrund ihrer Lage dem Carbin-kohlenstoffatom, den CO-Liganden sowie den verschiedenen Methylgruppen zuzuordnen sind. Das Vorliegen einheitlicher Substanzen *meridionaler* Struktur wird dadurch bewiesen.

⁸⁾ G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, Angew. Chem. **86**, 667 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 609 (1974).

Die Klärung der Frage, welches der drei möglichen Isomeren I–III (vgl. Abb. 1) gebildet wird, gelingt durch Auswertung der Spektren der phosphinsubstituierten Derivate. Wie frühere Untersuchungen zeigen⁹⁾, koppelt das Phosphoratom eines Phosphinliganden in oktaedrischen Komplexen mit *trans*-ständigen ¹³C-Atomen schwächer als mit *cis*-ständigen. Während also bei einer Anordnung des Phosphins zwischen den beiden anderen Liganden (I) stark unterschiedliche Kopplungskonstanten für die CO-Signale zu erwarten sind, sollten sie für den Fall, daß alle drei Carbonylgruppen zum Phosphin *cis*-ständig sind, annähernd gleich groß sein. Die Unterscheidung der beiden dann noch möglichen Konfigurationen (II und III) läßt sich durch Anwendung der gleichen Kriterien auf das Carbinkohlenstoffatom treffen, da dessen Signal bei *cis*-Stellung zum Phosphinliganden eine ungefähr gleich starke Aufspaltung zeigen sollte wie die Signale der CO-Gruppen, bei *trans*-Ständigkeit jedoch eine geringere. Experimentell findet man für die intensivere CO-Resonanz und für die des Carbinkohlenstoffs fast gleiche ¹³C-³¹P-Kopplungskonstanten; die Aufspaltung des weniger intensiven CO-Signals ist hingegen so gering, daß sich die Größe der Kopplungskonstanten nicht mehr genau feststellen läßt. Das beweist stichhaltig, daß der Phosphinligand einer Carbonylgruppe gegenübersteht und sichert damit zugleich die Stereochemie der neu dargestellten Komplexe.

Ihre ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten sind in Tab. 1 denjenigen von **1b** und *trans*-BrCr(CO)₄(CCH₃) gegenübergestellt.

Tab. 1. ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe **2a**, **3a**–**c**, **4a**, von **1b** und *trans*-BrCr(CO)₄(CCH₃) (1) bei –20°C (δ-Werte in ppm, bez. auf i. TMS)

	C _{Carb.}	CO _{tr} ¹	CO _{tr} ²	CO _{cis} ³	OCH ₃	CCH ₃	YCH ₃	A
1b	361.30	231.09	228.11	222.24	64.08	46.50	13.70	Ac ⁷⁾
(1)	338.20			207.30		43.19		M ⁹⁾
2a	329.58 (29.3)		217.28 a	215.07 (22.0)		41.10 a	17.21 (26.9)	M
3a	331.09 (29.3)		216.95 a	214.58 (19.5)		41.10 a	17.85 (26.9)	M
4a	331.90 (26.9)		215.98 a	214.10 (17.1)		40.56 a	19.15 (26.9)	M
3b	331.63		218.05	214.65		41.54	12.41	M
3c	332.17		217.82	216.09		41.64	–3.24	M

A: Lösungsmittel Ac = [D₆]Aceton, M = [D₂]Methylenchlorid; Kopplungskonstanten mit dem Phosphoratom () in [Hz]; a Kopplungskonstante nicht feststellbar; CO_{tr}¹ = *trans*-ständig zum Carbenliganden, CO_{tr}² = *trans*-ständig zu Y(CH₃)₃, CO_{cis}³ = *cis*-ständig zu Y(CH₃)₃.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der analogen Kohlenstoffatome in den Ausgangscarbenkomplexen und den neuen Carbinkomplexen, so fällt besonders die große Verschiebung des C_{Carbin}-Signals nach höherem Feld auf. Diese Beobachtung, die in bisher allen Fällen beim Übergang von Carben- zu Carbinkomplexen gemacht wurde⁹⁾, entspricht völlig den Ergebnissen bei rein organischen Verbindungen, die für sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome stärkere Abschirmung ergaben als für sp³-hybridisierte¹⁰⁾. Eine

⁹⁾ E. O. Fischer und G. Kreis, Chem. Ber. **109**, 1673 (1976).

