

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XVIII<sup>1)</sup>**Carbonylsubstitutionen an *trans*-Bromotetracarbonyl-(phenylcarbin)-Komplexen von Chrom und Wolfram**

Ernst Otto Fischer\*, Alexander Ruhs und Fritz Roland Kreißl

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

Eingegangen am 21. Mai 1976

*trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)-Komplexe von Chrom und Wolfram reagieren mit verschiedenen Donoren L ( $L = P(C_6H_5)_3$ ,  $As(C_6H_5)_3$ ,  $Sb(C_6H_5)_3$ ,  $P(i-C_3H_7)_3$ ,  $P(OC_6H_5)_3$ ,  $t-C_4H_9NC$ ,  $C_5H_5N$ , *o*-Phenanthrolin) unter Substitution einer bzw. zweier CO-Gruppen (1–20). Bei der Umsetzung von Trimethylphosphin mit *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram erfolgt zusätzlich Addition an den Carbinkohlenstoff (21, 22). Darstellungsbedingungen, Eigenschaften sowie spektroskopische Daten der neuen Carbinkomplexe werden angegeben.

Transition Metal Carbyne Complexes, XVIII<sup>1)</sup>**Reactions Involving Replacement of Carbonyl Groups in *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbyne) Complexes of Chromium and Tungsten**

Reaction of *trans*-bromotetracarbonyl(phenylcarbyne) complexes of chromium and tungsten with different donor molecules L ( $L = P(C_6H_5)_3$ ,  $As(C_6H_5)_3$ ,  $Sb(C_6H_5)_3$ ,  $P(i-C_3H_7)_3$ ,  $P(OC_6H_5)_3$ ,  $t-C_4H_9NC$ ,  $C_5H_5N$ , *o*-phenanthroline) results in the replacement of one or two carbonyl groups (1–20). In the reaction of *trans*-bromotetracarbonyl(phenylcarbyne)tungsten with trimethylphosphine an addition to the carbyne carbon also occurs (21, 22). Conditions of preparation, properties, and spectroscopic data of the new carbyne complexes are reported.

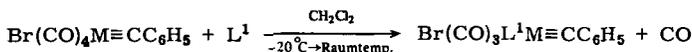
Bisherige Untersuchungen an neutralen Übergangsmetall-Carbin-Komplexen galten vor allem Reaktionen am Carbinliganden und am dazu *trans*-ständigen Halogen<sup>2)</sup>. Einen weiteren Einblick in das Reaktionsverhalten eröffnet die Klärung der Frage, ob die Substitution von CO-Liganden ohne Zerstörung der Halogen-Metall-Carbin-Struktur möglich ist.

Durch Umsetzung von *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>MCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (M = Cr, W) mit der äquivalenten Menge des Donors L<sup>1</sup> ( $L^1 = P(i-C_3H_7)_3$ ,  $P(C_6H_5)_3$ ,  $As(C_6H_5)_3$ ,  $Sb(C_6H_5)_3$ ,  $P(OC_6H_5)_3$ ) erhielten wir unter Verdrängung eines CO-Liganden in sehr guten Ausbeuten Komplexe des allgemeinen Typs *mer*-Br(CO)<sub>3</sub>L<sup>1</sup>MCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Einzelne Vertreter dieser Klasse konnten bereits auf anderem Weg durch die Reaktion von *cis*-trimethylphosphin-substituierten Carbenkomplexen mit Bortrihalogeniden erhalten werden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> XVII. Mitteil.: E. O. Fischer, A. Schwanzer, H. Fischer, D. Neugebauer und G. Huttner, Chem. Ber. 110, 53 (1977).

<sup>2)</sup> E. O. Fischer und U. Schubert, J. Organomet. Chem. 100, 59 (1975).

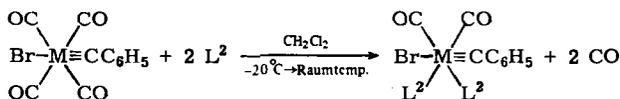
<sup>3)</sup> E. O. Fischer und K. Richter, Chem. Ber. 109, 2547 (1976).



1-10

$\text{L}^1 =$	$\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$
$\text{M} = \text{Cr}$	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
$\text{M} = \text{W}$	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>

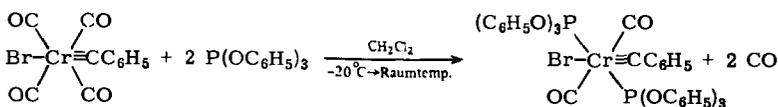
Setzt man die Donoren  $\text{L}^2$  ( $\text{L}^2 = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , *o*-Phenanthrolin(ophen),  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ ,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  in großem Überschuß ein, so erfolgt unter Eliminierung zweier CO-Moleküle die Bildung der doppelt substituierten Carbinkomplexe 11–19. Mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  wird beim Chrom-Carbin-Komplex keine Zweitsubstitution beobachtet, was wohl auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Aus den IR-Spektren im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich der Komplexe 11–19 kann im übrigen geschlossen werden, daß sich die verbliebenen CO-Liganden in *cis*-Stellung zueinander befinden.



