

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

115. JAHRGANG · HEFT 9 · SEITE 2951 – 3212

Dieses Heft wurde am 3. September 1982 ausgegeben.

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, CXXIV¹⁾

Ein- und zweikernige Biscarbenkomplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram und ihre Umsetzung mit Bortrihalo- geniden

Ernst Otto Fischer*, Werner Röll, N. Hoa Tran Huy und Klaus Ackermann

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

Eingegangen am 14. Januar 1982

Die Umsetzung von *p*-Phenylendilithium mit Hexacarbonylchrom und -wolfram und anschließende Alkylierung mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat ergibt μ -[*p*-Phenylenebis[(ethoxy)carben]]-bis(pentacarbonylmetall)-Komplexe $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})-p\text{-C}_6\text{H}_4-(\text{OEt})\text{CM}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**3a**), W (**3b**)), sowie die einkernigen Carbenkomplexe **4a** und **4b**. Die analoge Reaktion von *o*-Phenylendilithium mit Metallhexacarbonylen der VI. Nebengruppe ergibt die erwarteten einkernigen, 1,4-chelatisierten Biscarbenkomplexe $(\text{CO})_4\text{MC}(\text{OEt})-o\text{-C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{OEt})$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**5a**), Mo (**5b**), W (**5c**)), während 1,2-Dilithio-1,2-diphenylethan ein Gemisch von einkernigen $(\text{CO})_4\text{MC}(\text{OEt})\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{C}(\text{OEt})$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**6a**), W (**6b**)) und zweikernigen $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})(\text{OEt})\text{CM}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**7a**), W (**7b**)) Biscarben-Komplexen liefert. Die Aminolyse von **5a**–**c** mit Dimethylamin führt zu *cis*-Tetracarbonyl[*o*-phenylenebis[(dimethylamino)carben]]-Verbindungen von Chrom, Molybdän und Wolfram (**8a**–**c**). **3a**, **b** und **4a**, **b** reagieren mit Bortrihalogeniden BX_3 unter Bildung der entsprechenden *trans*-Halogenocarbinkomplexe **9a**, **b** und **10a**–**c**. Eigenschaften, Spektren und die Ergebnisse einer Röntgenstrukturuntersuchung an **9b** werden beschrieben.

Transition Metal Carbene Complexes, CXXIV¹⁾

Mono- and Binuclear Biscarbene Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten and their Reaction with Boron Trihalides

The reaction of *p*-phenylenedilithium with hexacarbonylchromium and -tungsten and subsequent alkylation by triethyloxonium tetrafluoroborate yields μ -[*p*-phenylenebis[(ethoxy)carbene]]-bis(pentacarbonylmetal) complexes $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})-p\text{-C}_6\text{H}_4-(\text{OEt})\text{CM}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**3a**), W

Chem. Ber. **115**, 2951–2964 (1982)

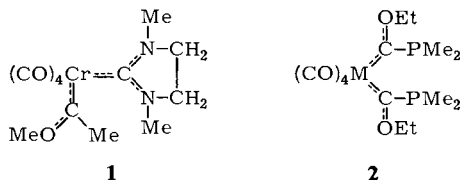
© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009–2940/82/0909–2951 \$ 02.50/0

(3b)) as well as the mononuclear carbene complexes **4a** and **4b**. The analogous reaction of *o*-phenylenedilithium with metalhexacarbonyls of the VI. subgroup affords the expected mononuclear 1,4-chelated biscarbene complexes $(\text{CO})_4\overline{\text{MC(OEt)-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C(OEt)}}$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**5a**), Mo (**5b**), W (**5c**)), while 1,2-dilithio-1,2-diphenylethane gives a mixture of mononuclear $(\text{CO})_4\overline{\text{MC(OEt)-CH(Ph)CH(Ph)C(OEt)}}$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**6a**), W (**6b**)) and binuclear $(\text{CO})_5\overline{\text{MC(OEt)CH(Ph)CH(Ph)-(OEt)CM(CO)}_5}$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**7a**), W (**7b**)) biscarbene complexes. The aminolysis of **5a-c** with dimethylamine leads to *cis*-tetracarbonyl[*o*-phenylenebis(dimethylamino)carbene] compounds of chromium, molybdenum, and tungsten (**8a-c**). **3a, b** and **4a, b** react with boron trihalides BX_3 to form the corresponding *trans*-halogenocarbene complexes **9a, b** and **10a-c**. Properties, spectra, and the results of an X-ray structure analysis of **9b** are reported.

Die Darstellung von Carbenkomplexen mit zwei oder mehr Carbenliganden ist sowohl durch die Umsetzung von Isonitrilkomplexen mit Aminen²⁻⁵) oder Hydrazin^{6,7}), als auch durch Reaktion von Carbonylkomplexen mit elektronenreichen Olefinen unter Spaltung der Doppelbindung⁸) möglich. Beide Methoden führen zu Verbindungen mit zwei Heteroatomen am Carbenkohlenstoff. Aufgrund der guten π -Donoreigenschaften dieser organischen Reste ist der Bindungsgrad der Metall-Carbenkohlenstoffbindung aber nicht wesentlich größer als Eins⁹).

Die klassische Methode zur Darstellung von Carbenkomplexen durch Reaktion von Carbanionen mit Übergangsmetallcarbonylen und nachfolgende Alkylierung der entstandenen Acylmetallat-Komplexe versagt, wenn mehrere Carbenfunktionen in ein Molekül eingeführt werden sollen. Der Zweitangriff erfolgt nämlich nicht an einer weiteren Carbonylgruppe, sondern am stark elektrophilen Carbenkohlenstoff. Ausnahmen sind die Bildung von **1** aus $(\text{CO})_5\text{-Cr}[\text{C}(\text{NMeCH}_2)_2]$ mit Methylolithium und $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ ¹⁰), sowie die Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ und $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$, wobei in sehr geringer Ausbeute der Biscarbenkomplex **2** entsteht¹¹).



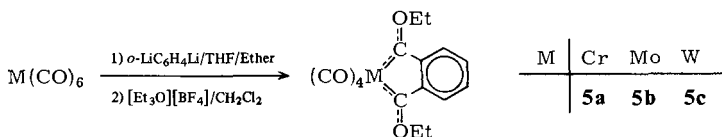
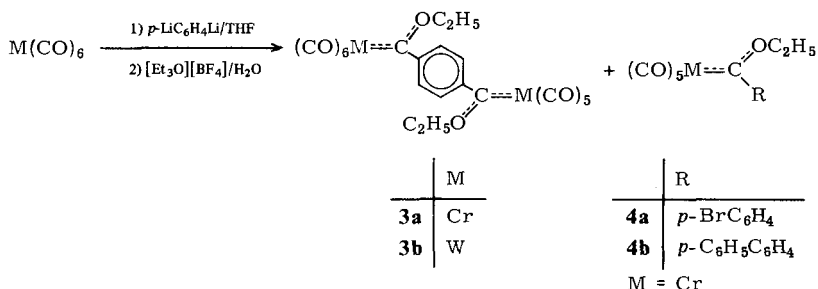
Durch Verwendung von Dilithiumorganyle konnten nun sowohl ein- als auch zweikernige Biscarbenkomplexe mit Organyl(alkoxy)carben-Liganden dargestellt werden.

