

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XLV¹⁾**Cyclopentenylcarben- und -carbin-metall-Komplexe des Chroms und Wolframs**

Ernst Otto Fischer*, Wolfgang Rainer Wagner, Friedrich Roland Kreißl und Dietmar Neugebauer

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 27. Juli 1978

Mit den Cyclopentenylcarben- und -carbin-Komplexen $(\text{CO})_5\text{M} \equiv \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_7)$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (**1a–c**) und *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{M} \equiv \text{CC}_5\text{H}_7$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (**2a–e**) werden leicht zugängliche vinylsubstituierte Vertreter dieser Verbindungsklasse beschrieben und vollständig charakterisiert. Eine Röntgenstrukturbestimmung von **2b** gab Aufschluß über den Einfluß der in Konjugation zur Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung stehenden C=C-Doppelbindung des Cyclopentenylrestes.

Transition Metal Carbyne Complexes, XLV¹⁾**Cyclopentenylcarbene and -carbyne Metal Complexes of Chromium and Tungsten**

The cyclopentenylcarbene and -carbyne complexes $(\text{CO})_5\text{M} \equiv \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_7)$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (**1a–c**) and *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{M} \equiv \text{CC}_5\text{H}_7$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (**2a–e**) are introduced as easily accessible, vinyl-substituted derivatives of this class of compounds. Complete characterization is achieved. An X-ray analysis of **2b** rendered information about the influence of the carbon-carbon double bond of the cyclopentenyl group in conjugation to a metal-carbon triple bond.

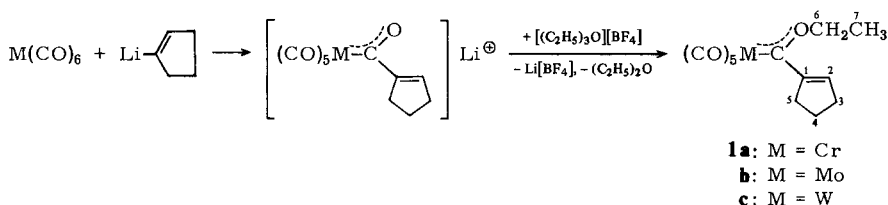
Vinylcarbenkomplexe ohne heteroatomhaltige Substituenten an der Doppelbindung sind bisher nur in geringen Ausbeuten zugänglich gewesen^{2, 3, 5}). Als entsprechender Vinylcarbinkomplex war bislang nur die Verbindung *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W} \equiv \text{C}-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ⁴⁾ bekannt. Da Carben- und Carbinkomplexe inzwischen oft zur Darstellung^{5–7)} weiterer Substanzklassen Verwendung finden, sollen hiermit schnell und gut zugängliche Vinylcarben- und -carbinkomplexe vorgestellt werden.

Präparative Ergebnisse

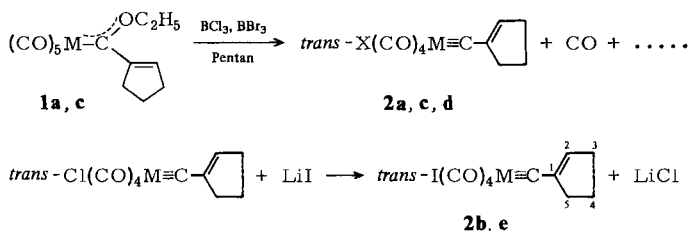
Versetzt man $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder $\text{W}(\text{CO})_6$ in Ether mit 1-Lithio-1-cyclopenten^{8, 9)} in THF, alkyliert anschließend mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat in Wasser, chromatographiert an Kieselgel und kristallisiert aus Pentan um, so erhält man dunkelrote, bei Raumtemperatur unter Stickstoff längere Zeit haltbare Kristalle der Pentacarbonyl-[(1-cyclopentenyl)ethoxycarben]-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs (**1a–c**).

