

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XVII¹⁾**Ringsubstituierte *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)-Komplexe von Chrom und Wolfram**

Ernst Otto Fischer*, Anton Schwanzer, Helmut Fischer, Dietmar Neugebauer und Gottfried Huttner

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

Eingegangen am 1. April 1976

Die Darstellung und die spektroskopischen Eigenschaften einer Reihe von ringsubstituierten *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)-Komplexen $\text{Br}(\text{CO})_4\text{MCR}$ [$\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-}(p), \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}(p), \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-}(p), \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}(2,4,6), \text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}(p), \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{-}(o), \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-}(2,6), \text{C}_6\text{Cl}_5$] werden beschrieben und der Einfluß der Substituenten auf die ν_{CO} -Absorptionen und die ^{13}C -NMR-Signale diskutiert. Die Röntgenstrukturanalyse von *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}(p)$ ergibt für die $\text{Cr}-\text{C}_{\text{carbin}}$ -Bindung den extrem kurzen Abstand von 168 ± 2 pm.

Transition Metal Carbyne Complexes, XVII¹⁾**Ring-substituted *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbyne) Complexes of Chromium and Tungsten**

The preparation and spectroscopic properties of a series of ring-substituted *trans*-bromotetracarbonyl(phenylcarbyne) complexes $\text{Br}(\text{CO})_4\text{MCR}$ [$\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-}(p), \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}(p), \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-}(p), \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}(2,4,6), \text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}(p), \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{-}(o), \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-}(2,6), \text{C}_6\text{Cl}_5$] are described. The influence of the substituents on the ν_{CO} absorptions and on the ^{13}C n. m. r. signals is discussed. The X-ray structure analysis of *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}(p)$ reveals the extremely short $\text{Cr}-\text{C}_{\text{carbyne}}$ bond length of 168 ± 2 pm.

Durch Umsetzung von (Alkoxyorganylcarben)pentacarbonylchrom und -wolfram mit Bortrihalogeniden bei tiefen Temperaturen gelang es 1973 erstmals²⁾ Carbin-Komplexe zu isolieren, bei denen neben vier CO-Liganden jeweils ein Halogenoligand und eine durch eine formale Dreifachbindung an das Zentralmetall gebundene CR-Gruppe („Carbin“) *trans*-ständig zueinander an das Metall koordiniert sind. Inzwischen konnten die Darstellungsmethoden für diesen neuartigen Verbindungstyp ausgebaut und bedeutend erweitert werden^{3,4)}. Da die ersten Vertreter dieser Carbin-Komplexe jedoch sehr thermolabil waren, schien es wünschenswert, die Faktoren zu untersuchen, die die Stabilität dieser

¹⁾ XVI. Mittell.: E. O. Fischer, T. L. Lindner und F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 112, C 27 (1976).

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

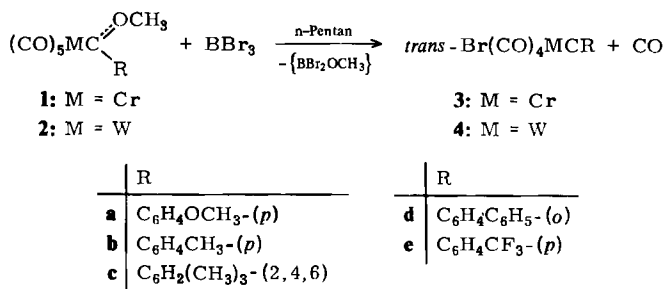
³⁾ E. O. Fischer und U. Schubert, J. Organomet. Chem. 100, 59 (1975).

⁴⁾ E. O. Fischer und G. Kreis, Chem. Ber. 109, 1673 (1976).

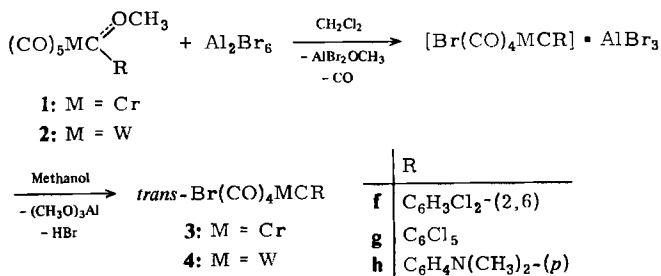
Komplexe beeinflussen. Eine der Möglichkeiten hierzu ist die gezielte Einführung verschiedener Substituenten am Phenylring von *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)-chrom und -wolfram und die Untersuchung der so abgewandelten Komplexe mit spektroskopischen und röntgenographischen Methoden. Über diese Arbeiten sowie deren Ergebnisse sei nachfolgend berichtet.

Präparative Ergebnisse

Versetzt man eine Lösung von (Arylmethoxycarben)pentacarbonylwolfram(0)- bzw. -chrom(0)-Komplexen in *n*-Pentan bei ca. -20°C tropfenweise mit einem geringen Überschuß von Bortribromid, so hellt sich die dunkelrote Lösung innerhalb weniger Minuten unter leichter Gasentwicklung auf und ein farbloser bis gelber Festkörper fällt aus. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Reaktionsmischung noch weitere 15 min gerührt, anschließend auf -78°C abgekühlt und dekantiert.



Da bei den chlosubstituierten Carben-Komplexen die Umsetzung nicht oder nur äußerst langsam erfolgt, ist an Stelle des BBr_3 Aluminiumbromid und wegen der besseren Löslichkeit von Al_2Br_6 in Methylchlorid dieses als Lösungsmittel zu verwenden. Bei dieser Reaktion bildet sich ein Addukt aus Carbin-Komplex und Aluminiumbromid. Nach beendeter Umsetzung wird das ausgefallene Addukt durch Zugabe von Methanol zerstört, wobei gleichzeitig überschüssiges Al_2Br_6 hydrolysiert wird.



Bei den [(Dimethylamino)phenyl]carben-Komplexen erfolgt in *n*-Pentan bei Zugabe von BBr_3 unmittelbar eine Quartärisierung des Aminostickstoffs. Dieses Addukt fällt aufgrund seiner außerordentlich geringen Löslichkeit sofort aus und ist somit einer weiteren Umsetzung zum Carbin-Komplex entzogen. Diese Schwierigkeit kann durch Ver-

wendung des polaren Methylchlorids an Stelle von n-Pentan als Lösungsmittel umgangen werden.

Eigenschaften

Die neuen Carbin-Komplexe sind diamagnetische, farblose bis gelbe, zum Teil sehr thermolabile Verbindungen. Das Labilitätsmaximum liegt dabei bei den unsubstituierten Verbindungen, während die [(Dimethylamino)phenyl]- und die (Pentachlorphenyl)-carbin-Komplexe deutlich stabiler sind, wobei letztere in sehr reinem Zustand selbst bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar sind. Weiterhin zeigt sich, daß die Wolframverbindungen stabiler sind als diejenigen mit Chrom als Zentralmetall. Alle Komplexe zersetzen sich jedoch beim Erwärmen unter N_2 in der zugeschmolzenen Kapillare ohne zu schmelzen.