¹⁰⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

Verschiebung nach höherem Feld ist auch bei allen übrigen Resonanzen zu beobachten. Sie ist im Falle der Carbonylsignale sogar beträchtlich (bis ≈ 12 ppm).

Demgegenüber zeigt ein Vergleich der neuen Komplexe untereinander nur eine geringe Abhängigkeit der Resonanzlage von der Art des zum Carbinliganden *trans*-ständigen Halogenatoms. Dabei erfahren die Signale des Carbinkohlenstoffs und der an das P-Atom gebundenen Methylgruppen eine leichte Verschiebung nach tieferem Feld in der Reihenfolge Cl \rightarrow J, während bei den übrigen Resonanzen eine gegenläufige Tendenz zu verzeichnen ist. Der Wechsel des Elements Y hat auf die Lage der Signale, ausgenommen die Resonanzen der direkt an Y gebundenen Kohlenstoffatome, für die sich eine starke Hochfeldverschiebung beim Übergang von P \rightarrow Sb feststellen läßt, aber nur geringen Einfluß.

$^1\text{H-NMR-Spektren}$

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der neuen Carbinkomplexe zeigen erwartungsgemäß zwei Resonanzen der relativen Intensität 1 : 3. Die chemischen Verschiebungen, die Form der Signale, sowie die Kopplungskonstanten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR-Daten}$ der Komplexe **2a**, **3a-c**, **4a**, aufgenommen in CD_2Cl_2 bei -20°C (τ -Werte, bez. auf i. TMS; Intensitäten und Multiplizitäten (), s = Singulett, d = Dublett)

X	CCH_3	PCH_3	CCH_3	AsCH_3	CCH_3	SbCH_3
Cl	7.50 (1d) 8.5 Hz ^a	8.40 (3d) 9 Hz ^b				
Br	7.62 (1d) 8.5 Hz ^a	8.37 (3d) 9 Hz ^b	7.53 (1s)	8.43 (3s)	7.65 (1s)	8.72 (3s)
J	7.68 (1d) 8.5 Hz ^a	8.29 (3d) 9 Hz ^b				

$$a = {}^4J_{\text{PCCH}_3}, b = {}^2J_{\text{PCH}_3}$$

Wie bei den entsprechenden Tetracarbonylcarbinokomplexen⁹⁾ findet man gegenüber den Ausgangsverbindungen⁷⁾ in vergleichbaren Lösungsmitteln eine Verschiebung des CCH_3 -Signals um 0.6 ppm nach höherem Feld.

Gemäß der von Chlor zu Jod zunehmenden Donorfähigkeit des *trans*-ständigen Halogenatoms läßt sich eine merkliche Abstufung der τ -Werte für die CCH_3 -Signale in der Reihenfolge Cl < Br < J beobachten. Die gegenläufige Tendenz bei den $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Protonen ist schwer erklärbar. Bemerkenswert ist die starke Wechselwirkung der CCH_3 -Wasserstoffatome mit dem Phosphoratom über vier Bindungen hinweg. Die absolute Größe der Kopplungskonstanten gleicht beinahe derjenigen, die für die geminalen Protonen gefunden wird.

$^{31}\text{P-NMR-Spektren}$

Die protonenrauschentkoppelten $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ der phosphinsubstituierten *meridionalen* Carbinkomplexe zeigen, wie zu erwarten, nur ein einziges Signal. Die gefundenen Resonanzen sowie diejenigen von **1a** und $\text{Cr}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **2a**, **3a**, **4a** und **1a** sowie $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ (δ -Werte, bez. auf ext. 85proz. H_3PO_4 , Lösungsmittel CD_2Cl_2 , Tieffeldverschiebung positiv)

	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$T(^{\circ}\text{C})$
$\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$	8.2	30
1a	9.1	0
2a	4.3	-20
3a	-0.9	-20
4a	-8.2	-20

Während ein Vergleich der Signale der Carbinkomplexe mit denen der anderen Verbindungen wohl wegen ihres recht verschiedenen Aufbaues kaum möglich ist, bewirkt bei den analog gebauten Komplexen **2a**, **3a**, **4a** die von Cl \rightarrow J ansteigende Fähigkeit des Halogenatoms, die Ladungsdichte am Metall zu erhöhen, eine deutliche Verschiebung der Resonanzen nach höherem Feld, wie dies für zunehmende Abschirmung des Phosphorkerns zu erwarten ist.