Präparative Ergebnisse

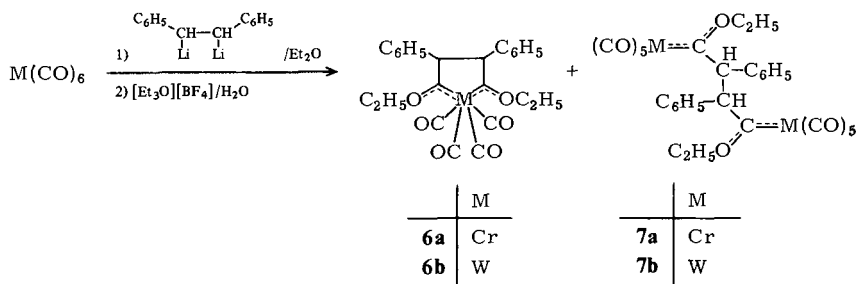
Hexacarbonylchrom und -wolfram reagieren in THF mit *p*-Phenyldilithium¹²) unter Bildung von Acylmetallaten, die mit $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ in Wasser μ -[*p*-Phenylenbis(ethoxy)carben]-bis(pentacarbonylchrom) (**3a**) bzw. die analoge Wolframverbindung **3b** liefern. Nebenbestandteile der Lithiumorganylkomponente ergaben außerdem die neuen Monocarbenkomplexe **4a** und **b**, die für $\text{M} = \text{Cr}$ näher charakterisiert wurden.

Versetzt man Hexacarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram in THF mit einer Lösung von *o*-Phenyldilithium¹³) in Ether und alkyliert anschließend in Dichlormethan mit $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$, so erhält man fast ausschließlich 1,4-chelatisierte *cis*-Tetracarbonyl[*o*-phenylenebis(ethoxy)carben]-Komplexe (**5a-c**).

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen Hexacarbonylchrom oder -wolfram mit 1,2-Dilithio-1,2-diphenylethan¹⁴) in Ether und Alkylierung der gebildeten Acylmetallat-



Komplexe mit [Et₃O][BF₄] entsteht ein Gemisch von *cis*-Tetracarbonylbis[1,2-diphenyl-1,2-ethandiy]bis[(ethoxy)carben]]chrom (**6a**) bzw. -wolfram (**6b**) und μ -[1,2-Diphenyl-1,2-ethandiy]bis[(ethoxy)carben]]-bis(pentacarbonylchrom) (**7a**) bzw. dessen Wolfram-analogs **7b** im Verhältnis 10:1.

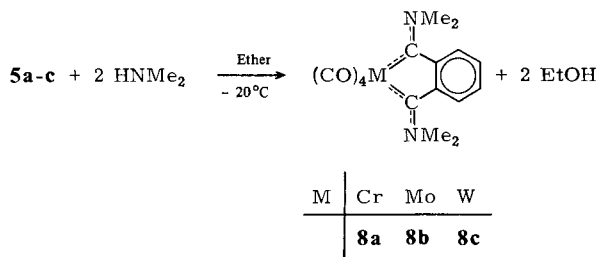


Die Reinigung der Verbindungen **3a** – **7b** erfolgt jeweils durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/CH₂Cl₂ und Umkristallisation aus Pentan. Bei allen Komplexen handelt es sich um diamagnetische, kristalline Substanzen von rotvioletter (**3a, b**), dunkelroter (**4a**) bzw. orangeroter (**4b**) Farbe. Die Verbindungen **5a** – **c** erhält man aus Pentan in Form permanganatfarbener (**5a, b**) bzw. schwarzer (**5c**) Blättchen. Die einkernigen Biscarbenkomplexe **6a** und **b** sind braun bis schwarz, die zweikernigen **7a** und **b** rot bzw. orange.

Alle aufgeführten Verbindungen sind in Ether, Dichlormethan und THF sehr gut, die Biscarbenkomplexe **3a, b, 5a** – **c** und **7a, b** jedoch in Pentan nur mäßig löslich. Im festen Zustand sind alle Komplexe bei Raumtemperatur stabil.

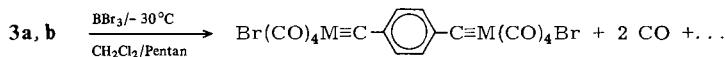
Die Biscarbenkomplexe **5a** – **c** reagieren in Ether mit Dimethylamin unter Substitution der Ethoxygruppe zu den entsprechenden *cis*-Tetracarbonyl[*o*-phenylenbis[(dimethylamino)carben]]-Komplexen **8a** – **c**.

Die Aminocarbenkomplexe werden durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/CH₂Cl₂ gereinigt und kristallisieren aus Ether als karminrote (**8a**), blättchenfö-

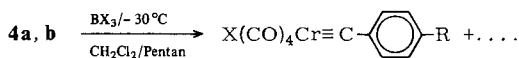


mige orangefarbene (**8b**) bzw. ziegelrote (**8c**) Kristalle. Sie lösen sich in Aceton und Dichlormethan sehr gut, in Ether mäßig und in Pentan äußerst schlecht. Ihre Stabilität übersteigt sowohl in Substanz als auch in Lösung die der Ethoxycarbenkomplexe.

Die Carbenkomplexe **3a, b** und **4a, b** können mit Bortrihalogeniden zu den entsprechenden Carbinkomplexen umgesetzt werden.



	M
9a	Cr
9b	W



	R	X
10a	Br	Br
10b	Br	Cl
10c	C ₆ H ₅	Br

Die Verbindungen **10a–c** sind erwartungsgemäß zitronengelbe (**10b**) bis hellgelbe (**10a, c**), diamagnetische Substanzen, während die Biscarbinkomplexe als orangefarbene (**9a**) bzw. goldgelbe (**9b**) Kristalle anfallen. Sie lösen sich ausgezeichnet in Dichlormethan, gut in Ether, aber nur sehr schlecht in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan und sind, besonders in Lösung, sehr luft-, feuchtigkeits- und temperaturempfindlich.