Spektroskopische Untersuchungen

a) ν_{CO} -Absorptionsspektren

Die IR-Spektren der ringsubstituierten Phenylcarbin-Komplexe in Lösung (Hexan bzw. Methylchlorid) zeigen im ν_{CO} -Bereich jeweils zwei Absorptionen, und zwar eine sehr intensive Bande zwischen 2020 und 2061 cm^{-1} und eine zweite von sehr schwacher bis mittlerer Intensität im Bereich von 2101 bis 2137 cm^{-1} . Anzahl und Intensitätsverhältnis der Absorptionen in Verbindung mit den Ergebnissen der Elementaranalysen sprechen eindeutig für das Vorliegen einer *trans*-disubstituierten Tetracarbonylverbindung $(CO)_4ML^1L^2$ mit $L^1 \neq L^2$. Die Bande bei tieferen Wellenzahlen kann somit der E-, diejenige bei höheren Frequenzen der A_1 -Schwingung zugeordnet werden (Tab. 1). Ein Vergleich der Wellenzahlen zeigt, daß durch elektronenziehende Gruppen am Phenylring die ν_{CO} -Banden gegenüber den unsubstituierten Verbindungen nach höheren Frequenzen verschoben, d. h. die Rückbindungen vom Zentralmetall zu den CO-Liganden geschwächt werden und umgekehrt. Es fällt jedoch auf, daß die A_1 -Schwingungen der Chromcarbin-Verbindungen durchwegs bei niedrigeren Wellenzahlen, die E-Schwingungen dagegen bei höheren Frequenzen erscheinen als die der entsprechenden Wolframverbindungen. Die Differenzen [A_1 (cm^{-1}) - E (cm^{-1})] der beiden Schwingungen sind bei den Wolfram-Komplexen um ca. 20 cm^{-1} größer als bei denjenigen des Chroms.

Dieser Effekt läßt sich mit der Annahme erklären, daß die gegenseitige Wechselwirkung der CO-Gruppen bei den Wolframverbindungen stärker ausgeprägt sein muß als bei den Chromkomplexen, bedingt durch die gegenüber Chrom wesentlich voluminöseren d-Orbitale des Wolframs und die damit verbundenen besseren Überlappungsmöglichkeiten mit den π -Orbitalen der CO-Liganden. Als Folge davon sollten Schwingungen unterschiedlicher Symmetrie (A_1 bzw. E) auch verschieden stark beeinflußt werden.

b) FIR-Spektren

Die an einigen Carbin-Komplexen im fernen Infrarot-Bereich durchgeführten Messungen ergaben jeweils eine Absorption bei ca. 180 cm^{-1} (Tab. 1) für die Wolfram-Brom-Schwingung. Die Lage dieser Absorption wird jedoch durch Substitution des *para*-ständigen Wasserstoffs durch eine CH_3 - bzw. OCH_3 -Gruppe praktisch nicht beeinflußt.

Tab. 1. ν_{CO} -Absorptionen der *trans*-Br(CO)₄MCR-Komplexe in n-Hexan (a) bzw. CH₂Cl₂ (b) und $\nu_{\text{W-Br}}$ -Schwingungen (Polyethylen-Preßlinge) (in cm⁻¹)

M	R	A ₁	ν_{CO}	E	Lösungs- mittel	$\nu_{\text{W-Br}}$
Cr	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)	2101 w		2028 vs	b	
Cr	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6) ⁵⁾	2105 w		2041 vs	b	
		2105 w		2044 vs	a	
Cr	C ₆ H ₄ C ₆ H ₅ -(<i>o</i>)	2111 w		2043 vs	b	
Cr	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(<i>p</i>)	2110 w		2043 vs	b	
Cr	C ₆ H ₄ CH ₃ -(<i>p</i>) ⁵⁾	2110 vw		2049 vs	a	
Cr	C ₆ H ₅ ⁴⁾	2113 w		2051 vs	a	
Cr	C ₆ H ₄ CF ₃ -(<i>p</i>)	2116 vw		2049 vs	a	
Cr	C ₆ H ₃ Cl ₂ -(2,6)	2119 w		2058 vs	b	
Cr	C ₆ Cl ₅	2123 s		2061 vs	b	
W	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)	2113 w		2020 vs	b	
				2041 sh		
W	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	2119 w		2035 vs	a	
W	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(<i>p</i>)	2120 w		2035 vs	a	178
W	C ₆ H ₄ CH ₃ -(<i>p</i>)	2121 w		2037 vs	a	181
W	C ₆ H ₄ CF ₃ -(<i>p</i>)	2128 w		2045 vs	a	
W	C ₆ H ₅ ⁴⁾	2125 w		2040 vs	a	180
W	C ₆ H ₃ Cl ₂ -(2,6)	2132 w		2045 vs	b	
W	C ₆ Cl ₅	2137 w		2052 vs	b	

c) ¹³C-NMR-Spektren

Weitere interessante Aufschlüsse über die elektronische Struktur der neuen Verbindungen liefern die ¹³C-Kernresonanzspektren. Wie bereits bei *trans*-[Alkyl(bzw. Aryl)carbin]-tetracarbonylhalogenochrom- und -wolfram beobachtet, fallen auch bei den ringsubstituierten Phenylcarbin-Komplexen die ¹³C-Signale der vier *cis*-ständigen CO-Gruppen zusammen, wobei die Lage der Peaks durch die Substitution nicht beeinflusst wird (Tab. 2). Der Peak für das Carbin-Kohlenstoffatom erscheint ähnlich wie der für das C_{Carben} bei Carben-Komplexen stark tieffeldverschoben, was einen beträchtlichen Elektronenmangel dieses Atoms anzeigt. Vergleicht man jedoch das C_{Carbin}-Signal mit dem C_{Carben}-Peak der entsprechenden Ausgangscarben-Komplexe, dann beobachtet man in jedem Fall eine große Verschiebung des C_{Carben}- gegenüber dem C_{Carbin}-Signal nach tieferem Feld⁶⁾. Dies steht in Einklang mit Messungen, die bei rein organischen Verbindungen für sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome stärkere Entschirmung ergaben als für sp-hybridisierte⁷⁾.

Es zeigt sich, daß das Carbin-Kohlenstoffatom umso stärker abgeschirmt wird, je stärker elektronenziehend die Substituenten am Phenylring sind. Im Gegensatz dazu wurde bei den entsprechenden ringsubstituierten Aryl(methoxy)carben-Komplexen zunehmende Entschirmung beobachtet⁶⁾.

⁵⁾ F. R. Kreißl, unveröffentl. Arbeiten.

⁶⁾ G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller und L. J. Todd, Inorg. Chem. **12**, 1071 (1973).