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

0009–2940/79/0404–1320 \$ 02.50/0



Die Komplexe **1a–c** sind diamagnetisch, in Pentan gut, in Aceton, Ether, THF und Methylenechlorid sehr gut löslich. Versetzt man obige Pentacarbonyl[(1-cyclopentyl)ethoxycarben]-Komplexe des Chroms und des Wolframs (**1a** bzw. **1c**) in Pentan bei tiefer Temperatur mit Bortrichlorid oder -bromid, so erhält man nach entsprechender Aufarbeitung die *trans*-Chloro- bzw. die *trans*-Bromotetracarbonyl[(1-cyclopentyl)carbin]-Komplexe dieser Metalle (**2a, c, d**). Die homologen *trans*-Iodo-Komplexe (**2b, e**) sind wegen ihrer großen Thermolabilität auf direktem Wege bisher nicht erhältlich, jedoch durch nucleophilen Austausch des *trans*-ständigen Chlorids gegen Iodid zugänglich.



	2a	b	c	d	e
M	Cr	Cr	W	W	W
X	Br	I	Cl	Br	I

trans-Cl(CO)₄Cr≡CC₅H₇ wurde wegen seiner extremen Thermolabilität noch nicht analysenrein erhalten. Die entsprechende Iodverbindung konnte aus der intermediär hergestellten Chlorverbindung mit 25% Ausbeute, bezogen auf **1a**, synthetisiert werden.

2a–e stellen hell- bis sattgelbe diamagnetische, luft-, feuchtigkeits- und raumtemperaturempfindliche Substanzen dar. Sie lösen sich im Gegensatz zu ihren Methyl- und Phenylanalogen¹⁰ besser in Pentan, wobei die Löslichkeit vom *trans*-Chloro- zum *trans*-Iodo-Komplex hin zunimmt. In Ether, Methylenechlorid und THF zeigen **2a–e** in der Reihe der aufgeführten Solventien gute bis sehr gute Löslichkeitseigenschaften.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

a) ν_{CO} -Bereich: Bei den Carbenkomplexen **1a–c** weisen die gefundenen Bandenmuster (Tab. 1) auf eine C_{4v}-Symmetrie der Komplexe hin. Das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis des Carbenliganden C(OC₂H₅)(C₅H₇), ersichtlich an der Absorption der zum Carbenliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe (intensivere A₁-Bande), unterscheidet sich nur unwesentlich von denjenigen der Methyl-, Phenyl- oder anderer Vinylcarbenkomplexe^{5, 11–13}.

Tab. 1. ν_{CO} -IR-Spektren der Komplexe **1a–c**; **2a–e**; Werte in cm^{-1} ; Hexan kompensiert

	A_1	B	A_1	E
1a	2053 m	1984 w	1949 s	1938 vs
b	2066 m	1976 w	1949 s, sh	1942 vs
c	2062 m	1976 w	1946 s	1934 vs
	A_1	E	zusätzliche Banden	
2a	2101 w	2037 s	2008 vw	
b		2043 s		
c	2123 vw	2037 s	2016 w, 1965 vw	
d	2119 vw	2038 s		
e		2028 s		

Bei den Carbinkomplexen **2a–e** sind die aufgeführten Werte der Absorptionen ebenfalls ein Beleg für die erwartete Struktur. Das Vorliegen einer intensiven Bande der Rasse E und einer schwachen, teilweise nicht zu beobachtenden der Rasse A_1 ist charakteristisch für einen quasioctaedrischen *trans*-substituierten Tetracarbonylkomplex. Die bei **2a** und **2c** aufgefundenen zusätzlichen Banden wurden auch bei anderen *trans*-Bromo- und *trans*-Chloro-carbin-Komplexen beschrieben. Sie sind nur bei Verwendung unpolarer Lösungsmittel zu beobachten^{14–17}.

Die bei **2a–e** gegenüber den Carbenkomplexen zu beobachtende Verschiebung der intensivsten Bande (Rasse E) nach höheren Wellenzahlen ist wie in den Methyl- und Phenylcarbinkomplexen auf die höhere Akzeptorfähigkeit des Carbinliganden zurückzuführen. Im übrigen weisen die IR-Daten nur einen geringen Einfluß des Halogenoliganden aus¹⁰.

b) *C=C*-Valenzschwingung: Die Lage der *C=C*-Valenzschwingung im cycloolefinischen Liganden (Tab. 2) läßt sowohl bei den Carben- als auch bei den Carbinkomplexen den elektronenziehenden Einfluß der Metallcarbonylgruppierung erkennen, der nachfolgend auch durch die Kernresonanzspektren bestätigt wird.

Bei den Carbinkomplexen **2a–e** liegt die *C=C*-Valenzschwingung um 30 bis 40 cm^{-1} niedriger als in den entsprechenden Carbenkomplexen **1a** und **1c**.