IR-Spektren

Quasioktaedrische Moleküle des Typs $\text{mer-M}(\text{CO})_3\text{L}^1\text{L}^2\text{L}^3$ gehören unter der idealisierenden Annahme von Rotationssymmetrie (C_{3v}) der Molekülteile L^1 , L^2 und L^3 bei gleichen Liganden der Raumgruppe C_{2v} an. Für verschiedene Liganden $\text{L}^1 \neq \text{L}^2 \neq \text{L}^3$ erniedrigt sich die Symmetrie des gesamten Moleküls auf C_s . In beiden Fällen sind gemäß gruppentheoretischen Überlegungen drei infrarotaktive CO-Streckschwingungen zu erwarten.

Die in CH_2Cl_2 aufgenommenen IR-Spektren der neuen Verbindungen zeigen im νCO -Bereich jedoch nur zwei Banden (vgl. Tab. 4). Da aber *meridionale* Anordnung der CO-Liganden durch die ^{13}C -NMR-Spektren bewiesen ist, muß angenommen werden, daß die Streckschwingungen der Rasse $A_1^{(1)}$ und B_1 – die Zuordnung berücksichtigt allein die lokale C_{2v} -Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts – so nahe beieinander liegen, daß sie in dem polaren Lösungsmittel nicht mehr getrennt beobachtet werden können. Die unpolaren gesättigten Kohlenwasserstoffe, die meist eine ausgezeichnete Auflösung gewährleisten, sind wegen der Unlöslichkeit der Komplexe in diesen Solventien nicht verwendbar. In Nujol findet man aber durchwegs drei CO-Streckschwingungen.

Tab. 4. νCO -Absorptionen der Komplexe **2a**, **3a–c**, **4a** in CH_2Cl_2 bzw. in Nujol () (in cm^{-1}) und CO-Kraftkonstanten (in $\text{mdyn}/\text{Å}$)

	$A_1^{(2)}$	$A_1^{(1)}$	B_1	k_1	k_2	k_i
2a	2070 m (2060)	1998 s (1990)	1998 s (1965)	16.27	16.66	0.26
3a	2069 m (2065)	1998 s (1995)	1998 s (1970)	16.27	16.65	0.26
4a	2062 m (2060)	1996 s (1995)	1996 s (1970)	16.22	16.58	0.24
3b	2068 m	2001 s	2001 s	16.31	16.67	0.24
3c	2066 m	2000 s	2000 s	16.29	16.65	0.24

Zur Berechnung der CO-Kraftkonstanten, die nur mit den aus den Lösungsspektren ermittelten Frequenzen möglich ist, können die von Cotton angegebenen Säkulargleichungen herangezogen werden¹¹⁾. Die Annahme sich überdeckender Absorptionen für die $A_1^{(1)}$ und B_1 -Banden erscheint berechtigt, da auch in anderen Fällen ein Zusammenfallen beider Banden beobachtet wird¹²⁾, und führt zu vernünftigen Werten für die Kraftkonstanten ($k_2 > k_1$, $k_i > 0$).

Die Gegenüberstellung der berechneten Kraftkonstanten und derjenigen, die für die Ausgangscarbenkomplexe erhalten wurden⁷⁾, zeigt, bei aller Vorsicht, die für einen Vergleich von Spektren in unterschiedlichen Lösungsmitteln geboten ist, daß durch die $M \equiv C - R$ -Dreifachbindung die Rückbindung zu den übrigen Liganden stark geschwächt wird, was sich in einer Zunahme der CO-Bindungsordnung und parallel dazu in einem Ansteigen der CO-Kraftkonstanten äußert.

Ein Vergleich der neuen Komplexe untereinander läßt erkennen, daß sich zwar die mit steigendem Atomradius zunehmende Donorfähigkeit des zum Carbinliganden *trans*-ständigen Halogenatoms vor allem beim Übergang $Br \rightarrow J$ in einem Absinken der ν CO-Frequenzen und gleichzeitig der Kraftkonstanten bemerkbar macht, der Wechsel des Elementes Y jedoch nur geringe Wirkung zeigt, was sehr gut übereinstimmt mit den NMR-spektroskopischen Befunden.