11-19

$2 \text{L}^2 =$	$2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	ophen	$2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$2 \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$2 \text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}$	$2 \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$
$\text{M} = \text{Cr}$	<b>11</b>	<b>12</b>			<b>13</b>	
$\text{M} = \text{W}$	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>

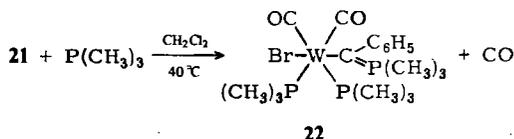
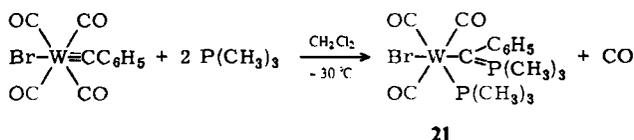
Durch Umsetzung von  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$  mit einem großen Überschuß an  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  erhält man eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Br}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CrCC}_6\text{H}_5$ , deren in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommenes IR-Spektrum im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich überraschend nur eine Bande zeigt, was in diesem Fall auf eine *trans*-Stellung der beiden CO-Liganden hinweist.



20

Frühere Untersuchungen haben ergeben, daß Trimethylphosphin mit *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$  zu einem einfachen 1:1-Carbinkomplex-Phosphin-Addukt reagiert<sup>4)</sup>. Versetzt man eine Lösung des entsprechenden Wolfram-Carbin-Komplexes mit Trimethylphosphin, so hellt sich die Lösung unter leichter Gasentwicklung auf. Dieser der Darstellung substituierter Carbinkomplexe ähnliche Reaktionsverlauf legt die Vermutung nahe, daß bei der Umsetzung ebenfalls Substitution von CO-Liganden erfolgt ist. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur erhält man zwei Verbindungen, die nach Reinigung in gelben Nadeln anfallen. Ihre spektroskopischen Daten zeigen, daß neben der Substitution eines bzw. zweier CO-Liganden auch die Addition von Trimethylphosphin am Carbinkohlenstoff erfolgt ist.

<sup>4)</sup> F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. **99**, 305 (1975).



### Eigenschaften

Die gelben bzw. roten Komplexe 1–20 lösen sich gut in Methylenchlorid, in Aceton und Ether dagegen nur mäßig. In gesättigten Kohlenwasserstoffen, aber auch in Wasser sind sie praktisch unlöslich. Kryoskopische Mol.-Masse-Bestimmungen an 6 und 10 bestätigten die monomere Struktur.

Mit Ausnahme der Verbindungen 3, 4, 11 und 14 sind alle substituierten Komplexe thermisch stabiler als die entsprechenden unsubstituierten Verbindungen, sie zersetzen sich jedoch beim Erwärmen in einer zugeschmolzenen Kapillare ohne zu schmelzen. Weiterhin zeigt sich, daß die Wolframverbindungen stabiler sind als diejenigen mit Chrom als Zentralmetall. Dies trifft vor allem auch auf die Komplexe 21 und 22 zu, die bei  $-25^\circ\text{C}$  selbst in Lösung stabil sind, während Trimethylphosphin-Addukte der Chrom-Carbin-Komplexe nur bei Temperaturen unter  $-50^\circ\text{C}$  gehandhabt werden können.

### Spektroskopische Untersuchungen

#### a) $\nu\text{CO}$ -Absorptionsspektren

Berücksichtigt man allein die lokale  $C_{2v}$ -Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts, so sind für einen Komplex der Zusammensetzung *mer*- $\text{Br}(\text{CO})_3\text{LMCC}_6\text{H}_5$  gemäß gruppentheoretischen Überlegungen drei infrarotaktive CO-Streckschwingungen zu erwarten. Die in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommenen IR-Spektren der neuen Verbindungen 1–10 zeigen im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich jedoch nur zwei Banden. Es muß angenommen werden, daß die Streckschwingungen der Rassen  $A_1^{(1)}$  und  $B_1$  hier so nahe beieinander liegen, daß sie in dem polaren Lösungsmittel nicht mehr getrennt beobachtet werden können. Ein Zusammenfallen beider Banden kann auch bei anderen Verbindungen, die drei CO-Liganden in meridionaler Anordnung enthalten, festgestellt werden<sup>3)</sup>. In Nujol findet man durchwegs alle drei CO-Streckschwingungen (Tab. 1).

Bei disubstituierten Carbinkomplexen sind prinzipiell zwei Isomere möglich, in denen die verbleibenden CO-Liganden entweder *cis*- oder *trans*-Positionen einnehmen. Die IR-Spektren im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich liefern wesentliche Informationen darüber, welcher Substitutionstyp vorliegt. So zeigt die Verbindung 20 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lediglich eine CO-Streckschwingung bei  $1987 \text{ cm}^{-1}$ , was nur durch die axiale Lage der beiden CO-Gruppen erklärt werden kann. Für zueinander *cis*-ständige CO-Liganden in Komplexen des Typs  $\text{Br}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{MCC}_6\text{H}_5$  sind dagegen zwei Absorptionsbanden – eine kürzerwellige sym-

metrische und eine längerwellige asymmetrische – annähernd gleicher Intensität zu erwarten<sup>5)</sup>. Die entsprechenden Werte dieser Verbindungen sind aus Tab. 2 ersichtlich.