Die einkernigen Biscarbenkomplexe **5a–c** reagieren bei -15°C nicht merklich mit Bortribromid; erhöht man die Temperatur, so tritt Zersetzung ein.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die Lage und Intensität der Banden im ν_{CO} -Bereich von **3a, b**, **4a, b** und **7a, b** sind typisch für Carbenkomplexe mit Pentacarbonylstruktur. Die A_1^2 -Bande ist bei **3a** und **b** im Vergleich zu Pentacarbonyl[ethoxy(phenyl)carben]chrom und -wolfram deutlich nach höheren Wellenzahlen verschoben, d. h. die elektronenziehende Wirkung der $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppe entspricht etwa derjenigen von *o,o'*-Cl₂C₆H₃- oder *p*-CF₃C₆H₄-Substituenten.

Tab. 1. ν_{CO} -Schwingungen der Carbenkomplexe **3a, b**, **4a, b** und **7a, b**, Werte in cm^{-1} , Lösungsmittel Hexan (a) bzw. Dichlormethan (b)

3a	2071 (m)	1957 (vs)	1949 (sh)	b
3b	2070 (m)	1938 (vs)	1932 (sh)	b
4a	2068 (m)	1968 (sh)	1955 (vs)	a
4b	2066 (m)	1968 (sh)	1957 (vs)	a
7a	2065 (m)		1950 (vs)	b
7b	2070 (m)		1945 (vs)	b

Quasioktaedrische Moleküle mit *cis*-(CO)₄ML₁L₂-Struktur sollten für L₁ = L₂ vier ν_{CO} -Schwingungen der Rassen A₁¹, A₂², B₁ und B₂ zeigen. Die IR-Daten von **5a–c** und **6a, b** entsprechen diesen gruppentheoretischen Überlegungen und sind damit ein wesentlicher Hinweis auf die erwartete Struktur. Gleiches gilt für die Dimethylaminocarben-Komplexe **8a–c**, wobei das größere σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis des Aminocarbenliganden gegenüber dem Ethoxycarbenliganden zu einer beträchtlichen Verschiebung der Banden nach niedrigeren Frequenzen führt.

Tab. 2. ν_{CO} -Schwingungen der Carbenkomplexe **5a–c**, **6a, b** und **8a–c**, Werte in cm^{-1} , Lösungsmittel Hexan (a) bzw. KBr-Preßling (b)

5a	2018 (m)	1953 (vs)	1947 (sh)	1898 (m)	a
5b	2035 (m)	1963 (vs)	1953 (sh)	1905 (m)	a
5c	2032 (m)	1957 (vs)	1947 (sh)	1896 (m)	a
6a	2010 (m)	1945 (vs)	1935 (vs)	1900 (m)	a
6b	2030 (m)	1955 (vs)	1945 (vs)	1900 (m)	a
8a	1898 (sh)	1880 (s)	1852 (s)	1818 (vs)	b
8b	1906 (sh)	1881 (s)	1854 (s)	1821 (vs)	b
8c	1905 (sh)	1882 (s)	1842 (s)	1815 (vs)	b

Die ν_{CO} -Spektren der Carbinkomplexe **9a, b** und **10a–c** sind typisch für *trans*-disubstituierte Carbonylverbindungen vom Typ (CO)₄ML₁L₂ mit L₁ ≠ L₂. Vergleicht man die Lage der IR-Absorptionen der Chromkomplexe miteinander, so läßt sich auch hier an der Erhöhung der ν_{CO} -Frequenzen der Einfluß der C₆H₄C≡Cr(CO)₄Br-Gruppe und des *trans*-Chloroliganden erkennen.

Tab. 3. ν_{CO} -Schwingungen der Carbinkomplexe **9a, b** und **10a–c**, Werte in cm^{-1} , Lösungsmittel Dichlormethan

9a	2121 (w)	2060 (s)
9b	2130 (w)	2047 (vs)
10a	2118 (w)	2052 (vs)
10b	2128 (w)	2058 (vs)
10c	2119 (w)	2051 (vs)

UV-Spektren

In Ergänzung der IR-Spektren wurden von den Biscarben-Komplexen **5a–b** die Absorptionswerte im UV-Bereich an etwa 10⁻⁵ M Lösungen vermessen.

Tab. 4. UV-Absorptionen der Komplexe **5a** – **c** in Hexan; λ in nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)

5a	540	397	322	244
	(3.14)	(30.5)	(8.7)	(53.9)
5b	547	403	320	247
	(3.0)	(26.6)	(8.33)	(52.5)
5c	562	412	313	236
	(2.94)	(9.20)	(7.36)	(44.2)

¹H-NMR-Spektren

Die Protonenresonanzsignale der beschriebenen Verbindungen stimmen in ihrer chemischen Verschiebung mit den Werten anderer Arylcarben- bzw. Arylcarbin-Komplexe überein. Signifikante Auswirkungen der Substituenten auf die Arylprotonen werden nicht beobachtet. In den Bis(dimethylaminocarben)-Komplexen **8a** – **c** treten für die Methylgruppen zwei Singulets auf. Dies war aufgrund früherer Erfahrungen^{15,16} zu

Tab. 5. ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **3a, b**, **4a, b**, **5a** – **c**, **6a, b**, **7a, b**, **9a, b** und **10a** – **c** (Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern)

	Ar	OCH ₂ CH ₃	–CH–CH–	OCH ₂ CH ₃	Lösungs- mittel	Temp. (°C)
3a ^{a)}	7.7 (4, s)	5.2 (4, q)		1.75 (6, t)	CD ₃ COCD ₃	–10
3b ^{c)}	7.6 (4, s)	5.1 (4, q)		1.7 (6, t)	CD ₂ Cl ₂	20
4a ^{b)}	7.5 (4, m)	5.1 (2, q)		1.7 (3, t)	CCl ₄	20
4b ^{a)}	7.8 (9, m)	5.2 (2, q)		1.8 (3, t)	CD ₃ COCD ₃	20
5a ^{a)}	7.75 (4, s)	5.25 (4, q)		1.8 (6, t)	CD ₃ COCD ₃	20
5b ^{a)}	7.75 (4, s)	5.2 (4, q)		1.8 (6, t)	CD ₃ COCD ₃	20
5c ^{a)}	7.8 (4, s)	5.05 (4, q)		1.75 (6, t)	CD ₃ COCD ₃	20
6a ^{b)}	6.9 (10, m)	5.03 (4, q)	4.1 (2, s)	1.4 (6, t)	CCl ₄	20
6b ^{b)}	7.0 (10, m)	4.6 (4, q)	4.1 (2, s)	1.6 (6, t)	C ₆ H ₆	20
7a ^{a)}	7.4 (10, m)	5.5 (4, m)	3.0 (2, s)	1.8 (6, m)	CD ₃ COCD ₃	20
7b ^{a)}	7.3 (10, m)	4.9 (4, m)	2.9 (2, s)	1.8 (3, t)	CD ₃ COCD ₃	20
				1.2 (3, t)		
9a ^{a)}	8.1 (s)				CD ₃ COCD ₃	–30
9b ^{c)}	7.8 (s)				CD ₂ Cl ₂	–20
10a ^{a)}	8.0 (m)				CD ₃ COCD ₃	–30
10b ^{a)}	7.9 (m)				CD ₃ COCD ₃	–30
10c ^{a)}	7.9 (m)				CD ₃ COCD ₃	–30

a) δ in ppm rel. CD₃COCD₂H. – b) δ in ppm rel. int. TMS. – c) δ in ppm rel. CDHCl₂.

