

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XIV<sup>1)</sup>**Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von *trans*-Tetracarbonyl(methylcarbin)(trimethylphosphin bzw. -arsin, -stibin)chrom(I)-tetrahalogenborat-Komplexen**

Ernst Otto Fischer\* und Konrad Richter

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

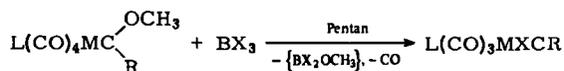
Eingegangen am 8. Januar 1976

Ungeladene *trans*-Tetracarbonyl(methoxymethylcarben)(trimethylphosphin- bzw. -arsin, -stibin)-chrom(0)-Komplexe **1a–c** reagieren mit Bortrihalogeniden unter Abspaltung der Methoxygruppe nach Gleichung (1) zu kationischen Carbinchrom(I)-Komplexen **2a, 3a–c, 4a**. Die spektroskopischen Daten werden diskutiert.

**Transition Metal Carbyne Complexes, XIV<sup>1)</sup>****Preparation and Spectra of *trans*-Tetracarbonyl(methylcarbyne)(trimethylphosphine or -arsine, -stibine)chromium(I) Tetrahalogenoborate Complexes**

The uncharged *trans*-tetracarbonyl(methoxymethylcarbene)(trimethylphosphine or -arsine, -stibine)chromium(0) complexes **1a–c** react with boron trihalides by cleavage of the methoxy group according to equation (1) to give the cationic carbynechromium(I) complexes **2a, 3a–c, 4a**. The spectroscopic data are discussed.

Pentacarbonyl(alkoxyorganylcarben)-Komplexe von Cr, Mo, W<sup>2)</sup>, sowie phosphin-, arsin- und stibin-substituierte *cis*-Tetracarbonylcarben-Komplexe des Chroms<sup>1)</sup> reagieren bei tiefer Temperatur mit Bortrihalogeniden unter Abspaltung der OCH<sub>3</sub>-Gruppe und Substitution eines CO-Liganden durch ein Halogenatom.



L = CO; M = Cr, Mo, W; R = Alkyl, Aryl

L = Y(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Y = P, As, Sb); M = Cr; R = CH<sub>3</sub>

In all diesen Komplexen befindet sich das Halogenatom stets in *trans*-Stellung zum Carbinliganden. Dies läßt vermuten, daß bei der Reaktion speziell der zum ehemaligen

<sup>1)</sup> XIII. Mittel.: E. O. Fischer und K. Richter, Chem. Ber. 109, 2547 (1976).<sup>2)</sup> 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).

Carbenliganden *trans*-ständige CO-Ligand eliminiert und der neu eintretende Halogenoligand unmittelbar in diese Position eingebaut wird. Prinzipiell kann aber auch die primäre Verdrängung einer *cis*-ständigen CO-Gruppe durch den nucleophilen Angriff eines  $X^{\ominus}$ -Anions –  $X^{\ominus}$  kann hierbei ein Halogenid-Ion, aber auch das intermediär mit großer Sicherheit gebildete  $BX_3OCH_3^{\ominus}$  sein – mit nachfolgender rascher Umlagerung zum energetisch offensichtlich begünstigten *trans*-halogen-substituierten Komplex nicht ausgeschlossen werden.

Eine Entscheidung über den tatsächlichen Reaktionsablauf sollte durch die Umsetzung *trans*-phosphin-,<sup>3)</sup> -arsin- und -stibin-substituierter<sup>4)</sup> Tetracarbonylcarben-Komplexe möglich sein. Über die Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

### Präparative Ergebnisse

Läßt man beispielsweise auf *trans*- $Cr(CO)_4[P(CH_3)_3][C(OCH_3)CH_3]$  (**1a**), in Pentan, bei  $-25^{\circ}C$   $BBr_3$  in geringem Überschuß einwirken, so fällt momentan unter Entfärbung der anfangs orangen Lösung ein hellgelber Feststoff aus. Im Gegensatz zu der entsprechenden Umsetzung von *cis*- $Cr(CO)_4[P(CH_3)_3][C(OCH_3)CH_3]$  mit dem gleichen Reagenz<sup>1)</sup> beobachtet man aber keinerlei Gasentwicklung. Die Reinigung des Reaktionsproduktes, das sich in  $CH_2Cl_2$  gut löst, ist auf chromatographischem Wege nicht möglich; sie gelingt aber durch wiederholtes Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2$ /Pentan bei tiefer Temperatur.