Massenspektren

Bei der massenspektroskopischen Untersuchung der neuen Komplexe konnten einzig die Spektren für *mer*- $BrCr(CO)_3[Y(CH_3)_3](CCH_3)$ ($Y = P, As$) registriert werden. Der elektronenstoßinduzierte Zerfall zeigt dabei, daß dem sukzessiven Verlust der drei CO-Liganden und des Carbinliganden einerseits die Abspaltung von $Y(CH_3)_3$, andererseits der Bruch der Metall-Brom-Bindung folgt. Das im zweiten Fall entstehende Bruchstück $CrY(CH_3)_3^+$ fragmentiert weiter unter Abspaltung eines CH_3 -Radikals.

Tab. 5. Massenspektren der Komplexe **3a** und **3b**
(Atlas CH4, Ionenquelle TO4, 50 eV Ofenschiffchen)

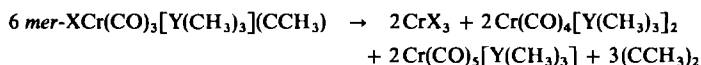
Ion	3a <i>m/e</i>	3b <i>m/e</i>
$[BrCr(CO)_3Y(CH_3)_3CCH_3]^+$	318	362
$[BrCr(CO)_2Y(CH_3)_3CCH_3]^+$	290	334
$[BrCr(CO)Y(CH_3)_3CCH_3]^+$	262	306
$[BrCrY(CH_3)_3CCH_3]^+$	234	278
$[BrCrY(CH_3)_3]^+$	207	251
$[BrCr]^+$	131	131
$[CrY(CH_3)_3]^+$	128	172
$[CrY(CH_3)_2]^+$	113	157
$(CCH_3)_2^+$	54	54

In den Spektren finden sich jedoch zusätzlich zu dieser Zerfallsreihe auch diejenigen der Komplexe $Cr(CO)_5[Y(CH_3)_3]$ und $Cr(CO)_4[Y(CH_3)_3]_2$. Sie werden bei den übrigen

¹¹⁾ F. A. Cotton, Inorg. Chem. 3, 702 (1964).

¹²⁾ R. Poilblanc und M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. France 1962, 1301.

Komplexen, wohl wegen deren geringer Stabilität bei den für die Aufnahme der Spektren nötigen Temperaturen, als einzige flüchtige chromhaltige Produkte gefunden. Das Auftreten dieser Zersetzungsprodukte sowie die Tatsache, daß bei $m/e = 54$ stets das Molekülion des dimeren Carbinliganden beobachtet wird, weisen darauf hin, daß die thermische Zersetzung der Komplexe wenigstens teilweise gemäß folgender Bruttogleichung ablaufen dürfte:



Tatsächlich konnte diese Vermutung bei der daraufhin durchgeführten pyrolytischen Zersetzung von **2a** im Vakuum durch Isolierung annähernd stöchiometrischer Mengen der flüchtigen Produkte bestätigt werden¹³⁾.

Diskussion

Phosphin-, arsin- und stibinsubstituierte *cis*-Tetracarbonylcarben-Komplexe von Chrom reagieren in gleicher Weise wie Pentacarbonylcarbenkomplexe von Chrom und Wolfram mit Bortrihalogeniden BX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) unter Abspaltung der OCH_3 -Gruppe und Substitution eines CO-Liganden durch ein Halogenid-Ion zu Carbinkomplexen der Zusammensetzung $\text{XCr(CO)}_3[\text{Y(CH}_3)_3](\text{CCH}_3)$ ($\text{Y} = \text{P, As, Sb}$).

Obwohl bei der Umsetzung prinzipiell die Bildung von fünf Isomeren möglich ist – zwei ein Enantiomerenpaar bildende mit *facialer*, drei mit *meridionaler* Konfiguration der CO-Liganden –, läßt sich stets nur eine einheitliche Verbindung isolieren, aus deren ¹³C-NMR-Spektren hervorgeht, daß die Carbonylgruppen *meridional* angeordnet sind, und der Halogenoligand, wie bei den *trans*-Halogenotetracarbonylcarbin-Komplexen, dem Carbinliganden gegenübersteht.