⁷⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Spektren der $\text{Br}(\text{CO})_4\text{MCR}$ -Komplexe in CD_2Cl_2 bei -20°C , δ -Werte in ppm, bez. auf int. TMS

M	R	C_{Carbin}	C_{CO}	C_{Phenyl}	$\text{C}_{\text{Substituentengruppe}}$
Cr	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -(<i>p</i>)	296.90	208.97	134.21 110.47	40.56
Cr	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -(2,4,6) ⁵⁾	323.44	208.75	169.45 144.24 143.81 129.03	22.22 21.15
Cr	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -(<i>p</i>)	319.44	207.89	162.80 140.25 134.10 114.03	56.32
Cr	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(<i>p</i>) ⁵⁾	319.12	207.68	144.56 144.24 131.40 129.46	22.55
Cr	C_6H_5 ⁴⁾	318.15	207.46	146.18 133.02 131.40 128.81	
Cr	$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ -(<i>o</i>)	317.84	207.68	134.21; 130.00; 127.73;	133.67; 132.37 129.03; 128.60 127.19
Cr	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -(<i>p</i>)	312.43	206.92	148.02 131.62 126.01	
Cr	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ -(2,6)	302.18	207.24	138.41 132.80 128.60	
W	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -(<i>p</i>)	278.38	193.59	151.62 134.47 124.47 110.52	40.50
W	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -(2,4,6)	275.13	194.33	143.63 143.30 142.33 129.59	23.01
W	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -(<i>p</i>)	273.16	192.79	162.04 139.71 133.35 113.72	56.14
W	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(<i>p</i>)	271.43	191.27	142.73 141.54 129.78 127.84	20.93
W	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -(<i>p</i>)	266.15	191.82	131.19 125.36	
W	C_6H_5 ⁴⁾	271.30	192.30	146.60 131.50 131.00 128.50	
W	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ -(2,6)	256.37	192.18	140.83 137.70 131.66 128.42	

d) ¹H-NMR-Spektren

Die aus den ¹³C-NMR-Spektren gefolgerte, im Vergleich zu den Carben-C-Atomen der Ausgangsverbindungen relativ höhere Elektronendichte am Carbinkohlenstoffatom sollte sich auch durch eine Verschiebung der Resonanzen sowohl der Phenyl- als auch der Substituentenprotonen der Carbin-Komplexe gegenüber den entsprechenden Carben-Komplexen zu höherem Feld hin äußern. Man findet jedoch weder für die Phenyl- noch für die Substituentenprotonen charakteristische Verschiebungen (Tab. 3)⁸⁾.

Tab. 3. ¹H-NMR-Spektren von *trans*-Br(CO)₄MCR-Komplexen bei -20°C in [D₆]Aceton (a), CDCl₃ (b), CD₂Cl₂ (c). Multiplizität und Intensität in Klammern. Chem. Verschiebung relat. i. TMS

M	R	τ _{Aromat. Protonen}	τ _{Subst.-Protonen}	Lösungs- mittel
Cr	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)	2.43 (d, 2) 3.37 (d, 2)	6.76 (s, 6)	b
Cr	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(<i>p</i>)	2.25 (d, 2) 3.05 (d, 2)	6.03 (s, 3)	b
Cr	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6) ⁵⁾	3.12 (s, 2)	7.39 (s, 6) 7.75 (s, 3)	b
Cr	C ₆ H ₄ CH ₃ -(<i>p</i>) ⁵⁾	2.55 (q, 4)	7.56 (s, 3)	b
Cr	C ₆ H ₄ C ₆ H ₅ -(<i>o</i>)	2.20 (m)		a
Cr	C ₆ H ₅ ⁴⁾	2.45 (m)		c
Cr	C ₆ H ₄ CF ₃ -(<i>p</i>)	1.85 (q)		a
Cr	C ₆ H ₃ Cl ₂ -(2,6)	2.27 (br)		a
W	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)	2.60 (d, 2) 3.44 (d, 2)	6.87 (s, 6)	b
W	C ₆ H ₄ CH ₃ -(<i>p</i>)	2.46 (d, 2) 2.70 (d, 2)	7.59 (s, 3)	c
W	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	3.03 (s, 2)	7.43 (s, 6) 7.72 (s, 3)	c
W	C ₆ H ₅ ⁴⁾	2.45 (s)		c
W	C ₆ H ₄ CF ₃ -(<i>p</i>)	2.08 (q)		a
W	C ₆ H ₃ Cl ₂ -(2,6)	2.84 (br)		b

e) Massenspektren

Beim elektronenstoßinduzierten Zerfall zeigen die Carbin-Komplexe mit wenigen Ausnahmen ein recht einheitliches Verhalten. So findet man immer als Peak mit der höchsten Massenzahl das Molekülion Br(CO)₄MCR⁺. Daneben treten Ionen auf, die durch sukzessive Abspaltung der vier CO-Liganden entstehen. Im Gegensatz zu den unsubstituierten Phenylcarbin-Komplexen wird der Bromoligand immer nach den CO-Gruppen abgespalten⁹⁾. Eine Ausnahme bilden die Pentachlorphenyl-Verbindungen insofern, als hier zunächst alle fünf Chlorsubstituenten abgespalten werden. Besonders hinzuweisen ist noch darauf, daß bei allen Chromcarbin-Komplexen jeweils zwei intensive Peaks mit den Massenzahlen des dimeren Liganden (L₂⁺) und des einfachen Liganden (L⁺) auftreten (Tab. 4).

⁸⁾ Vgl. hierzu auch: E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller und R. D. Fischer, J. Organomet. Chem. **28**, 237 (1971).

⁹⁾ W. Kalbfus, Dissertation, Techn. Univ. München 1975.

Tab. 4. Massenspektren der Komplexe $\text{Br}(\text{CO})_4\text{MCR}$ (m/e -Werte, bez. auf ^{79}Br , ^{184}W , ^{35}Cl , ^{19}F), I^+ = Molekülion

M	R	I^+	$(\text{I} - \text{CO})^+$	$(\text{I} - 2\text{CO})^+$	$(\text{I} - 3\text{CO})^+$	$(\text{I} - 4\text{CO})^+$			
Cr	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-}(p)$	375	347	319	291	263	$\xrightarrow{-\text{N}(\text{CH}_3)_2}$	219	264 (L_2^+)
Cr	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-}(p)$	362	334	306	278	250	$\xrightarrow{-\text{OCH}_3}$	219	238 (L_2^+)
Cr	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-}(2,6)$	400	372	344	316	288	$\xrightarrow{-\text{Cl}}$	253	218 $\xrightarrow{-\text{C}}$ 206
Cr	C_6Cl_5	502	474	446	418	390	$\xrightarrow{-\text{Cl}}$	327	314 (L_2^+) 518 (L_2^+)
Cr	$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{-}(o)$	408	380	352	324	296	$\xrightarrow{-\text{C}_6\text{H}_5}$	219	330 (L_2^+)
W	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-}(p)$	507	479	451	423	395	$\xrightarrow{-\text{CH}_3}$	408	165 (L^+)
W	C_6Cl_5	634	606	578	550	522	$\xrightarrow{-\text{Cl}}$	487	452
W	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}(2,4,6)$	506	478	450	422	394	$\xrightarrow{-\text{CCH}_3}$	367	352
W	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-}(p)$	494	466	438	410	382	$\xrightarrow{-\text{CH}_3}$	367	339 $\xrightarrow{-\text{C}_2\text{H}_5}$ 313
W	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}(p)$	478	450	422	394	366	$\xrightarrow{-\text{H}}$	365	339 $\xrightarrow{-\text{C}_2\text{H}_5}$ 313
W	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}(p)$	532	504	476	448	420	$\xrightarrow{-\text{F}}$	401	341 $\xrightarrow{-\text{F}}$ 322
W	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-}(2,6)$	532	504	476	448	420	$\xrightarrow{-\text{Br}}$	341	306

f) Strukturanalyse von $\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -(*p*)

Die Strukturbestimmung dieser Verbindung sollte zeigen, ob die Substitution des Phenylrings durch eine CF_3 -Gruppe einen erkennbaren Einfluß auf die Geometrie des Moleküls ausübt.