Erste qualitative Untersuchungen der Substanz zeigten, daß diese neben relativ viel Halogen zusätzlich auch Bor enthält. Die zunächst naheliegende Vermutung, daß sie ein einfaches Addukt der Form *trans*- $Cr(CO)_4[P(CH_3)_3][C(OCH_3)CH_3] \cdot BBr_3$  darstellt, wird durch das  $^1H$ -NMR-Spektrum, das nur zwei Dubletts der relativen Intensität 1 : 3 zeigt, nicht bestätigt. Vielmehr ergibt die Totalanalyse die Summenformel  $C_9H_{12}BBr_4CrO_4P$ . Die Umsetzung genau stöchiometrischer Mengen der Ausgangssubstanzen oder die Verwendung von  $BBr_3$  im Unterschuß führt lediglich zu verminderten Ausbeuten, die Zusammensetzung des erhaltenen Produktes ändert sich jedoch nicht.

Da aus dem IR-Spektrum der Substanz im  $\nu CO$ -Bereich einerseits eindeutig hervorgeht, daß die Geometrie des Carbonylgerüsts bei der Reaktion nicht verändert wird, andererseits die starke Verschiebung der Banden nach höheren Wellenzahlen eine Positivierung anzeigt und sich  $^1H$ -NMR-spektroskopisch nachweisen läßt, daß der Phosphinligand am Chrom gebunden bleibt, muß dem neuen Komplex die Struktur [*trans*- $Cr(CO)_4[P(CH_3)_3][C(CH_3)_3]^{\oplus}[BBr_4]^{\ominus}$ ] zugeschrieben werden<sup>5)</sup>. Sein salzartiger Charakter konnte schließlich durch das Ergebnis von Leitfähigkeitsmessungen in  $CH_2Cl_2$  bestätigt werden<sup>5)</sup>.

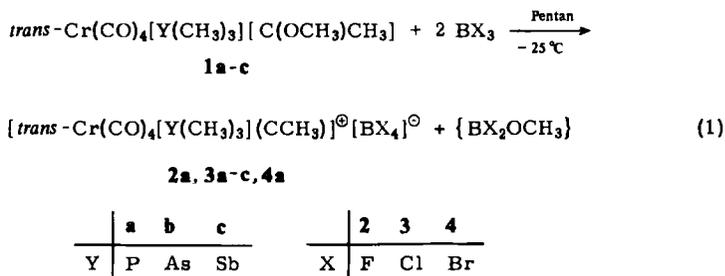
In prinzipiell gleicher Weise führt die Umsetzung von **1a** mit  $BCl_3$  und mit  $BF_3$  zu den analogen [ $BCl_4$ ]<sup>⊖</sup>- und [ $BF_4$ ]<sup>⊖</sup>-Salzen. Bei Verwendung von  $BJ_3$  deuten Reaktionsverlauf und IR-Spektrum im  $\nu CO$ -Bereich ebenfalls die Bildung von [*trans*- $Cr(CO)_4[P(CH_3)_3][C(CH_3)_3]^{\oplus}[BJ_4]^{\ominus}$ ] an, die Isolierung einer Substanz dieser Zusammensetzung war aber – wohl wegen der geringen Stabilität des [ $BJ_4$ ]<sup>⊖</sup>-Anions – nicht mög-

<sup>3)</sup> E. O. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. 107, 657 (1974).

<sup>4)</sup> E. O. Fischer und K. Richter, Chem. Ber. 109, 1140 (1976).

<sup>5)</sup> E. O. Fischer und K. Richter, Angew. Chem. 87, 359 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 345 (1975).

lich. Der Austausch des Phosphinliganden durch  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  bzw.  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$  bringt ebenfalls keine Änderung des Reaktionsablaufes.



## Eigenschaften

Die neuen kationischen Carbinkomplexe sind hellgelb und diamagnetisch. Sie lösen sich gut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , in  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und Äther dagegen nur schlecht und in gesättigten Kohlenwasserstoffen praktisch nicht. In Aceton sind sie bei tiefer Temperatur ebenfalls löslich, bei Raumtemperatur scheint aber Reaktion mit dem Lösungsmittel einzutreten.

Die thermische Stabilität in Substanz wie in Lösung nimmt bei gleichem Kation erwartungsgemäß in der Reihenfolge  $[\text{BF}_4]^\ominus > [\text{BCl}_4]^\ominus > [\text{BBr}_4]^\ominus$  ab. Gleiches ist bei konstant gehaltenem Anion in der Reihenfolge  $\text{P}(\text{CH}_3)_3 > \text{As}(\text{CH}_3)_3 > \text{Sb}(\text{CH}_3)_3$  zu verzeichnen, was die, trotz des in analog gebauten Verbindungen stets ähnlich gefundenen  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnisses dieser Liganden, geringere Festigkeit vor allem der Cr-Sb-Bindung beweist<sup>6)</sup>.

An der Luft zersetzen sich die Substanzen unter Braunfärbung, wobei aber weniger der Luftsauerstoff, sondern vielmehr die Feuchtigkeit zerstörend zu wirken scheint. In der zugeschmolzenen Kapillare tritt auch unter  $\text{N}_2$  bei Temperaturerhöhung Zersetzung ein.

