

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, LII¹⁾**(Tricarbonylchrom)- η^6 -phenyl als Substituent in Carben- und Carbinkomplexen der VI. Nebengruppe**

Ernst Otto Fischer*, Franz J. Gammel und Dietmar Neugebauer

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

Eingegangen am 6. Juni 1979

Die Umsetzung von Tricarbonyl(η^6 -phenyllithium)chrom mit den Metallhexacarbonylen der VI. Nebengruppe und anschließende Alkylierung mittels Triethyloxonium-tetrafluoroborat führt zu Pentacarbonyl{ethoxy[(tricarbonylchrom)- η^6 -phenyl]carben}-Verbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs (1–3). 1 und 3 reagieren mit den Bortrihalogeniden BX_3 ($X = Cl, Br$) unter Abspaltung der Ethoxygruppe zu den *trans*-Tetracarbonylhalogeno[(tricarbonylchrom)- η^6 -phenylcarbin]metall-Komplexen 4–7. Eigenschaften und spektroskopische Ergebnisse sowie die Röntgenstrukturanalyse von 6 werden diskutiert.

Transition Metal Carbyne Complexes, LII¹⁾**(Tricarbonylchromium)- η^6 -phenyl as Substituent in Carbene- and Carbyne Complexes of the VI. Subgroup**

The reaction of tricarbonyl(η^6 -phenyllithium)chromium with the metalhexacarbonyls of the VI. subgroup and subsequent alkylation by triethyloxonium tetrafluoroborate yields pentacarbonyl{ethoxy[(tricarbonylchromium)- η^6 -phenyl]carbene} complexes of chromium, molybdenum, and tungsten (1–3). 1 and 3 react with boron trihalides BX_3 ($X = Cl, Br$) by cleavage of the ethoxy group to form *trans*-tetracarbonylhalogeno[(tricarbonylchromium)- η^6 -phenylcarbyne]metal complexes 4–7. Properties, spectroscopic results, and the X-ray structure analysis of 6 are discussed.

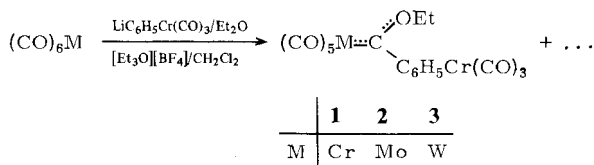
Allen π -Aromatenmetall-Komplexen, die bisher über ein Ring-C-Atom als σ -gebundener Ligand an ein Carben- bzw. Carbin-Kohlenstoffatom fixiert werden konnten, ist ein π -gebundenes Cyclopentadienyl-Metall-System gemeinsam. Beispiele für solche Liganden sind Ferrocen, $(C_5H_5)_2Fe^{2-4)}$, 1,1'-Dimethylferrocen, $(C_6H_7)_2Fe$, Ruthenocen, $(C_5H_5)_2Ru^{5)}$, und Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan, $(C_5H_5)Mn(CO)_3^{6)}$.

Zum Vergleich mit den in großer Vielzahl synthetisierten Phenylcarben- und -carbin-Komplexen⁷⁾ stellten wir nun auch solche Verbindungen mit π -gebundenem Sechsringaromaten-Metall-System dar. Frühere Untersuchungen zur Metallierung von (η^6 -Aromaten)tricarbonylmetall-Verbindungen^{8–10)} waren für uns dabei eine wertvolle Hilfe.

Präparative Ergebnisse

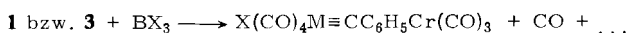
Während bei der Umsetzung von $C_6H_6Cr(CO)_3$ mit Phenyllithium in Et_2O das Nucleophil am Carbonylkohlenstoffatom angreift und so den Weg zu Aromat- $Cr(CO)_2$ -phenyl-

carben- und -carbin-Komplexen öffnet^{11,12)}, führt die Reaktion mit *n*-Butyllithium in Et₂O/THF zu Tricarbonyl(η⁶-phenyllithium)chrom¹³⁾. Die so dargestellte metallorganische Verbindung ist reaktiv genug, um sich mit den Metallhexacarbonylen der 6. Nebengruppe zu den Acylaten (CO)₅M(COLi)C₆H₅Cr(CO)₃ (M = Cr, Mo, W) umzusetzen, aus denen durch Alkylierung mit [Et₃O][BF₄] in Methylchlorid die neuen Carbenkomplexe **1–3** zugänglich sind.



Gereinigt wurden die Verbindungen **1–3** mittels Kieselgelchromatographie bei 0°C. Nach Umkristallisation fallen rot-schwarze, wenig luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle an. Alle Verbindungen sind diamagnetisch und in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan mäßig, in polaren wie Ether, Tetrahydrofuran, Aceton und Methylchlorid sehr gut löslich.

