

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XV¹⁾**Phenylcarbin sowie Methoxyphenyl-, (Dimethylamino)phenyl- und Aminophenylcarben als Liganden in kationischen oder neutralen Komplexen des Typs π -ArCr(CO)₂L**

Ernst Otto Fischer*, Peter Stückler, Hans-Joachim Beck und Fritz Roland Kreißl

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

Eingegangen am 26. Januar 1976

Aus Tricarbonyl-Aromaten-chrom(0)-Komplexen π -ArCr(CO)₃ **1a–d** lassen sich durch Umsetzung mit Phenyllithium und anschließende Alkylierung die Carbenkomplexe π -ArCr(CO)₂[C(C₆H₅)OCH₃] **2a–d** darstellen, deren Reaktion mit Bortrichlorid zu kationischen Carbin-komplexen der allgemeinen Formel $\{\pi$ -ArCr(CO)₂[C(C₆H₅)] $\}^{\oplus}$ [BCl₄] $^{\ominus}$ **3a, c, d** führt. Bei der Aminolyse der kationischen Komplexe mit Ammoniak oder Dimethylamin entstehen – durch Aminolyse von **2a–d** nicht zugängliche – Aminocarbenkomplexe π -ArCr(CO)₂[C(C₆H₅)NR₂] **4** und **5**. Die diamagnetischen, teilweise sehr thermolabilen Verbindungen werden durch IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert.

Transition Metal Carbyne Complexes, XV¹⁾**Phenylcarbyne as well as Methoxyphenyl-, (Dimethylamino)phenyl-, and Aminophenylcarbene as Ligands in Cationic or Neutral Complexes of the Type π -ArCr(CO)₂L**

Complexes of the type π -ArCr(CO)₃ **1a–d** are converted into the carbene complexes π -ArCr(CO)₂[C(C₆H₅)OCH₃] **2a–d** by treatment with phenyllithium followed by alkylation. On treatment with boron trichloride **2a–d** yield the cationic carbyne complexes of the general formula $\{\pi$ -ArCr(CO)₂[C(C₆H₅)] $\}^{\oplus}$ [BCl₄] $^{\ominus}$ **3a, c, d**. Aminolysis with ammonia or dimethylamine leads to the aminocarbene complexes π -ArCr(CO)₂[C(C₆H₅)NR₂] **4** and **5** which are not obtainable by direct aminolysis of **2a–d**. These diamagnetic complexes, some of which are very thermolabile, were characterized by i. r., ¹H n. m. r., and ¹³C n. m. r. spectroscopy.

Darstellungsverfahren

In früheren Arbeiten^{2–6)} konnte gezeigt werden, daß ein CO-Ligand nicht nur in reinen Metallcarbonylen, sondern auch in monosubstituierten Carbonylkomplexen des

¹⁾ XIV. Mitteil.: E. O. Fischer und K. Richter, Chem. Ber. 109, 3079 (1976), vorstehend.²⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).³⁾ E. O. Fischer und A. Riedel, Chem. Ber. 101, 2449 (1968).⁴⁾ E. O. Fischer und R. Aumann, Chem. Ber. 102, 1495 (1969).⁵⁾ E. O. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. 107, 657 (1974).⁶⁾ E. O. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. 107, 673 (1974).

a) Infrarotspektren

Für einen Komplex der Zusammensetzung $\pi\text{-ArCr(CO)}_2\text{L}$ sollten für die beiden angularen CO-Liganden im ν_{CO} -Bereich zwei Absorptionsbanden – eine kürzerwellige symmetrische und eine längerwellige asymmetrische – annähernd gleicher Intensität auftreten¹⁰⁾. Dies findet man nur für **3a, c, d** bestätigt (Tab. 1). Zugleich weisen diese Komplexe eine kräftige, kurzweilige Verschiebung der ν_{CO} -Banden, verglichen mit den Ausgangscarbenkomplexen **2a, c, d**, auf. Dies kann als ein Hinweis auf die positive Ladung im Carbin-Komplex gewertet werden. Zusätzlich verringert der stark elektronenziehende Ligand „C–C₆H₅“¹¹⁾ die Elektronendichte am Zentralmetall, wodurch die Rückbindung zu den CO-Liganden herabgesetzt wird. Einen geringeren Einfluß übt der Substitutionsgrad des π -gebundenen Aromaten auf die ν_{CO} -Absorptionen aus. Der +I-Effekt der Methylgruppen bewirkt mit steigender Substitution des Aromaten einen stärkeren Elektronenschub auf das Metallatom, was sich in erhöhter Rückbindung zu CO und sinkenden Wellenzahlen der ν_{CO} -Absorptionen äußert.

