

*Journal of Organometallic Chemistry*, 100 (1975) 59–81.  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ÜBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

### VII\*. DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND REAKTIONSVERHALTEN VON ÜBERGANGSMETALLCARBONYL—CARBIN-KOMPLEXEN

ERNST OTTO FISCHER und ULRICH SCHUBERT

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (Deutschland)*

#### Summary

Methods of preparation, spectroscopic investigations and basic experiments concerning the reactivity of neutral and cationic transition metal carbyne complexes are summarized and all known complexes of this type listed. Based on the experimental results a general mechanism of formation and a model of bonding can be formulated.

#### Zusammenfassung

Darstellungsmethoden, spektroskopische Untersuchungen und erste richtungsweisende Versuche zum Reaktionsverhalten von neutralen und kationischen Übergangsmetall—Carbin-Komplexen werden zusammenfassend geschildert und alle bisher bekannten Vertreter dieses Komplexstyps tabelliert. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse lassen sich ein allgemeiner Bildungsmechanismus und ein Bindungsmodell formulieren.

---

#### Einleitung

Die metallorganische Chemie, als Kreuzungspunkt zwischen anorganischer, organischer und physikalischer Chemie, lebt von den Wechselwirkungen mit jeder dieser drei "klassischen" Disziplinen; sie erhält Impulse von ihnen und gibt dafür Anregungen in Form neuer Methoden und Erkenntnisse zurück. Dies zeigt sich in besonderer Weise immer dann, wenn organische Moleküle, die in freiem Zustand nur kurzlebig und daher meist nicht isolierbar sind, als Liganden in Metallkomplexe eingebaut werden können und dadurch für spektroskopische und präparative Zwecke verfügbar werden. Ein Beispiel dafür ist die Chemie der Übergangsmetall—Carben-Komplexe, die sich seit 1964 [2] rasch entwickelt hat [3]: über eine Vielzahl von Synthesemethoden wurden bis heute einige hundert derartige Verbindungen mit den verschiedensten Zentralmetallen und weit

\* VI. Mitteilung: siehe Ref. 1.

variieren Carbenliganden dargestellt. Die physikalischen Methoden der Strukturaufklärung spielten dabei eine wesentliche Rolle. Weiterhin wurden auch Wege gefunden, den Carbenliganden gezielt wieder vom Metall abzuspalten, d.h. den Carben-Komplex u.a. auch als "Carben-Quelle" für organische Synthesen zu nutzen [3,4].

Die Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Carben-Komplexen, hauptsächlich des Typs  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR})\text{R}'$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Alkyl}$ ;  $\text{R}' = \text{Aryl}, \text{Alkyl}$ ), zeigte bald, dass das an das Metall gebundene Carbenkohlenstoffatom positiv polarisiert und damit dem Angriff von Nucleophilen leicht zugänglich ist. Solche Addukte von Nucleophilen an Carben-Komplexe waren jedoch nur in einzelnen Fällen isolierbar, meist reagierten sie zu stabileren Produkten weiter [3].

Das Verhalten von Carben-Komplexen gegenüber Elektrophilen blieb demgegenüber zunächst unklar. Bei den Umsetzungen von Methoxy(organyl)carben-Komplexen des Chroms(0), Molybdäns(0) und Wolframs(0) mit Bortrihalogeniden, die in der Absicht durchgeführt wurden, die Methoxygruppe gegen Halogen auszutauschen und so Halogen(organyl)carben-Komplexe zu erhalten (Gl. 1), wurden zwar rasche Reaktionen beobachtet, aber nur Zersetzungsprodukte gefunden. Erst nach Wiederholung dieser Versuche bei tiefen Temperaturen (E.O. Fischer und G. Kreis, 1973) konnten definierte, allerdings recht thermolabile Verbindungen isoliert werden [5]. Spektroskopische und andere physikalisch-chemische Untersuchungen, Elementaranalysen und schliesslich einige Röntgenstrukturanalysen [6], die später näher diskutiert werden sollen, bewiesen das Vorliegen von monomeren, einkernigen Komplexen, bei denen neben vier CO-Liganden jeweils ein Halogenoligand und eine CR-Gruppe ("Carbin") *trans*-ständig zueinander an das Zentralmetall gebunden sind. Aufgrund des Diamagnetismus dieser Verbindungen (II) waren erstmals formale Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen zu postulieren.