Tab. 2. *C=C*-Valenzschwingung des cycloolefinischen Liganden in **1a–c** sowie **2a–e**; KBr-Preßling

Komplex	1a	1b	1c	2a	2b	2c	2d	2e
cm^{-1}	1590	1590	1587	1545	1540	1560	1565	1560

¹H-NMR-Spektren

Wie aus Tab. 3 hervorgeht, läßt sich aus Aufspaltungsmustern und chemischen Verschiebungen die aus dem Syntheseweg erwartete Struktur der Komplexe **1a–c** und **2a–e** bestätigen.

Tab. 3. ¹H-NMR-Chemische Verschiebung der Komplexe **1a**–**c** und **2a**–**e**; [D₆]Aceton; δ-Werte, bez. auf int. TMS

	2-H	3-H + 5-H	4-H	6-H	7-H	Meßtemp. (°C)
1a	7.15 (s, 1)	2.67 (t _{br} , 4)	2.00 (m, 2)	5.13 (q, 2)	1.67 (t, 3)	25
b	7.43 (s, 1)	2.62 (m _{br} , 4)	2.03 (m, 2)	5.14 (q, 2)	1.60 (t, 3)	25
c	7.36 (s, 1)	2.18 (t _{br} , 4)	2.00 (m, 2)	5.03 (q, 2)	1.29 (t, 3)	25
2a	7.13 (s, 1)	2.60 (m _{br} , 4)	2.13 (m, 2)			–30
b	7.35 (s _{br} , 1)	2.70 (m _{br} , 4)	2.15 (m, 2)			–25
c	6.65 (s _{br} , 1)	2.43 (m _{br} , 4)	2.00 (m, 2)			–20
d	6.75 (s _{br} , 1)	2.47 (m _{br} , 4)	2.00 (m, 2)			–20
e	6.98 (s _{br} , 1)	2.70 (m _{br} , 4)	2.12 (m, 2)			–20

Tab. 4. ¹³C-NMR-Chemische Verschiebung in den Komplexen **1a**–**c** und **2a**–**e**; δ-Werte rel. zu (a) (CD₃)₂CO = 206.5 oder (b) zu CD₂Cl₂ = 54.2

Komplex	1a	1b	1c		
Meßtemp. (°C)	20	–30	0		
	(a)	(a)	(a)		
C _{Carben}	334.88	323.55	309.31		
CO _{trans}	225.16	214.70	204.77		
CO _{cis}	218.37	207.26	199.36		
C-1	159.79	161.30	162.59		
C-2	154.82	160.43	159.14		
OCH ₂ CH ₃	78.01	79.84	81.25		
C-5	35.40	35.61	36.15		
C-3	33.13	29.25 ^{a)}	33.02		
C-4	23.64	23.53	24.39		
OCH ₂ CH ₃	15.55	14.44	15.87		
Komplex	2a	2b	2c	2d	2e
Meßtemp. (°C)	–30	–25	–20	–40	–30
	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)
C _{Carbin}	316.75	316.85	271.44	271.44	267.01
C _{CO}	207.57	206.92	194.08	194.19	190.20
C-1	152.76	152.33	152.76	152.87	151.68
C-2	152.01	b)	147.87	147.37	148.23
C-5	b)	34.31	34.20	34.31	34.52
C-3	33.77	33.77	33.98	33.98	33.77
C-4	23.63	23.95	23.73	23.84	23.73

^{a)} Äußerst geringe Intensität. – ^{b)} Signal nicht eindeutig zuzuordnen.

Die Ethoxygruppe der Carbenkomplexe **1a**–**c** zeigt wie in Pentacarbonyl(methyl-ethoxycarben)chrom¹⁸⁾ das Quartett der Methylengruppe im Bereich von δ = 5 und das Triplett der Methylgruppe bei δ = 1–2.

Bei den Carbenkomplexen **1a–c** und den Carbinkomplexen **2a–e** beobachtet man das einzige olefinische Proton als Singulett bei $\delta = 7$. Wie beim Cyclopenten erfolgt hier keine Kopplung mit benachbarten Protonen.

Das olefinische Proton in **2a–e** erscheint bei höherem Feld als das in **1a–c**. Für die Wolframkomplexe **1c** bzw. **2c–e** trifft dies in besonderem Maße zu.