Tab. 1. ν_{CO} -Absorptionen (cm^{-1}) der Komplexe $\pi\text{-ArCr(CO)}_2\text{L}$ in Hexan (a), Methylenechlorid (b), Pentan (c), Äther (d)

2a	1924 sh	1919 ss	1886 st	1865 m	a
b	1926 sh	1919 ss	1883 st	1859 m	a
c	1919 sh	1914 ss	1877 st	1856 m	a
d	1917 sh	1908 ss	1874 m	1853 m	a
3a	2047 s		2004 s		b
b^{a)}	2049 s		2004 s		b
c	2042 s		2000 s		b
d	2040 s		1994 s		b
4a	1903 s	1892 sh	1858 s	1838 sh	c
b	1901 ss	1888 sh	1853 s	1834 sh	c
c	1892 ss	1885 sh	1848 s	1829 sh	c
d	1893 ss	1881 sh	1850 s	1831 sh	c
5a	1888 ss		1851 m	1829 s	d
b	1892 sh	1881 ss	1841 m	1824 s	d
c	1892 sh	1879 ss	1845 w	1821 s	d
d	1888 ss	1874 ss	1843 m	1818 m	d

^{a)} Nur IR-spektroskopisch und durch Folgereaktionen wahrscheinlich gemacht.

Das Absorptionsmuster der Verbindungen **2, 4, 5a–d** ist demgegenüber komplexer. Daß die zusätzlichen Banden auf Verunreinigungen zurückzuführen sind, konnte durch Elementaranalysen und weitere spektroskopische Befunde ausgeschlossen werden. Es treten mindestens drei, gewöhnlich vier Banden oder zwei Banden mit Schultern auf, wobei sich die fehlende Aufspaltung beim Komplex **5a** vielleicht auf das polare Lösungsmittel Äther zurückführen läßt. Wie früher schon berichtet^{12a)}, wurde im Fall der Komplexe **2a–d** erstmals ein spektroskopischer Hinweis auf das Vorliegen von zwei Konformeren gefunden. Nimmt man für die Rückbindung zum Carbenliganden ein Metallorbital vergleichbarer Symmetrie wie in $\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ^{12b)} an, so ergeben sich durch die

¹⁰⁾ D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold, Publ. LTD, London 1967.

¹¹⁾ G. Kreis, Dissertation, Techn. Univ. München 1974.

¹²⁾ ^{12a)} H.-J. Beck, E. O. Fischer und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **26**, C41 (1971). –

^{12b)} H. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter und H. Strack, J. Organomet. Chem. **77**, 353 (1974).

senkrechte Stellung der Carbenligandenebene zur π -Aromatenebene zwei verschiedene Einstellungsmöglichkeiten, die die Aufspaltung der ν_{CO} -Banden hinreichend erklären.

Das Absinken der in Tab. 1 für die Komplexe **2**, **4**, **5a–d** aufgeführten Wellenzahlen weist zudem auf das größer werdende σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis der unterschiedlichen Carbenliganden $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OCH}_3$, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$ hin, wie es auch bei den unsubstituierten Vertretern $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ gefunden wurde¹³⁾.

b) ¹H-NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen der Komplexe **2a**, **c**, **d** und **3a**, **c**, **d** (Tab. 2) zeigen deutliche Unterschiede: Die Signale der OCH_3 -Gruppen des Ausgangscarbenkomplexes sind verschwunden, die übrigen Signale sind kräftig nach tieferem Feld verschoben. Am stärksten ist diese Entschirmung mit ca. 2 ppm bei den aromatischen Protonen des π -gebundenen Rings ausgeprägt, während die Phenylprotonen des Carbinliganden und die Methylprotonen des substituierten Aromaten um ca. 0.5 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. Der Grund für diese Verschiebung ist wieder in der positiven Ladung zu sehen, die die Komplexe **3a**, **c**, **d** tragen.