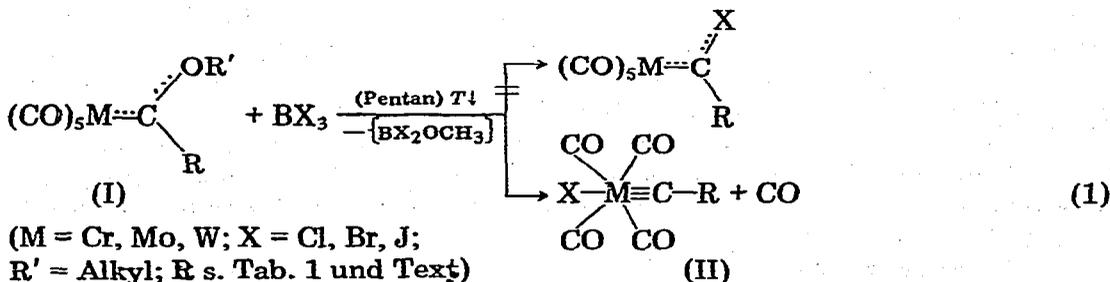
Es soll hier über unsere Untersuchungen berichtet werden (s. auch l.c. [3]), die seitdem an diesen "Carbin-Komplexen" durchgeführt wurden, und die neben einigen neuen Darstellungsmethoden und spektroskopischen Ergebnissen auch bereits erste Aussagen über ihr Reaktionsverhalten ermöglichen.

## Darstellung

### (1) Darstellung aus Carben-Komplexen

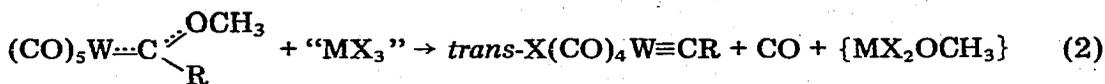
#### (1.1) Reaktion von Carben-Komplexen mit Halogeniden der 3.Hauptgruppe

Die Umsetzung von Alkoxy(organyl)carben-Komplexen I mit Bortrihalogeniden bei tiefen Temperaturen (Gl. 1) hat sich bisher als die am breitesten anwendbare Synthesemethode für Carbin-Komplexe erwiesen, da sich der Rest R (in Gl. 1) in einem weiten Bereich variieren lässt.



Es konnten so alkyl- [5,7], aryl- [5,7,8], alkinyl- [9] und alkenyl- [10] substituierte Carbin-Komplexe des Typs II erhalten werden (s. Tab. 1).

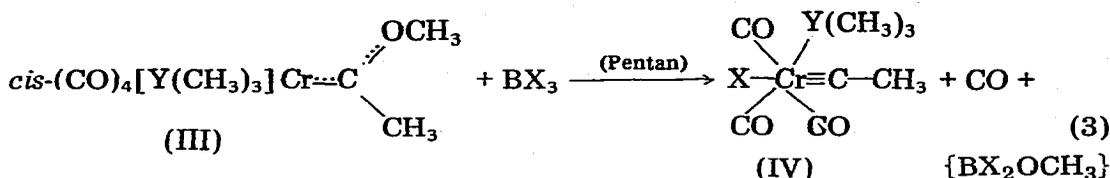
Zum gleichen Ergebnis führte auch die Umsetzung der Carben-Komplexe I mit Halogeniden des Aluminiums und Galliums [11], z.B. Gl. 2.



(R = Aryl; "MX<sub>3</sub>" = Al<sub>2</sub>J<sub>6</sub>, Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>, (AlCl<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, Ga<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>)

In manchen Fällen bietet diese Möglichkeit sogar präparative Vorteile gegenüber der Verwendung von Bortrihalogeniden [8].

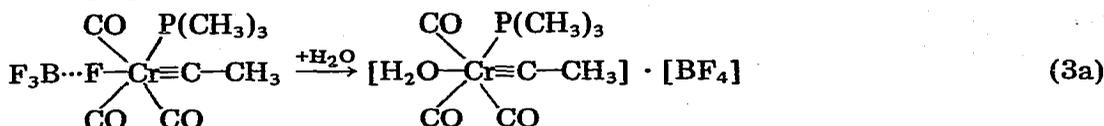
Bei allen der bisher nach Gl. 1 und 2 dargestellten Carbin-Komplexe befindet sich der Halogenligand in *trans*-Stellung zum Carbinliganden. Es war daher eine interessante Frage, ob Drittliganden im Ausgangs-Carben-Komplex die Orientierung des Halogens im daraus entstehenden Carbin-Komplex beeinflussen können. Zunächst durchgeführte Umsetzungen von *cis*-Tetracarbonyl[methoxy-(methyl)carben] trimethylphosphin-, -arsin- und -stibin-chrom(0) (III) mit Bortrihalogeniden lieferten ebenso glatt wie zuvor die entsprechenden Carbin-Komplexe der Zusammensetzung (CO)<sub>3</sub>(X)[Y(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]CrCCH<sub>3</sub> (IV) (Gl. 3) [12]. Die relative Position der Liganden konnte am Beispiel von (CO)<sub>3</sub>(Br)[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]CrCCH<sub>3</sub> durch eine Röntgenstrukturanalyse [6] eindeutig geklärt werden. Sie ergab meridionale Anordnung der drei Substituenten, d.h. erneut *trans*-Stellung von Halogen und Carbin-Ligand.