¹³C-NMR-Spektren

Zahl und Intensität der im ¹³C-NMR-Spektrum gefundenen Signale erlauben für die Verbindungen **1a–c** und **2a–e** eine Formulierung als Cyclopentenylcarben- bzw. -carbin-Komplexe. Die in Tab. 4 angeführten Signale werden aufgrund eines für (CO)₅Mo[C(OC₂H₅)(C₅H₇)] (**1b**) aufgenommenen protonenteilentkoppelten Spektrums zugeordnet. Die chemischen Verschiebungen der Carbonyl-, der Carben- bzw. der Carbinkohlenstoffatome von **1a–c** bzw. **2a–e** lassen sich sehr gut mit den Werten bekannter Arylcarben- bzw. -carbin-Komplexe^{10, 19)} vergleichen. Hierbei übt der Cyclopentenylsubstituent eine den Arylgruppen ähnliche elektronisch-stabilisierende Wirkung aus. Auffallend ist die nahezu gleich große Abschirmung für die Kohlenstoffatome C(1) und C(2) im Cyclopentenylring, während bei offenkettigen olefinischen Substituenten wie bei einer Vinylgruppe^{2, 3, 5, 20)} ein signifikanter Unterschied in der Verschiebung der beiden sp²-C-Atome zu verzeichnen ist.

Massenspektren

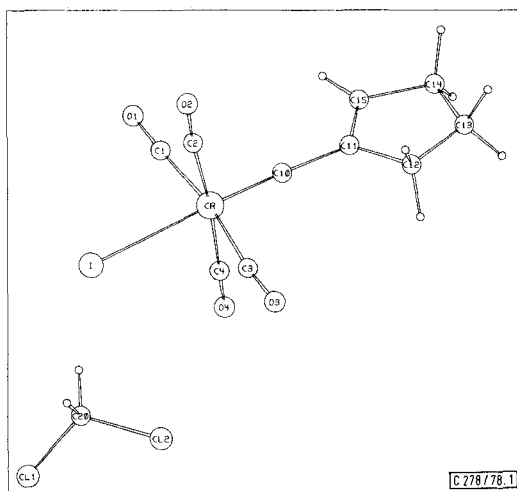
Beim elektronenstoßinduzierten Zerfall der Komplexe **1a–c** und **2a–e** findet sich jeweils der Molekülpeak, gefolgt von 5 bzw. 4 sukzessiven Carbonylabsplattungen. Bei den Carbinkomplexen **2a–e** ist zusätzlich das Auftreten des durch Dimerisierung sich bildenden Di(cyclopentenyl)acetylens hervorzuheben.

Röntgenstrukturanalyse von *trans*-Tetracarbonyl[(1-cyclopentenyl)carbin]iodochrom (**2b**)

Die Strukturbestimmung dieser Verbindung sollte zeigen, welchen Einfluß die Cyclopentenylgruppe auf die Bindungsverhältnisse des Moleküls ausübt. Wie die Strukturanalyse ergab, kristallisiert **2b** äquimolar mit einem Molekül Methylenchlorid aus, wobei weiterhin auch der Einfluß des Lösungsmittelmoleküls auf das Kristallgitter untersucht wurde.

I(CO)₄CrCC₅H₇ · CH₂Cl₂, Molmasse 455,0, orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁, $a = 1007$ (2), $b = 1243$ (2), $c = 1315$ (2) pm, $V = 1646,5 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1,84$ g · cm⁻³, $\mu = 29,5$ cm⁻¹. Die Bestimmung der Kristalldaten und die Intensitätsmessungen wurden auf einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer an einem Kristall der ungefähren Größe 0,3 × 0,2 × 0,2 mm durchgeführt (Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,069$ pm, $2^\circ < 2\Theta < 42^\circ$, Meßtemperatur -40°C), eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode; die Verfeinerung der 911 Strukturdaten nach der Methode der kleinsten Quadrate führte mit vollständiger Matrix zu $R = 0,052$. (Die Lageparameter der Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.)

Die Abbildung zeigt die Ansicht des Moleküls, Tab. 5 enthält die Lageparameter sowie Tab. 6 die wichtigsten Abstände und Winkel der Verbindung.