Tab. 2. ¹H-NMR-Signale der Komplexe $\pi\text{-ArCr}(\text{CO})_2\text{L}$. τ -Werte^{a)} (int. TMS), relat. Intensitäten in Klammern ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$)

	C_6H_5	C_6H_n	OCH_3 (s)	Z-NCH ₃ (s)	E-NCH ₃ (s)	NH_2 b)	$\text{C}_6(\text{CH}_3)_{6-n}$ (s)	Temp. [°C]
2a	^m 2.41(5)	^s 4.73(6)	5.14(3)				—	20
b	^m 2.61(5)	^s 4.88(5)	5.27(3)				7.90(3)	20
c	^m 2.62(5)	^s 5.03(4)	5.32(3)				7.98(6)	20
d	^m 2.61(5)	^s 5.34(3) ^{c)}	5.44(3) ^{c)}				7.98(9)	20
3a	^m 2.10(5)	^s 2.65(6)					—	–35
c	^m 2.06(5)	^s 2.70(4)					7.50(6)	–35
d	^m 2.10(5)	^s 3.13(3)					7.45(9)	–35
4a	^m 2.83(5)	^s 5.19(6)		5.83(3)	6.92(3)		—	0
b	^m 2.95(5)	^s 5.34(5)		5.90(3)	6.95(3)		8.00(3)	20
c	^m 2.88(5)	^s 5.45(4)		5.88(3)	6.91(3)		8.08(6)	20
d	^m 2.65(5)	^s 5.85(3) ^{d)}		5.82(3) ^{d)}	6.92(3)		7.93(9)	0
5a	^s 2.48(5)	^s 4.96(6)				–0.25	—	–10
b	^s 2.62(5)	^m 5.20(5)				^{e)}	7.97(3)	20
c	^s 2.59(5)	^s 5.19(4)				0.50	7.98(6)	0
d	^s 2.60(5)	^s 5.33(3)				0.40	7.97(9)	0

a) Multiplizität als hochgestellter Buchstabe vor dem Wert: m = Multiplett, s = Singulett.

b) Breite, unaufgelöste Signale.

c) Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit dem entsprechenden Äthoxycarbenkomplex.

d) Eindeutige Zuordnung nicht möglich.

e) Signal konnte nicht beobachtet werden.

Wie aufgrund bisheriger Erfahrungen zu erwarten war^{14,15)}, treten infolge des ausgeprägten Doppelbindungscharakters der C–N-Bindung bei den Aminocarbenkomplexen

¹³⁾ M. Leupold, Dissertation, Techn. Univ. München 1971.

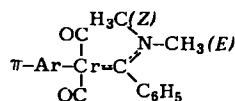
¹⁴⁾ E. Moser und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **13**, 387 (1968).

¹⁵⁾ E. O. Fischer, F. R. Kreißl, E. Winkler und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **105**, 588 (1972).

4a–d für die *N*-Methylgruppen zwei Signale auf. Die in Tab. 2 für diese Methylprotonen durchgeführte Signalzuordnung erfolgte in Anlehnung an frühere Untersuchungen¹⁵⁾ in der Art, daß beim Lösungsmittelwechsel $[D_6]$ Aceton nach $[D_6]$ Benzol die – abgesehen von einer generellen Hochfeldverschiebung – am stärksten verschobenen Signale den zum π -ArCr(CO)₂-Rest *E*-ständigen *N*-Methylgruppen zuzuordnen sind. In Tab. 3 sind die solvensinduzierten Verschiebungen zusammengefaßt.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen (τ -Werte) der NCH₃-Signale von **4a–d** in $[D_6]$ Aceton (I) sowie $[D_6]$ Benzol (II) sowie solvensinduzierte Verschiebungen Δ

		Z	Δ	E	Δ
4a	I	5.83		6.92	
	II	6.40	0.57	7.67	0.75
4b	I	5.90		6.95	
	II	6.45	0.55	7.70	0.75
4c	I	5.88		6.91	
	II	6.38	0.50	7.66	0.75
4d	I	–		6.92	
	II	–		7.60	0.68



Lediglich beim Komplex **4d** konnte wegen des geringen Abstands von 0.03 ppm der beiden gleich starken Signale für *Z*-NCH₃ und π -C₆H₅ noch keine eindeutige Zuordnung getroffen werden.

Für die NH₂-Protonen waren nur breite, unaufgelöste Signale geringer Intensität zu beobachten, die bei **5b** überhaupt nicht mehr in Erscheinung traten.

c) ¹³C-NMR-Spektren

Bei sämtlichen Verbindungen wirkt sich eine zunehmende Substitution des π -gebundenen Aromaten nur geringfügig mit 2–4 ppm auf die Größe der ¹³C-chemischen Verschiebung sämtlicher Kohlenstoffatome aus, sofern gleiche Carben- bzw. Carbinliganden betrachtet werden (Tab. 4). Im folgenden soll die Diskussion auf die Komplexe mit Benzol als π -gebundenem Liganden beschränkt bleiben.