(Y = P, X = Cl, Br, J; Y = As, Sb; X = Br)

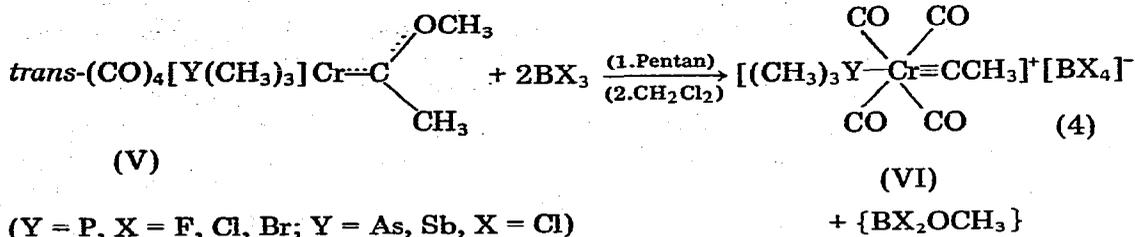
Bei der Umsetzung von III (Y = P) mit Bortrifluorid deutete die Ähnlichkeit der Spektren des Reaktionsproduktes mit denen von IV die Bildung eines analogen Komplexes an, bei dem jedoch aufgrund der Elementaranalyse neben Fluor zusätzlich BF<sub>3</sub> eingebaut ist.

Seine Reindarstellung bereitete Schwierigkeiten, da dieser bereits Spuren von Wasser begierig aufnimmt. Dabei entsteht ein neuer Komplex, bei dem das zuvor in *trans*-Stellung zum Carbinliganden koordinierte "BF<sub>4</sub>" gegen H<sub>2</sub>O ausgetauscht ist [12]. Da formal ein anionischer durch einen neutralen Liganden ersetzt wird, sollte der Carbin-Komplex nunmehr salzartigen Charakter aufweisen; Leitfähigkeitsmessungen von {*mer*-(CO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]CrCCH<sub>3</sub>} [BF<sub>4</sub>]<sub>n</sub> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> deuten aber darauf hin, dass dieser nur z.T. dissoziiert ist.

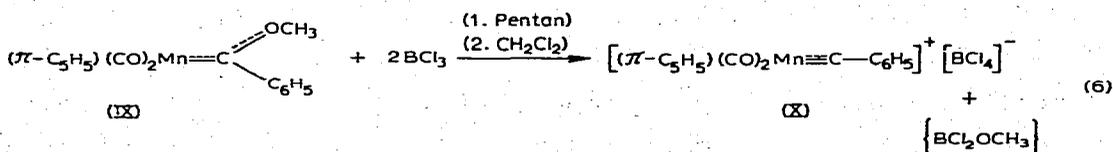
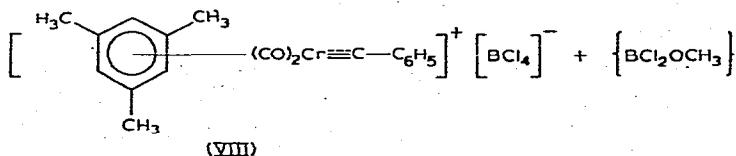
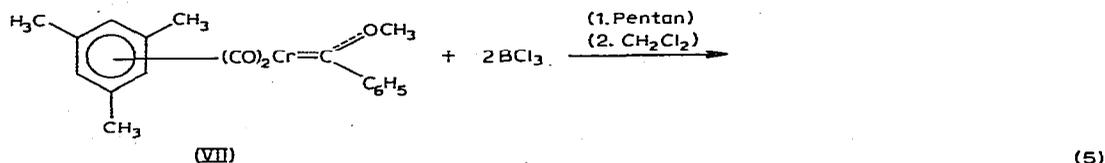


Der nächste Schritt der Untersuchungen war nun, solche Carben-Komplexe

mit Bortrihalogeniden umzusetzen, bei denen die *trans*-Position mit einem Substituenten "blockiert" ist, der ein grösseres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Verhältnis als Kohlenmonoxid aufweist. Es sollte damit festgestellt werden, ob der Einbau eines Halogens an dieser Stelle für die Entstehung des Carbinliganden zwingend ist. Bei der Umsetzung von *trans*-Tetracarbonyl[methoxy(methyl)carben] trimethylphosphin-, -arsin- und -stibin-chrom(0) (V) mit Bortrihalogeniden bildeten sich, ohne dass CO-Entwicklung beobachtet wurde, gelbe, diamagnetische Produkte, die nunmehr eindeutig salzartigen Charakter besaßen. Es konnte gezeigt werden [1,12], dass es sich dabei um kationische Carbin-Komplexe VI handelte, die als Tetrahalogenoborate anfielen (Gl. 4).