Tab. 6. ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **8a** – **c** in [D₆]Aceton bei 20 °C (Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern), δ in ppm rel. CD₃COCD₂H

	C ₆ H ₄	(N(CH ₃) ₂) _{E,Z}	
8a	7.3 (4, m)	4.1 (6, s)	3.7 (6, s)
8b	7.4 (4, m)	3.95 (6, s)	3.6 (6, s)
8c	7.4 (4, m)	3.9 (6, s)	3.7 (6, s)

erwarten, da infolge des ausgeprägten Doppelbindungscharakters der C–N-Bindung die *N*-Methylgruppen in *E*- bzw. *Z*-Position zum Phenylring fixiert werden.

¹³C-NMR-Spektren

Die Lage der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum ist stark von der Hybridisierung und dem elektronischen Zustand am jeweiligen Kohlenstoffatom abhängig. Während die Signale von **3a** in ihrer chemischen Verschiebung mit denjenigen anderer Pentacarbonyl(alkoxy)carben-Komplexe übereinstimmen, verursacht die Einführung einer zweiten Carbenfunktion in **5a–c** eine signifikante Abschirmung der Carbenkohlenstoffatome. Ferner tritt in Übereinstimmung mit Untersuchungen von *Todd*¹⁷⁾ eine Tieffeldverschiebung für die Signale der CO-Gruppen auf. Die Resonanzen der übrigen aromatischen und aliphatischen Kohlenstoffatome liegen auch bei **5a–c** im für Carbenkomplexe üblichen Bereich.

Röntgenstrukturuntersuchungen an **6a** lassen eine Ungleichheit der beiden Carbenreste erkennen¹⁸⁾. Das ¹³C-NMR-Spektrum liefert hierfür keine weiteren Belege; es erfolgt keine Aufspaltung der Signale. Dies läßt den Schluß zu, daß die beiden Grenzstände in Lösung nur kurzzeitig vorliegen.

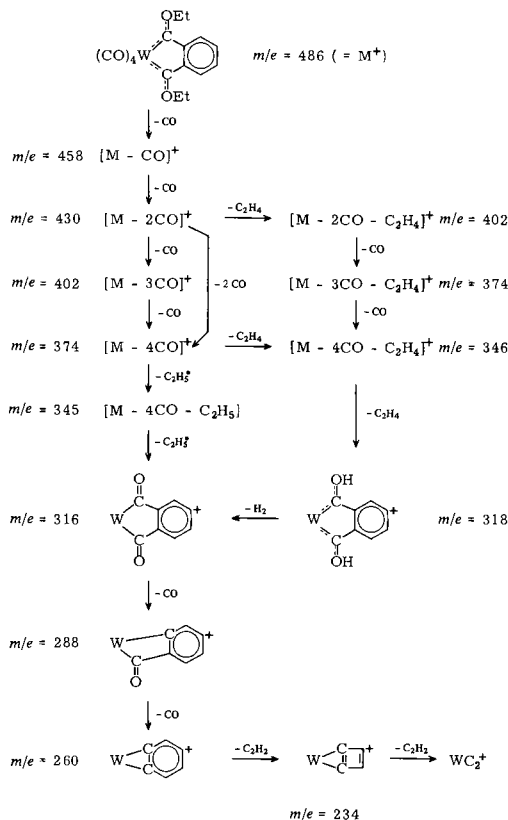
Tab. 7. ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe **3a**, **5a–c** und **6a** in CD₂Cl₂, δ in ppm rel. CD₂Cl₂ = 54.2

	C _{Carben}	CO _{trans}	CO _{cis}	C _{Ar}	OCH ₂	CH ₃
3a	348.31	225.42	217.12	154.78 (C-1,4) 123.54 (C-2,3,5,6)	78.45	15.63
5a	337.97	240.69	224.76	155.40 (C-1,2) 133.75 (C-3–6) 116.90	77.92	15.54
5b	329.52	228.16	215.34	155.89 (C-1,2) 134.12 (C-3–6) 118.20	79.70	15.54
5c	312.31	220.21	209.49	158.48 (C-1,2) 134.12 (C-3–6) 119.01	81.00	15.22
6a		234.95	217.57	137.53 (C-1) 128.48 (C-2,6) 128.07 (C-3,5) 126.54 (C-4) 95.19 (Ar–CH–)	78.29 77.40	14.05

Massenspektren

Die Massenspektren der Carbenkomplexe mit Pentacarbonylstruktur zeigen neben dem Molekülion die sukzessive Abspaltung von fünf (**4a, b**) bzw. zehn (**3a, b, 7a, b**) Carbonylgruppen, sowie die Eliminierung von einem bzw. zwei Ethylenmolekülen und einer bzw. zwei CO-Gruppen aus den Carbenliganden. Das Zerfallsschema der einkernigen Biscarbenkomplexe wurde für **5c** unter Benutzung metastabiler Peaks ermittelt (Tab. 8). Als intensivstes Signal tritt in den Massenspektren der Bis(aminocarben)-

Komplexe **8a** – **c** jeweils der Peak $[M - 4CO]^+$ auf; aber auch das Molekülion und die Abspaltung der vier CO-Gruppen sind deutlich zu erkennen. Im Fall der Wolframverbindung ergibt sich parallel dazu eine zweite Abspaltungsreihe, deren erster Schritt im Verlust eines Methylradikals besteht, wiederum gefolgt von der Abspaltung der Carbonylliganden. Für die weitere Fragmentierung ist die sukzessive Abspaltung der Methylgruppen, gefolgt von der Eliminierung zweier CN-Teilchen, vorherrschend.

Tab. 8. Zerfallsschema von **5c**

Röntgenstrukturanalyse von $Br(CO)_4WCC_6H_4CW(CO)_4Br$ (**9b**)^{*}

Molmasse 851.8, rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = b = c = 1273.0(7)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 103.33^\circ(5)$, $V = 1864 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 6$, 1/2 Molekül pro asym. Einheit, $\rho_{\text{ber.}} = 2.26$ g · cm⁻³.