Eine an **3a** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse⁸⁾ bestätigt voll diese aus den spektroskopischen Daten gefolgerte Struktur; sie liefert darüber hinaus aber auch noch wertvolle zusätzliche Informationen über die Bindungsverhältnisse in den neuen Komplexen. Der extrem kurze $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Abstand (169 ± 3 pm), der einen der kürzesten jemals beobachteten $\text{Cr}-\text{C}$ -Abstände darstellt, sowie die weitgehende Linearität der $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{C}_{\text{Methyl}}$ -Gruppe (Bindungswinkel $177 \pm 3^\circ$) beweisen sowohl die nahezu ideale sp -Hybridisierung des Carbinkohlenstoffatoms, als auch den Dreifachbindungscharakter der $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Bindung. Die gegenüber anderen phosphinsubstituierten Carbonylkomplexen des Chroms¹⁴⁾ vergleichsweise großen $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}^-}$ (≈ 193 pm)^{*)} und $\text{Cr}-\text{P}$ -Abstände (239 pm), sowie die – wenn auch nicht unbedingt signifikant – verkürzten CO-Bindungslängen (≈ 114 pm)^{*)} zeigen in Übereinstimmung mit den IR-spektroskopischen Befunden im ν -CO-Bereich eine niedrige Elektronendichte am Zentralmetall, d. h. eine verminderte Metall-Ligand-Rückbindung, an.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen also klar erkennen, daß bei der Umsetzung von Carbenkomplexen mit Bortrihalogeniden Drittliganden wie Trialkylphosphine, -arsine und -stibine, soweit sie sich in *cis*-Stellung zum Carbenliganden befinden, den Reaktionsablauf nicht erkennbar beeinflussen.

*) Mittelwerte.

¹³⁾ D. Plabst, Dissertation, Techn. Univ. München 1974.

¹⁴⁾ G. Huttner und S. Schelle, J. Organomet. Chem. 47, 383 (1973).

Ihre Anwesenheit ist jedoch in zweifacher Weise vorteilhaft. Zum einen bewirkt die Substitution einer Carbonylgruppe durch einen Liganden mit im Vergleich zu CO höherem σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis sowohl eine erhöhte Reaktivität des Carbenliganden in den Ausgangskomplexen – im Gegensatz zu Pentacarbonylcarbenkomplexen⁹⁾ verläuft die Umsetzung mit BCl_3 und BJ_3 hier völlig glatt – als auch eine größere thermische Stabilität der entstehenden Produkte, wie vor allem die Reindarstellung eines ersten Carbinokomplexes des Chroms mit *trans*-ständigem Chloratom eindrucksvoll unterstreicht.

Zum anderen liefert sie aber auch erste Hinweise über den Ablauf der Carbinbildungsreaktion. Während nämlich der primäre Angriff der Lewis-Säure BX_3 auf das Elektronenpaar des Sauerstoffatoms, das an der $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}-\text{p}_x-\text{p}_x$ -Wechselwirkung nicht beteiligt ist, außer Zweifel stehen dürfte, sind für den weiteren Reaktionsverlauf – neben weniger wahrscheinlichen – vor allem zwei Möglichkeiten zu diskutieren:

1. In einer Synchronreaktion wird die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindung gelöst und ein *cis*-ständiger Ligand durch den nucleophilen Angriff eines X^\ominus verdrängt. Dabei kann X^\ominus sowohl ein Halogenid-Ion als auch das intermediär mit Sicherheit gebildete $\text{BX}_3\text{OCH}_3^\ominus$ sein. Diesem Schritt müßte dann sofort die Umlagerung zum energetisch offensichtlich begünstigten *trans*-halogensubstituierten Komplex folgen.

2. Die Spaltung der $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindung und die Ausbildung der Übergangsmetall-C_{Carbin}-Dreifachbindung verlaufen simultan und führen praktisch zur Aufhebung der Rückbindung zur *trans*-ständigen CO-Gruppe und möglicherweise zu deren gleichzeitiger Eliminierung. Der Einbau des Liganden X^\ominus erfolgt somit unmittelbar in die zum Carbinliganden *trans*-ständige Position.