Kristalldaten und Strukturbestimmung

$\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -(*p*), Mol.-Masse = 401.05, monoklin, Raumgruppe $P21/c$, $a = 1142 \pm 2$, $b = 1088 \pm 1$, $c = 1245 \pm 2$ pm, $\beta = 109.4 \pm 0.1^\circ$, $Z = 4$, $d_{\text{gem}} = 1.78 \pm 0.02$ (Flotation in wäßriger K_2HgI_4 -Lösung), $d_{\text{rönt}} = 1.826 \pm 0.009$ gcm $^{-3}$.

Auf einem Stoe-Zweikreisdiffraktometer ($\omega/2\theta$ -scan) wurden in den Schichten $0 \leq k \leq 12$ im Bereich $0 \leq \sin \vartheta/\lambda \leq 0.6$ bei $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ 893 unabhängige, von Null verschiedene ($I \geq 3\sigma$) Intensitäten gemessen.

Die Verarbeitung der Daten (keine Absorptionskorrektur) nach konventionellen Methoden führte zu einem Näherungsmodell, das nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einer Übereinstimmung von $R_1 = 0.08$ verfeinert werden konnte. Wasserstoffatome wurden in den berechneten Lagen bei den abschließenden Rechnungen mitgeführt. Ihre Parameter wurden nicht verfeinert. Die Restelektronendichte lag am Ende der Verfeinerung zwischen -940 e nm $^{-3}$ und 790 e nm $^{-3}$. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem TUMXR aus der eigenen Gruppe durchgeführt. Die Streufaktoren wurden einer Arbeit von Hanson et al. entnommen¹⁰⁾.

Ergebnisse

Die Abb. zeigt eine Ansicht des Moleküls. Tab. 5 enthält die Strukturparameter sowie die wichtigsten Abstände und Winkel.

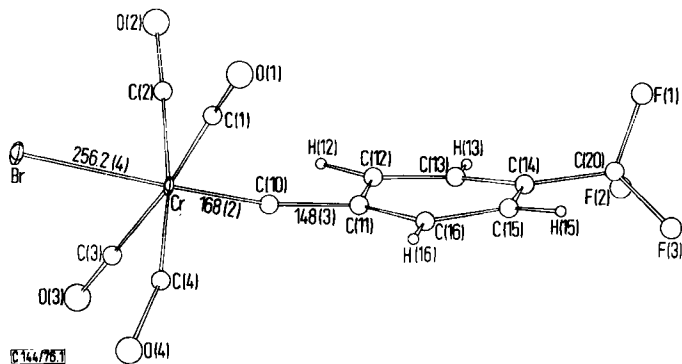


Abb.: Die Struktur von $\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -(*p*)

Der Komplex ist pseudooktaedrisch gebaut. Das Bromatom steht dem axialen Carbin-Liganden in *trans*-Stellung gegenüber; die vier äquatorialen Oktaederpositionen werden von Carbonylgruppen besetzt. Wie in den anderen bisher untersuchten Carbin-Carbonyl-Metallkomplexen mit Metallen der sechsten Nebengruppe¹¹⁻¹³⁾ ist der Metall-Carbin-

¹⁰⁾ H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta Crystallogr. 17, 1040 (1965).

¹¹⁾ G. Hüttner, H. Lorenz und W. Gartzke, Angew. Chem. 86, 667 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 609 (1974).

¹²⁾ E. O. Fischer, G. Hüttner, W. Kleine und A. Frank, Angew. Chem. 87, 781 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 760 (1975).

¹³⁾ G. Hüttner und A. Frank, unveröffentl. Ergebnisse.

kohlenstoff-Abstand ungewöhnlich kurz (168(2) pm) und liegt innerhalb von drei Standardabweichungen in dem Bereich, der für die anderen bisher untersuchten Carbin-Carbonyl-Chromkomplexe mit den Carbin-Gruppen CH_3-C ($\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ 169(1), 168(3) pm¹¹⁾, $\text{Et}_2\text{N}-\text{C}$ ($\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ 172(1) pm¹²⁾ und $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}$ (168(3)¹³⁾ beobachtet wurde. Ein spezifischer Einfluß der Substitution des Phenylrestes durch die CF_3 -Gruppierung auf die Bindungslänge läßt sich daher nicht feststellen.

Tab. 5. Strukturparameter von $\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}(p)^a$

Atom	x/a	y/b	z/c	b_{11} (B)	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}	Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
Cr	0,1775(3)	0,3911(4)	0,3875(4)	5,9(4)	0,9(5)	1,7(4)	0,9(3)	0,5(3)	0,2(3)	Br-Cr-C(1)	82,3(7)	Cr-C(10)-C(11)	171(3)
Br	0,0735(2)	0,6019(2)	0,3370(5)	7,6(5)	1,6(2)	2,5(3)	1,2(2)	0,6(2)	0,1(2)	Br-Cr-C(2)	87,6(8)	C(10)-C(11)-C(12)	118(2)
C(1)	0,105(2)	0,350(2)	0,125(2)	25(4)	7(2)	3(3)	-5(2)	9(2)	0(2)	Br-Cr-C(3)	91,2(8)	C(10)-C(11)-C(16)	119(2)
C(2)	0,419(2)	0,513(2)	0,371(2)	2(2)	6(2)	19(4)	0(1)	1(2)	3(2)	Br-Cr-C(4)	85,6(7)	C(12)-C(11)-C(16)	123(2)
C(3)	0,245(2)	0,455(2)	0,639(2)	12(2)	9(2)	0(2)	1(2)	0(2)	0(2)	C(10)-Cr-C(1)	99(1)	C(11)-C(12)-C(13)	117(2)
C(4)	0,079(2)	0,297(2)	0,390(2)	14(3)	6(2)	3(2)	1(2)	6(2)	-1(2)	C(10)-Cr-C(2)	94(1)	C(12)-C(13)-C(14)	122(2)
C(10)	0,244(2)	0,253(2)	0,425(2)	8(5)	2(2)	2(5)	3(2)	-2(2)	1(1)	C(10)-Cr-C(3)	87(1)	C(13)-C(14)-C(15)	118(2)
C(1)	0,122(2)	0,374(2)	0,230(3)	2,1(5)						C(10)-Cr-C(4)	93(1)	C(14)-C(15)-C(16)	121(2)
C(2)	0,330(3)	0,467(3)	0,379(3)	2,8(6)						C(1)-Cr-C(2)	173(1)	C(15)-C(16)-C(11)	116(2)
C(3)	0,228(3)	0,426(2)	0,541(3)	2,8(6)						C(2)-Cr-C(4)	173(1)	C(20)-C(14)-C(13)	121(2)
C(4)	0,013(2)	0,333(2)	0,380(3)	1,9(5)						C(1)-Cr-C(2)	89(1)	C(20)-C(14)-C(15)	120(2)
C(11)	0,295(2)	0,132(2)	0,471(2)	0,8(4)						C(1)-Cr-C(4)	89(1)	F(1)-C(20)-F(2)	105(2)
C(12)	0,397(2)	0,127(2)	0,571(2)	1,2(4)						C(2)-Cr-C(3)	89(1)	F(1)-C(20)-F(3)	107(2)
C(13)	0,441(2)	0,012(2)	0,615(3)	2,1(5)						C(10)-C(11)	148(3)	F(2)-C(20)-F(3)	112(3)
C(14)	0,374(2)	-0,093(3)	0,575(2)	2,9(6)						C(11)-C(12)	141(3)	Cr-C(1)-C(1)	168(2)
C(15)	0,266(2)	-0,085(2)	0,477(3)	1,9(5)						C(12)-C(13)	139(3)	Cr-C(2)-C(2)	178(3)
C(16)	0,228(2)	0,027(2)	0,423(3)	2,3(5)						C(13)-C(14)	137(4)	Cr-C(3)-C(3)	173(2)
C(20)	0,413(3)	-0,213(2)	0,631(3)	2,8(6)						C(14)-C(15)	142(4)	Cr-C(4)-C(4)	178(2)
F(1)	0,396(2)	-0,306(2)	0,594(2)	5,8(5)						Cr-C(10)	168(2)		
F(2)	0,540(2)	-0,212(1)	0,686(2)	3,9(4)						C(16)-C(11)	138(3)		
F(3)	0,355(2)	-0,320(2)	0,699(2)	4,3(4)						C(14)-C(20)	148(4)		
H(12)	0,437	0,204	0,610	5						C(20)-F(1)	136(4)		
H(13)	0,524	0,006	0,674	5						C(20)-F(2)	136(3)		
H(14)	0,217	-0,161	0,447	5						C(20)-F(3)	129(4)		
H(15)	0,155	0,032	0,351	5									