Tab. 1.  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionen der *mer*-Br(CO)<sub>3</sub>LMCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Komplexe sowie der Verbindung 21 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. Nujol ( ) (in cm<sup>-1</sup>)

	M	L	A <sub>1</sub> <sup>(2)</sup>	A <sub>1</sub> <sup>(1)</sup>	B <sub>1</sub>
1	Cr	P( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	2062 m (2049)	1998 s (1988)	1998 s (1968)
2	Cr	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2070 m (2078)	2008 s (2016)	2008 s (1984)
3	Cr	As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2071 m (2079)	2008 s (2020)	2008 s (1988)
4	Cr	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2070 m (2072)	2008 s (2016)	2008 s (1990)
5	Cr	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2082 m (2070)	2022 s (2016)	2022 s (1995)
6	W	P( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	2049 m (2059)	1985 s (1980)	1985 s (1961)
7	W	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2078 m (2076)	1998 s (2004)	1998 s (1974)
8	W	As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2079 m (2076)	2000 s (2005)	2000 s (1976)
9	W	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2079 m (2072)	2002 s (2008)	2002 s (1978)
10	W	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2088 m (2075)	2013 s (2008)	2013 s (1988)
21	W	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2021 m (2012)	1926 s (1926)	1893 s (1880)

Tab. 2.  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionen der Br(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>MCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Komplexe 11–19 sowie von Verbindung 22 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (in cm<sup>-1</sup>)

	M	L	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>
11	Cr	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	1998 s	1923 s
12	Cr	ophen	1996 s	1920 s
13	Cr	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NC	2022 s	1972 s
14	W	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	1984 s	1897 s
15	W	ophen	1985 s	1897 s
16	W	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2004 s	1934 s
17	W	As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2004 s	1933 s
18	W	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NC	2012 s	1956 s
19	W	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2033 s	1981 s
22	W	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1927 s	1827 s

Ein Vergleich der in Tab. 1 und 2 aufgeführten IR-Daten analog gebauter Verbindungen ergibt:

<sup>5)</sup> D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1967.

a) Mit steigendem  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptorverhältnis des Liganden L ist ein Absinken entsprechender Wellenzahlen, gleichbedeutend mit einer Zunahme der Rückbindung vom Zentralmetall zu den verbleibenden CO-Liganden, zu beobachten.

b) Die  $\nu_{\text{CO}}$ -Werte substituierter Wolfram-Carbin-Komplexe sind um ca.  $10-20 \text{ cm}^{-1}$  kleiner als die der Chromverbindungen.

c) Die Addition von Trimethylphosphin an den Carbinkohlenstoff und die damit verbundene Ladungsübertragung auf den Carbin-Liganden hat ein starkes Absinken der Wellenzahlen zur Folge.

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

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der neuen Verbindungen, die lediglich aromatische Protonen enthalten, zeigen in  $[\text{D}_6]$ Aceton Multiplets im Bereich von  $\delta = 7.45-7.68 \text{ ppm}$ , die Daten aller übrigen Komplexe sind in Tab. 3 aufgeführt.

Wie zu erwarten, werden die Signale der Methylprotonen bei den Verbindungen 21 und 22 durch die Wechselwirkung mit den Phosphoratomen aufgespalten. Man findet für direkt am Zentralmetall koordinierte Trimethylphosphin-Gruppen charakteristische  $^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten von  $7-9 \text{ Hz}$ , während die Kopplungskonstante von  $12 \text{ Hz}$  auf einen vierbindigen Phosphor mit positiver Aufladung hinweist. Die unterschiedliche chemische Verschiebung aller Trimethylphosphin-Gruppen im Spektrum von 22 zeigt weiterhin, daß auch die beiden am Zentralmetall koordinierten Trimethylphosphin-Liganden magnetisch nicht äquivalent sind. Die  $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ -Ebene kann demzufolge nicht mit der Winkelhalbierenden, gebildet aus den  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden und dem Zentralmetall, zusammenfallen.