Die in der vorliegenden Arbeit bei der Umsetzung von *cis*-substituierten Carbenkomplexen mit Bortrihalogeniden stets beobachtete *trans*-Ständigkeit des Halogenliganden zum Carbinliganden, sowie vor allem die Tatsache, daß ausschließlich nur CO-substituierte Produkte gefunden werden, sprechen stark zugunsten eines Reaktionsablaufes nach (2). Eine endgültige Klärung der angeschnittenen Frage ist jedoch auf Grund der erhaltenen Ergebnisse nicht möglich; wohl aber ist sie von der Umsetzung der *trans*-substituierten Carbenkomplexe mit Bortrihalogeniden zu erwarten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn *D. R. Davies* sind wir für die Aufnahme der ^{13}C -NMR- und ^{31}P -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. **^{13}C -NMR-Spektren** und **^{31}P -NMR-Spektren** wurden an einem Bruker-Multikern-Spektrometer HFX-90 aufgenommen, Massenspektren mit einem einfach fokussierenden Atlas-CH4-Gerät registriert. Die Molekülmassen wurden massenspektrometrisch oder mit einem Dampfdruckosmometer Modell 301A der Firma Mechrolab bestimmt.

Darstellung der Verbindungen

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren absolutiert (Na , CaH_2 , P_4O_{10}) und N_2 -gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt) wurde durch mehrfaches Evakuieren am Hochvak. bei Raumtemp. von Sauerstoff und einem Teil des anhaftenden Wassers befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

1a⁶⁾, **1b** und **1c**⁷⁾ und Bortrijodid¹⁵⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt, Bortribromid und Bortrichlorid wurden uns freundlicherweise vom *Elektroschmelzwerk Kempten GmbH* zur Verfügung gestellt.

a) *mer-Tricarbonylchloro(methylcarbin)(trimethylphosphin)chrom (2a)*: Auf einer kühlbaren D3-Fritte wird in eine Lösung von 1.5 g (5 mmol) **1a** in ca. 100 ml Pentan bei 0°C BCl₃ eingeleitet, wobei sofort unter Entfärbung der anfangs roten Lösung ein hellgelber Feststoff ausfällt. Nach beendeter Reaktion wird rasch auf -30°C gekühlt und das Lösungsmittel abgesaugt. Der Rückstand wird mehrere Male mit Pentan gewaschen, i. Hochvak. getrocknet, mit ca. 15 ml CH₂Cl₂ von der Fritte gelöst und schließlich über eine mit Kieselgel gefüllte Säule (l = 20 cm, Ø = 2.5 cm) bei -25°C mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Sobald sich die den gewünschten Komplex enthaltende gelbe Zone von den braun bis grün gefärbten, auf der Säule nicht wandernden Zersetzungsprodukten abgetrennt hat, werden diese mit Hilfe von Fortunapipetten abgehoben und verworfen. Der Carbinkomplex kann mit CH₂Cl₂/Äther (1 : 1) bei -35°C eluiert werden, wobei jedoch bisweilen – wahrscheinlich verursacht durch Einwirkung sauer reagierender Reaktionsnebenprodukte – geringfügige Zersetzung eintritt unter Bildung einer intensiv grün gefärbten, langsamer wandernden, wegen ihrer Unbeständigkeit nicht näher untersuchten Spezies. Das gelbe Eluat wird bei -20°C i. Hochvak. auf ca. 20 ml eingengt und mit 100 ml gekühltem Pentan versetzt. Dabei fällt der Carbinkomplex schon z. T. in Form hellgelber feinverfilzter Nadeln aus. Nachdem zur Vervollständigung der Kristallisation auf -78°C gekühlt worden ist, dekantiert man die überstehende Lösung, wäscht die Kristalle mehrmals mit Pentan und trocknet mehrere Stunden i. Hochvak. bei -30°C. Ausb. 0.97 g (71%, bez. auf **1a**).