Das Signal des Carbenkohlenstoffs in **2a** liegt mit $\delta = 347.73$ ppm im selben Bereich wie das anderer alkoxy-substituierter Carbenkomplexe^{16,17)}, wogegen die chemische Verschiebung der CO-Liganden um 19 ppm – verglichen mit dem *cis*-ständigen CO des Pentacarbonyl(carben)chrom-Komplexes – zu tieferem Feld abgesunken ist. Die C-Atome des π -gebundenen Liganden Benzol sind – verglichen mit denen des freien Aromaten¹⁸⁾ – um 35 ppm diamagnetisch verschoben.

Der auffälligste Unterschied des Spektrums des kationischen Carbinokomplexes **3a** im Vergleich zu **2a** ist das Fehlen des Signals der OCH₃-Gruppe sowie die Tieffeldverschiebung aller übrigen Signale, mit Ausnahme der Resonanzen der CO-Liganden und des C₁-Atoms der Phenylgruppe.

¹⁶⁾ C. G. Kreiter und V. Formáček, Angew. Chem. **84**, 155 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 141 (1972).

¹⁷⁾ D. J. Ciapenelli, F. A. Cotton und L. Kruczynski, J. Organomet. Chem. **50**, 171 (1973).

¹⁸⁾ G. B. Stothers, Carbon 13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.

Tab. 4. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen
 ($[\text{D}_6]$ Aceton, δ in ppm rel. zu $\text{CD}_3\text{COCD}_3 = 206.5$ ppm)

	Cr-C	Cr-CO	$\text{C}_1(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\text{C}_{o,m,p}(\text{C}_6\text{H}_5)$	Ar C-CH ₃	Ar C-H	OCH ₃	CH ₃ (Ar)	Temp. [°C]
2a	347.73	235.52	154.52	129.98 128.07 126.88	—	93.01	64.53	—	0
b	346.10	235.84	153.42	129.76 127.75 126.77	109.08	94.62 91.17 90.53	64.20	20.94	20
c	346.20	236.80	153.95	129.14 127.73 126.44	106.18	93.64	64.19	20.28	0
d	343.89	235.51	152.44	129.57 127.63 127.41	110.58	90.41	64.19	20.61	0
3a	349.11	224.94	146.83	135.07 132.80 129.68	—	111.12	—	—	-35
c	348.46	225.58	146.72	134.96 132.59 129.78	126.12	110.26	—	20.82	-35
d	347.82	226.56	146.07	134.94 132.91 129.78 ^{a)}	129.35 ^{a)}	107.13	—	21.15	-35
NCH ₃									
4a	295.06	238.52	155.24	128.60 124.71 120.61	—	89.87	49.95 ^{b)} 45.10 ^{c)}	—	-10
b	295.50	239.19	155.58	128.72 124.83 120.84	104.66	92.47 88.91 88.58	50.28 ^{b)} 45.32 ^{c)}	21.16	-10
c	297.12	240.05	155.90	128.93 125.26 121.49	104.44	91.06	51.04 ^{b)} 45.54 ^{c)}	20.62	-10
d	296.25	238.18	156.00	128.49 124.50 120.94	106.26	88.68	50.06 ^{b)} 45.20 ^{c)}	20.82	-10
5a	302.40	239.18	154.27	128.06 124.39	—	90.08	—	—	-20
b	302.30	239.40	154.18	127.96 124.40	106.71	93.33 87.83 86.21	—	20.83	-10
c	301.86	240.04	154.27	127.95 124.39	104.00	90.95	—	20.39	0
d	302.29	239.29	153.19	128.27 127.95 125.36	107.34	86.63	—	20.71	0

^{a)} Eindeutige Zuordnung nicht möglich.

^{b)} Z-NCH₃-Signal.

^{c)} E-NCH₃-Signal.

Beim Übergang eines sp^2 - zu einem sp -hybridisierten Kohlenstoffatom wird gewöhnlich eine Hochfeldverschiebung beobachtet, während eine positive Ladung eine paramagnetische Verschiebung zur Folge hat. Diese beiden gegenläufigen Effekte bedingen wohl, daß in **3a** das Signal des Carbinkohlenstoffatoms nur um 2 ppm nach tieferem Feld verschoben erscheint.