^{*} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50174, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Auf einem Syntax P2₁-Vierkreisdiffraktometer wurden 1876 unabhängige Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\Theta \leq 48^\circ$ gemessen ($\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 71.069$ pm, Graphitmonochromator). Die Meßtemperatur lag bei etwa -30°C . Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 1129 Strukturaktoren ($F_o \geq 3.92\sigma(F_o)$) erhalten und die Struktur nach der Schweratommethode gelöst. Die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome bei konstanten Wasserstoffparametern konvergierte gegen $R = R_w = 0.078$. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 9, die Atomparameter in Tab. 10 wiedergegeben.

Tab. 9. Die wichtigsten Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) von **9b**

W – Br	262.7(5)	W – C4	227(5)
W – C1	218(4)	W – C5	189(3)
W – C2	210(4)	C5 – C51	133(5)
W – C3	208(4)		
W – C5 – C51	176(3)		
Br – W – C5	178(1)		

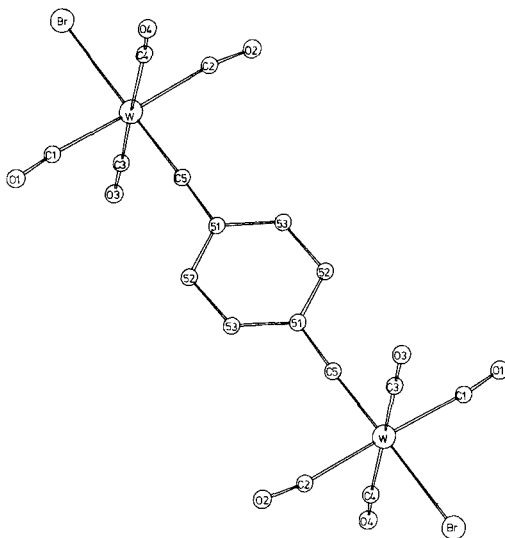


Abb. 1. Perspektivische Ansicht von **9b** mit Atomnumerierung

Das Molekül besteht aus zwei identischen Hälften, die sich durch ein Inversionszentrum in der Mitte des Phenylrings ineinander überführen lassen. Die Winkel am Wolfram sind innerhalb der zwei- bis dreifachen Standardabweichung Oktaederwinkel. Durch den Phenylenring, C5, C1 und C2 läßt sich eine gute Ausgleichsebene legen ($\chi^2 = 2.3$). Bei den strukturell sehr ähnlichen Aminocarbon-Komplexen des Typs *trans*-X(CO)₄ML wurden nur sehr geringe Rotationsbarrieren gefunden¹⁹⁾; die koplanare Lage des Phenylrings zu C1 und C2 wird also auch hier auf sterische und nicht auf elektronische Effekte zurückzuführen sein. Der Winkel am Carbinkohlenstoff liegt erwartungsgemäß bei 180° ($176(3)^\circ$). Auffällig ist der sehr kurze Abstand C5 – C51 ($133(5)$ pm) und der relativ lange Abstand C5 – W ($189(3)$ pm).

Tab. 10. Atomparameter von **9b**

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
W	0.6511(1)	0.2741(1)	0.1897(1)	W	3.2(1)	2.7(1)	3.1(1)	0.9(1)	0.4(1)	1.4(1)
BR	0.7321(3)	0.1520(3)	0.3095(4)	BR	5.3(2)	3.9(2)	5.8(3)	1.4(2)	0.2(2)	3.2(2)
C1	0.490(3)	0.201(3)	0.206(3)	C1	5.7(23)	3.0(21)	5.4(25)	2.5(19)	1.5(20)	-2.6(18)
O1	0.407(2)	0.178(3)	0.219(3)	O1	3.7(14)	10.9(21)	9.1(20)	0.1(14)	4.3(15)	3.5(16)
O2	0.810(3)	0.341(3)	0.173(3)	O2	1.8(16)	4.4(19)	-0.2(14)	-1.5(14)	-1.5(12)	-0.5(13)
O2	0.886(3)	0.375(2)	0.152(2)	O2	7.6(20)	3.2(15)	6.4(17)	0.5(15)	2.7(16)	1.6(13)
O3	0.685(4)	0.405(3)	0.337(3)	O3	6.7(28)	4.9(25)	4.3(21)	3.8(22)	3.5(22)	3.5(19)
O3	0.707(2)	0.481(3)	0.414(2)	O3	3.9(14)	11.8(26)	2.8(14)	2.9(16)	0.9(12)	-0.3(15)
C4	0.609(4)	0.128(4)	0.031(4)	C4	6.0(25)	9.5(38)	7.0(27)	6.7(28)	5.9(23)	5.6(26)
O4	0.596(3)	0.063(2)	-0.037(3)	O4	7.9(21)	3.4(16)	8.6(22)	-0.1(15)	5.2(19)	-0.3(14)
O5	0.590(2)	0.363(3)	0.108(2)	O5	2.5(16)	2.4(16)	0.8(14)	-1.2(14)	-0.7(12)	-0.4(13)
O51	0.550(3)	0.433(3)	0.057(3)	O51	4.6(21)	2.1(17)	3.5(18)	2.7(16)	1.7(16)	1.5(15)
O53	0.622(3)	0.509(2)	0.019(3)	O53	7.0(21)	0.3(13)	1.6(15)	2.3(15)	1.6(15)	-0.0(12)
O52	0.431(2)	0.421(2)	0.035(2)	O52	1.4(14)	1.7(15)	1.6(14)	-0.5(12)	0.2(11)	-0.9(12)

Wegen der großen Standardabweichungen und der allgemein schlechten Lokalisierbarkeit von Carbinkohlenstoffatomen sind allein aufgrund dieser Daten keine weiteren Schlußfolgerungen möglich. Der Abstand W – Br ist in **9b** mit 262.7(5) pm etwas kürzer als in *trans*-Br(CO)₄WCCH₃ (264.8(6) pm), entsprechend der Verminderung der Rückbindung W – C_{Carbin} durch die Konkurrenz der Phenylengruppe.

Die hohe Symmetrie des Moleküls ermöglicht außerdem eine Reihe ramanspektroskopischer Untersuchungen, über die in Kürze berichtet werden wird²⁰⁾.

Wir danken den Herren Dr. F. R. Kreißl und Dr. W. Uedelhoven für die Aufnahme und Unterstützung bei der Auswertung der Massen- und ¹³C-NMR-Spektren, sowie Herrn Dr. H. Fischer für die Aufnahme der UV-Spektren.

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. – ¹³C-NMR-Spektren: Jeol FX 60 mit Kühleinrichtung. – Massenspektren: Varian MAT 311 A.

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und stickstoffgesättigt.