^{a)} Die in Klammern angegebenen Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen der Parameter in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle. Die anisotropen Temperaturparameter b_{ij} beziehen sich auf die Formel: $T = \exp[-(h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{13} + 2klb_{23})]$.

Die beobachtete Bindungslänge spricht für die Beschreibung der Metall-Carbin-Bindung durch das Modell einer Dreifachbindung. Die Abweichung der $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{Cr}$ -Gruppierung von der Linearität ($\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{Cr}$ 171(2)°), die analog auch für $\text{I}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ¹¹⁾ beobachtet worden war, dürfte auf Gittereffekte zurückzuführen sein, zumal für $\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$ ein streng linearer Bau der Metall-Carbingruppierung beobachtet wird ($\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{Cr}$ 180°¹³⁾), ohne daß die $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Bindungslänge ($\text{Cr}-\text{C}$ 168(3) pm¹³⁾) signifikant von dem hier gefundenen Wert abweicht.

Herrn Dr. F. R. Kreißl und Herrn D. R. Davies sind wir für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren sehr zu Dank verpflichtet. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie, die BASF Aktiengesellschaft und das Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften förderten diese Arbeit in großzügiger Weise.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Im ν_{CO} -Bereich mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21 (LiF-Prisma), im fernen Infrarot mit einem Polytec-Fourier-Transform-Interferometer FIR-30. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 oder Jeol C-60 HL bzw. Varian EM 360 (Raumtemp.-Messungen). — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HFX-90 bei 22,63 MHz. — Massenspektren: Atlas-CH4-Gerät, Ionenquelle TO4, Ofenschiffchen.

Darstellung der Verbindungen: Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium, Tetraphosphordecaoxid) und stickstoffgesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt, 0,06–0,20 mm) wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Die Ausbeuten sind auf die Ausgangshexacarbonyl-, bzw. -carben-Komplexe bezogen.

p-Tolylolithium¹⁴⁾, Mesityllithium¹⁵⁾, 4-Methoxyphenyllithium¹⁶⁾, 4-(Dimethylamino)phenyllithium¹⁷⁾, 4-(Trifluormethyl)phenyllithium⁷⁾, 2-Biphenyllithium¹⁸⁾, Pentachlorphenyllithium¹⁹⁾, Trimethyloxonium-tetrafluoroborat²⁰⁾, Pentacarbonyl{[4-(dimethylamino)phenyl]methoxycarben}chrom(0)⁷⁾, Pentacarbonyl[methoxy(pentachlorphenyl)carben]wolfram(0)²¹⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. Bortribromid wurde uns freundlicherweise vom *Elektroschmelzwerk Kempfen GmbH* zur Verfügung gestellt.

1. Carbenpentacarbonyl-Komplexe

1a) *Pentacarbonyl[(2,6-dichlorphenyl)methoxycarben]chrom(0)* (1f): Zu 3,4 g (15 mmol) 1-Brom-2,6-dichlorbenzol in 50 ml Ether tropft man langsam unter Rühren bei -60°C 15 mmol *n*-Butyllithium. Nach weiterem 30 min Rühren wird diese Reaktionsmischung auf -78°C gekühlt und anschließend zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 3,3 g (15 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 300 ml Ether gegeben. Im Verlauf von ca. 2 h wird die Reaktionsmischung dann auf Raumtemp. erwärmt, wobei sie sich gelb färbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. wird der gelb-braune Rückstand in 100 ml Wasser gelöst und portionsweise mit $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ versetzt, bis die wäbr. Phase schwach sauer reagiert. Durch Zugabe von Na_2CO_3 wird die wäbr. Lösung wieder alkalisch gemacht und dann mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, über Na_2SO_4 filtriert und auf ca. 10 ml i. Wasserstrahlvak. eingeengt. Bei der Chromatographie dieser Lösung auf Kieselgel (Säule: $l = 20\text{ cm}$, $\varnothing = 2,5\text{ cm}$) in Pentan/ CH_2Cl_2 (4 : 1) erhält man zwei rote Zonen. Die erste, die Hauptmenge enthaltende Zone wird aufgefangen. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Pentan erhält man rote Kristalle. Ausb. 4,1 g (72%), Schmp. 89°C .

IR (ν_{CO} , Hexan): 2070 m, 1996 vw, 1969 vs, 1953 vs cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\tau = 5.57$ (s, CH_3), 2.32 (m, C_6H_3).

$\text{CrC}_{13}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_6$ (381.1) Ber. C 40.97 H 1.59 Cl 18.61 Cr 13.64 O 25.19
Gef. C 41.22 H 1.79 Cl 17.90 Cr 13.32 O 24.80
Mol.-Masse 380 (MS, bez. auf ^{35}Cl)

1b) *[(2-Biphenyl)methoxycarben]pentacarbonylchrom(0)* (1d): Wie bei 1a) werden 50 mmol 2-Biphenyllithium mit 8,8 g (40 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 200 ml Ether bei -78°C umgesetzt und aufgearbeitet. Bei der Chromatographie analog 1a) (Säule: $l = 100\text{ cm}$, $\varnothing 2,5\text{ cm}$) mit Pentan erhält man zwei rote Zonen, wobei die zweite, etwas hellere Zone, das Produkt enthält. Rote Kristalle. Ausb. 2,1 g (14%), Schmp. 49°C .

IR (ν_{CO} , Hexan): 2063 m, 1992 vw, 1960 vs, 1955 sh, 1948 vs, 1934 sh cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\tau = 5.36$ (s, CH_3), 2.55 (m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{CrC}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (388.3) Ber. C 58.77 H 3.12 Cr 13.39 O 24.72
Gef. C 58.25 H 3.24 Cr 13.26 O 24.80 Mol.-Masse 388 (MS)

¹⁴⁾ H. Gilman, W. Langham und F. W. Moore, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2327 (1940).