Die kräftige paramagnetische Verschiebung des Resonanzsignals der Kohlenstoffatome des Benzolliganden mit 18 ppm wird ebenfalls durch die positive Ladung des Gesamtkomplexes bedingt.

Die Signale der CO-Liganden sowie des C_1 -Atoms des Phenylrings erleiden eine diamagnetische Verschiebung um 8–10 ppm. Die gleiche Abschirmung beobachtet man für die *cis*-ständigen CO-Liganden sowie das C_1 -Atom beim Übergang von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbin)-¹⁹⁾ zu *trans*-Halogenotetracarbonyl(phenylcarbin)chrom¹¹⁾. Die Carbenkomplexe **4**, **5a** ergeben die für Aminocarben-Komplexe typischen Spektren. Die C_{Carben} -Resonanzen liegen bei 302 bzw. 295 ppm, je nachdem ob ein Amino- oder Dimethylaminocarben-Komplex vorliegt. Gegenüber dem Methoxycarben-Komplex wird eine Hochfeldverschiebung um 45–50 ppm beobachtet. Allgemein sind die Carbenkohlenstoffatome in Aminocarben-Komplexen stärker abgeschirmt als in Alkoxycarben-Komplexen. Dies wird der π -Donorbindung zwischen dem Heteroatom und dem Carbenkohlenstoff zugeschrieben, die bei Aminocarben-Komplexen ausgeprägter ist als bei Alkoxycarben-Komplexen^{16,17)}. Allerdings ist der Unterschied in der chemischen Verschiebung bei Pentacarbonylcarben-Komplexen noch größer.

Die Signale des π -gebundenen Aromaten erfahren in **4**, **5a** eine beträchtliche Hochfeldverschiebung, die Resonanzsignale der aromatischen Kohlenstoffatome erscheinen bei 90 ppm. Für die CO-Liganden wird eine Tieffeldverschiebung um 3 bzw. 5 ppm gegenüber **2a** und um 14 ppm gegenüber **3a** gemessen. Das entspricht den bisherigen Beobachtungen bei Carbonylkomplexen, wonach ein Ligand mit kleinerer π -Bindungsfähigkeit eine Tieffeldverschiebung der CO-Resonanzsignale zur Folge hat²⁰⁾. Wie schon aus dem ¹H-NMR-Spektrum ersichtlich, treten bei dem Dimethylaminocarben-Komplex **4a** *E*- und *Z*-ständige Methylgruppen auf, was auch an den beiden Signalen des ¹³C-Spektrums bei 49.95 und 45.10 ppm zu erkennen ist. Analog der Interpretation des ¹H-NMR-Spektrums¹⁷⁾ wird das Signal bei höherem Feld der *E*-NCH₃-Gruppe, das bei niederem Feld der *Z*-NCH₃-Gruppe zugeordnet.

Herrn Doz. Dr. C. G. Kreiter sind wir für interessante Diskussionen und Anregungen zu Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Chem. H.-J. Kalder und Herrn D. R. Davies danken wir für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren. Herrn M. Barth sind wir für seine Bemühungen um die teilweise schwierigen Mikroanalysen verbunden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und der BASF AG, Ludwigshafen, danken wir für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁹⁾ G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Waller und L. J. Todd, Inorg. Chem. 12, 1071 (1973).

²⁰⁾ L. J. Todd und J. R. Wilkinson, J. Organomet. Chem. 77, 1 (1974).

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektrometer IR 21 mit LiF-Optik der Firma Perkin-Elmer. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: 10–15proz. Lösungen, Jeol C60 HL-Gerät. — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker Spektrometer HFX 90. — Leitfähigkeitsmessungen: Wheatstonesche Brücke Philips PR 9500, platierte Leitfähigkeitszelle ($Z = 0.5\text{ cm}$).

Sämtliche Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Als Schutzgas diente von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreiter Stickstoff. Alle verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (über Na, CaH_2 , P_4O_{10}) und mit Stickstoff gesättigt. **1a**²¹⁾, **1d**²²⁾, LiC_6H_5 ²³⁾ und $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ ²⁴⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt, **1b** und **c** analog zu **1a**. Bortrichlorid wurde uns dankenwerterweise vom *Elektroschmelzwerk Kempten GmbH* zu Verfügung gestellt.