Tab. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, aufgenommen in  $[\text{D}_6]$ Aceton (a) bzw.  $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid (b) bei  $-30^\circ\text{C}$  ( $\delta$ -Werte, bez. auf int. TMS, Intensitäten und Multiplizität in ( ), Kopplungskonstanten in [ ])

	$\delta$ arom. Protonen	$\delta$ aliph. Protonen	LM
1	7.50 (5m)	1.40 (18 dd) [13.5 Hz]* [7.5 Hz]** 2.46 (3m)	a
6	7.48 (5m)	1.44 (18 dd) [13.5 Hz]* [7.5 Hz]** 2.45 (3m)	a
12	7.00 (5m) 7.64 (4m) 8.25 (2m) 9.20 (2m)		b
15	6.88 (5m) 7.70 (4m) 8.30 (2m) 9.36 (2m)		b
13	7.57 (5m)	1.63 (18s)	a
18	7.50 (5m)	1.70 (18s)	a
21	7.35 (5m)	1.72 (9d) [9 Hz]*** 1.77 (9d) [12 Hz]***	b
22	7.40 (5m)	0.98 (9d) [7.5 Hz]*** 1.65 (9d) [8 Hz]*** 1.87 (9d) [12 Hz]***	b

\*) =  $^3J_{\text{P}-^1\text{H}}$

\*\*\*) =  $^3J_{^1\text{H}-^1\text{H}}$

\*\*\*\*) =  $^2J_{\text{P}-^1\text{H}}$

c)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Substitution von CO-Liganden in Carbinkomplexen bewirkt eine Änderung der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung aller Kohlenstoffatome, dagegen ist nur eine geringe Abhängigkeit der Resonanzlage von der Art des neuen Substituenten festzustellen. Die Komplexe mit meridionaler Anordnung der drei CO-Liganden liefern erwartungsgemäß zwei Carbonylsignale, die gegenüber dem Carbonylsignal des Ausgangscarbin-komplexes um 5–8 bzw. 9–10 ppm zu tieferen Feldstärken verschoben sind. Das Signal mit der kleineren Intensität und der größeren Verschiebung ist dem CO-Liganden in *trans*-Stellung zum neuen Substituenten zuzuordnen. Alle disubstituierten Carbinkomplexe besitzen zwei äquivalente CO-Gruppen, deren Resonanz eine Tieffeldverschiebung bis zu 14 ppm zeigt. Im Gegensatz dazu erfährt das Signal des Carbinkohlenstoffs bei Chrom-Carbin-Komplexen in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad eine Verschiebung zu höherem Feld. Sie beträgt für Monosubstitution 5–6, für Disubstitution bis zu 14 ppm.

In einigen Fällen ist die Löslichkeit der neuen Komplexe zu gering, um die Aufnahme eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums zu ermöglichen. So auch bei Verbindung 21, deren Toly-carbin-Analoges jedoch bessere Lösungseigenschaften aufweist<sup>6)</sup>. Im Spektrum dieses Komplexes können alle Signale eindeutig zugeordnet werden. Das Resonanzsignal bei 13.1 ppm ist mit 53.7 Hz in ein Dublett aufgespalten, was die Anwesenheit eines verbindigen Phosphoratoms mit positiver Aufladung beweist<sup>7)</sup>.

Tab. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Chem. Verschiebungen relat.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$  ppm, Kopplungskonstanten in ( ),  $-30^\circ\text{C}$ )

	$\delta\text{C}_{\text{Carbin}}$	$\delta\text{CO}_{\text{trans}}$ zu L	$\delta\text{CO}_{\text{cis}}$ zu L	$\delta\text{C}_{\text{aryl}}$	$\delta\text{C}_{\text{alkyl}}$
2	313.0 (24.4)	217.8 (12.2)	213.2 (19.1)	146.1, 135.2, 133.9, 130.5, 128.7	
3	313.0	218.4	213.2	146.3, 135.5, 133.5, 131.1, 130.3, 129.1, 128.4	
4	313.2	217.0	215.6	146.4, 131.8, 128.3, 135.8, 130.5, 129.6	
5	313.3 (34.2)	214.4 (14.6)	211.0 (26.9)	151.2, 131.3, 130.3, 128.4, 125.9, 121.7	
7	271.3 (9.8)	201.7	199.9 (7.3)	147.6, 135.0–128.0	
8	270.4	200.9	199.4	147.5, 135.0, 133.5, 130.7, 130.1, 129.2, 128.3	
9	270.0	199.3	199.5	147.8, 136.0, 131.5, 130.9, 130.7, 130.3, 129.8, 129.6, 128.3	
11	303.2	230.4		147.1, 137.9, 128.5, 153.6, 129.1, 124.5	
12	304.5	232.6		154.6, 158.1, 146.3, 139.4, 130.9, 130.2, 129.3, 128.1, 126.4	
13	310.4	220.6		146.6, 129.2, 129.5, 128.3	57.5, 30.4
18	266.9	207.1		149.3, 129.5, 128.2	57.9, 30.4

<sup>6)</sup> F. R. Kreißl, W. Uedelhofen und A. Ruhs, J. Organomet. Chem. 113, C55 (1976).

<sup>7)</sup> F. J. Weigert und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 91, 4940 (1969).

## Diskussion

Die thermische Substitution von CO-Liganden in Übergangsmetallkomplexen erfordert in der Regel hohe Temperaturen, liefert geringe Produktmengen und wird oft begrenzt durch die Thermolabilität der Substanzen. *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)-Komplexe von Chrom und Wolfram reagieren dagegen bereits bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit hohen Ausbeuten. Die Reaktion verläuft dabei teilweise so rasch, daß die entsprechenden monosubstituierten Verbindungen nicht isoliert werden können.