Bei der Umsetzung der neuen Pentacarbonyl{ethoxy[(tricarbonylchrom)-η⁶-phenyl]-carben}-Verbindungen **1** und **3** mit Bortrihalogeniden in Methylchlorid greift die Lewis-Säure an der Stelle höchster Nucleophilie, dem freien Elektronenpaar des Heteroatoms im Carbenliganden, an. Dabei entstehen unter Abspaltung der Ethoxygruppe sowie eines CO-Liganden und gleichzeitigem Einbau eines Halogenatoms die *trans*-Tetracarbonylhalogeno[(tricarbonylchrom)-η⁶-phenylcarbin]metall-Komplexe **4–7**.



	4	5	6	7
M	Cr	Cr	W	W
X	Cl	Br	Cl	Br

5–7 werden durch Chromatographie an Kieselgel bei –40°C gereinigt, während **4** sich hierbei schon zersetzt und nur durch Umkristallisieren aus Methylchlorid/Pentan von Nebenprodukten befreit werden kann. Alle Verbindungen sind diamagnetisch und fallen als ziegelrote Pulver bzw. Kristalle (**6**) an. Die thermische Stabilität ist in festem Zustand und in noch ausgeprägterem Maße in Lösung gering.

Die Temperaturempfindlichkeit nimmt vom Wolfram zum Chrom einerseits und vom Brom zum Chlor andererseits nochmals stark zu. So kann **7** längere Zeit bei 0°C gelagert werden, während **4** in Lösung bereits bei –20°C unter CO-Entwicklung zu zerfallen beginnt. Die Komplexe lösen sich in Methylchlorid und Aceton unter Bildung tieferer Lösungen gut, in Ether mäßig und sind in gesättigten Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich. Die Luftempfindlichkeit ist gering.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren von **1–3** im ν_{CO}-Bereich zeigen in Methylchlorid stets vier Banden. In Hexan ist für die stärkste Absorption um 1940 cm⁻¹ eine Aufspaltung zu beobachten (Tab. 1). Lage und Intensität der Absorptionslinien erlauben eine Zuordnung der mittelstarken Bande um 2060 cm⁻¹ zur A₁-Schwingung der (CO)₅M-Gruppe. Die zugehörige Schwingung der Rasse E

tritt als stärkste Bande des Spektrums um 1940 cm^{-1} auf. Die beiden starken Absorptionen bei 1980 (Rasse A_1) und 1920 cm^{-1} (Rasse E) werden von den Schwingungen der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe hervorgerufen. Bemerkenswert ist dabei noch die Tatsache, daß die kürzerwellige Bande stets geringfügig größere Intensität zeigt. Eine Gegenüberstellung der Absorptionen des Komplexes **1** mit dem entsprechenden Pentacarbonyl[ethoxy(phenyl)carben]chrom¹³⁾ zeigt, daß die vergleichbaren Banden bei nahezu gleichen Frequenzen auftreten. In erster Näherung wirkt also der $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest auf die $\text{M}-\text{CO}$ -Bindung der $(\text{CO})_5\text{M}$ -Gruppe nicht anders als ein Phenylsubstituent. Der Vergleich der Schwingungsbanden des nicht substituierten Benzol(tricarbonyl)chroms¹⁴⁾ mit denen der Verbindungen **1–3** zeigt für die Absorptionen A_1 ähnliche, mit der Variation des Übergangsmetalls $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$ leicht fallende Werte. Sieht man bei den carben-substituierten Benzol(tricarbonyl)chrom-Komplexen vor allem die Frequenz dieser stets unaufgespaltenen, kurzwelligen A_1 -Bande als charakteristisch für die Elektronendonoreigenschaften des Ringsystems an¹⁴⁾, so ist für das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment durch den Einbau eines $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})$ -Substituenten am π -gebundenen Arylring keine entscheidende Veränderung des $\text{M}=\text{CO}$ - und damit des $\text{C}=\text{O}$ -Bindungsgrades eingetreten.

Tab. 1. IR-Spektren (cm^{-1}) im ν_{CO} -Bereich
a) $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{R}$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ¹³⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Bz)). Lösungsmittel: n-Hexan.