## Spektroskopische Untersuchungen

### IR-Spektren

Wesentliche Informationen über die Struktur der neuen Komplexverbindungen liefern ihre IR-Spektren im  $\nu\text{CO}$ -Bereich. Die erhaltenen Daten sind zusammen mit den daraus errechneten CO-Kraftkonstanten<sup>7)</sup> in Tab. 1 denjenigen von **1c** gegenübergestellt.

Aus der Zahl der Banden, sowie aus deren Intensitätsverhältnissen läßt sich eine gegenüber den Ausgangsverbindungen praktisch nicht veränderte, nur schwach gestörte  $D_{4h}$ -Symmetrie des Carbonylgerüsts folgern. Die große Verschiebung der Banden nach höheren Wellenzahlen – sie beträgt für die intensive  $E_g$ -Bande ca.  $150 \text{ cm}^{-1}$  – bzw. die daraus ableitbare Abnahme der Cr-CO-Rückbindung entspricht der durch die positive Ladung des Komplexes verminderten Elektronendichte am Zentralmetall. Sie ist aber auch teilweise, da sie ähnlich auch in den neutralen Carbinkomplexen gefunden wird, auf die ausgeprägt elektronenabziehende Wirkung der Cr-C<sub>Carbin</sub>-Dreifachbindung zurückzuführen. Die ihr parallel laufende Zunahme der CO-Bindungsordnung äußert sich in einem starken Ansteigen der CO-Kraftkonstanten.

<sup>6)</sup> Vgl. K. Richter, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1972.

<sup>7)</sup> F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

Tab. 1. IR-Spektren der Komplexe **2a**, **3a–c** und **4a** im  $\nu\text{CO}$ -Bereich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und CO-Kraftkonstanten ( $\text{mdyn/\AA}$ ), sowie von **1c** in Hexan

	$A_{1g}$	$B_{1g}$	$E_u$	$k_2$	$k_i$
<b>2a</b>	2118 vw	2074 w, sh	2044 vs, br	17.39	0.25
<b>3a</b>	2116 vw	2070 w, sh	2045 vs, br	17.32	0.21
<b>4a</b>	2115 vw	2070 w, sh	2044 vs, br	17.32	0.22
<b>3b</b>	2114 vw	2074 w, sh	2047 vs, br	17.39	0.23
<b>3c</b>	2112 vw	2068 w, sh	2044 vs, br	17.29	0.20
<b>1c</b>	2006 vw	1934 w	1894 vs, br	15.12	0.31

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

Vergleicht man die analog gebauten Verbindungen untereinander, so zeigt sich, daß die Bandenlage durch die Art des Gegenanions kaum beeinflußt wird. Die gefundenen Unterschiede liegen, da die Auflösung im verwendeten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nicht sonderlich gut ist, innerhalb der Fehlergrenzen. Beim Übergang von **3a** nach **3c** läßt sich nur eine geringe Streuung der Kraftkonstanten feststellen. Dies zeigt ein praktisch gleiches  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis der  $\text{Y}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden auch in diesen Komplexen an.

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

Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der neuen Verbindungen, die jeweils nur zwei Signale der relativen Intensität 1 : 3 aufweisen, geht klar hervor, daß bei der Reaktion von **1a–c** mit Bortrihalogeniden, wie bei der Bildung von neutralen Carbinkomplexen, die Methoxygruppe aus dem Komplex entfernt wird. Mit Hilfe der phosphin-substituierten Derivate läßt sich weiter zeigen, daß der Ligand  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  – gleiches gilt auch aus Analogiegründen für  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$  – in *trans*-Stellung zum neu entstandenen Carbinliganden verbleibt. Die Wechselwirkung der Methylprotonen des Carbinliganden mit dem Phosphoratom ( $J = 4.5$  Hz) ist zwar noch beachtlich, jedoch nur gut halb so groß wie in den Komplexen, in denen Phosphin- und Carbinligand *cis*-ständig sind. Dies stimmt gut überein mit der IR-spektroskopisch gefolgerten lokalen  $D_{4h}$ -Symmetrie des Carbonylgerüsts der Verbindungen. Die durch die Entfernung der  $\text{OCH}_3^{\ominus}$ -Gruppe verursachte Positivierung der Komplexe bewirkt eine zusätzliche Entschirmung der peripheren Wasserstoffatome. Die in vergleichbaren Lösungsmitteln gegenüber den entsprechenden Signalen der Ausgangsverbindungen gefundenen Verschiebungen nach tieferem Feld sind für die  $\text{CCH}_3$ -Gruppe größer als für die  $\text{Y}(\text{CH}_3)_3$ -Protonen.