Abb.: Struktur von *trans*-Tetracarbonyl[(1-cyclopentyl)carbin]iodochrom (**2b**)Tab. 5. Die Lageparameter von $\text{I}(\text{CO})_4\text{CrCC}_5\text{H}_7$ (**2b**)^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Cr	0,6000(2)	0,2454(2)	0,3167(2)		Cr	1,52(12)	2,92(12)	2,51(12)	-0,20(10)	0,09(9)	-0,17(11)
I	0,3597(1)	0,1490(1)	0,3672(1)		I	2,26(5)	3,69(5)	4,27(6)	-0,43(5)	0,26(5)	-0,67(5)
C(1)	0,500(2)	0,336(1)	0,227(1)	3,0(4)	C(10)	2,7(8)	5,8(12)	1,7(8)	-0,4(8)	0,9(7)	-1,4(8)
O(1)	0,445(1)	0,392(1)	0,174(1)	4,4(3)	O(11)	2,2(8)	4,1(8)	1,5(6)	-2,1(8)	0,3(6)	0,0(7)
C(2)	0,565(2)	0,347(2)	0,425(1)	2,9(3)	O1(1)	12,7(7)	8,3(5)	6,9(4)	-4,0(5)	-3,2(5)	0,7(4)
O(2)	0,554(1)	0,410(1)	0,488(1)	4,6(3)	O1(2)	7,1(4)	10,3(5)	7,9(4)	2,0(4)	0,7(3)	0,5(4)
C(3)	0,676(2)	0,144(2)	0,413(1)	3,1(3)							
O(3)	0,729(1)	0,089(1)	0,467(1)	4,7(3)							
C(4)	0,619(2)	0,139(2)	0,211(1)	3,6(4)							
O(4)	0,627(2)	0,080(1)	0,145(1)	5,5(3)							
C(10)	0,745(2)	0,299(2)	0,287(1)								
C(11)	0,880(1)	0,343(1)	0,267(1)								
C(12)	1,006(2)	0,312(1)	0,325(1)	3,5(4)							
C(13)	1,113(2)	0,377(2)	0,270(2)	4,8(5)							
C(14)	1,053(2)	0,442(2)	0,188(2)	4,5(4)							
C(15)	0,901(2)	0,417(1)	0,194(1)	3,0(4)							
O(20)	0,337(2)	-0,096(2)	0,587(2)	5,5(5)							
Cl(1)	0,230(1)	-0,1939(7)	0,5363(6)								
Cl(2)	0,4995(7)	-0,1332(8)	0,5901(6)								
H(121)	1,024(0)	0,227(0)	0,321(0)	5,0(0)							
H(122)	0,993(0)	0,335(0)	0,406(0)	5,0(0)							
H(131)	1,188(0)	0,326(0)	0,240(0)	5,0(0)							
H(132)	1,161(0)	0,454(0)	0,326(0)	5,0(0)							
H(141)	1,089(0)	0,422(0)	0,113(0)	5,0(0)							
H(142)	1,066(0)	0,531(0)	0,198(0)	5,0(0)							
H(151)	0,827(0)	0,455(0)	0,147(0)	5,0(0)							
H(201)	0,309(0)	-0,076(0)	0,666(0)	5,0(0)							
H(202)	0,333(0)	-0,021(0)	0,542(0)	5,0(0)							

C 278/78, Tab. 5

^{a)} Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle in Klammern. Der Temperaturfaktor ist gegeben durch $T = \exp(-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*))$; B_{ij} in 10^4 pm^2

Die Koordination des Halogenatoms und der Carbonylliganden des pseudooktaedrisch gebauten Komplexes entsprechen den erwarteten Ergebnissen. Auch der Abstand Metallatom-Carbinkohlenstoffatom stimmt mit 165 (2) pm mit den bisher beobachteten Werten

überein²¹⁾. Die Frage einer möglichen Konjugation der Doppelbindung des Cyclopentenyliganden mit der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung läßt sich anhand dieser röntgenographischen Untersuchungen nicht beantworten. Die Konfiguration am Cyclopentenylkohlenstoffatom C(11) zum Carbinkohlenstoffatom C(10) sowie den Cyclopentenylkohlenstoffatomen C(15) und C(12) ist trigonal-planar mit den Winkeln 125.0° (C(12)–C(11)–C(10)), 121.1° (C(15)–C(11)–C(10)) und 113.9° (C(15)–C(11)–C(12)). Die Abstände am Cyclopentenylkohlenstoffatom C(11) entsprechen denen eines sp²-hybridisierten Kohlenstoffatoms mit C(11)–C(10) 150 (3) pm, C(11)–C(15) 134 (2) pm und C(11)–C(12) 152 (2) pm. Die Konfiguration des Cyclopentenylringes selbst entspricht den erwarteten Ergebnissen.