¹⁵⁾ S. Dixon, J. Org. Chem. 21, 400 (1956).

¹⁶⁾ H. Gilman, W. Langham und H. B. Willis, J. Amer. Chem. Soc. 62, 346 (1940).

¹⁷⁾ H. Gilman und I. Banner, J. Amer. Chem. Soc. 62, 344 (1940).

¹⁸⁾ G. Wittig, G. Pieper und G. Fuhrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 73, 1193 (1940).

¹⁹⁾ M. D. Rausch, F. E. Tibbetts und H. B. Gordon, J. Organomet. Chem. 5, 493 (1966).

²⁰⁾ H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kronig und E. Pfeil, J. Prakt. Chem. 147, 257 (1937).

²¹⁾ M. D. Rausch, G. A. Moser und C. F. Meade, J. Organomet. Chem. 51, 1 (1973).

1c) *Pentacarbonyl[methoxy(4-methoxyphenyl)carben]wolfram(0)* (**2a**): Wie bei 1a) werden 15 mmol 4-Methoxyphenyllithium mit 5.3 g (15 mmol) $W(CO)_6$ bei Raumtemp. umgesetzt und aufgearbeitet (Chromatographie bei $-15^\circ C$). Rote Kristalle. Ausb. 3.2 g (45%), Schmp. $116^\circ C$.

IR (ν_{CO} , Hexan): 2066 m, 1978 vw, 1951 sh, 1938 vs cm^{-1} . — 1H -NMR (CD_3COCD_3): $\tau = 6.00$ (s, *p*- OCH_3), 5.05 (s, OCH_3), 2.83 (d, C_6H_4), 1.89 (d, C_6H_4).

$WC_{14}H_{10}O_7$ (474.1) Ber. C 35.47 H 2.13 O 23.62

Gef. C 35.50 H 2.15 O 23.70 Mol.-Masse 474 (MS, bez. auf ^{184}W)

1d) *Pentacarbonyl[methoxy(p-tolyl)carben]wolfram(0)* (**2b**): Analog 1a), jedoch bei Raumtemp., werden 15 mmol *p*-Tolyllithium mit 5.3 g (15 mmol) $W(CO)_6$ in Ether umgesetzt und aufgearbeitet. Dunkelrote Kristalle. Ausb. 2.4 g (35%), Schmp. $97^\circ C$.

IR (ν_{CO} , Hexan): 2068 m, 1980 vw, 1953 sh, 1938 vs cm^{-1} . — 1H -NMR (CD_3COCD_3): $\tau = 7.56$ (s, CCH_3), 5.05 (s, OCH_3), 2.59 (d, C_6H_4), 2.22 (d, C_6H_4).

$WC_{14}H_{10}O_6$ (458.1) Ber. C 36.71 H 2.20 O 20.96 W 40.13

Gef. C 37.18 H 2.36 O 20.80 W 40.40

Mol.-Masse 458 (MS, bez. auf ^{184}W)

1e) *Pentacarbonyl(mesitylmethoxycarben)wolfram(0)* (**2c**): Analog 1a) werden 15 mmol Mesityllithium mit 5.3 g (15 mmol) $W(CO)_6$ bei Raumtemp. umgesetzt und aufgearbeitet. Orangerote Kristalle. Ausb. 1.8 g (25%), Schmp. $88.5^\circ C$.

IR (ν_{CO} , Hexan): 2072 m, 1988 vw, 1959 sh, 1947 vs cm^{-1} . — 1H -NMR (CD_3COCD_3): $\tau = 7.77$ (s, CCH_3), 7.66 (s, CCH_3), 5.77 (br, OCH_3), 2.99 (s, C_6H_2).

$WC_{16}H_{14}O_6$ (486.1) Ber. C 39.53 H 2.90 O 19.75 W 37.82

Gef. C 39.61 H 2.93 O 19.90 W 38.30

Mol.-Masse 486 (MS, bez. auf ^{184}W)

1f) *Pentacarbonyl{methoxy[4-(trifluormethyl)phenyl]carben}wolfram(0)* (**2e**): Analog 1a) werden 15 mmol 4-(Trifluormethyl)phenyllithium mit 5.3 g (15 mmol) $W(CO)_6$ bei Raumtemp. in 450 ml THF umgesetzt und aufgearbeitet. Dunkelrote Kristalle. Ausb. 3.1 g (40%), Schmp. $84^\circ C$.

IR (ν_{CO} , Hexan): 2073 m, 1965 s, 1953 sh, 1946 vs cm^{-1} . — 1H -NMR (CD_3COCD_3): $\tau = 5.03$ (s, CH_3), 2.14 (q, C_6H_4).

$WC_{14}H_7F_3O_6$ (512.1) Ber. C 32.84 H 1.38 F 11.13 O 18.75 W 35.90

Gef. C 33.00 H 1.47 F 10.90 O 18.43 W 36.20

Mol.-Masse 512 (MS, bez. auf ^{184}W , ^{19}F)

1g) *Pentacarbonyl[(2,6-dichlorphenyl)methoxycarben]wolfram(0)* (**2f**): Analog 1a) werden 15 mmol 2,6-Dichlorphenyllithium mit 5.3 g (15 mmol) $W(CO)_6$ umgesetzt und aufgearbeitet. Rote Kristalle. Ausb. 3.4 g (44%), Schmp. $96^\circ C$.

IR (ν_{CO} , Hexan): 2076 m, 1992 w, 1966 vs, 1946 s, 1938 sh cm^{-1} . — 1H -NMR (CD_3COCD_3): $\tau = 5.38$ (s, CH_3), 2.39 (m, C_6H_3).

$WC_{13}H_6Cl_2O_6$ (512.9) Ber. C 30.44 H 1.18 Cl 13.82 O 18.71 W 35.84

Gef. C 30.77 H 1.16 Cl 14.00 O 18.20 W 35.00

Mol.-Masse 512 (MS, bez. auf ^{184}W , ^{35}Cl)

1h) *Pentacarbonyl{[4-(dimethylamino)phenyl]hydroxycarben}wolfram(0)*: Wie bei 1a) werden 15 mmol 4-(Dimethylamino)phenyllithium mit 5.3 g (15 mmol) $W(CO)_6$, jedoch bei Raumtemp., umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 80 ml Wasser aufgeschlämmt, mit sov. $KHSO_4$ versetzt bis die wäbr. Phase neutral reagiert und dann mehrfach mit Ether extrahiert. Aufarbeitung und Chromatographie [bei $-30^\circ C$ mit CH_2Cl_2 /Pentan (5:1)] wie bei 1a). Man eluiert nur eine rote Zone. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan (1:10) und Trocknen

i. Hochvak. (1 d) bei -30°C . Hellrote thermolabile Kristalle. Ausb. 2.8 g (39%), Schmp. 75°C (Zers.).

IR (ν_{CO} , Hexan): 2064 m, 1972 s, 1944 sh, 1927 vs cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\tau = 9.15$ (s, OH), 6.73 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.02 (d, C_6H_4), 1.68 (d, C_6H_4).