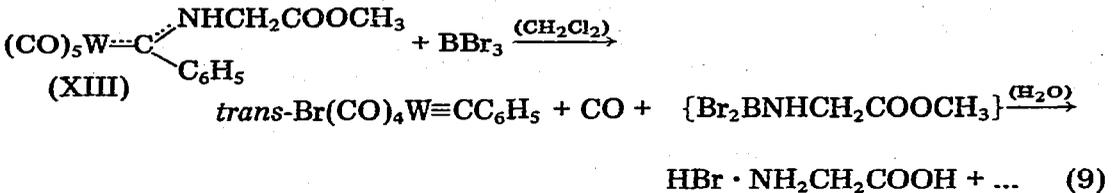
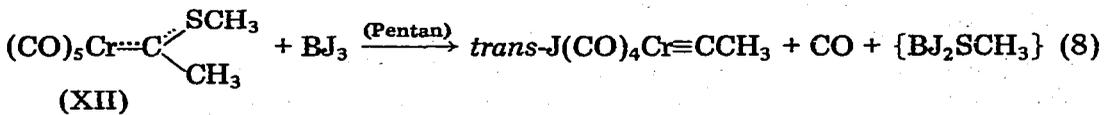
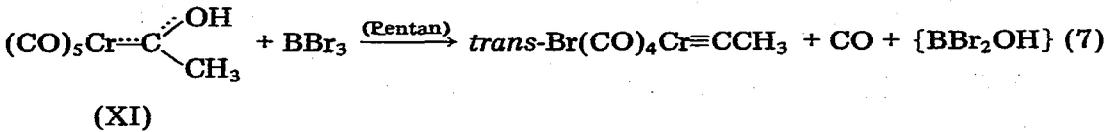


Da die Darstellung von *trans*-substituierten Carben-Komplexen der Art V präparativ ziemlich aufwendig ist [13], die entstandenen Carbin-Kationen aber interessantes Reaktionsverhalten zeigten (s. Gl. 22), schien es nützlich zu sein, das in Gl. 4 formulierte Darstellungsprinzip auch auf andere Carben-Komplexe mit Substituenten in *trans*-Stellung zu übertragen. Als allgemeinste Lösung boten sich Umsetzungen von Übergangsmetall- $\pi$ -aromat-carbonyl-carben-Komplexen an, die dann auch im gewünschten Sinne mit Bortrihalogeniden reagierten. Gl. 5 [14] und 6 [15] zeigen Beispiele dafür; X ist zugleich ein erster Carbin-Komplex des Mangans.



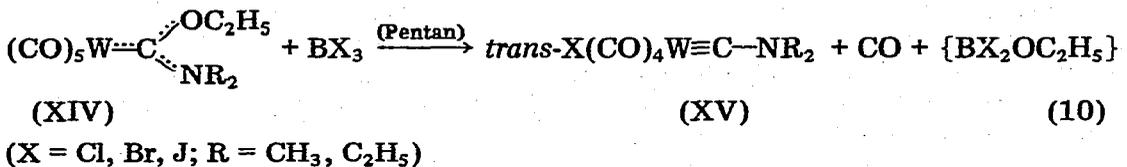
Nicht nur Alkoxy(organyl)carben-Komplexe (I) liessen sich mit Bortri-

halogeniden nach Gl. 1 zu *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)carbin-Komplexen (II) umsetzen, wenn auch diese Methode wegen der verhältnismässig leichten Zugänglichkeit der Carben-Komplexe I am meisten angewandt wird, sondern auch Hydroxy- (XI) [7], Alkylthio- (XII) [8] sowie Aminosäureester(organyl)-carben-Komplexe (XIII) [16], (z.B. Gl. 7, 8 und 9).



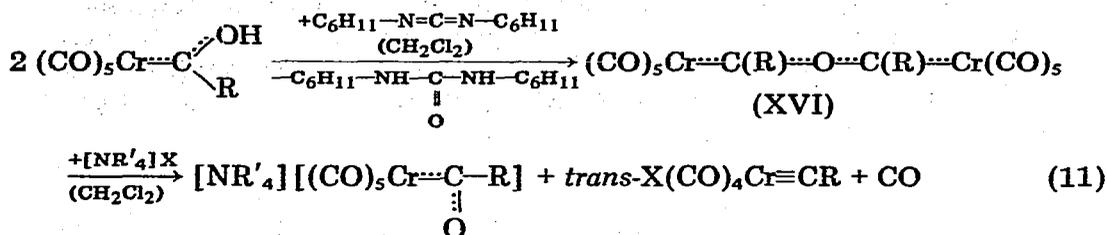
Reaktion 9 stellt zugleich eine Möglichkeit dar, die "Carbenyl"-Schutzgruppe des Aminosäureesters bereits bei  $-25^\circ\text{C}$  wieder zu entfernen.