Tab. 6. Die wichtigsten Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) von **2b**

Cr–I	278.1 (3)	C(10)–C(11)	150 (3)	C(10)–Cr–I	178.1 (7)
Cr–C(1)	192 (2)	C(11)–C(15)	134 (2)	C(11)–C(10)–Cr	176.0 (15)
Cr–C(2)	193 (2)	C(11)–C(12)	152 (2)	C(12)–C(11)–C(10)	125.0 (15)
Cr–C(3)	194 (2)	C(12)–C(13)	153 (3)	C(15)–C(11)–C(10)	121.1 (15)
Cr–C(4)	193 (2)	C(13)–C(14)	149 (3)	C(15)–C(11)–C(12)	113.9 (15)
Cr–C(10)	165 (2)	C(14)–C(15)	157 (3)		

Interessant ist weiterhin die Lage des Lösungsmittelmoleküls Methylenchlorid im Kristallgitter. Die intermolekularen Abstände von Cl(1) zu C(15) mit 357.8 pm und Cl(2) zu C(11) mit 369.7 pm (im Nachbarmolekül) lassen auf eine zwischenmolekulare Wechselwirkung der Chloratome des Methylenchlorids mit der C=C-Doppelbindung des Cyclopentenylringes schließen; dies sollte auch den hier beobachteten Einbau des Lösungsmittelmoleküls in das Kristallgitter ermöglichen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel waren N₂-gesättigt und getrocknet (Na, CaH₂ und P₂O₅).

Pentacarbonyl[(1-cyclopentenyl)ethoxycarben]chrom (1a): 2.2 g (10 mmol) Cr(CO)₆ werden in 300 ml Diethylether suspendiert und tropfenweise mit 10 mmol 1-Lithio-1-cyclopenten in THF versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. bei 35°C wäscht man den Rückstand dreimal mit je 50 ml Pentan, löst ihn in 100 ml Wasser, überschichtet mit Pentan und gibt portionsweise soviel Triethyloxonium-tetrafluorborat zu, bis die wäßrige Phase neutrale Reaktion zeigt. Man extrahiert **1a** mit Pentan, filtriert über Na₂SO₄, zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert mit Pentan bei –35°C an Kieselgel. Die dunkelrote Zone wird aufgefangen und i. Hochvak. auf 10 ml eingengt. **1a** wird bei –100°C auskristallisiert und noch 5 h bei 20°C i. Hochvak. getrocknet. Dunkelrote Kristalle, Schmp. 51°C, Zers. ab 78°C, Ausb. 2.8 g (89%, bez. auf Cr(CO)₆).

C₁₃H₁₂CrO₆ (316.2) Ber. C 49.38 H 3.86 Cr 16.44 O 30.36
 Gef. C 49.33 H 3.93 Cr 16.19 O 30.30
 Molmasse 316 (MS, bez. auf ⁵²Cr)

Pentacarbonyl[(1-cyclopentenyl)ethoxycarben]molybdän (1b): 2.6 g (10 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden analog **1a** mit 10 mmol LiC_5H_7 versetzt und aufgearbeitet. Dunkelrote Kristalle, Schmp. 64°C , Zers. ab 76°C , Ausb. 2.7 g (76%, bez. auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{MoO}_6$ (360.2) Ber. C 43.35 H 3.36 Mo 26.64 O 26.65
Gef. C 43.54 H 3.39 Mo 26.49 O 26.70
Molmasse 360 (MS, bez. auf ^{96}Mo)