$\text{WC}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_6$ (473.1) Ber. C 35.54 H 2.34 N 2.96 O 20.29 W 38.86
Gef. C 35.51 H 2.45 N 2.92 O 20.60 W 39.10
Mol.-Masse 473 (MS, bez. auf ^{184}W)

2. *trans*-(Arylcarbin)bromotetracarbonyl-Komplexe

2a) *trans*-Bromotetracarbonyl[(4-methoxyphenyl)carbin]chrom (3a): Zu 1.8 g (5.0 mmol) **1a** in 60 ml Pentan tropft man langsam bei -20°C 0.5 ml (5 mmol) BBr_3 . Während sich die rote Lösung langsam aufhellt, fällt gleichzeitig ein hellgelber Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Fällung kühlt man auf -100°C ab, dekantiert die überstehende Lösung und trocknet die rohen Kristalle bei -25°C i. Hochvak. Zur Reinigung wird der Komplex auf Kieselgel (Säule: $l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 2.5 \text{ cm}$) bei -25°C in CH_2Cl_2 /Ether (10:1) chromatographiert. Bei der Umsetzung durch teilweise Zersetzung entstehendes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sowie eventuell nicht umgesetzter Ausgangscomplex-Komplex lassen sich wegen ihrer wesentlich höheren Laufgeschwindigkeiten im Vorlauf abtrennen. Sobald die hellgelbe Zone des Carbinkomplexes im letzten Drittel der Säule angekommen ist, hebt man die in der obersten Kieselgelschicht festgehaltenen, nichtwandernden Zersetzungsprodukte ab und eluiert anschließend den Carbinkomplex mit Ether. Das Lösungsmittel wird i. Hochvak. abgezogen, der Rückstand in 2 ml CH_2Cl_2 wieder gelöst und mit ca. 20 ml Pentan versetzt. Nach Vermischen und Abkühlen der Lösung auf -100°C fallen feine Nadeln aus. Man dekantiert die überstehende Lösung, wäscht noch zweimal mit je 10 ml Pentan von -100°C und trocknet schließlich das Produkt bei -25°C i. Hochvak. Ausb. 1.1 g (58%).

$\text{CrC}_{12}\text{H}_7\text{BrO}_5$ (363.1) Ber. C 39.70 H 1.94 Br 22.01 Cr 14.32
Gef. C 39.40 H 1.91 Br 21.60 Cr 14.29
Mol.-Masse 362 (MS, bez. auf ^{79}Br)

2b) *trans*-[(2-Biphenyl)carbin]bromotetracarbonylchrom (3d): 1.3 g (3.5 mmol) **1d** werden mit 0.35 ml (3.5 mmol) BBr_3 analog 2a) umgesetzt. Nach Chromatographie in CH_2Cl_2 /Pentan (1:2), Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Pentan (1:20) und Trocknen i. Hochvak. (1 d) erhält man gelbe Kristalle, die am Licht schnell grün werden. Ausb. 0.5 g (37%).

$\text{CrC}_{17}\text{H}_9\text{BrO}_4$ (409.2) Ber. C 49.90 H 2.22 Br 19.53 Cr 12.71 O 15.64
Gef. C 49.88 H 2.29 Br 19.10 Cr 12.68 O 15.85
Mol.-Masse 408 (MS, bez. auf ^{79}Br)

2c) *trans*-Bromotetracarbonyl[4-(trifluormethyl)phenyl]carbin]chrom (3e): Entsprechend 2a) werden zu 1.2 g (3.0 mmol) **1e** in 50 ml Pentan 0.3 ml (3 mmol) Bortribromid bei -20°C getropft. Damit die Reaktion anspringt, erwärmt man kurzzeitig auf $+15^{\circ}\text{C}$. Sobald ein hellgelber Niederschlag den Beginn der Reaktion anzeigt, kühlt man wieder auf -20°C ab und rührt noch 30 min bei dieser Temp. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie in CH_2Cl_2 /n-Pentan (1:1). Umkristallisieren aus Methylenchlorid/n-Pentan (1:10) und Trocknen i. Hochvak. liefern gelbe Kristalle. Ausb. 1.0 g (79%).

$\text{CrC}_{12}\text{H}_4\text{BrF}_3\text{O}_4$ (401.1) Ber. C 35.96 H 1.01 Br 19.92 Cr 12.96 F 14.21
Gef. C 35.91 H 1.06 Br 19.40 Cr 12.93 F 14.10
Mol.-Masse 400 (MS, bez. auf ^{79}Br , ^{19}F)

2d) *trans*-Bromotetracarbonyl[(2,6-dichlorphenyl)carbin]chrom (3f): Zu 2.5 g (6.5 mmol) **1f** in 100 ml CH₂Cl₂ wird bei -78°C unter heftigem Rühren mit dem Spatel solange fein gepulvertes Al₂Br₆ in kleinen Portionen zugegeben, bis die anfangs rote Lösung orange gefärbt ist. Man engt die Lösung i. Hochvak. bei -50°C auf 10 ml ein und gibt 20 ml Methanol zu, worauf sofort der Carbinkomplex gelb ausfällt. Nach Abkühlen auf -100°C wird das überstehende Lösungsmittel dekantiert, der Komplex in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst und an Kieselgel in CH₂Cl₂/Pentan (3:1) bei -25°C chromatographiert. Zum Umkristallisieren löst man die Substanz in möglichst wenig Methylchlorid und fällt sie durch Zugabe von ca. 20 ml n-Pentan bei -80°C aus. Man dekantiert die überstehende Lösung und trocknet die Kristalle i. Hochvak. bei -30°C (1 d). In Lösung und im Licht färbt sich der Carbinkomplex auch bei -25°C langsam grün. Ausb. 1.8 g (68%).

CrC₁₁H₃BrCl₂O₄ (401.9) Ber. C 32.87 H 0.75 Br 19.88 Cl 17.64 Cr 12.94 O 15.92
Gef. C 32.67 H 0.87 Br 20.80 Cl 15.70 Cr 12.86 O 16.00
Mol.-Masse 400 (MS, bez. auf ³⁵Cl, ⁷⁹Br)

2e) *trans*-Bromotetracarbonyl[(pentachlorphenyl)carbin]chrom (3g): 0.8 g (1.7 mmol) **1g** werden in 10 ml Methylchlorid analog 2d) mit 0.7 g Aluminiumbromid umgesetzt. Die zunächst erhaltene schwarze Lösung, die Addukte des Carbinkomplexes mit Al₂Br₆ enthält, wird auf 3 ml eingengt und mit 10 ml Methanol versetzt, wobei der Carbinkomplex als gelber Niederschlag ausfällt. Zur Reinigung wird noch 2 mal mit je 10 ml Methanol bei -80°C gewaschen. Anschließend löst man den Carbinkomplex in 2 ml CH₂Cl₂, überschichtet die gelbe Lösung mit 10 ml Pentan und stellt das Schlenkrohr ohne durchzumischen in ein Dewar-Gefäß mit Trockeneis. Im Verlauf von einer Woche kristallisiert der Carbinkomplex analysenrein in gelben Nadeln aus, die zu Boden sinken. Man dekantiert die überstehende Lösung und trocknet die Kristalle 1 d bei -25°C i. Hochvak. Ausb. 0.6 g (72%).