Durch Substituenten, die, verglichen mit CO-Liganden, ein größeres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptorverhältnis besitzen, wird die thermische Stabilität der Carbinkomplexe beträchtlich erhöht. Ein Ansteigen des Zersetzungspunktes wird auch beobachtet, wenn man Carbinkomplexe unter CO-Druck erhitzt<sup>8)</sup>. Diese Ergebnisse lassen erkennen, daß die M-CO-Bindung den labilsten Teil der Carbinkomplexe darstellt.

Der Reaktionsablauf wird sowohl von sterischen als auch elektronischen Effekten bestimmt. Donorliganden verstärken die Rückbindung zum *trans*-ständigen CO-Liganden. Eine Zweitsubstitution erfolgt deshalb gewöhnlich in *cis*-Stellung, sofern sie aufgrund der räumlichen Ausdehnung der Donormoleküle und der Größe des Zentralmetalls möglich ist. Der sterisch anspruchsvolle Triphenylphosphit-Ligand besitzt im Vergleich mit den anderen eingesetzten Donoren ein  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptorverhältnis, das dem des CO-Liganden am nächsten kommt, wodurch die Bildung der *trans*-disubstituierten Verbindung **20** erklärt werden kann.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, mit LiF-Optik. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: JEOL C-60 HL. –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker HFX-90.

Alle Arbeiten 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 (Säule:  $l = 20\text{ cm}$ ,  $\varnothing = 2,5\text{ cm}$ ).

Die Darstellung der eingesetzten Carbinkomplexe erfolgte nach Literaturangaben<sup>9)</sup>.

1. *mer*-Bromotricarbonyl(phenylcarbin)(triphenylphosphin)chrom (**2**): In einem 100-ml-Rundkolben mit Magnetrührer und Hg-Überdruckventil werden 720 mg (2,15 mmol) *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrC}_6\text{H}_5$  und 590 mg (2,30 mmol)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in ca. 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Man rührt 1 h und erwärmt dann langsam auf Raumtemp. Sobald die CO-Entwicklung zum Stillstand gekommen ist, wird rasch auf  $-25^{\circ}\text{C}$  gekühlt und anschließend über eine mit Kieselgel gefüllte Säule mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan (1:1) bei  $-25^{\circ}\text{C}$  chromatographiert. Das im Überschuß eingesetzte Phosphin und nichtumgesetzter Carbinkomplex lassen sich im Vorlauf abtrennen. Nachdem die den gewünschten Komplex enthaltende gelbe Zone weitgehend in die Säule eingewandert ist, werden geringe Mengen bei der Reaktion entstandener Nebenprodukte mit Hilfe von Fortunapipetten abgehoben und verworfen. Der Carbinkomplex kann jetzt mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether (1:1) bei  $-35^{\circ}\text{C}$  eluiert werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert

<sup>8)</sup> E. O. Fischer, A. Däweritz und W. R. Wagner, unveröffentl. Ergebnisse.

<sup>9)</sup> 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).

man aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan um. Man erhält gelbe Kristalle, die i. Hochvak. mehrere h bei  $-25^\circ\text{C}$  getrocknet werden. Ausb. 600 mg (50%, bez. auf  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{CrC}_{28}\text{H}_{20}\text{BrO}_3\text{P}$  (567.3) Ber. Cr 9.16 C 59.28 H 3.55 Br 14.08 O 8.46 P 5.46  
Gef. Cr 9.29 C 59.10 H 3.77 Br 13.60 O 9.00 P 5.59

2. *mer-Bromotricarbonyl(phenylcarbin)(triphenylarsin)chrom* (3): Zu einer Lösung von 2.5 g (7.5 mmol)  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  von  $-25^\circ\text{C}$  gibt man 3.06 g (10 mmol)  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und entfernt die Kühlung. Bereits nach kurzer Zeit lassen sich eine deutliche Farbvertiefung der Lösung sowie das Aufsteigen von Gasblasen beobachten. Sofort nach Beendigung der CO-Entwicklung wird die dunkelbraune Lösung auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt und anschließend wie bei 1. aufgearbeitet. Dabei darf jedoch keine Erwärmung über  $-40^\circ\text{C}$  erfolgen. Die Substanz fällt in gelben Nadeln an, die sich selbst in der Kälte infolge Zersetzung nach einiger Zeit schwach grün färben. Ausb. 2.73 g (61%, bez. auf  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{CrC}_{28}\text{H}_{20}\text{AsBrO}_3$  (611.3) Ber. Cr 8.50 C 55.01 H 3.30 Gef. Cr 8.80 C 54.12 H 3.35