1. (π -Benzol)dicarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**2a**): 2.36 g (10.70 mmol) **1a** in 75 ml Äther werden unter starkem Rühren mit der äquimolaren Menge 0.5 M ätherischer LiC_6H_5 -Lösung versetzt. Bereits nach der Zugabe einiger Tropfen färbt sich die anfangs gelbe Lösung rot. Nach beendeter Zugabe erwärmt man 1 h unter Rückfluß. Dabei färbt sich die Lösung schwarzbraun. Anschließend wird der Äther i. Wasserstrahlvak. entfernt und der rotbraune Rückstand in 25 ml Wasser gelöst. Man versetzt mit $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ bis zur neutralen Reaktion, extrahiert den sich ölig abscheidenden Carbenkomplex mit 750 ml Äther, filtriert die organische Phase über wasserfreies Na_2SO_4 , engt sie auf 15–20 ml ein und chromatographiert über Al_2O_3 (Akt.-St. III) mit Pentan an einer wassergekühlten Säule (3.5 cm \times 80 cm). Mit reinem Pentan wandert zuerst eine hellgelbe Zone mit **1a**. Nachdem die erste Zone die Säule verlassen hat, wird der Carbenkomplex mit reinem Benzol eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. bei Raumtemp. hinterbleibt **2a** als dunkelbraunes Öl. Ausb. 1.66 g (50%, bez. auf **1a**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CrO}_3$ (306.1) Ber. C 62.76 H 4.57 Cr 16.99 O 15.64

Gef. C 62.73 H 4.70 Cr 16.11 O 15.60 Mol.-Masse 306 (MS)

2. Dicarbonyl(methoxyphenylcarben)(π -toluol)chrom(0) (**2b**): Aus 6.02 g (26.40 mmol) **1b** entsprechend 1. Braunes Öl, Ausb. 5.03 g (59%, bez. auf **1b**).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{CrO}_3$ (320.0) Ber. C 63.75 H 5.00 Cr 16.25

Gef. C 64.09 H 5.14 Cr 15.98 Mol.-Masse 320 (MS)

3. Dicarbonyl(methoxyphenylcarben)(π -*p*-xylo)chrom(0) (**2c**): Aus 5.00 g (20.70 mmol) **1c** wie unter 1. Aus Äther/Pentan schwarzbraune Kristalle, Schmp. 98–100°C (Zers.), Ausb. 3.26 g (47%, bez. auf **1c**).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CrO}_3$ (334.0) Ber. C 64.67 H 5.39 Cr 15.57

Gef. C 64.73 H 5.66 Cr 15.15 Mol.-Masse 334 (MS)

4. Dicarbonyl(π -mesitylen)(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**2d**): Aus 4.30 g (16.80 mmol) **1d** wie unter 1. Aus Äther/Pentan dunkelbraune Kristalle, Schmp. 103–105°C, Ausb. 2.92 g (49%, bez. auf **1d**).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{CrO}_3$ (348.0) Ber. C 65.51 H 5.75 Gef. C 65.52 H 5.75

5. (π -Benzol)dicarbonyl(phenylcarbin)chrom-tetrachlorborat (**3a**): In einer Kühlfritte (G3) werden bei -30°C ca. 3 ml Bortrichlorid in 15 ml Pentan vorgelegt und dazu portionsweise eine Lösung von 0.75 g (2.45 mmol) **2a** in 800 ml Pentan zugegeben. Dabei wird das Pentan stets teilweise wieder abgesaugt. Beim Zugeben entfärbt sich die braune Pentanlösung sofort unter Bildung

²¹⁾ M. D. Rausch, J. Org. Chem. **39**, 1787 (1974).

²²⁾ R. Nicholls und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1958**, 551.

²³⁾ G. Wittig, Angew. Chem. **53**, 243 (1940).

²⁴⁾ H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, J. Prakt. Chem. **147**, 257 (1937).

eines orangefarbenen Niederschlags. Nach beendeter Zugabe filtriert man das Pentan vollständig ab, wäscht den Filterkuchen zweimal mit kaltem Pentan und löst ihn mit wenig kaltem Methylenchlorid von der Fritte. Diese Lösung wird auf -78°C gekühlt. Nach einiger Zeit kristallisieren hellorangefarbene Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid mehrere Tage bei -30°C i. Hochvak. getrocknet werden. Bei -10°C beobachtet man beginnende Zersetzung unter Verfärbung und Zusammenklumpen der Kristalle. Ausb. ca. 640 mg (48 %, bez. auf **2a**).