1) *μ*-[*p*-Phenylbis(ethoxy)carben]-bis(pentacarbonylchrom) (**3a**): 4.4 g (20.0 mmol) Cr(CO)₆ werden bei 0°C in 200 ml THF suspendiert und 10 mmol *p*-Phenylendilithium in THF unter Rühren zugegeben. Nach 1 h entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. Die verbleibende gelbbraune Substanz wird in 200 ml Wasser gelöst und portionsweise mit 3.8 g (20.0 mmol) [Et₃O][BF₄] versetzt. Das rote Reaktionsprodukt wird mit Ether ausgeschüttelt, die Etherphase abgetrennt und über wasserfreies Na₂SO₄ und Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt chromatographiert man bei -25°C zuerst mit Pentan, dann mit Pentan/CH₂Cl₂ (5:1) an Kieselgel (l = 60 cm, d = 4.5 cm). Dabei trennt die Substanz in drei rote Zonen auf, die getrennt gesammelt, i. Vak. zur Trockene eingengt und zweimal aus Pentan bzw. Pentan/CH₂Cl₂ (5:1) (Fraktion 3) umkristallisiert werden.

1. Zone: [(4-Bromphenyl)(ethoxy)carben]pentacarbonylchrom (**4a**): Dunkelrote Kristalle, Schmp. 108 °C. Ausb. 1.9 g (24%, bez. auf Cr(CO)₆).

C₁₄H₉BrCrO₆ (405.1) Ber. C 41.51 H 2.24 Cr 12.83
 Gef. C 42.06 H 2.32 Cr 12.97
 Molmasse 404 (MS, bez. auf ⁵²Cr und ⁷⁹Br)

2. Zone: [(4-Biphenyl)(ethoxy)carben]pentacarbonylchrom (**4b**): Orangerote Blättchen, Schmp. 73 °C. Ausb. 1.0 g (13%, bez. auf Cr(CO)₆).

C₂₀H₁₄CrO₆ (402.3) Ber. C 59.71 H 3.51 Cr 12.92 O 23.86
 Gef. C 59.73 H 3.51 Cr 12.95 O 24.01
 Molmasse 402 (MS, bez. auf ⁵²Cr)

3. Zone: μ-[p-Phenylbis[(ethoxy)carben]]-bis(pentacarbonylchrom) (**3a**): Rotviolette Kristalle, Schmp. 134 °C (Zers.). Ausb. 2.8 g (49%, bez. auf Cr(CO)₆).

C₂₂H₁₄Cr₂O₁₂ (574.4) Ber. C 46.01 H 2.46 Cr 18.11
 Gef. C 46.32 H 2.46 Cr 18.08
 Molmasse 574 (MS, bez. auf ⁵²Cr)

2) μ-[p-Phenylbis[(ethoxy)carben]]-bis(pentacarbonylwolfram) (**3b**): 13.6 g (38.6 mmol) W(CO)₆ werden in 200 ml THF mit 19.3 mmol p-Phenylendilithium in THF bei 0 °C umgesetzt und in Wasser mit 7.6 g (40.0 mmol) [Et₃O][BF₄] alkyliert. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 1). Die Chromatographie mit Pentan/CH₂Cl₂ (10:1) liefert einen roten Vorlauf, der im wesentlichen aus [(4-Bromphenyl)(ethoxy)carben]pentacarbonylwolfram besteht, sowie mit Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) das erwartete Hauptprodukt, das nach Umkristallisation in rotvioletten Kristallen anfällt. Schmp. 157 °C. Ausb. 6.7 g (41%, bez. auf W(CO)₆).

C₂₂H₁₄O₁₂W₂ (838.1) Ber. C 31.52 H 1.68 O 43.87 W 22.91
 Gef. C 31.61 H 1.79 O 43.52 W 22.47
 Molmasse 838 (MS, bez. auf ¹⁸⁴W)

3) cis-Tetracarbonyl[o-phenylbis[(ethoxy)carben]]chrom (**5a**): 2.5 g (11.3 mmol) Cr(CO)₆ werden in 150 ml THF von 0 °C suspendiert und 12 mmol o-Phenylendilithium in Ether zugegeben. Man rührt 1 h, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und nimmt den Rückstand in 100 ml Dichlormethan auf. Nun gibt man bei -10 °C [Et₃O][BF₄] zu, bis das Reaktionsgemisch nicht mehr alkalisch reagiert, und engt nach 15 min Rühren zur Trockene ein. Das Rohprodukt wird bei -25 °C mit Pentan/CH₂Cl₂ (5:1) an Kieselgel chromatographiert. Das Eluat der annähernd schwarzen Zone dampft man ein, löst in Pentan und läßt bei -78 °C kristallisieren. Permanganatfarbene Blättchen. Schmp. 115 °C. Ausb. 1.4 g (35%, bez. auf Cr(CO)₆).

C₁₆H₁₄CrO₆ (354.3) Ber. C 54.24 H 3.98 Cr 14.68 O 27.09
 Gef. C 54.55 H 4.10 Cr 14.75 O 27.06
 Molmasse 354 (MS, bez. auf ⁵²Cr)

4) cis-Tetracarbonyl[o-phenylbis[(ethoxy)carben]]molybdän (**5b**): Analog 3) werden 1.5 g (5.7 mmol) Mo(CO)₆ in 100 ml THF bei 0 °C mit 40 ml einer 0.15 M Lösung (6.0 mmol) von o-Phenylendilithium in Ether umgesetzt und das entstehende Lithium-acylmetallat in 70 ml Dichlormethan mit 2.3 g (12.0 mmol) [Et₃O][BF₄] alkyliert. Das Rohprodukt wird wie oben beschrieben chromatographiert und umkristallisiert. Permanganatfarbene Blättchen. Schmp. 104 °C. Ausb. 0.7 g (31%, bez. auf Mo(CO)₆).

C₁₆H₁₄MoO₆ (398.2) Ber. C 48.26 H 3.54 O 24.11
 Gef. C 48.28 H 3.52 O 24.06
 Molmasse 400 (MS, bez. auf ⁹⁸Mo)

5) *cis-Tetracarboxyl[o-phenylenbis(ethoxy)carben]wolfram (5c)*: Wie bei 3) werden 3.0 g (8.5 mmol) $W(CO)_6$ in 150 ml THF mit 70 ml einer 0.15 M Lösung von *o*-Phenyndilithium in Ether zur Reaktion gebracht und anschließend mit 3.4 g (18.0 mmol) $[Et_3O][BF_4]$ alkyliert. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie und Umkristallisieren aus Pentan. Schwarze Blättchen. Schmp. 114 °C. Ausb. 1.2 g (29%, bez. auf $W(CO)_6$).