	M	R	$(\text{CO})_5\text{M}$		$\text{Cr}(\text{CO})_3$		
			A_1^2 (m)	A_1^1 (s, sh)	E (vs)	A_1 (vs)	E (vs)
		BzH				1982	1914
	Cr	C_6H_5	2062		1942		
1	Cr	Bz	2060	1951	1945	1982	1924
2	Mo	Bz	2058	1949	1940	1980	1919
3	W	Bz	2058	1942	1934	1978	1918

b) $\text{X}(\text{CO})_4\text{MCC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr, W}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$). Lösungsmittel: CH_2Cl_2

	M	X	$(\text{CO})_4\text{M}$		$\text{Cr}(\text{CO})_3$	
			A_1 (m)	E (vs)	A_1 (s)	E (s)
4	Cr	Cl	2119	2052	1980	1905
5	Cr	Br	2119	2053	1982	1907
6	W	Cl	2135	2049	1980	1914
7	W	Br	2132	2047	1980	1914

Für die Verbindungen **4–7** (Tab. 1) treten die für eine $L^1(\text{CO})_4\text{ML}^2$ - ($L^1 \neq L^2$) und eine $\text{M}(\text{CO})_3$ -Einheit zu erwartenden vier Absorptionen auf, von denen die beiden Banden bei höheren Wellenzahlen der Tetracarbonylgruppe zuzuordnen sind. Gegenüber vergleichbaren Phenylcarbin-Komplexen liegen die ν_{CO} -Absorptionen bei höheren Wellenzahlen.

Der (Tricarbonylchrom)- η^6 -phenyl-Substituent weist demnach ein kleineres σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis auf. Die Banden bei 1980 und 1910 cm^{-1} rühren von den CO -Valenzschwingungen der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit her. Für alle vier Verbindungen ist charakteristisch, daß die A_1 -Bande stets als starkes, scharfes Signal erscheint, während die E-Bande geringere Intensität besitzt, dafür aber sehr breit auftritt. Die A_1 -Bande liegt mit 1980 cm^{-1} praktisch gleich wie im unsubstituierten Benzol(tricarbonyl)chrom (1982 cm^{-1}). Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu allen Metalloacenylverbindungen^{4, 5)}, bei denen in Carbinkomplexen auch der nicht direkt an das

Carbinkohlenstoffatom gebundene Cyclopentadienyl-Ring (entsprechend den drei Carbonylgruppen) nahezu gleich stark positiviert wird wie der direkt gebundene Ring.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

a) $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{R}$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (Bz)). Lösungsmittel: $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, δ -Werte

	M	R	C_6H_5			OCH_2	CH_3
		BzH		5.81 (s)			
	Cr	C_6H_5		7.52 (s, 5)		5.09	1.75
1	Cr	Bz	5.72	6.13	6.35	5.43	1.78
2	Mo	Bz	5.78	6.23	6.50	5.37	1.80
3	W	Bz	5.73	6.15	6.45	5.23	1.77
				(m, 5)		(q, 2)	(t, 3)

b) $\text{X}(\text{CO})_4\text{MCC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr, W}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$). Lösungsmittel: CD_2Cl_2 , δ -Werte

	M	X	C_6H_5		
4	Cr	Cl	6.67	6.21	5.80
5	Cr	Br	6.63	6.19	5.66
6	W	Cl	6.35	6.10	5.81
7	W	Br	6.43	6.15	5.75

Tab. 3. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren. Lösungsmittel CD_2Cl_2 , δ -Werte, bez. auf $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$

a) $\text{X}(\text{CO})_4\text{MCC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr, W}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$); $T = -30^\circ\text{C}$

	M	X	C_{Carbin}	CO_{cis}	$\text{CO}_{\text{Cr}(\text{CO})_3}$	C^1	$\text{C}^{2,3}$	C^4
4	Cr	Cl	[305.20]	207.68	230.55	104.65	96.99 88.25	95.26
5	Cr	Br	292.38	207.69	231.74	106.06	98.62 89.99	97.11
6	W	Cl	262.16	192.90	231.63	108.21	96.66 89.44	94.61
7	W	Br	260.65	191.39	231.52	107.56	96.34 89.33	94.51

b) $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (3) (I) und $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_5$ (II). $T = 25^\circ\text{C}$

	CO_{cis}	CO_{trans}	C_{Carbin}	$\text{OCH}_2/\text{OCH}_3$	CH_3	C^1	Aromat $\text{C}^{2,3}$	C^4	$\text{CO}_{\text{Cr}(\text{CO})_3}$
I	197.86	203.14	307.90	80.80	15.21	113.28	98.07 89.87	96.56	231.84
II	197.60	204.10	322.60	70.55	—	155.70	128.30 126.60	132.00	—