$[\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{CrO}_2]\text{BCl}_4 \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (555.3) Ber. C 35.68 H 2.54 B 1.94 Cl 44.69 Cr 9.36
Gef. C 36.07 H 2.66 B 2.16 Cl 43.50 Cr 9.58

6. *Dicarbonyl(phenylcarbin)(π -*p*-xylol)chrom-tetrachlorborat (3c)*: Wie bei 5. aus 1.20 g (3.60 mmol) **2c** mit ca. 4 ml BCl_3 in Pentan. Die orangefarbenen Kristalle werden 6 h bei -30°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 625 mg (38 %, bez. auf **2c**).

$[\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{CrO}_2]\text{BCl}_4$ (456.9) Ber. C 44.68 H 3.31 B 2.37 Cl 31.03 Cr 11.38
Gef. C 44.33 H 3.48 B 2.50 Cl 30.70 Cr 11.38

7. *Dicarbonyl(π -mesitylen)(phenylcarbin)chrom-tetrachlorborat (3d)*: 950 mg (2.73 mmol) **2d** werden wie unter 5. mit ca. 3 ml BCl_3 in Pentan umgesetzt. 3 h Trocknen i. Hochvak. bei -40°C ergibt analysenreine orangefarbene Kristalle. Ausb. 680 mg (53 %, bez. auf **2d**).

$[\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{CrO}_2]\text{BCl}_4$ (469.9) Ber. C 46.00 H 3.64 B 2.30 Cl 30.17 Cr 11.06 O 6.80
Gef. C 45.61 H 3.76 B 2.30 Cl 30.50 Cr 11.21 O 7.10

8. (π -Benzol)dicarbonyl[(dimethylamino)phenylcarben]chrom(0) (**4a**): Zu 480 mg (0.86 mmol) **3a** werden in einem 100-ml-Schlenckrohr bei -78°C 5 ml Dimethylamin pipettiert. Die Reaktion setzt momentan unter Rotfärbung ein. Bei der gleichen Temp. wird 1 h gerührt, bis sich der Ausgangskomplex vollständig umgesetzt hat. Anschließend wird das Kühlbad entfernt und das überschüssige Amin i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Der tiefrote Reaktionsrückstand wird mit Benzol extrahiert und über eine G3-Fritte filtriert. Die Benzolphase wird eingengt und auf einer kühlbaren Säule (2.5 cm \times 30 cm) an Al_2O_3 (Akt.-St. III) mit Pentan bei 12°C chromatographiert. Mit reinem Pentan läuft eine kleine gelbe Zone (**1a**) voraus. Die zweite, in Pentan sehr langsam wandernde, rote Zone kann anschließend mit reinem Benzol eluiert werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemp. i. Hochvak. aus Äther große, rotorangefarbene Plättchen, Schmp. 112°C , Ausb. 255 mg (93 %, bez. auf **3a**)

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{CrNO}_2$ (319.3) Ber. C 63.94 H 5.37 Cr 16.29 N 4.39 O 10.02
Gef. C 63.80 H 5.41 Cr 16.21 N 4.28 O 9.95
Mol.-Masse 319 (MS)

9. *Dicarbonyl[(dimethylamino)phenylcarben](π -toluol)chrom(0) (4b)*: 380 mg (1.19 mmol) **2b** in 300 ml Pentan werden zu einer Lösung von ca. 1 ml BCl_3 in 20 ml Pentan bei -40°C gegeben. Es bildet sich ein wolkiger, orangefarbener Niederschlag. Die überstehende Pentanphase wird dekantiert und der schleimige Rückstand zweimal mit kaltem Pentan gewaschen. Anschließend gibt man bei -78°C 5 ml Dimethylamin zu und rührt $\frac{1}{2}$ h. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie bei 8. Aus Äther rote Kristalle, Schmp. 87°C , Ausb. 134 mg (34 %, bez. auf **2b**).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{CrNO}_2$ (333.4) Ber. C 64.83 H 5.74 Cr 15.59 N 4.22
Gef. C 64.62 H 5.80 Cr 15.58 N 4.10
Mol.-Masse 333 (MS)