Pentacarbonyl[(1-cyclopentenyl)ethoxycarben]wolfram (1c): 3.52 g (10 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden, wie bei **1a** beschrieben, mit 10 mmol LiC_5H_7 versetzt und aufgearbeitet. Dunkelrote Kristalle, Schmp. 71°C , Zers. ab 102°C , Ausb. 4.1 g (91%, bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{W}$ (447.8) Ber. C 34.87 H 2.70 O 21.44 W 40.99
Gef. C 35.08 H 2.86 O 21.40 W 40.30
Molmasse 448 (MS, bez. auf ^{184}W)

trans-Bromotetracarbonyl[(1-cyclopentenyl)carbin]chrom (2a): 3.2 g (10 mmol) **1a** werden bei -78°C in 100 ml Pentan suspendiert und mit 1 ml (9.9 mmol) BBr_3 versetzt. Nach 5 h Rühren bei -40°C kühlt man auf -100°C und saugt die über dem gelben, **2a** enthaltenden Niederschlag stehende Lösung ab. Man trocknet zur Entfernung restlichen Bortribromids bei -25°C 8 h i. Hochvak. und chromatographiert anschließend zweimal bei -40°C an Kieselgel mit Methylchlorid/Pentan (1:2), wobei man den farblosen Vorlauf sowie den braunen Nachlauf verwirft und jeweils die gelbe Zone auffängt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei -30°C wird noch zweimal aus Methylchlorid/Pentan (1:3) umkristallisiert und 9 h bei -25°C i. Hochvak. getrocknet. Gelbe Kristalle, Zers. ab -10°C , Ausb. 0.9 g (28%, bez. auf **1a**).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrCrO}_4$ (323.1) Ber. C 37.17 H 2.18 Br 24.73 Cr 16.09 O 19.81
Gef. C 37.06 H 2.29 Br 24.60 Cr 15.80 O 20.60
Molmasse 322 (MS, bez. auf ^{52}Cr und ^{79}Br)

trans-Tetracarbonyl[(1-cyclopentenyl)carbin]iodochrom (2b): 3.2 g (10 mmol) **1a** werden in einem 25 cm langen Schlenkrohr mit Magnetrührer auf -196°C gekühlt, mit 50 ml Pentan über-gossen, auf das 5 min lang bei -196°C BCl_3 aufkondensiert wird; nach Überschichten mit weiteren 50 ml Pentan wird bei -35 bis $-30^\circ\text{C}/500$ Torr 6 h gerührt und 5 h i. Hochvak. bei -30°C zur Entfernung restlichen Bortrichlorids getrocknet. Anschließend sublimiert man bei -30°C Badtemp. 20 min lang schwerflüchtige Verunreinigungen an einen -196°C kalten Kühlfinger. Der braungelbe Rückstand wird in 300 ml Diethylether von -50°C aufgenommen, mit 1.6 g (12 mmol) wasserfreiem, aus Ether umkristallisiertem LiI in 100 ml Ether versetzt und 30 min bei -25°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -25°C eluiert man **2b** 15mal mit je 30 ml Pentan von -20°C , filtriert über eine 7 cm hohe Kieselgelschicht (\varnothing 2 cm) und läßt die vereinigten Eluate 12 h bei -78°C stehen. Man dekantiert und trocknet den Rückstand noch 5 h i. Hochvak. Kristallisiert man aus Methylchlorid/Pentan um, erhält man, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, eine Verbindung der Zusammensetzung *trans*- $\text{I}(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{CC}_5\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, die ihr Solvatmolekül unter Aufbrechen des Kristallverbandes ab -20°C freisetzt. Sattgelbe Kristalle, Schmp. 48°C (Zers.). Ausb. 0.8 g (22%, bez. auf **1a**).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CrIO}_4$ (370.1) Ber. C 32.46 H 1.91 Cr 14.05 I 34.29 O 17.29
Gef. C 32.59 H 1.96 Cr 13.98 I 33.70 O 17.60
Molmasse 370 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

trans-Tetracarbonylchloro[(1-cyclopentenyl)carbin]wolfram (2c): 4.5 g (10 mmol) **1c** werden, wie bei **2b** beschrieben, in Pentan mit BCl_3 versetzt und bei -25°C 5 h gerührt. Man entfernt restliches BCl_3 5 h lang bei -20°C i. Hochvak., nimmt in Methylchlorid auf und filtriert über