3. *mer-Bromotricarbonyl(phenylcarbin)(triphenylstibin)chrom* (4): 1.30 g (3.9 mmol)  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$  und 1.5 g (4.25 mmol)  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  werden analog 1. umgesetzt und gereinigt. Der Komplex fällt in gelben Nadeln an. Ausb. 2.40 g (66%, bez. auf  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{CrC}_{28}\text{H}_{20}\text{BrO}_3\text{Sb}$  (658.1) Ber. Cr 7.90 C 51.10 H 3.06 Br 12.14 Sb 18.50  
Gef. Cr 8.16 C 51.07 H 3.40 Br 11.80 Sb 18.25

4. *mer-Bromotricarbonyl(phenylcarbin)(triphenylphosphit)chrom* (5): Wie bei 1. werden 1.30 g (3.90 mmol)  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$  und 1.00 ml (3.90 mmol)  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt. Die Chromatographie wird hier jedoch mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan (1 : 2) durchgeführt. Gelbe Kristalle. Ausb. 1.45 g (60%, bez. auf  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{CrC}_{28}\text{H}_{20}\text{BrO}_6\text{P}$  (615.3) Ber. Cr 8.45 C 54.65 H 3.28 Br 12.98 O 15.60 P 5.03  
Gef. Cr 8.11 C 54.93 H 3.40 Br 11.90 O 15.70 P 5.46

5. *mer-Bromotricarbonyl(phenylcarbin)(triisopropylphosphin)chrom* (1): Analog 1. werden 1.20 g (3.6 mmol)  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$  und 0.50 ml  $\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$  umgesetzt und gereinigt. Bei der Chromatographie erhält man zwei Zonen, wobei die zweite, etwas dunkler gefärbte, das Produkt enthält. Gelbes Kristallpulver. Ausb. 360 mg (22%, bez. auf  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{CrC}_{19}\text{H}_{26}\text{BrO}_3\text{P}$  (465.3) Ber. Cr 11.17 C 49.05 H 5.63 Br 17.17 O 10.31 P 6.66  
Gef. Cr 10.96 C 49.21 H 5.66 Br 16.75 O 10.50 P 6.73

6. *mer-Bromotricarbonyl(phenylcarbin)(triphenylphosphin)wolfram* (7): 1.66 g (3.56 mmol)  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$  und 925 mg (3.56 mmol)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  werden bei  $-20^\circ\text{C}$  in ca. 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und langsam auf Raumtemp. gebracht. Nach 1 h erwärmt man noch kurz auf  $40^\circ\text{C}$ , bis die Gasentwicklung zum Stillstand kommt. Die Reinigung erfolgt wie bei 1., nach dem Umkristallisieren erhält man das Produkt als feine, verfilzte Nadeln. Ausb. 1.70 g (68%, bez. auf  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{WC}_{28}\text{H}_{20}\text{BrO}_3\text{P}$  (699.2) Ber. W 26.29 C 48.10 H 2.88 Br 11.43 O 6.86 P 4.43  
Gef. W 25.90 C 47.81 H 2.89 Br 10.90 O 7.40 P 4.53

7. *mer-Bromotricarbonyl(phenylcarbin)(triphenylarsin)wolfram* (8): Man setzt 700 mg (1.5 mmol)  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$  mit 460 mg (1.5 mmol)  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  wie bei 6. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  um und erhält nach Reinigung des braunen Rohprodukts ein gelbes Kristallpulver. Ausb. 820 mg (73%, bez. auf  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{WC}_{28}\text{H}_{20}\text{AsBrO}_3$  (743.1) Ber. W 24.74 C 45.25 H 2.71 As 10.08 Br 10.75 O 6.46  
Gef. W 24.50 C 45.41 H 2.84 As 10.10 Br 10.30 O 6.40

8. *mer-Bromotricarbonyl(phenylcarbin)(triphenylstibin)wolfram* (9): Wie bei 6. werden 1.25 g (2.70 mmol) *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und 1.00 g (2.80 mmol) Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt und gereinigt. Das Produkt fällt in gelben Kristallen an. Ausb. 1.50 g (70%, bez. auf *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

WC<sub>28</sub>H<sub>20</sub>BrO<sub>3</sub>Sb (790.0) Ber. C 42.57 H 2.55 O 6.08 Sb 15.41  
Gef. C 42.72 H 2.58 O 5.80 Sb 14.80

9. *mer-Bromotricarbonyl(phenylcarbin)(triphenylphosphit)wolfram* (10): 1.63 g (3.50 mmol) *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und 0.91 ml (3.50 mmol) P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> werden langsam in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erwärmt, bis Gasblasen aufsteigen. Nach Beendigung der Reaktion chromatographiert man mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan (1:1) unter häufigem Abhebern der obersten Kieselgelschicht. Dadurch kann das als Nebenprodukt entstandene Br(CO)<sub>2</sub>[P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>WCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> entfernt werden. Wenn die gelbe Zone im unteren Drittel der Säule angelangt ist, wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether (1:1) eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein gelbes Öl, welches durch Zugabe von Ether und anschließendes Abkühlen auf -78°C zur Kristallisation gebracht werden kann. Ausb. 1.46 g (56%, bez. auf *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