CrC₁₁BrCl₅O₄ (505.3) Ber. C 26.12 Br 15.80 Cl 35.14 Cr 10.28 O 12.65
Gef. C 26.15 Br 15.40 Cl 34.40 Cr 9.99 O 12.70
Mol.-Masse 502 (MS, bez. auf ³⁵Cl, ⁷⁹Br)

2f) *trans*-Bromotetracarbonyl{[4-(dimethylamino)phenyl]carbin}chrom (3h): Ähnlich wie bei 2e) werden 1.8 g (5.1 mmol) **1e** in 20 ml CH₂Cl₂ mit 2.1 g Aluminiumbromid umgesetzt und aufgearbeitet. Lange gelbe Nadeln. Ausb. 0.9 g (47%).

CrC₁₃H₁₀BrNO₄ (376.1) Ber. C 41.51 H 2.68 Br 21.24 Cr 13.82 N 3.72 O 17.01
Gef. C 41.27 H 2.69 Br 20.90 Cr 13.81 N 3.56 O 17.20
Mol.-Masse 375 (MS, bez. auf ⁷⁹Br)

2g) *trans*-Bromotetracarbonyl[(4-methoxyphenyl)carbin]wolfram (4a): Analog 2a) werden 2.0 g (4.2 mmol) **2a** in 60 ml Pentan gelöst und mit 0.4 ml (4 mmol) BBr₃ umgesetzt. Die entsprechende Aufarbeitung ergibt schwach-gelbe, nadelförmige Kristalle. Ausb. 1.6 g (77%).

WC₁₂H₇BrO₅ (494.9) Ber. C 29.12 H 1.43 Br 16.15 O 16.16 W 37.15
Gef. C 29.24 H 1.48 Br 16.20 O 16.15 W 36.20
Mol.-Masse 494 (MS, bez. auf ¹⁸⁴W, ⁷⁹Br)

2h) *trans*-Bromotetracarbonyl[(p-tolyl)carbin]wolfram (4b): 1.0 g (2 mmol) **2b** wird in 50 ml Pentan bei -15°C analog 2a) langsam mit 0.2 ml (2 mmol) BBr₃ versetzt und aufgearbeitet. Gelbliche, nadelförmige Kristalle. Ausb. 0.7 g (67%).

WC₁₂H₇BrO₄ (478.9) Ber. C 30.09 H 1.47 Br 16.68 O 13.36 W 38.39
Gef. C 30.28 H 1.52 Br 16.50 O 13.50 W 39.10
Mol.-Masse 478 (MS, bez. auf ¹⁸⁴W, ⁷⁹Br)

2i) *trans*-Bromotetracarbonyl(*mesitylcarbin*)wolfram (4c): Man setzt 1.5 g (3.0 mmol) **2c** mit 0.3 ml (3 mmol) BBr_3 wie bei **2a**) in Pentan um und erhält nach Reinigung des braunen Rohproduktes hellgelbe, lange nadelige Kristalle. Ausb. 1.1 g (70%).

$\text{WC}_{14}\text{H}_{11}\text{BrO}_4$ (507.0) Ber. C 33.17 H 2.19 Br 15.76 O 12.62 W 36.26
Gef. C 33.39 H 2.26 Br 16.20 O 12.75 W 35.20
Mol.-Masse 506 (MS, bez. auf ^{184}W , ^{79}Br)

2k) *trans*-Bromotetracarbonyl{[4-(trifluormethyl)phenyl]carbin}wolfram (4e): Entsprechend **2c**) wird 1.0 g (2 mmol) **2e** mit 0.2 ml (2 mmol) BBr_3 in Pentan bei -20°C umgesetzt und das Reaktionsprodukt durch Chromatographie und Umkristallisieren gereinigt. Gelbe Kristalle. Ausb. 0.6 g (58%).

$\text{WC}_{12}\text{H}_4\text{BrF}_3\text{O}_4$ (532.9) Ber. C 27.05 H 0.76 Br 14.99 F 10.69 O 12.01 W 34.50
Gef. C 27.25 H 0.94 Br 13.60 F 10.50 O 12.20 W 33.90
Mol.-Masse 532 (MS, bez. auf ^{184}W , ^{79}Br , ^{19}F)

2l) *trans*-Bromotetracarbonyl[(2,6-dichlorphenyl)carbin]wolfram (4f): Zu 1.5 g (3.0 mmol) **2f** in 40 ml Methylenchlorid werden analog **2d**) 1.7 g Aluminiumbromid gegeben, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt. Diese wird auf 10 ml eingeengt und dann mit 20 ml Methanol versetzt. Der Carbinkomplex fällt als rein gelber Niederschlag aus. Chromatographie und Umkristallisieren liefern schließlich gelbe, nadelige Kristalle, die in trockenem Zustand relativ stabil sind, sich jedoch gelöst bei Raumtemp. innerhalb von 10 min zersetzen. Ausb. 0.9 g (58%).

$\text{WC}_{11}\text{H}_3\text{BrCl}_2\text{O}_4$ (533.8) Ber. C 24.75 H 0.57 Br 14.97 Cl 13.28 O 11.99 W 34.44
Gef. C 24.70 H 0.60 Br 14.50 Cl 13.30 O 12.10 W 34.20
Mol.-Masse 532 (MS, bez. auf ^{184}W , ^{79}Br , ^{35}Cl)

2m) *trans*-Bromotetracarbonyl[(pentachlorphenyl)carbin]wolfram (4g): Ähnlich wie bei **2e**) werden 0.8 g (1.3 mmol) **2g** in 20 ml CH_2Cl_2 mit 0.7 g Al_2Br_6 umgesetzt. Nach Reinigung des Rohproduktes erhält man gelbe Kristalle, die in Substanz wenig temperatur- und luftempfindlich sind. Ausb. 0.6 g (73%).

$\text{WC}_{11}\text{BrCl}_5\text{O}_4$ (637.1) Ber. C 20.74 Br 12.54 Cl 27.82 O 10.04 W 28.86
Gef. C 20.77 Br 11.70 Cl 28.30 O 10.40 W 28.50
Mol.-Masse 635 (MS, bez. auf ^{184}W , ^{35}Cl , ^{79}Br)

2n) *trans*-Bromotetracarbonyl{[4-(dimethylamino)phenyl]carbin}wolfram (4h): 1.3 g (2.8 mmol) $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-}(p)]$ werden bei -78°C in Methylenchlorid, wie unter **2e**), mit 1.4 g Aluminiumbromid umgesetzt. Sobald die rote Farbe nach braun umgeschlagen ist, gibt man 50 ml Pentan zu. Es fällt ein brauner Niederschlag aus, der 2 mal mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. 1 d getrocknet wird. Wie die Elementaranalyse und das ν_{CO} -Absorptionsspektrum zeigen, erhält man so das AlBr_3 -Addukt $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-}(p) \cdot \text{AlBr}_3$, das wie bei **2e**) mit Methanol behandelt wird. Gelbe nadelige Kristalle. Ausb. 0.7 g (50%).

$\text{WC}_{13}\text{H}_{10}\text{BrNO}_4$ (508.0) Ber. C 30.74 H 1.98 Br 15.73 N 2.76 O 12.60 W 36.19
Gef. C 30.73 H 2.02 Br 15.40 N 2.76 O 13.10 W 36.60
Mol.-Masse 507 (MS, bez. auf ^{184}W , ^{79}Br)

[144/76]