¹H-NMR-Spektren (Tab. 2): Bei den Carbenkomplexen **1–3** treten dabei für die OCH₂CH₃-Protonen erwartungsgemäß jeweils ein Triplett (CH₃) bei $\delta = 1.77$ und ein Quartett (OCH₂) bei $\delta = 5.30$ mit den relativen Intensitäten 3 und 2 auf. Die Phenylringprotonen erscheinen in Form dreier Multipletts mit dem Zentrum um $\delta = 6.1$. Gegenüber einem vergleichbaren Ethoxy(phenyl)carben-Komplex bedeutet das eine Verschiebung zu höherem Feld, während gegenüber freiem Benzol(tricarbonyl)chrom eine Tieffeldverschiebung festzustellen ist. Dies steht im Einklang mit der qualitativen Überlegung, daß einerseits das elektrophile Carbenkohlenstoffatom Elektronendichte aus dem Sechsring abzieht, andererseits aber durch die Wechselwirkung mit der Cr(CO)₃-Einheit ein gewisser Ausgleich des Elektronendefizits am Aromaten erwartet werden kann. Für die Carbinkomplexe **4–7** lassen sich nur mehr die Protonen der C₆H₅-Gruppe in Form dreier Multipletts erkennen. Das Aufspaltungsmuster entspricht dabei demjenigen der Carbenkomplexe **1–3**. Vergleicht man die Lage der C₆H₅-Resonanzen mit der von homologen Phenylcarbin-Verbindungen¹⁵⁾, so zeigt eine Verschiebung zu höherem Feld eine erhöhte Elektronendichte am Sechsring an. Sie wird hervorgerufen durch Übergang von Elektronendichte aus den d-Orbitalen des Chroms in die π -Orbitale des C₆H₅-Ringes.

Die ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 3) stehen mit den für **3–7** angenommenen Konstitutionen im Einklang. Die Umwandlung des Carben- (**3**) in einen Carbinkomplex (**6, 7**) äußert sich in einer paramagnetischen Verschiebung des Carbinkohlenstoffsignals und einer zunehmenden Abschirmung der vier zum Carbinliganden *cis*-ständigen Carbonylsignale. Die Verschiebung des C_{Carbin}-Signals um ca. 10 ppm zu höherem Feld gegenüber vergleichbaren Phenylcarbinkomplexen beweist den besseren Donorcharakter der C₆H₅Cr(CO)₃-Gruppe. Auf die Lage der CO_{M(CO)₃}-Absorptionen wirkt sich dies nicht mehr aus.

Massenspektren: Massenspektrometrische Untersuchungen wurden an den Komplexen **1–3** und **7** durchgeführt. **4–6** waren dazu thermisch zu instabil. Allen Carbenkomplexen ist die sukzessive Abspaltung aller acht vorhandenen CO-Gruppen gemeinsam, wobei die [M – 6 CO]⁺-Peaks bei **2** und **3** diejenigen mit der höchsten Intensität der gesamten Abspaltungsreihe sind. Bei **3** setzt sich der Zerfall fort mit der Eliminierung eines Ethyl-Radikals und anschließender CO-Abspaltung zu WC₆H₆Cr⁺ (*m/e* = 314). Beim Molybdänkomplex **2** liegt die Energie der O–C_{Ethyl}-Bindung bei kleineren Werten als in den analogen Wolfram- und auch Chromverbindungen. Die Eliminierung erfolgt bereits vom Ion [M – 6 CO]⁺ aus. Anschließend werden die zwei verbleibenden Metallcarbonyl-Liganden und die CO-Gruppe aus dem Carbenliganden abgespalten. Ein wiederum geändertes Fragmentierungsverhalten des Carbenliganden zeigt **1**.

Nach dem Verlust des halbsandwichartig gebundenen Chromatoms nach [M – 8 CO]⁺ wird aus der Ethoxygruppe Ethylen abgespalten. Das Fragment CrC(OH)C₆H₅⁺ (*m/e* = 158) stabilisiert sich schließlich durch Decarbonylierung, welche mit einer Anlagerung des verbleibenden H-Atoms an den Phenylring verbunden ist. Durch dessen π -Bindung an das Chromatom entsteht mit Benzolchrom ein stabileres Bruchstück, da hierdurch mehr freie Valenzen am Metall besetzt werden¹⁶⁾. Hieraus erhält man letztlich durch Abspaltung von C₆H₆ das Cr⁺ (*m/e* = 52), welches mit der höchsten Intensität im Spektrum erscheint.

In einer Parallelreaktion werden daneben von [M – 5 CO]⁺ und [M – 7 CO]⁺ ausgehend Chromatome abgespalten. Dieser Abbauweg mündet nach Eliminierung der restlichen noch enthaltenen CO-Liganden bei CrC(OC₂H₅)C₆H₅⁺ (*m/e* = 186) wieder in das oben beschriebene Fragmentierungsschema ein.

Der Carbinkomplex **7** weist die üblichen, vom [M]⁺-Peak ausgehenden, stufenweisen Abspaltungen der sieben CO-Liganden auf. Anschließend erfolgt in einer Parallelreaktion einerseits die sofortige Abspaltung des Chromatoms zu BrWCC₆H₅⁺ (*m/e* = 354), andererseits die Eliminierung von Ethylen aus dem Aromaten, worauf wiederum der Verlust des Chromatoms beobachtet wird.

Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (6)

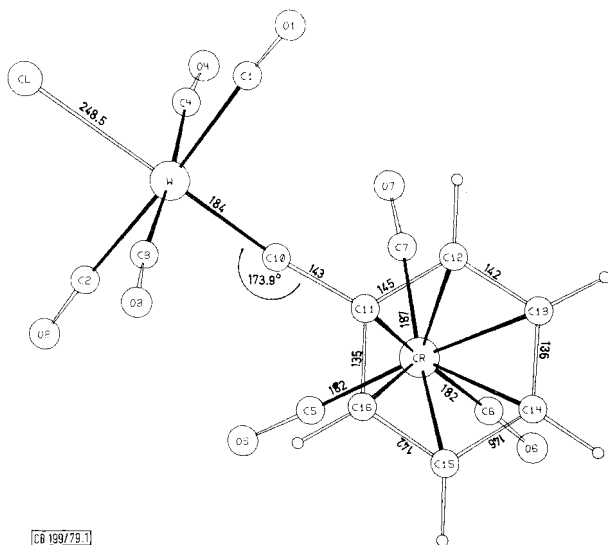
Molmasse 600.76, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 718.5(9)$, $b = 1180.7(12)$, $c = 2035.9(25)$ pm, $V = 1727.1 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 2.14$ gcm⁻³. Die Bestimmung der Zellkonstanten und die Sammlung der Beugungsdaten (1197 Reflexe, $F_o \geq 4.5 \sigma(F_o)$) erfolgten auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2₁, $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 71.069$ pm, Graphitmonochromator). Die Struktur wurde mit konventionellen Methoden gelöst (Syntex-XTL) und bis zu einem Endwert von $R_1 = 0.056$ nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert. Wasserstofflagen wurden nicht bestimmt. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 4, die Lageparameter in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 4. Die wichtigsten Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) von 6

W - Cl	248.5(8)	Cl - W - O(1)	86.5(8)
W - O(1)	210(3)	Cl - W - O(2)	90.7(9)
W - O(2)	212(3)	Cl - W - O(3)	89.4(11)
W - O(3)	208(4)	Cl - W - O(4)	87.1(8)
W - O(4)	211(3)		
W - O(10)	184(3)	Cr - O(11)	218(3)
		Cr - O(12)	220(3)
O(10) - O(11)	143(4)	Cr - O(13)	225(3)
O(11) - O(12)	146(4)	Cr - O(14)	220(3)
O(12) - O(13)	142(3)	Cr - O(15)	221(3)
O(13) - O(14)	136(4)	Cr - O(16)	221(3)
O(14) - O(15)	146(4)	Cr - O(5)	182(3)
O(15) - O(16)	142(4)	Cr - O(6)	182(3)
O(16) - O(11)	135(4)	Cr - O(7)	187(3)
		W - O(10) - O(11)	173.9(21)

CB 199/79, Tab. 4

^{a)} Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle an.



CB 199/79, 1

Abb.: Röntgenstruktur von $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (6)

Tab. 5. Atomkoordinaten von 6. Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch: $T = \exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$; B_{ij} in 10^4 pm^2

Atom	x/a	y/b	z/c	B
W	0.15707(16)	0.12109(10)	0.19227(5)	
Cl	0.2072(14)	0.2408(7)	0.2911(3)	
O1	0.414(4)	0.183(2)	0.159(1)	3.8(6)
O1	0.546(4)	0.210(2)	0.140(1)	
O2	-0.105(5)	0.067(3)	0.229(2)	4.8(8)
O2	-0.247(4)	0.039(2)	0.245(1)	
O3	0.294(5)	-0.011(3)	0.239(2)	6.3(9)
O3	0.352(5)	-0.089(2)	0.258(1)	
O4	0.016(4)	0.261(2)	0.151(1)	3.5(6)
O4	-0.056(3)	0.327(2)	0.124(1)	
O10	0.120(4)	0.030(2)	0.120(1)	3.7(6)
O11	0.108(3)	-0.034(2)	0.060(1)	3.0(5)
O12	0.166(4)	0.015(2)	-0.002(1)	4.1(6)
O13	0.141(4)	-0.050(2)	-0.060(1)	3.4(5)
O14	0.056(4)	-0.152(2)	-0.055(1)	4.2(6)
O15	-0.008(4)	-0.202(2)	0.006(1)	3.9(6)
O16	0.028(3)	-0.138(2)	0.063(1)	2.7(5)
Cr	-0.1305(7)	-0.0318(3)	-0.0061(2)	
O5	-0.320(4)	-0.045(2)	0.053(1)	3.8(6)
O5	-0.439(3)	-0.049(2)	0.088(1)	
O6	-0.296(4)	-0.056(2)	-0.072(1)	4.2(7)
O6	-0.404(4)	-0.074(2)	-0.114(1)	
O7	-0.176(4)	0.124(3)	-0.014(1)	4.7(6)
O7	-0.211(4)	0.213(2)	-0.017(1)	
H12	0.238	0.095	-0.004	5.0
H13	0.176	-0.018	-0.107	5.0
H14	0.044	-0.207	-0.099	5.0
H15	-0.084	-0.281	0.007	5.0
H16	0.000	-0.176	0.111	5.0