WC<sub>28</sub>H<sub>20</sub>BrO<sub>6</sub>P (747.2) Ber. W 24.60 C 45.01 H 2.70 Br 10.69 O 12.85 P 4.15  
Gef. W 24.25 C 45.35 H 2.79 Br 11.00 O 12.70 P 4.25  
Mol.-Masse 759.5 (kryoskop. in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

10. *mer-Bromotricarbonyl(phenylcarbin)(triisopropylphosphin)wolfram* (6): Analog 6. werden 800 mg (1.70 mmol) *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und 0.50 ml P(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> umgesetzt und gereinigt. Gelbe Kristalle. Ausb. 670 mg (66%, bez. auf *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

WC<sub>19</sub>H<sub>26</sub>BrO<sub>3</sub>P (597.1) Ber. W 30.79 C 38.22 H 4.39 Br 13.38 O 8.04 P 5.19  
Gef. W 30.35 C 38.32 H 4.45 Br 13.35 O 8.00 P 5.33  
Mol.-Masse 601.4 (kryoskop. in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

11. *trans-Bromo(phenylcarbin)[cis-dicarbonylbis(pyridin)]chrom* (11): Man versetzt eine Lösung von 1.80 g *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>CrCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -20°C mit 1.50 ml frisch dest. Pyridin und erwärmt langsam auf Raumtemp. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei von gelb nach dunkelrot, Gasblasen steigen auf. Wenn die CO-Entwicklung zum Stillstand gekommen ist, kühlt man auf -30°C und fällt mit Pentan. Das rote Kristallpulver wird mehrmals mit Ether gewaschen und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan umkristallisiert. Der Komplex fällt in roten Plättchen an. Ausb. 1.30 g (55%, bez. auf *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>CrCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

CrC<sub>19</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (435.2) Ber. Cr 11.95 C 52.43 H 3.47 N 6.44  
Gef. Cr 11.53 C 52.85 H 3.64 N 6.15

12. *trans-Bromo(phenylcarbin)(cis-dicarbonyl-o-phenanthrolin)chrom* (12): 1.60 g (4.80 mmol) *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>CrCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> werden ähnlich wie bei 11. mit 1.00 g (5.00 mmol) *o*-Phenanthrolin umgesetzt. Beim Erwärmen fällt der wenig lösliche Komplex 12 zum Teil bereits als rotes Pulver aus. Kristalle erhält man durch langsames Abkühlen einer bei 0°C gesättigten Lösung von 12 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ausb. 950 mg (43%, bez. auf *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>CrCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

CrC<sub>21</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (542.3)

Ber. Cr 9.59 C 48.74 H 2.79 Br 14.74 Cl 13.08 N 5.17 O 5.90  
Gef. Cr 9.95 C 48.54 H 2.80 Br 14.75 Cl 12.80 N 5.13 O 6.20

13. *trans-Bromo(phenylcarbin)[cis-bis(tert-butylisonitril)dicarbonyl]chrom* (13): Eine Lösung von 1.50 g (4.50 mmol) *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>CrCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und 0.90 ml t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NC in ca. 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird kurz auf Raumtemp. erwärmt und nach Beendigung der Gasentwicklung rasch wieder auf -30°C abgekühlt. Die Reinigung des dunkelbraunen Rohprodukts erfolgt ähnlich wie bei 9. durch Chromatographie, wobei die braunen Zersetzungsprodukte vom Kopf der Säule abge-

hebert werden. Man eluiert mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether (1:1), entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan um. Ockerfarbene Kristalle. Ausb. 1.22 g (61%, bez. auf  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{CrC}_{19}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}_2$  (443.3) Ber. Cr 11.73 C 51.48 H 5.23 Br 18.02 N 6.32 O 7.22  
Gef. Cr 11.58 C 51.17 H 5.41 Br 18.30 N 6.17 O 7.35

14. *trans-Bromo(phenylcarbin)[cis-dicarbonylbis(pyridin)]wolfram (14)*: Eine Lösung von 1.14 g (2.45 mmol)  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$  und 1.00 ml Pyridin in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann kurz zum Sieden gebracht. Es erfolgt ein Farbwechsel von gelb nach dunkelrot. Beim Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  fällt das Produkt feinkristallin aus. Nach mehrmaligem Waschen mit Ether und Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan erhält man orangefarbene Kristalle. Ausb. 1.36 g (92%, bez. auf  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{WC}_{19}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_2$  (567.1) Ber. C 40.24 H 2.67 N 4.94 Gef. C 40.61 H 3.06 N 4.66

15. *trans-Bromo(phenylcarbin)(cis-dicarbonyl-o-phenanthrolin)wolfram (15)*: Analog 14. werden 1.00 g (2.15 mmol)  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$  und 440 mg (2.20 mmol) *o*-Phenanthrolin in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt und gereinigt. Rote Kristalle. Ausb. 840 mg (66%, bez. auf  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{WC}_{21}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2$  (589.1) Ber. C 42.82 H 2.22 Br 13.56 N 4.76 O 5.43  
Gef. C 42.78 H 2.27 Br 13.10 N 4.73 O 5.45