Bei Alkoxy(dialkylamino)carben-Komplexen (XIV) ist nach dem oben Gesagten prinzipiell sowohl die Alkoxy- als auch die Aminogruppe abspaltbar. Bei Umsetzungen dieser Komplexe mit Bortrihalogeniden wurde aber bisher ausschliesslich die Bildung von *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)aminocarbin-Komplexen (XV) beobachtet (Gl. 10) [7,11,17].



### (1.2) Umsetzung von [Pentacarbonyl-aryl(hydroxy)carben-chrom(0)]-anhydriden mit Tetraalkylammoniumhalogeniden

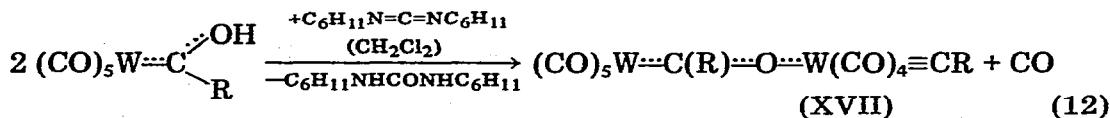
Pentacarbonyl[aryl(hydroxy)carben]-Komplexe des Chroms(0) reagierten mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD) unter intermolekularer Wasserabspaltung zu den entsprechenden Anhydriden XVI [18]. Die die beiden Carben-Kohlenstoffatome verbindende Sauerstoffbrücke konnte durch Tetraalkylammoniumhalogenide gespalten werden (Gl. 11). Als Produkte fanden sich in sehr guten Ausbeuten Tetraalkylammoniumaroylpentacarbonylchromate und *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)arylcarchrom-Komplexe [16,18].



(R = Aryl; X = Br, J je nach R; R' = CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

### (1.3) Umsetzung von Hydroxy(organyl)carben-Komplexen des Wolframs(0) mit Dicyclohexylcarbodiimid

Die Übertragung von Reaktion 11 auf Pentacarbonyl[hydroxy(organyl)carben]wolfram(0) führte nicht zu den homologen Anhydriden, sondern zu unsymmetrischen Verbindungen, die um eine CO-Gruppe ärmer waren als diese. Die Analyse der komplexen IR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren und andere Untersuchungen ergaben, dass in ihnen je ein Pentacarbonyl-carben- (bzw. -acyl-) Anteil und ein *trans* substituierter Tetracarbonyl-carbin-Anteil vorliegen mussten, so dass diese als "Carben-Carbin-Komplexe" (XVII) zu formulieren waren (Gl. 12) [16,18].



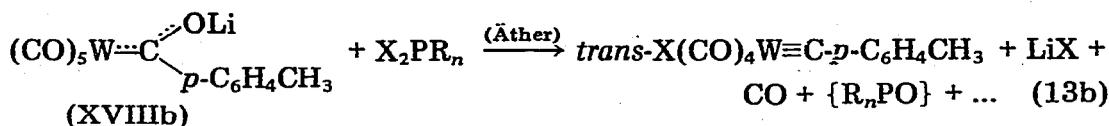
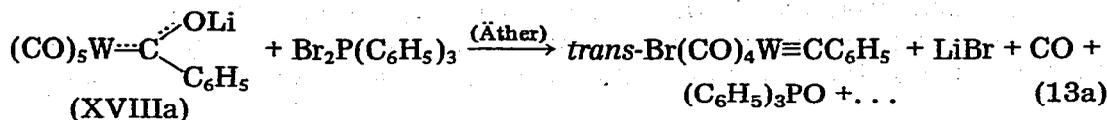
(R = Methyl, Aryl)

Ein Vergleich mit den *trans*-halogeno-substituierten Carbin-Komplexen (etwa II) zeigt, dass in XVII anstelle des Halogenoliganden ein Aroylpentacarbonylwolframato-Rest in *trans*-Stellung zum Carbinliganden über das Sauerstoffatom an das Metall gebunden ist. Die Umsetzung eines Gemisches von Pentacarbonyl[hydroxy(*p*-tolyl)carben]chrom(0) und Pentacarbonyl[hydroxy(phenyl)carben]wolfram(0) nach Gl. 12 führte zur alleinigen Bildung von *trans*-(*p*-Tolylpentacarbonylchromato-*O*-)tetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram, d.h. nur der an Wolfram gebundene Hydroxycarbenligand wird zum Carbinliganden umgewandelt, während der Chrom-Carben-Komplex als Acylchromat eine CO-Gruppe substituiert [16].