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
W	3.94(5)	3.96(5)	2.39(3)	-0.19(6)	0.03(5)	-0.41(5)
Cl	9.5(7)	6.8(5)	3.6(3)	-2.5(5)	1.2(4)	-2.6(3)
O1	6.0(13)	7.9(14)	6.5(13)	-1.7(13)	1.4(11)	0.0(12)
O2	5.6(13)	9.6(18)	8.1(15)	-1.6(14)	1.1(12)	1.4(14)
O3	11.3(19)	8.8(18)	10.8(18)	1.0(20)	-1.8(19)	2.5(15)
O4	7.0(14)	4.7(11)	8.4(13)	2.0(11)	0.5(12)	2.9(10)
Cr	3.6(2)	2.3(2)	2.4(2)	0.1(2)	-0.4(2)	-0.2(1)
O5	4.4(11)	8.5(14)	6.5(12)	1.2(11)	1.1(11)	-1.8(12)
O6	12.5(24)	8.6(16)	5.5(11)	-4.6(15)	-4.3(14)	0.8(11)
O7	12.9(22)	2.2(9)	10.2(16)	2.8(12)	-3.9(16)	-1.9(10)

[CB 199/79, Tab. 5]

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen zeigen die Übereinstimmung des $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WC}$ -Gerüsts mit den Strukturdaten bisher bestimmter Carbinkomplexe (Abb.). Der Abstand des Metallatoms vom Halogenliganden entspricht mit 248.5(8) pm der Distanz in $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$ [248(1) pm]¹⁷⁾. Der gefundene Abstand ist gegenüber der Summe der Einfachbindungsradialen von Cl (99 pm) und W (162 pm)¹⁸⁾ verkürzt, was auf eine π -Überlappung der Chlor- und Wolframorbitale zurückgeführt wird. Auch der Abstand $\text{M}-\text{C}_{\text{CO}}$ von 210(3) pm steht im Einklang mit dem entsprechenden Wert von $\text{I}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$ [207 pm]¹⁷⁾ und ist geringfügig größer als in $\text{W}(\text{CO})_6$ [205.8(3) pm]. Die Abwinkelung der CC_6H_5 -Gruppe von der $\text{Cl}-\text{W}\equiv\text{C}$ -Achse beträgt nur 6(2) Grad und kann auf Gitterkräfte zurückgeführt werden. Ein Vergleich des Carbinliganden

$\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit den Strukturergebnissen der Stammverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**A**)¹⁹ zeigt eine gute Übereinstimmung der Daten. So beträgt der mittlere Abstand des Chromatoms zu den Carbonylkohlenstoffatomen 184 pm (184.2 in **A**) und zu den Kohlenstoffatomen des C_6H_5 221 pm (223.0 in **A**). Im Gegensatz zum unsubstituierten Benzol-(tricarbonyl)chrom sind die Carbonylgruppen in **6** mit den Atomen des Phenylrings eclipsed, die Carbin-Funktion steht jedoch auf Lücke zu zwei CO-Liganden. Diese Orientierung der Carbonylgruppen wurde auch schon in einer Reihe anderer Chromkomplexe beobachtet und dort auf die elektronenziehende Wirkung des Substituenten am Benzolring zurückgeführt²⁰. Es sollte aber betont werden, daß bei **6** auch sterische Effekte die Ursache dieser Anordnung der Carbonylgruppen sein könnten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung, sowie den Herren Dr. F. R. Kreißl, Dr. W. Uedelhoven und K. Eberl für die Aufnahme und Unterstützung bei der Auswertung von ¹³C- und Massenspektren.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Aufnahmen im ν_{CO} -Bereich, Gerät Perkin-Elmer, Modell 21, LiF-Optik. ¹H-NMR-Spektren: Jeol C 60 HL und Varian EM 360. Es wurden gesättigte Lösungen vermessen. ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HFX-90. Massenspektren: Atlas CH 4 bzw. Varian 311 A.

Alle Arbeiten wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren nachgetrocknet (Na, CaH₂ bzw. P₂O₅) und stickstoffgesättigt.