16. *trans-Bromo(phenylcarbin)[cis-dicarbonylbis(triphenylphosphin)]wolfram (16)*: Eine Lösung von 1.40 g (3.00 mmol)  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$  und 1.70 g (6.50 mmol)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird auf  $40^\circ\text{C}$  erwärmt und 1 h gerührt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch Chromatographie in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan (1:1) bei  $-30^\circ\text{C}$  und mehrmaliges Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan. Man erhält ein gelbes Kristallpulver. Ausb. 1.20 g (43%, bez. auf  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{WC}_{45}\text{H}_{35}\text{BrO}_2\text{P}_2$  (933.5) Ber. W 19.70 C 57.90 H 3.78 Br 8.56 O 3.43 P 6.64  
Gef. W 19.55 C 57.75 H 3.90 Br 8.00 O 3.60 P 6.78

17. *trans-Bromo(phenylcarbin)[cis-dicarbonylbis(triphenylarsin)]wolfram (17)*: Wie bei 16. werden 600 mg (1.29 mmol)  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$  und 920 mg (3.00 mmol)  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt und aufgearbeitet. Der Komplex fällt nach dem Umkristallisieren in gelben Kristallen an. Ausb. 760 mg (58%, bez. auf  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{WC}_{45}\text{H}_{35}\text{As}_2\text{BrO}_2$  (1021.4) Ber. W 18.00 C 52.92 H 3.45 As 14.67 Br 7.82 O 3.13  
Gef. W 17.80 C 53.23 H 3.66 As 14.10 Br 7.95 O 3.15

18. *trans-Bromo(phenylcarbin)[cis-bis(tert-butylisonitril)dicarbonyl]wolfram (18)*: Analog 16. werden 1.20 g (2.60 mmol)  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$  und 0.50 ml *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$  bei  $40^\circ\text{C}$  umgesetzt und gereinigt. Gelbe Kristalle. Ausb. 970 mg (66%, bez. auf  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{WC}_{19}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}_2$  (579.2) Ber. W 31.97 C 39.68 H 4.03 Br 13.89 N 4.87 O 5.56  
Gef. W 31.70 C 39.81 H 3.91 Br 14.10 N 4.78 O 5.55

19. *trans-Bromo(phenylcarbin)[cis-dicarbonylbis(triphenylphosphit)]wolfram (19)*: 1.27 g (2.73 mmol)  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$  und 2.00 ml  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  werden wie bei 16. in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt und aufgearbeitet. Blaßgelbes Kristallpulver. Ausb. 2.15 g (76%, bez. auf  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ).

$\text{WC}_{45}\text{H}_{35}\text{BrO}_8\text{P}_2$  (1029.5) Ber. W 17.86 C 52.50 H 3.43 Br 7.76 O 12.43 P 6.02  
Gef. W 17.70 C 52.39 H 3.52 Br 7.80 O 12.45 P 6.19

20. *trans-Bromo(phenylcarbin)[trans-dicarbonylbis(triphenylphosphit)]chrom (20)*: Die Umsetzung von 1.30 g (3.90 mmol)  $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$  und 2.50 ml  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  wird wie die

Aufarbeitung analog zu 1. durchgeführt. Man erhält gelbe Kristalle. Ausb. 2.30 g (66%, bez. auf *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>CrCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

CrC<sub>4.5</sub>H<sub>3.5</sub>BrO<sub>8</sub>P<sub>2</sub> (897.6) Ber. Cr 5.79 C 60.21 H 3.93 Br 8.90 O 14.26 P 6.90  
Gef. Cr 5.81 C 60.38 H 3.94 Br 8.90 O 14.50 P 7.16

21. {*trans*-Bromo[ $\alpha$ -(trimethylphosphoranyliden)benzyl]}tricarbonyl(trimethylphosphin)wolfram (21): Versetzt man eine Lösung von 1.00 g (2.15 mmol) *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 0.50 ml P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, so ist eine deutliche Farbaufhellung zu beobachten. Nach 2stdg. Rühren fällt man den gelben Komplex 21 durch Zugabe von 5 ml Ether und 50 ml Pentan aus. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan. Ausb. 620 mg (49%, bez. auf *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

WC<sub>16</sub>H<sub>23</sub>BrO<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (589.1) Ber. C 32.62 H 3.93 P 10.52 Gef. C 32.55 H 3.80 P 9.82

22. {*trans*-Bromo[ $\alpha$ -(trimethylphosphoranyliden)benzyl]}[*cis*-dicarbonylbis(trimethylphosphin)]-wolfram (22): 1.20 g (2.60 mmol) *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und 0.50 ml P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> werden wie bei 16. in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält gelbe Nadeln. Ausb. 760 mg (46%, bez. auf *trans*-Br(CO)<sub>4</sub>WCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

WC<sub>18</sub>H<sub>32</sub>BrO<sub>2</sub>P<sub>3</sub> (637.3) Ber. C 33.93 H 5.06 Br 12.54 P 14.58  
Gef. C 34.18 H 4.85 Br 11.80 P 14.35

[236/76]