### (2) Darstellung aus Lithium-acylpentacarbonylmetallaten

Bei den bisher geschilderten Methoden werden für die Darstellung von Übergangsmetallcarbin-Komplexen des Typs II, ausgehend von M(CO)<sub>6</sub> (M = Cr, Mo, W), mindestens drei Schritte benötigt: Umsetzung des Hexacarbonyls mit Lithiumorganylen zum Lithium-acylpentacarbonylmetallat, dessen Umwandlung zum Carben-Komplex (durch Methylierung oder Protonierung) und schliesslich die Bildungsreaktion des Carbin-Komplexes. Direkte Wege von Acylmetallat- zu Carbin-Komplexen sind daher auch aus präparativen Gründen nicht uninteressant. Dies gelang erstmals durch die Umsetzung von Lithiumbenzoylpentacarbonylwolfram (XVIIIa) mit Triphenylphosphindibromid (Gl.

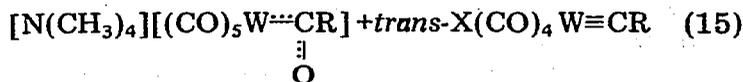
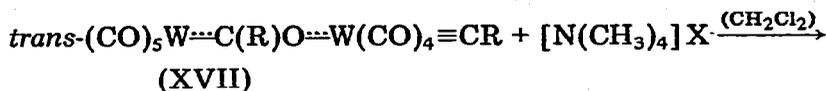
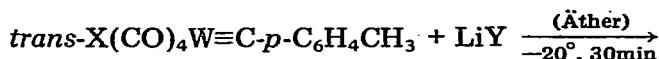
13a) [19], inzwischen konnte Lithium-*p*-toluylpentacarbonylwolframat (XVIIIb) auch mit Phosphorpentachlorid und -bromid, Phosphorylchlorid und -bromid sowie Phosphortribromid zu den entsprechenden *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)-*p*-toluylcarbin-Komplexen umgesetzt werden (Gl. 13b) [20].



(X<sub>2</sub>PR<sub>n</sub> = PCl<sub>5</sub>, PBr<sub>5</sub>, PBr<sub>3</sub>, POCl<sub>3</sub>, POBr<sub>3</sub>)

### (3) Austausch des *trans*-Substituenten bei ungeladenen Carbin-Komplexen

Der Halogenoligand in *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)carbin-Komplexen (II) lässt sich quantitativ gegen ein stärker polarisierbares Halogen (also z.B. Chlor gegen Brom oder Brom gegen Jod) austauschen (Gl. 14) [20], d.h. Carbin-Komplexe sind zum Teil ineinander überführbar. Ebenso kann auch der *trans*-ständige Acylmetallatoligand in "Carben-Carbin"-Komplexen (XVII) durch ein Halogenid-Ion substituiert werden (Gl. 15) [16,18].



(R = Methyl, Aryl; X = Cl, Br, J)

Obwohl derartige Austauschreaktionen prinzipiell einen Weg darstellen könnten, auch solche Liganden in den Komplex einzubauen, bei denen dies mit direkten Darstellungsmethoden nicht möglich ist, blieb ihre Nutzenanwendung bisher begrenzt, da basische Reaktionspartner in anderer Weise mit Carbin-Komplexen reagieren (Gl. 27).

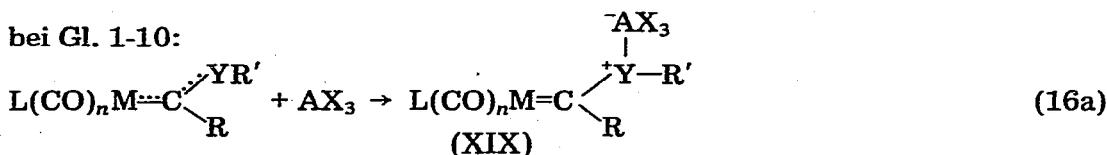
### (4) Reaktionsmechanismen

Es soll ausdrücklich betont werden, dass bei dem derzeitigen Stand der Kenntnisse eine Diskussion über mögliche Mechanismen der Bildungsreaktionen von Carbin-Komplexen nur auf der Ebene von Arbeitshypothesen geführt werden kann. Insbesondere muss die Entscheidung darüber, ob die Umsetzungen über ionische Zwischenstufen oder synchron verlaufen, späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Unsere derzeitigen Vorstellungen gehen davon aus, dass bei allen bisher gefundenen Bildungsreaktionen (Gl. 1-13) ein gemeinsames Reaktionsprinzip zugrunde liegt. Ein solches allgemeines Reaktionsschema könnte folgende Teilschritte enthalten:

(a) Carben-Komplex (bzw. Acylmetallat) und jeweiliger Reaktionspartner bilden ein Addukt oder eine Zwischenverbindung, in der die Bindung zwischen Carbenkohlenstoffatom und  $\alpha$ -ständigem Heteroatom labilisiert ist (Gl. 16a-c).