1. *Pentacarbonyl{ethoxy[(tricarbonylchrom)- η^6 -phenyl]carben}chrom* (**1**): 2.14 g (10 mmol) Benzol(tricarbonyl)chrom werden unter Stickstoff in 100 ml Et₂O/THF (1:1) gelöst und bei -40°C mit n-Butyllithium in Hexan (11 mmol) tropfenweise versetzt. Nach 1 stdg. Rühren bei -40°C gießt man die Reaktionslösung zu einer Suspension von 2.2 g (10 mmol) Cr(CO)₆ in 1 l Et₂O bei -78°C und taut im Laufe von 3 h auf -5°C auf. Dabei färbt sich die Mischung unter Auflösung des Cr(CO)₆ braun. Die Lösung wird auf 50 ml eingengt und der gebildete Lithiumacylat-Komplex mit Pentan bei -30°C ausgefällt. Man nimmt den Rückstand in CH₂Cl₂ auf und versetzt mit 1.9 g (10 mmol) [Et₃O][BF₄] bei -5°C. Das Reaktionsprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel bei $\approx 0^\circ\text{C}$ gereinigt (Säule: l = 70 cm, \varnothing = 3 cm). Man beobachtet mit Pentan/Methylenchlorid (10:1) als Laufmittel eine Auftrennung in drei Zonen, von denen die dritte, intensiv rote die Verbindung **1** enthält. Nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ erhält man ein schwarzrotes Pulver, das noch 8 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 1.71 g (37%, bez. auf Cr(CO)₆). Schmp. 129°C.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_9$ (462.0) Ber. C 44.16 H 2.17 Cr 22.51 O 31.17
 Gef. C 44.20 H 2.32 Cr 22.56 O 31.00
 Molmasse 442 (osmometr. in Aceton bei 25°C)
 462 (MS, bez. auf ⁵²Cr)

2. *Pentacarbonyl{ethoxy[(tricarbonylchrom)- η^6 -phenyl]carben}molybdän* (**2**): Wie unter 1. beschrieben, wird eine Lösung von 5 mmol LiC₆H₅Cr(CO)₃ in Et₂O/THF mit 1.32 g (5 mmol) Mo(CO)₆ umgesetzt und aufgearbeitet. Die Umkristallisation aus Pentan/Methylenchlorid (5:1) liefert verfilzte, kleine rote Nadeln, welche man bei 25°C für 8 h i. Hochvak. trocknet. Ausb. 0.68 g (27%, bez. auf Mo(CO)₆). Schmp. 117°C.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{CrMoO}_9$ (505.9) Ber. C 40.32 H 1.98 Cr 10.28 Mo 18.97 O 28.46
 Gef. C 40.45 H 2.04 Cr 10.90 Mo 17.72 O 27.90
 Molmasse 508 (MS, bez. auf ⁵²Cr, ⁹⁸Mo)

3. *Pentacarbonyl[ethoxy[(tricarbonylchrom)- η^6 -phenyl]carben]wolfram (3)*: Analog zu 1. werden 10 mmol $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ mit 3.52 g (10 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält ein schwarzrotes Kristallpulver. Ausb. 2.32 g (39%, bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). Schmp. 132°C .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{CrO}_9\text{W}$ (593.9) Ber. C 34.35 H 1.69 Cr 8.76 O 24.25 W 30.96

Gef. C 34.65 H 1.76 Cr 9.11 O 24.10 W 30.90

Molmasse 594 (MS, bez. auf ^{52}Cr , ^{184}W)

4. *trans-Tetracarbonylchloro[(tricarbonylchrom)- η^6 -phenylcarbin]chrom (4)*: In ein Schlenkrohr werden bei -196°C ca. 3 ml BCl_3 einkondensiert. Nach Zugabe von 2.31 g (5 mmol) **1** in 100 ml CH_2Cl_2 bei -78°C erwärmt man unter Rühren, bis an der beginnenden Gasentwicklung das Einsetzen der Reaktion ersichtlich wird. Nach 3 stdg. Rühren bei -40°C entfernt man das Solvens und wäscht mehrmals mit Pentan, um anhaftendes BCl_3 zu entfernen. Da das Produkt sich auf Kieselgel bereits bei -60°C zersetzt, ist eine Reinigung nur durch Umkristallisieren möglich. Dazu löst man den Rückstand mehrmals in 40 ml CH_2Cl_2 und fällt bei -78°C **4** durch langsames Zutropfen von 200 ml Pentan. Das so erhaltene, ziegelrote Pulver wird 16 h bei -40°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.68 g (32%, bez. auf **1**). Zers. über -25°C .