Die chemischen Verschiebungen, die Form der Signale und die Kopplungskonstanten der neuen Komplexe, sowie die Parameter von **1a** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Gemäß dem in den phosphin-substituierten Komplexsalzen identischen Kationenteil sollten die chemischen Verschiebungen in Lösung gleich sein. Dies wird für die  $[\text{BCl}_4]^{\ominus}$ - bzw.  $[\text{BBr}_4]^{\ominus}$ -Salze auch gefunden. Die geringfügig unterschiedliche Signallage des  $[\text{BF}_4]^{\ominus}$ -Derivates ist wohl einer Konzentrationsverschiebung zuzuschreiben, da dieses in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wesentlich weniger löslich ist. Die Variation des Elementes Y wirkt sich nur bei den  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ -Protonen in einer schwachen Hochfeldverschiebung aus.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe **2a**, **3a-c** und **4a** sowie **1a**, aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , bei  $-40^\circ\text{C}$  ( $\tau$ -Werte, bez. auf  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 4.57$ , Intensitäten und Multiplizitäten (l, s = Singulett, d = Dublett))

Halogen	$\text{CCH}_3$	$\text{PCH}_3$	$\text{CCH}_3$	$\text{AsCH}_3$	$\text{CCH}_3$	$\text{SbCH}_3$
	<b>2a</b>					
F	6.85 (1d) 4.5 Hz <sup>a)</sup>	8.35 (3d) 9.5 Hz <sup>b)</sup>				
	<b>3a</b>					
Cl	6.75 (1d) 4.5 Hz <sup>a)</sup>	8.32 (3d) 9.5 Hz <sup>b)</sup>	6.72 (1s)	8.34 (3s)	6.80 (1s)	8.59 (3s)
	<b>4a</b>					
Br	6.72 (1d) 4.5 Hz <sup>a)</sup>	8.30 (3d) 9.5 Hz <sup>b)</sup>				
<b>1a</b>	$\text{OCH}_3 = 5.34$ (1s)		$\text{CCH}_3 = 7.09$ (1s)		$\text{PCH}_3 = 8.51$ (3d) 7.5 Hz <sup>b)</sup>	

a) =  $^4J_{\text{PCrCCH}}$

b) =  $^2J_{\text{PCH}}$

### $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Die aus den IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten, sowie der analytischen Zusammensetzung ableitbare Struktur der neuen Verbindungen wird durch ihre  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren voll bestätigt. Diese weisen nur 4 Signale auf, die gemäß Tab. 3 zugeordnet werden können.

Tab. 3.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Komplexe **1a**, **2a**, **3a-c** und **4a**, aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$ -Werte in ppm, bez. auf  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.26$  ppm bzw. int. TMS (**1a**))

	$\text{C}_{\text{Carb.}}$	CO	$\text{OCH}_3$	$\text{CCH}_3$	$\text{YCH}_3$	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )
<b>1a</b>	352.07 (12.2)	222.94 (12.2)	65.16	48.87	19.96 (24.4)	-40
<b>2a</b>	364.22 (9.3)	209.45 (17.1)		45.58 (12.2)	16.56 (26.9)	0
<b>3a</b>	365.42 a)	209.38 (17.9)		47.03 a)	17.30 (29.8)	-40
<b>4a</b>	b)	209.35 (17.1)		47.61 a)	17.10 (26.9)	-40
<b>3b</b>	b)	209.40		46.82	12.51	-40
<b>3c</b>	366.28	210.80		46.39	-2.91	-40

Kopplungskonstante mit dem Phosphoratom ( ) in Hz.

a) = Kopplungskonstante nicht feststellbar.

b) = Resonanz wurde nicht gefunden.

Das Auftreten nur einer Resonanz für die CO-Kohlenstoffatome zeigt deren Äquivalenz und ist ein zusätzlicher Beweis für die Geometrie der Komplexkationen. In den phosphin-substituierten Derivaten wird für den Carbinkohlenstoff eine wesentlich geringere  $^{31}\text{P-}^{13}\text{C}$ -Kopplung gefunden als für das Carbonylsignal. Dies stimmt gut überein mit der schon früher gefundenen<sup>4)</sup> Abhängigkeit der Größe dieser Kopplung von der Orientierung der Liganden am oktaedrischen Komplex.