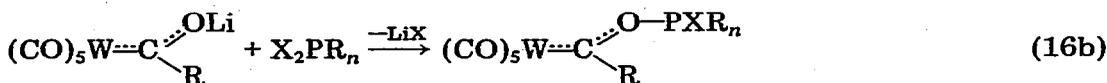
bei Gl. 1-10:



(L = CO,  $\pi$ -Aromat,  $\text{PR}'_3$ ,  $\text{AsR}'_3$ ,  $\text{SbR}'_3$ ; M = Übergangsmetall; Y = O, S, NH; R' = Alkyl; R = Aryl, Alkyl,  $\text{NR}'_2$ ; A = B, Al, Ga; X = Cl, Br, J).

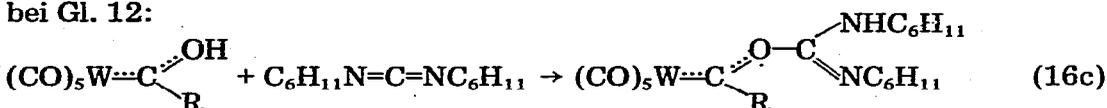
Die Beteiligung mehrerer  $\text{AX}_3$ -Moleküle an diesem Schritt kann nicht ausgeschlossen werden.

bei Gl. 13:



( $\text{X}_2\text{PR}_n$  s. Gl. 13)

bei Gl. 12:

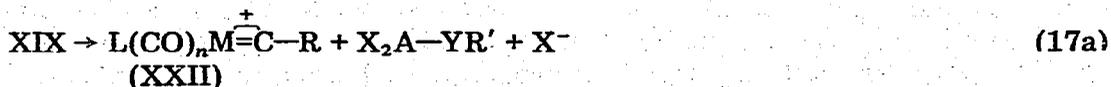


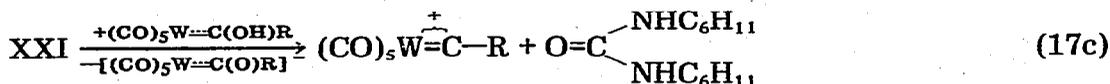
(R = Methyl, Aryl)

In den Carben-Anhydriden XVI (Gl. 11) könnte diese Labilisierung bereits inhärent vorhanden sein.

Erste Hinweise auf derartige Intermediärprodukte fanden sich bei der Umsetzung der *trans*-phosphin-substituierten Carben-Komplexe V mit Bortrihalogeniden [1] sowie bei der Reaktion von Lithium-benzoyl(pentacarbonyl)wolframat mit Triphenylphosphindibromid [19]. Der bei der Reaktion von *cis*-Bromotetracarbonyl[hydroxy(methyl)carben]mangan mit Bortribromid erhaltene Komplex *cis*-Br(CO)<sub>4</sub>MnC(CH<sub>3</sub>)OBr<sub>2</sub> [3,15] kann ebenfalls als starkes Indiz für einen Primärangriff des Elektrophils an das Heteroatom des Carbenliganden entsprechend Gl. 16a gewertet werden.

(b) Als zweiter Schritt kann der vollständige Bruch der Carbenkohlenstoff-Heteroatom-Bindung angenommen werden, wobei das Bindungselektronenpaar beim Heteroatom verbleibt. In Alkanen dürfte Ionenpaarbildung zu vermuten sein.

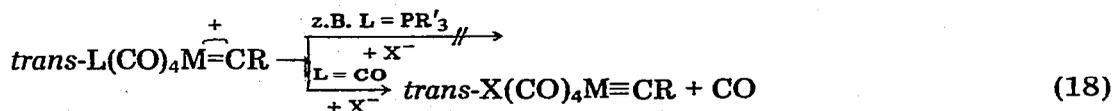




Treibende Kraft sollte die Fähigkeit des Reaktionspartners sein, eine stabilere Bindung zum Heteroatom auszubilden, als die zwischen Carbenkohlenstoffatom und Heteroatom. Möglicherweise ist dies das allgemeine Kriterium für die Bildung von Carbin-Komplexen aus Carben-Komplexen und verwandten Verbindungen.

(c) Im gebildeten Carbin-Kation XXII könnte aufgrund der sicher teilweise am Zentralmetall lokalisierten positiven Ladung die Rückbindung zu den übrigen, besonders aber zu dem zum Carben-Rest *trans*-ständigen Liganden verringert sein. Während dies bei Liganden mit grossem  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Verhältnis keine entscheidende Labilisierung der Bindung bewirken sollte, könnte die Schwächung der Rückbindung vom Metall bei *trans*-ständigen Liganden, deren  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Verhältnis einen bestimmten Wert unterschreitet, zum Bindungsbruch führen.