10 cm Kieselgel (\varnothing 2 cm). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird noch zweimal aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Blaßgelbe Kristalle, Zers. ab 36°C , Ausb. 3.9 g (95%, bez. auf **1c**).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClO}_4\text{W}$ (410.5) Ber. C 29.26 H 1.72 Cl 8.64 O 15.59 W 44.79
 Gef. C 29.46 H 1.77 Cl 8.60 O 15.60 W 45.00
 Molmasse 410 (MS, bez. auf ^{35}Cl und ^{184}W)

trans-Bromotetracarbonyl[(1-cyclopentenyl)carbin]wolfram (**2d**): 4.5 g (10 mmol) **1c** werden bei -78°C in 100 ml Pentan suspendiert, mit 1 ml (9.9 mmol) BBr_3 versetzt und 5 h bei -35°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und 8 h Trocknen i. Hochvak. zur Entfernung restlichen Bortribromids chromatographiert man in Methylenchlorid/Pentan (1:3) bei -35°C an Kieselgel und kristallisiert noch zweimal daraus um. Blaßgelbe Kristalle, Zers. ab 39°C , Ausb. 2.8 g (62%, bez. auf **1c**).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrO}_4\text{W}$ (454.9) Ber. C 26.40 H 1.55 Br 17.57 O 14.07 W 40.41
 Gef. C 26.17 H 1.48 Br 16.50 O 14.70 W 40.80
 Molmasse 454 (MS, bez. auf ^{79}Br und ^{184}W)

trans-Tetracarbonyl[(1-cyclopentenyl)carbin]iodowolfram (**2e**): 1.2 g (3 mmol) **2c**, in 300 ml Ether von -50°C gelöst, werden mit 0.5 g (4 mmol) Lil in 50 ml Ether versetzt und, wie unter **2b** beschrieben, aufgearbeitet. Sattgelbe Kristalle, Zers. ab 49°C , Ausb. 1.3 g (85%, bez. auf **2b**).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{IO}_4\text{W}$ (501.9) Ber. C 23.93 H 1.41 I 25.28 O 12.75 W 36.63
 Gef. C 23.83 H 1.46 I 25.20 O 13.00 W 36.60
 Molmasse 502 (MS, bez. auf ^{184}W)

Literatur

- ¹⁾ XLIV. Mittel.: D. Neugebauer, E. O. Fischer, N. Q. Dao und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **153**, C 41 (1978).
- ²⁾ E. O. Fischer und L. Knauß, J. Organomet. Chem. **31**, C 71 (1971); J. W. Wilson und E. O. Fischer, ebenda **57**, C 63 (1973).
- ³⁾ C. P. Casey und W. R. Brunsvold, J. Organomet. Chem. **77**, 345 (1974).
- ⁴⁾ H. J. Kalder, Dissertation, Techn. Univ. München 1976.
- ⁵⁾ C. P. Casey und W. R. Brunsvold, Inorg. Chem. **16** (2), 391 (1977).
- ⁶⁾ K. H. Dötz, Naturwissenschaften **62**, 365 (1975).
- ⁷⁾ F. R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner und G. Huttner, Angew. Chem. **88**, 649 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 632 (1976).
- ⁸⁾ D. J. Foster und E. Tolber, J. Am. Chem. Soc. **83**, 851 (1961).
- ⁹⁾ E. A. Braude und W. F. Forbes, J. Chem. Soc. **1951**, 1755.
- ¹⁰⁾ E. O. Fischer und G. Kreis, Chem. Ber. **109**, 1673 (1976).
- ¹¹⁾ E. O. Fischer und L. Knauß, J. Organomet. Chem. **31**, C 71 (1971).
- ¹²⁾ R. Aumann und E. O. Fischer, Chem. Ber. **101**, 954 (1968).
- ¹³⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).
- ¹⁴⁾ G. Kreis, Dissertation, Techn. Univ. München 1974.
- ¹⁵⁾ E. O. Fischer und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **100**, 59 (1975).
- ¹⁶⁾ S. Walz, Dissertation, Techn. Univ. München 1976.
- ¹⁷⁾ M. Schluge, Dissertation, Techn. Univ. München 1977.
- ¹⁸⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, J. Organomet. Chem. **12**, P 15 (1968).
- ¹⁹⁾ C. G. Kreiter und V. Formaček, Angew. Chem. **84**, 155 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 141 (1972).
- ²⁰⁾ E. O. Fischer, H. J. Kalder und F. H. Köhler, J. Organomet. Chem. **81**, C 23 (1974).
- ²¹⁾ G. Huttner, A. Frank und E. O. Fischer, Isr. J. Chem. **15**, 133 (1976/1977).