Beim Vergleich der Resonanzen einander entsprechender Kohlenstoffatome der Ausgangsverbindungen und der neuen Komplexe fällt besonders die ungewöhnliche Lage des  $C_{\text{Carbin}}$ -Signals auf. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Alkyl- bzw. Arylcarbin-Komplexen, in denen gemäß dem Wechsel der Hybridisierung von  $sp^2 \rightarrow sp$  das Carbin-kohlenstoffsignal bei höherem Feld erscheint, beobachtet man im vorliegenden Fall erstmalig eine Tieffeldverschiebung um ca. 13 ppm. Diese starke Entschirmung des Carbin-kohlenstoffatoms, die sich durch die positive Ladung der Komplexkationen erklären läßt, weist auf einen erheblichen zusätzlichen Elektronenmangel am Carbinkohlenstoff hin und deutet an, daß dieser möglicherweise wesentlich leichter als in neutralen Carbin-komplexen nucleophil angreifbar ist. Die Signale der analog gebauten Verbindungen **2a**, **3a** und **4a** unterscheiden sich naturgemäß nur wenig. Die für das  $[\text{BF}_4]^\ominus$ -Salz gefundenen, teilweise leicht veränderten Signallagen resultieren wohl aus der unterschiedlichen Meßtemperatur; bei  $-40^\circ\text{C}$  ist die Löslichkeit von **2a** jedoch so gering, daß keine auswertbaren Spektren erhalten werden können.

Ein Wechsel des Elementes Y im Liganden  $\text{Y}(\text{CH}_3)_3$  zeigt, ausgenommen die Signale der unmittelbar an Y gebundenen Kohlenstoffatome, für die in der Reihenfolge  $\text{P} \rightarrow \text{Sb}$  steigende Abschirmung gefunden wird, keinen nennenswerten Einfluß auf die chemischen Verschiebungen.

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

Aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der neuen Komplexe sollten sich wertvolle Informationen über den Ladungszustand des Phosphoratoms erhalten lassen. Beispielsweise ist bekannt, daß das Phosphorresonanzsignal beim Übergang von  $\text{PR}_3 \rightarrow [\text{PR}_4]^\oplus$ , gemäß der damit verbundenen Positivierung des P-Atoms, um ca. 80–100 ppm nach tieferem Feld verschoben wird. Die für  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CH}_3)_3$  gefundene Resonanz bei 8.2 ppm entspricht dieser Tendenz, da der Phosphinligand im Komplex Ladungsdichte zum Metall hin abgibt und damit die Abschirmung des Phosphorkerns verringert wird<sup>8)</sup>.

Entgegen den Erwartungen findet man aber bei weiterer Substitution einer *trans*-ständigen CO-Gruppe durch Liganden mit höherem  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis als CO, z. B.  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  oder  $\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ , obwohl diese eine Vergrößerung der Ladungsdichte am Phosphoratom bewirken, dieses also eine verstärkte Abschirmung erfahren sollte, eine Verschiebung der Resonanz nach tieferem Feld (20.7<sup>9)</sup> bzw. 14.4 ppm). Der analoge Effekt wurde auch bei anderen phosphin-substituierten Carbonylkomplexen des Cr, Mo und W beobachtet<sup>10)</sup>; eine zufriedenstellende Erklärung dafür ließ sich bisher noch nicht geben. Anscheinend wird die chemische Verschiebung der Phosphorresonanzen in Übergangsmetallkomplexen in der Hauptsache nicht durch diamagnetische Abschirmungseffekte bestimmt.

Dessenungeachtet sollte aber gemäß der aufgezeigten Tendenz beim formalen Ersatz der *trans*-ständigen CO-Gruppe durch den stark elektronenabziehenden Carbinliganden eine gegensätzliche Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz für die Komplexsalze gefunden werden. Dies ist, wie Tab. 4 zeigt, auch tatsächlich der Fall und kann als Hinweis für einen starken Ladungsabzug vom Phosphoratom gewertet werden.

<sup>8)</sup> Vgl. E. Fluck, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, S. 192, Springer Verlag, Berlin 1963.

<sup>9)</sup> R. Mathieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, Inorg. Chem. **9**, 2030 (1970).

<sup>10)</sup> S. O. Grim und D. A. Wheatland, Inorg. Chem. **8**, 1716 (1969).

Tab. 4.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Komplexe **1a**, **2a**,  $\text{trans-Cr}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$  und  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CH}_3)_3$ , sowie von  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  und  $[\text{P}(\text{CH}_3)_4]^{\oplus}$  ( $\delta$ -Werte, bez. auf ext. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Tieffeldverschiebung positiv)

	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	-61 <sup>11)</sup>	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CH}_3)_3$	8.2 <sup>a)</sup>	30
$\text{trans-Cr}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$	20.7 <sup>9)</sup>	
$\text{trans-Cr}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ <b>1a</b>	14.4 <sup>a)</sup>	-20
$[\text{trans-Cr}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{CH}_3)_3](\text{CCH}_3)]^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$ <b>2a</b>	-18.1 <sup>a)</sup>	-20
$[\text{P}(\text{CH}_3)_4]^{\oplus}$	25.3 <sup>12)</sup>	