C₈H₁₂ClCrO₃P (274.6) Ber. C 34.99 H 4.40 Cl 12.91 Cr 18.93 O 17.47 P 11.28
Gef. C 35.21 H 4.47 Cl 13.60 Cr 18.74 O 17.65 P 11.50

b) *mer-Bromotricarbonyl(methylcarbin)(trimethylphosphin)chrom (3a)*: 1.5 g (5 mmol) **1a**, gelöst in 100 ml Pentan, werden mit 1.25 g (5 mmol) BBr₃ auf einer Kühlfritte bei 0°C umgesetzt und analog a) aufgearbeitet. Zur Chromatographie verwendet man anfangs zweckmäßigerweise ein Gemisch aus Pentan/Methylenchlorid (1:1) als Laufmittel. Beim Eluieren des Komplexes mittels CH₂Cl₂/Äther (1 : 1) ist eine Zersetzung wie bei a) nicht zu beobachten. Die Substanz fällt in hellgelben Nadeln an. Ausb. 1.3 g (81%, bez. auf **1a**).

C₈H₁₂BrCrO₃P (319.0) Ber. C 30.13 H 3.79 Br 25.02 Cr 16.30 O 15.05 P 9.71,
Gef. C 30.20 H 3.85 Br 25.80 Cr 15.90 O 15.20 P 9.85
Mol.-Masse 318 (MS, bez. auf ⁷⁹Br)

c) *mer-Tricarbonyljodo(methylcarbin)(trimethylphosphin)chrom (4a)*: Die Lösung von 1.50 g (5 mmol) **1a** in 100 ml Pentan wird auf einer D3-Kühlfritte bei 0°C mit 1.96 g (5 mmol) BJ₃, gelöst in 10 ml Pentan, versetzt und das Reaktionsprodukt in der bei a) angegebenen Weise aufgearbeitet; die Chromatographie ist jedoch mit einem Pentan/CH₂Cl₂-Gemisch (1 : 1) zu beginnen. Man erhält ein intensiv gelbes, stark verfilztes, faserförmiges Kristallinat. Ausb. 1.45 g (79%, bez. auf **1a**).

C₈H₁₂CrJO₃P (366.1) Ber. C 26.25 H 3.30 Cr 14.20 J 34.67 O 13.11 P 8.46
Gef. C 26.31 H 3.33 Cr 14.49 J 34.30 O 13.20 P 8.50
Mol.-Masse 365 (osmometr. in Benzol)

d) *mer-Bromotricarbonyl(methylcarbin)(trimethylarsin)chrom (3b)*: Die Reaktion von 1.71 g (5 mmol) **1b** mit 1.25 g (5 mmol) BBr₃ in Pentan bei 0°C und anschließende Aufarbeitung des

¹⁵⁾ H.-D. Block, Dissertation, Univ. Würzburg 1968.

erhaltenen Produktes gemäß a) liefert unter Berücksichtigung der in b) angegebenen Abwandlung **3b** in hellgelben Nadeln. Ausb. 1.31 g (72%, bez. auf **1b**).

$C_8H_{12}AsBrCrO_3$ (363.0) Ber. C 26.47 H 3.33 As 20.64 Br 22.01 Cr 14.32 O 13.22
Gef. C 26.51 H 3.25 As 19.60 Br 22.30 Cr 14.71 O 13.40
Mol.-Masse 362 (MS, bez. auf ^{79}Br)

e) *mer*-Bromotricarbonyl(methylcarbin)(trimethylstibin)chrom (**3c**): 1.95 g (5 mmol) **1c** werden mit 1.25 g (5 mmol) BBr_3 in 100 ml Pentan bei 0°C umgesetzt. Der als hellgelber Feststoff ausfallende Carbinkomplex, der sich unter den Reaktionsbedingungen langsam unter Violettfärbung zersetzt, wird wie in a) angegeben weiterverarbeitet. Bei der Chromatographie, zu der anfangs ein CH_2Cl_2 /Pentan-Gemisch (1:2) verwendet wird, beobachtet man die Bildung zweier Zonen, von denen die erste hellgelbe, rasch wandernde bisher nicht identifiziert wurde. Aus der zweiten Zone, die sich erst mit CH_2Cl_2 abtrennt und deren anfängliche orange Färbung recht bald auf der Säule verblaßt, läßt sich hellgelbes nadeliges **3c** als Hauptreaktionsprodukt isolieren. Ausb. 1.39 g (68%, bez. auf **1c**).

$C_8H_{12}BrCrO_3Sb$ (409.8) Ber. C 23.45 H 2.95 Br 19.50 Cr 12.69 O 11.71 Sb 29.71
Gef. C 23.71 H 2.89 Br 19.30 Cr 12.36 O 11.90 Sb 29.80

[524/75]