$C_{16}H_{14}O_6W$ (486.1) Ber. C 39.53 H 2.90 O 19.75 W 37.82
Gef. C 39.62 H 2.82 O 19.87 W 38.09
Molmasse 486 (MS, bez. auf ^{184}W)

6) *cis-Tetracarboxylbis[1,2-diphenyl-1,2-ethandiylobis(ethoxy)carben]chrom (6a)* und μ -[1,2-Diphenyl-1,2-ethandiylobis(ethoxy)carben]-bis(pentacarboxylchrom) (**7a**): Zu 6.6 g (30.0 mmol) $Cr(CO)_6$ in 200 ml Ether gibt man bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von 33 mmol 1,2-Dilithio-1,2-diphenylethan. Nach 2 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 100 ml Wasser gelöst. Man gibt nun unter Eiskühlung und starkem Rühren 12.5 g (66.0 mmol) $[Et_3O][BF_4]$ zu und extrahiert anschließend die Carbenkomplexe mit Ether. Der Extrakt wird über Na_2SO_4 getrocknet, eingeeengt und bei -10 °C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1) an Kieselgel chromatographiert. Man beobachtet eine dunkelrote und eine rote Zone. Die Eluate werden bis zur Trockene eingeeengt und aus Pentan bzw. Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1) umkristallisiert.

1. Zone: **6a**. Braune Blättchen. Schmp. 105 °C. Ausb. 0.7 g (5%, bez. auf $Cr(CO)_6$).

$C_{24}H_{22}CrO_6$ (458.2) Ber. C 62.90 H 4.80 Cr 11.34 O 20.93
Gef. C 62.73 H 5.26 Cr 11.29 O 21.00

2. Zone: **7a**. Rote Kristalle. Schmp. 137 °C. Ausb. 0.05 g (0.5%, bez. auf $Cr(CO)_6$).

$C_{30}H_{22}Cr_2O_{12}$ (678.3) Ber. C 53.11 H 3.24 Cr 15.33 Gef. C 52.98 H 3.47 Cr 14.57

7) *cis-Tetracarboxylbis[1,2-diphenyl-1,2-ethandiylobis(ethoxy)carben]wolfram (6b)* und μ -[1,2-Diphenyl-1,2-ethandiylobis(ethoxy)carben]-bis(pentacarboxylwolfram) (**7b**): Wie unter 6) beschrieben werden 10.6 g (30.0 mmol) $W(CO)_6$ mit 33 mmol 1,2-Dilithio-1,2-diphenylethan umgesetzt und der entstehende Acylmetallat-Komplex mit 12.5 g (66.0 mmol) $[Et_3O][BF_4]$ alkyliert. Die Chromatographie läßt zwei Zonen erkennen, die wie bei 6) eluiert werden.

1. Zone: **6b**. Schwarze Blättchen. Schmp. 163 °C. Ausb. 0.9 g (5%, bez. auf $W(CO)_6$).

$C_{24}H_{22}O_6W$ (590.0) Ber. C 48.85 H 3.72 O 16.26 W 31.15
Gef. C 49.07 H 3.83 O 16.09 W 31.08

2. Zone: **7b**. Orangefarbene Kristalle. Schmp. 158 °C. Ausb. 0.7 g (0.5%, bez. auf $W(CO)_6$).

$C_{30}H_{22}O_{12}W_2$ (942.0) Ber. C 38.24 H 2.33 O 20.38 W 39.03
Gef. C 38.70 H 2.56 O 20.16 W 38.63

8) *cis-Tetracarboxyl[o-phenylenbis(dimethylamino)carben]chrom (8a)*: Man löst 0.5 g (1.4 mmol) **5a** in 50 ml Ether und gibt bei -40 °C 1.0 ml (15.3 mmol) Dimethylamin zu. Nun läßt man die Temperatur auf -20 °C steigen und rührt noch etwa 3 h. Im Verlauf dieser Zeit färbt sich die dunkelrote Lösung zunehmend orangebraun und es fällt ein hellbrauner Niederschlag aus. Man entfernt den Ether und überschüssiges Dimethylamin i. Vak., nimmt in wenig Dichlormethan auf und chromatographiert bei 0 °C an Kieselgel ($l = 15$ cm, $d = 1.5$ cm). Zuerst wäscht man mit Pentan entstandenes $Cr(CO)_6$ heraus; anschließend wird der Aminocarbenkomplex mit Dichlormethan eluiert, die Lösung eingeeengt und das Produkt durch Zugabe von Ether und Abkühlen auf -78 °C ausgefällt. Karminrote Kristalle. Schmp. 205 °C (Zers.). Ausb. 0.45 g (91%, bez. auf **5a**).

$C_{16}H_{16}CrN_2O_4$ (352.3) Ber. C 54.55 H 4.58 Cr 14.76 N 7.95 O 18.17
Gef. C 54.32 H 4.50 Cr 14.61 N 7.72 O 18.30
Molmasse 352 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

9) *cis*-Tetracarbonyl[*o*-phenylenbis(dimethylamino)carben]molybdän (**8b**): Zu 0.5 g (1.25 mmol) **5b** in 50 ml Ether gibt man bei -40°C 1.0 ml (15.3 mmol) Dimethylamin, läßt 3 h bei -20°C rühren und arbeitet wie unter 8) auf. Orangefarbene Blättchen. Schmp. 145°C (Zers. ohne zu schmelzen). Ausb. 0.4 g (80%, bez. auf **5b**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{MoN}_2\text{O}_4$ (396.3) Ber. C 48.49 H 4.07 N 7.06 O 16.15
Gef. C 48.72 H 3.77 N 6.75 O 16.61
Molmasse 398 (MS, bez. auf ^{98}Mo)

10) *cis*-Tetracarbonyl[*o*-phenylenbis(dimethylamino)carben]wolfram (**8c**): Man rührt 0.8 g (1.6 mmol) **5c** in 50 ml Ether bei -20°C 2 h mit 1.0 ml (15.3 mmol) Dimethylamin und reinigt das Rohprodukt wie unter 8) beschrieben. Ziegelrote Kristalle. Schmp. 185°C (Zers. ohne zu schmelzen). Ausb. 0.69 g (87%, bez. auf **5c**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{W}$ (484.2) Ber. C 39.69 H 3.33 N 5.79 O 13.22 W 37.97
Gef. C 39.31 H 3.23 N 5.61 O 13.48 W 38.27
Molmasse 484 (MS, bez. auf ^{184}W)

11) μ -(*p*-Phenylendicarbin)-bis(*trans*-bromotetracarbonylchrom) (**9a**): Eine Lösung von 4.0 g (6.5 mmol) **3a** in 120 ml Dichlormethan wird bei -30°C mit 1.4 ml (14.0 mmol) Bortribromid versetzt und 3 h gerührt, bis sich die rotviolette Farbe nach Gelbbraun aufhellt. Die Lösung wird i. Vak. eingeeengt und der Carbinkomplex mit 200 ml Pentan von -50°C ausgefällt. Den Niederschlag trocknet man 2 h i. Hochvak., nimmt in wenig Dichlormethan auf und chromatographiert bei -40°C über Kieselgel ($l = 20\text{ cm}$, $d = 2.5\text{ cm}$) zuerst mit Pentan/ CH_2Cl_2 (2:1), dann mit reinem CH_2Cl_2 . Das orangefarbene Eluat wird bei -30°C auf 20 ml eingeeengt und auf -78°C abgekühlt. Es scheidet sich ein feinkristalliner Niederschlag ab, der 2 d bei -30°C i. Hochvak. getrocknet wird. Orangefarbenes Kristallpulver. Schmp. 45°C (Zers.). Ausb. 3.6 g (85%, bez. auf **3a**).