<sup>a)</sup> = Lösungsmittel  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

## Diskussion

Im Gegensatz zu Carbenkomplexen, die eine zum Carbenliganden *trans*-ständige CO-Gruppe aufweisen, reagieren *trans*-trimethylphosphin-, -arsin- und -stibin-substituierte Tetracarbonylcarbenkomplexe mit Bortrihalogeniden nicht mehr unter CO-Entwicklung. Die Umsetzung führt vielmehr zu Produkten der analytischen Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BCrO}_4\text{X}_4\text{Y}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{Y} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ), die aufgrund ihrer spektroskopischen Daten und mit Hilfe konduktometrischer Untersuchungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eindeutig als  $[\text{BX}_4]^{\ominus}$ -Salze kationischer Carbinkomplexe identifiziert werden konnten.

Wertvolle zusätzliche Informationen über den Aufbau und die Bindungsverhältnisse in den neuartigen Komplexen erbrachte schließlich auch eine an **3a** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse<sup>13)</sup>. Sie zeigt einen extrem kurzen Cr-C-Abstand von  $166 \pm 1$  pm, der innerhalb der Fehlergrenzen dem für neutrale Carbinkomplexe gefundenen gleicht<sup>1, 14)</sup>. Der Winkel der Metall-C<sub>Carbin</sub>-C<sub>Methyl</sub>-Gruppierung weicht mit  $175^{\circ}$  nicht wesentlich von der Linearität ab. Er beweist eine nahezu ideale sp-Hybridisierung des Carbinkohlenstoffatoms. Der auffallend große Cr-P-Abstand von  $247 \pm 0.4$  pm, der einen der längsten bisher beobachteten darstellt, kann in Anlehnung an frühere Ergebnisse<sup>15)</sup> als Indiz für eine sehr geringe Elektronendichte am Zentralmetall gewertet werden. Zusätzlich läßt er aber auch erkennen, daß der Phosphinligand praktisch nur als  $\sigma$ -Donor fungiert, d. h. das Phosphoratom also weitgehend Phosphoniumcharakter aufweist. Dies stimmt gut überein mit den  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Ergebnissen. Eine ebenfalls sehr starke Positivierung des Carbinkohlenstoffatoms ist aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu folgern. Im Gegensatz zu neutralen Carbinkomplexen beobachtet man bei den neuen Verbindungen das  $^{13}\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Signal bei tieferem Feld als das entsprechende  $^{13}\text{C}_{\text{Carben}}$ -Signal der Ausgangskomplexe. Die hieraus resultierende Vermutung, daß der Carbinligand in diesen neuen Komplexen leichter als in ungeladenen Carbinkomplexen nucleophil angreifbar sein sollte, konnte durch die Umsetzung von **3a** mit absol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  bestätigt werden.

<sup>11)</sup> J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolerey und R. C. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3557 (1956).

<sup>12)</sup> H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzw, Chem. Ber. **106**, 1251 (1973).

<sup>13)</sup> A. Frank, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1975.

<sup>14)</sup> G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, Angew. Chem. **86**, 667 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 609 (1974).

<sup>15)</sup> G. Huttner und S. Schelle, J. Organomet. Chem. **47**, 383 (1973).

Sie führt, wie schon früher gezeigt<sup>5)</sup>, zurück zu einem Carbenkomplex, in dem die ursprüngliche  $\text{OCH}_3$ -Gruppe durch einen  $\text{OC}_2\text{H}_5$ -Rest ersetzt ist.

Die neuen kationischen Carbinkomplexe verdienen aber nicht nur wegen der sich ergebenden synthetischen Möglichkeiten Interesse; sie liefern, wie erhofft, auch wesentliche Hinweise zum Bildungsmechanismus von Carbinkomplexen.

Geht man von der plausiblen Vorstellung aus, daß der Bildung von Carbinkomplexen ein einheitliches Reaktionsprinzip zugrunde liegt, so erscheint aufgrund der erhaltenen Ergebnisse folgender Reaktionsablauf wahrscheinlich:

Primär erfolgt zweifellos ein elektrophiler Angriff der Lewis-Säure  $\text{BX}_3$  am Sauerstoffatom des Carbenliganden. In dem zunächst gebildeten Addukt dürfte die  $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindung wegen der Positivierung des Sauerstoffatoms zumindest sehr stark polarisiert sein. Vielleicht entsteht aber auch sehr rasch durch heterolytischen Bruch dieser Bindung ein Ionenpaar. Simultan zur Schwächung der  $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindung wird der dadurch am Kohlenstoffatom erzeugte Elektronenmangel durch Ausbildung einer zweiten  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung vom Metall her ausgeglichen. Aus dem ursprünglich gegenüber dem Metallcarbonyl-Fragment nucleophilen Charakter aufweisenden Carbenliganden entsteht so ein elektrophiler Carbinligand. Anscheinend wird aber nicht gleichzeitig, wie man zunächst verständlicherweise annehmen könnte, in einer Synchronreaktion ein *cis*-ständiges CO-Molekül durch den nucleophilen Angriff einer anionischen Gruppe  $\text{X}^{\ominus}$  verdrängt. Ein solcher Mechanismus sollte naturgemäß nicht zur Bildung *trans*-substituierter, kationischer Carbinkomplexe führen. Vielmehr dürfte durch die Ausbildung der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung, durch die zwangsläufig Ladung von den übrigen Liganden abgezogen wird, vor allem die  $\pi$ -Rückbindung zum *trans*-ständigen sehr stark geschwächt, wahrscheinlich sogar ganz aufgehoben werden. Der weitere Verlauf der Reaktion wird folglich hauptsächlich durch die  $\sigma$ -Donorfähigkeit dieses Liganden bestimmt. Ist sie relativ groß wie bei Trimethylphosphin, -arsin und -stibin, so wird die Metall-Ligand-Bindung nicht wesentlich beeinflusst. Die Reaktion bleibt also auf der Stufe des Adduktes bzw. Ionenpaares stehen. In polaren Lösungsmitteln erfolgt lediglich noch Dissoziation und Umlagerung der bei der Reaktion entstehenden Anionen. Die Isolierung weiterer kationischer Carbinkomplexe wie  $[\pi\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CC}_6\text{H}_5)]^{\oplus}[\text{BCl}_4]^{-16)}$  und  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CC}_6\text{H}_5)]^{\oplus}[\text{BCl}_4]^{-17)}$  bestätigt diese Vorstellung. Eine CO-Gruppe, deren Bindung zum Metall hauptsächlich auf ihrer  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit beruht, wird jedoch gegen einen Liganden mit besseren  $\sigma$ -Donoreigenschaften ausgetauscht.

Da bei Substitutionsreaktionen an oktaedrischen Komplexen pentakoordinierte Zwischenstufen durchaus bekannt und aus sterischen Gründen vor allem bei Chromverbindungen bevorzugt sind, wird wahrscheinlich zunächst CO abgespalten und anschließend  $\text{X}^{\ominus}$  eingebaut. Auf Grund der vorliegenden Befunde kann jedoch nicht entschieden werden, ob hier ein solcher  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus zutrifft und ob die Reaktion intra- oder intermolekular abläuft.

<sup>16)</sup> E. O. Fischer und P. Stückler, Chem. Ber., im Erscheinen.

<sup>17)</sup> E. O. Fischer und E. W. Meineke, Chem. Ber., im Erscheinen.

Herrn D. R. Davies sei für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, Herrn Dipl.-Chem. T. Selmayr für die Hilfe bei den  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen gedankt. Herrn M. Barth sind wir für seine Bemühungen bei den zum Teil sehr schwierigen Mikroanalysen besonders verbunden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, danken wir für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Die Aufnahmen im  $\nu\text{CO}$ -Bereich wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, das mit einem LiF-Prisma ausgerüstet war, durchgeführt. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: 10–15proz. Lösungen wurden teilweise an einem Varian A-60, teilweise an einem Jeol C 60HL-Gerät vermessen. –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden an einem Bruker-Multikern-Spektrometer HFX-90 registriert. – Für Leitfähigkeitsmessungen standen eine Wheatstonesche Brücke Philips PR 9500 und eine platierte Leitfähigkeitszelle ( $Z = 1.3\text{ cm}$ ) zur Verfügung.

### Darstellung der Verbindungen

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet ( $\text{CaH}_2$ , Na,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) und  $\text{N}_2$ -gesättigt.

**1a**<sup>3)</sup>, **1b**<sup>4)</sup> und **1c**<sup>4)</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt, Bortribromid und Bortrichlorid wurden uns dankenswerterweise vom *Elektroschmelzwerk Kempten GmbH*,  $\text{BF}_3$  von der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

a) *trans-Tetracarbonyl(methylcarbin)(trimethylphosphin)chrom(I)-tetrachlorborat (3a)*: Auf einer kühlbaren D3-Fritte wird in die Lösung von 3 g (10 mmol) **1a** in 75 ml Pentan bei  $-25^\circ\text{C}$   $\text{BCl}_3$  eingeleitet. Nachdem sich die anfangs orangerote Lösung völlig entfärbt hat, wird das Pentan abgesaugt und der entstandene, gelblichweiß gefärbte Niederschlag mehrmals mit Pentan gewaschen. Das Produkt wird dann mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  von der Fritte gelöst. Die bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam kristallisierende Substanz wird noch zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Abgießen der Mutterlauge, dreifaches Waschen mit Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  und mehrstündiges Trocknen i. Hochvak. liefert hellgelbe Kristalle. Durch Versetzen der Mutterlauge mit Pentan kann noch weitere Substanz in Form eines gelben Pulvers gewonnen werden. Ausb. 3.0 g (72%, bez. auf **1a**).