$\text{C}_{14}\text{H}_5\text{ClCr}_2\text{O}_7$ (424.5) Ber. C 39.58 H 1.18 Cr 24.50 Gef. C 38.99 H 1.41 Cr 23.81

5. *trans-Bromotetracarbonyl[(tricarbonylchrom)- η^6 -phenylcarbin]chrom (5)*: 1.39 g (3 mmol) **1** werden in 80 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf -78°C wird die äquimolare Menge BBr_3 in 9 ml Hexan zugetropft, auf -30°C erwärmt und 3 h bei dieser Temp. gerührt. Das Reaktionsprodukt reinigt man durch Säulenchromatographie ($l = 40\text{ cm}$, $\varnothing = 2.5\text{ cm}$, $T = -40^\circ\text{C}$) an Kieselgel. Mit Pentan/Methylenchlorid (5:1) treten drei Zonen auf, von denen die am langsamsten wandernde, hellrote den Komplex **5** enthält. Nach Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ und anschließender Trocknung (8 h) i. Hochvak. fällt **5** als feines, kristallines, ziegelrotes Pulver an. Ausb. 0.803 g (58%, bez. auf **1**). Zers. über -5°C .

$\text{C}_{14}\text{H}_5\text{BrCr}_2\text{O}_7$ (461.8) Ber. C 35.82 H 1.07 Br 17.06 Cr 22.17 O 23.88

Gef. C 35.99 H 1.21 Br 17.30 Cr 21.91 O 23.83

6. *trans-Tetracarbonylchloro[(tricarbonylchrom)- η^6 -phenylcarbin]wolfram (6)*: Analog zu 4. werden 1.19 g (2 mmol) **3** in CH_2Cl_2 mit BCl_3 zur Reaktion gebracht. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie und Umkristallisation wie unter 5. fällt **6** in dünnen, hellroten Nadeln an, welche noch 18 h i. Hochvak. bei -20°C getrocknet werden. Ausb. 0.67 g (60%, bez. auf **3**). Schmp. 43°C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_5\text{ClCrO}_7\text{W}$ (556.4) Ber. C 30.20 H 0.90 Cr 9.34 Gef. C 30.30 H 1.19 Cr 9.15

7. *trans-Bromotetracarbonyl[(tricarbonylchrom)- η^6 -phenylcarbin]wolfram (7)*: Entsprechend 5. werden 1.19 g (2 mmol) **3** in CH_2Cl_2 mit BBr_3 umgesetzt und aufgearbeitet. **7** wird als ziegelrotes Pulver isoliert. Ausb. 0.96 g (80%, bez. auf **3**). Schmp. 65°C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_5\text{BrCrO}_7\text{W}$ (600.8) Ber. C 27.97 H 0.83 Br 13.30 Cr 8.66 O 18.64 W 30.60

Gef. C 28.37 H 1.05 Br 12.70 Cr 8.66 O 18.50 W 30.40

Literatur

- 1) L. I. Mittel.: E. O. Fischer und G. Besl, Z. Naturforsch., Teil B, **34b**, 1186 (1979).
- 2) G. A. Moser, E. O. Fischer und M. D. Rausch, J. Organomet. Chem. **27**, 379 (1971).
- 3) J. A. Connor und J. P. Lloyd, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1470.
- 4) E. O. Fischer, M. Schluge, J. O. Besenhard, P. Friedrich, G. Huttner und F. R. Kreißl, Chem. Ber. **111**, 3530 (1978).
- 5) E. O. Fischer und F. J. Gammel, in Vorbereitung.
- 6) E. O. Fischer, V. N. Postnov und F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. **127**, C 19 (1977).
- 7) E. O. Fischer und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **100**, 59 (1975).

- ⁸⁾ A. N. Nesmeyanov, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov und Yu. U. Makarov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1968**, 2665 [Chem. Abstr. **70**, 57976 x (1969)].
- ⁹⁾ M. D. Rausch und R. E. Gloth, *J. Organomet. Chem.* **153**, 59 (1978).
- ¹⁰⁾ M. D. Rausch, G. A. Moser und W. A. Lee, persönliche Mitteilung.
- ¹¹⁾ H.-J. Beck, E. O. Fischer und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **26**, C 41 (1971).
- ¹²⁾ E. O. Fischer, P. Stückler, H.-J. Beck und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **109**, 3089 (1976).
- ¹³⁾ M. Y. Darensbourg und D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **9**, 32 (1970).
- ¹⁴⁾ R. D. Fischer, *Chem. Ber.* **93**, 165 (1960).
- ¹⁵⁾ 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).
- ¹⁶⁾ W. Uedelhoven, Dissertation, Technische Univ. München 1979.
- ¹⁷⁾ G. Huttner, A. Frank und E. O. Fischer, *Isr. J. Chem.* **15**, 133 (1976/77).
- ¹⁸⁾ G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, *Angew. Chem.* **86**, 667 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 609 (1974).
- ¹⁹⁾ B. Rees und P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. B* **29**, 2515 (1973).
- ²⁰⁾ O. L. Carter, A. T. McPhail und G. A. Sim, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1619.

[199/79]