$\text{C}_{16}\text{H}_4\text{Br}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ (588.0) Ber. C 32.68 H 0.69 Cr 17.68 Gef. C 32.53 H 0.83 Cr 16.96

12) μ -(*p*-Phenylendicarbin)-bis(*trans*-bromotetracarbonylwolfram) (**9b**): 2.1 g (2.5 mmol) **3b** in 50 ml Dichlormethan läßt man bei -25°C mit 0.6 ml (6.0 mmol) Bortribromid unter Rühren 1 h reagieren, wobei ein Farbumschlag von Dunkelrot nach Gelb eintritt. Anschließend wird auf 10 ml eingeeengt, der Carbinkomplex mit Pentan von -50°C ausgefällt und i. Hochvak. von überschüssigem BBr_3 befreit. Die weitere Aufarbeitung analog 11) führt zum analysenreinen Produkt. Goldgelbe Kristalle. Schmp. 77°C (Zers. ohne zu schmelzen). Ausb. 1.9 g (88%, bez. auf **3b**).

$\text{C}_{16}\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_8\text{W}_2$ (851.8) Ber. C 31.52 H 1.68 O 22.90 W 43.87
Gef. C 31.61 H 1.79 O 22.47 W 43.52

13) *trans*-Bromo(4-bromphenylcarbin)tetracarbonylchrom (**10a**): 2.02 g (5.0 mmol) **4a** in 100 ml Dichlormethan reagieren bei -30°C mit 0.6 ml (6.0 mmol) Bortribromid unter Gelbfärbung zum Carbinkomplex, der wie unter 11) aufgearbeitet und mit CH_2Cl_2 /Pentan (3:1) bei -30°C an Kieselgel chromatographiert wird. Hellgelbes Kristallpulver. Schmp. 60°C (Zers.). Ausb. 1.7 g (83%, bez. auf **4a**).

$\text{C}_{11}\text{H}_4\text{Br}_2\text{CrO}_4$ (412.0) Ber. C 32.07 H 0.98 Cr 12.62 O 15.54
Gef. C 31.97 H 1.15 Cr 12.74 O 15.76

14) *trans*-(4-Bromphenylcarbin)tetracarbonylchlorochrom (**10b**): 2.02 g (5.0 mmol) **4a** löst man in 100 ml Dichlormethan, kühlt auf -40°C und gibt 0.8 g (6.0 mmol) Bortrichlorid unter Rühren zu. Nach 1 h Reaktionszeit arbeitet man analog 11) auf, wobei die Temperatur beim

Chromatographieren wegen der hohen Zersetzlichkeit des Produkts bei -50°C gehalten wird. Zitronengelbes Kristallpulver. Schmp.: rasche Zersetzung ab 55°C . Ausb. 1.4 g (77%, bez. auf **4a**).

$\text{C}_{11}\text{H}_4\text{BrClCrO}_4$ (367.5) Ber. C 35.95 H 1.10 Cr 14.15 Gef. C 35.32 H 1.28 Cr 14.12

15) *trans*-(4-Biphenylcarbin)bromotetracarbonylchrom (**10c**): 2.0 g (5.0 mmol) **4b** werden in 200 ml Pentan bei -30°C gelöst und 0.5 ml (5.0 mmol) Bortribromid zugesetzt. Im Verlauf von 2 h färbt sich die anfangs rote Lösung unter Abscheidung des gelben Carbinkomplexes hellrot. Nun wird dekantiert und restliches Pentan und BBr_3 i. Vak. bei -30°C entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und bei -40°C chromatographiert (l = 10 cm, d = 2.5 cm). Zuerst lassen sich mit Pentan/ CH_2Cl_2 (5:1) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und nicht umgesetzter Carbenkomplex eluieren, dann mit reinem Dichlormethan der Carbinkomplex. Die gelbe Fraktion wird auf ca. 5 ml eingengt, der Carbinkomplex durch Zugabe von 200 ml Pentan ausgefällt, dekantiert und bei -20°C 20 h i Hochvak. getrocknet. Hellgelbes Pulver. Schmp. 50°C (Zers.). Ausb. 1.6 g (78%, bez. auf **4b**).

$\text{C}_{17}\text{H}_9\text{BrCrO}_4$ (409.2) Ber. C 49.90 H 2.22 Cr 12.70 Gef. C 49.97 H 2.32 Cr 12.45

-
- 1) CXXXIII. Mitteil.: E. O. Fischer und P. Rustemeyer, Z. Naturforsch., Teil B, **376**, 627 (1982).
 2) U. Schöllkopf und F. Gerhart, Angew. Chem. **79**, 990 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 970 (1967).
 3) J. E. Parks und A. L. Balch, J. Organomet. Chem. **57**, C 103 (1973).
 4) P. R. Branson und M. Green, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1303.
 5) J. S. Müller und A. L. Balch, Inorg. Chem. **11**, 2069 (1972).
 6) L. Chugaev, M. Skanavy-Grigorizeva und A. Posnjak, Z. Anorg. Chem. **148**, 37 (1925).
 7) G. Rouschias und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A **1971**, 2097.
 8) M. F. Lappert und P. L. Pye, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1272.
 9) U. Schubert, J. Organomet. Chem. **185**, 373 (1980), und dort zit. Lit.
 10) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert und P. L. Pye, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 2160.
 11) E. O. Fischer, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. W. Meineke, Chem. Ber. **105**, 2558 (1972).
 12) U. Schöllkopf, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 148, Thieme, Stuttgart 1970. Microcell Ltd. (Erf. P. R. Bloomfield), Brit. Pat. 904456 (1962).
 13) G. Wittig und F. Bickelhaupt, Chem. Ber. **91**, 883 (1958).
 14) W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **463**, 106 (1928).
 15) E. Moser und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **13**, 387 (1968).
 16) E. O. Fischer, F. R. Kreißl, E. Winkler und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **105**, 588 (1972).
 17) L. J. Todd und J. R. Wilkinson, J. Organomet. Chem. **77**, 1 (1974).
 18) U. Schubert, K. Ackermann, N. Hoa Tran Huy und W. Röhl, J. Organomet. Chem., im Druck.
 19) U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B. E. R. Schilling, H. Fischer und A. Motsch, Chem. Ber. **114**, 3349 (1981).
 20) N. Q. Dao, unveröffentlicht.

[8/82]