$[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{CrO}_4\text{P}]\text{BCl}_4$  (419.8) Ber. C 25.75 H 2.88 B 2.58 Cl 33.78 Cr 12.39 O 15.25 P 7.38  
Gef. C 25.63 H 2.96 B 2.55 Cl 33.65 Cr 12.33 O 15.40 P 7.12

b) *trans-Tetracarbonyl(methylcarbin)(trimethylarsin)chrom(I)-tetrachlorborat (3b)*: 1.71 g (5 mmol) **1b** werden in der unter a) angegebenen Weise mit  $\text{BCl}_3$  umgesetzt und gereinigt. Man erhält hellgelbe, schön ausgebildete Kristalle. Ausb. 1.6 g (69%, bez. auf **1b**).

$[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{AsCrO}_4]\text{BCl}_4$  (463.7) Ber. C 23.31 H 2.61 As 16.16 B 2.33 Cl 30.58 Cr 11.21 O 13.80  
Gef. C 23.36 H 2.63 As 16.20 B 2.30 Cl 30.60 Cr 11.23 O 13.50

c) *trans-Tetracarbonyl(methylcarbin)(trimethylstibin)chrom(I)-tetrachlorborat (3c)*: Analog a) läßt sich durch die Reaktion von 1.95 g (5 mmol) **1c** mit  $\text{BCl}_3$  das entsprechende stibin-substituierte Komplexsalz **3c** isolieren. Die Substanz zeigt ausgeprägte Thermolabilität. Es empfiehlt sich daher, ihre Lösungen nicht über  $0^\circ\text{C}$  aufzuwärmen, da sonst rasche Zersetzung eintritt. Hellgelbe Kristalle. Ausb. 1.5 g (59%, bez. auf **1c**).

$[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{CrO}_4\text{Sb}]\text{BCl}_4$  (510.6) Ber. C 21.17 H 2.37 B 2.12 Cr 10.18 O 12.53  
Gef. C 20.98 H 2.44 B 2.40 Cr 10.20 O 12.90

d) *trans-Tetracarbonyl(methylcarbin)(trimethylphosphin)chrom(I)-tetrabromborat (4a)*: 1.5 g (5 mmol) **1a**, gelöst in 50 ml Pentan, werden auf einer Kühlfritte bei  $-25^\circ\text{C}$  mit einem geringen Überschuß an  $\text{BBr}_3$  versetzt und gemäß a) weiterverarbeitet. Da das entstehende Komplexsalz

aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auch bei  $-78^\circ\text{C}$  nur unvollständig auskristallisiert, ist es zweckmäßig, die Substanz mehrfach aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan umzufällen. Ausb. 1.8 g (60%, bez. auf **1a**).

$[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{CrO}_4\text{P}]\text{BBr}_4$  (597.6) Ber. C 18.09 H 2.02 B 1.81 Br 53.49 Cr 8.70 O 10.71 P 5.18  
Gef. C 18.22 H 2.08 B 2.00 Br 53.60 Cr 8.81 O 11.00 P 4.90

e) *trans*-Tetracarbonyl(methylcarbin)(trimethylphosphin)chrom(1)-tetrafluoroborat (**2a**): In einem 250-ml-Rundkolben mit Stickstoffansatz, Gaseinleitungsrohr und Magnetrührer wird in die orange Lösung von 3 g (10 mmol) **1a** in 70 ml Pentan bei  $-25^\circ\text{C}$   $\text{BF}_3$  eingeleitet. Dabei entfärbt sich diese rasch unter Abscheidung eines gelblichen zähen Öls. Nach beendeter Umsetzung wird noch 15 min bei  $-25^\circ\text{C}$  gerührt und dann das praktisch farblose Pentan dekantiert. Der Rückstand, der noch dreimal mit jeweils 50 ml Pentan gewaschen wird, kristallisiert beim mehrstdg. Trocknen i. Hochvak. Er kann durch Aufnehmen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$ , Filtrieren und Ausfällen mit der doppelten Menge Äther gereinigt werden. Die Kristalle werden mit Äther gewaschen und 5 h i. Hochvak. bei  $-10^\circ\text{C}$  getrocknet. Ausb. 2.5 g (71%, bez. auf **1a**).

$[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{CrO}_4\text{P}]\text{BF}_4$  (353.9) Ber. C 30.54 H 3.42 B 3.05 Cr 14.69 F 21.47 P 8.75  
Gef. C 30.70 H 3.44 B 3.00 Cr 14.60 F 21.20 P 9.06

[3/76]