10. *Dicarbonyl[(dimethylamino)phenylcarben](π -*p*-xylol)chrom(0) (4c)*: 720 mg (1.58 mmol) **3c** werden bei -78°C mit 10 ml Dimethylamin versetzt. Nach Weiterverarbeitung wie bei 8. orangefarbene Kristalle, Schmp. 118°C , Ausb. 479 mg (87 %, bez. auf **3c**).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{CrNO}_2$ (347.4) Ber. C 65.69 H 6.09 Cr 14.97 N 4.03 O 9.20
Gef. C 65.40 H 6.20 Cr 15.02 N 3.89 O 9.10
Mol.-Masse 347 (MS)

11. *Dicarbonyl[(dimethylamino)phenylcarben](π -mesitylen)chrom(0)* (**4d**): Die Umsetzung von 690 mg (1.47 mmol) **3d** mit 10 ml Dimethylamin analog 8. ergibt nadelige, rote Kristalle. Schmp. 121°C (Zers.), Ausb. 495 mg (93%, bez. auf **3d**).

$C_{20}H_{23}CrNO_2$ (361.4) Ber. C 66.47 H 6.41 Cr 14.39 N 3.88 O 8.85
Gef. C 66.38 H 6.35 Cr 14.49 N 4.10 O 8.70
Mol.-Masse 361 (MS)

12. (*Aminophenylcarben*)(π -benzol)*dicarbonylchrom(0)* (**5a**): Zu 40 ml flüss. Ammoniak werden bei -50°C 300 mg (0.54 mmol) **3a** gegeben. Der Beginn der Reaktion zeigt sich durch langsames Rotfärben des Kolbeninhalts an. Es wird 3 h bei -40°C gerührt, dann die Kühlung entfernt und das Ammoniak i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Nach Extraktion mit Benzol und Filtrieren über eine G3-Fritte wird der rote Komplex an Al_2O_3 (Akt.-St. V) mit Pentan chromatographiert. Nachdem eine kleine gelbe Zone (**1a**) die Säule verlassen hat, wird die folgende rote Zone mit reinem Benzol eluiert. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. i. Hochvak. abgezogen und der ölige Rückstand aus Äther umgefällt. Rote Kristalle, Schmp. 103°C (Zers.), Ausb. 133 mg (84%, bez. auf **3a**).

$C_{15}H_{13}CrNO_2$ (291.2) Ber. C 61.85 H 4.49 Cr 17.85 N 4.81 O 10.98
Gef. C 62.19 H 4.74 Cr 17.33 N 4.63 O 11.40
Mol.-Masse 291 (MS)

13. (*Aminophenylcarben*)*dicarbonyl*(π -toluol)*chrom(0)* (**5b**): 240 mg (0.75 mmol) **2b** werden analog 9. mit ca. 1 ml BCl_3 umgesetzt. Nach Reinigung wie dort fügt man 40 ml flüss. Ammoniak zu und arbeitet wie unter 12. weiter. Violettrote Kristalle, Schmp. 114°C, Ausb. 115 mg (50%, bez. auf **2b**).

$C_{16}H_{15}CrNO_2$ (305.3) Ber. C 62.94 H 4.95 Cr 17.03 N 4.58
Gef. C 62.66 H 5.04 Cr 16.72 N 4.73
Mol.-Masse 305 (MS)

14. (*Aminophenylcarben*)*dicarbonyl*(π -*p*-xylo)*chrom(0)* (**5c**): 750 mg (1.64 mmol) **3c** werden wie bei 12. mit 40 ml NH_3 zur Umsetzung gebracht und aufgearbeitet. Rote Kristalle. Schmp. 93°C. Ausb.: 334 mg (64%, bez. auf **3c**).

$C_{17}H_{17}CrNO_2$ (319.3) Ber. C 63.94 H 5.37 Cr 16.29 N 4.39 O 10.02
Gef. C 63.75 H 5.46 Cr 16.08 N 4.33 O 10.40
Mol.-Masse 319 (MS)

15. (*Aminophenylcarben*)*dicarbonyl*(π -mesitylen)*chrom(0)* (**5d**): 1.06 g (2.26 mmol) **3d** werden bei -50°C zu 40 ml flüss. NH_3 gegeben. Weiterverarbeitung wie bei 12. Violette Kristalle, Schmp. 181–182°C (Zers.), Ausb. 544 mg (72%, bez. auf **3d**).

$C_{18}H_{19}CrNO_2$ (333.3) Ber. C 64.85 H 5.75 Cr 15.60 N 4.20 O 9.59
Gef. C 65.00 H 6.06 Cr 15.73 N 4.11 O 9.80
Mol.-Masse 333 (MS)