Aufgrund dieser Vorstellung wäre also durchaus verständlich, warum etwa bei *trans*-phosphin- oder  $\pi$ -aryl-substituierten Komplexen die Umsetzung nur zum jeweiligen Kation führt, während der intermediären Bildung von Pentacarbonylmetall-carbin-Kationen ein weiterer Reaktionsschritt folgt, der zu stabileren Produkten führt (Gl. 18). Dieser besteht im Austausch der jeweils *trans*-ständigen CO-Gruppen gegen Liganden mit besseren  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften (X in Gl. 18), so bei den Reaktionen 1-10 und 13 gegen die nach Gl. 17a,b



entstehenden Halogenid-Ionen, bei Reaktion 12 gegen die aus überschüssigem Hydroxy(organyl)carben-Komplex (der saure Eigenschaften besitzt) gebildeten Acylmetallat-Ionen (Gl. 17c) und schliesslich bei der Reaktion 11 gegen die Anionen der eingesetzten Tetraalkylammoniumhalogenide.

Wie bereits betont, müssen die einzelnen Reaktionsschritte nicht notwendigerweise über definierte Intermediärprodukte ablaufen. Ebenso ist z.B. denkbar, dass der Austritt der "leaving group" (Gl. 17) und die Eliminierung eines CO-Liganden (Gl. 18) Synchronprozesse sind. Auch die Entstehung anderer Zwischenstufen kann noch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

## Eigenschaften

Alle in Tab. 1 aufgeführten, bisher bei uns dargestellten Carbin-Komplexe sind farblose bis orange, diamagnetische Feststoffe, die im allgemeinen gut kristallisieren und sich in polaren organischen Lösungsmitteln gut, in unpolaren mässig lösen. Ihre Lösungen müssen bei tiefen Temperaturen gehandhabt werden, das Ausmass der Thermolabilität ist jedoch stark abhängig vom Zentralmetall und den Liganden. Ein Minimum an Stabilität wird bei *trans*-Chloro-(tetracarbonyl)carbinchrom-Komplexen erreicht. Im Festzustand zersetzen

TABELLE 1  
 CARBIN-KOMPLEXE

Verbindung (alle Tetracarbonyl-Komplexe <i>trans</i> konfiguriert)	dargest. nach Gleichung	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta(\text{C}(\text{Carbin}))$ (ppm) <sup>c</sup> (D = Dublett, M = Multiplett)	Dipolmomente ( $\mu(\text{D})$ ) <sup>d</sup> $\nu(\text{Metall-Halogen})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>e</sup> Festpunkte ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ref.
<b>Chrom</b>					
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCCH}_3$	1,7	2120w <sup>c</sup> , 2049vs <sup>d</sup>	338.2		3,5,7
$\text{J}(\text{CO})_4\text{CrCCH}_3$	1,8	2121w <sup>c</sup> , 2046vs <sup>d</sup>	340.8	$\mu$ 5.34	5,8
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCO}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	1		269.4 <sup>f</sup>		7
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$	1	2113m, 2051vs <sup>d</sup>	318.15	$\mu$ 5.86	5
$\text{J}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$	1,11	2106m, 2046vs <sup>d</sup>		$\mu$ 6.20	5,18
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrC-}i>p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	1	2110w, 2049vs <sup>d</sup>	319.1		21
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrC-}i>p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	1,11	2123w, 2053vs <sup>b</sup>	293.5		8,16
$\text{J}(\text{CO})_4\text{CrC-}i>p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	11	2119w, 2049vs <sup>b</sup>			16
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrC-}1,2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$	1	2105w, 2045vs <sup>d</sup>	323.4		21
$\text{mer}(\text{CO})_3\text{[P}(\text{CH}_3)_3\text{]ClCrCCH}_3$	3	2070m, 1998 <sup>b</sup>	329.6 D		3,12
$\text{mer}(\text{CO})_3\text{[P}(\text{CH}_3)_3\text{]BrCrCCH}_3$	3	2067m, 1998 <sup>b</sup>	331.1 D		3,12
$\text{mer}(\text{CO})_3\text{[P}(\text{CH}_3)_3\text{]iCrCCH}_3$	3	2062m, 1996 <sup>b</sup>	331.8 D		3,12
$\text{mer}(\text{CO})_3\text{[As}(\text{CH}_3)_3\text{]BrCrCCH}_3$	3	2089m, 2001 <sup>b</sup>	331.6		3,12
$\text{mer}(\text{CO})_3\text{[Sb}(\text{CH}_3)_3\text{]BrCrCCH}_3$	3	2066m, 2000 <sup>b</sup>	332.2		3,12
$\text{mer}(\text{CO})_3\text{[P}(\text{CH}_3)_3\text{] (BF}_4\text{)CrCCH}_3$	3	2087m, 2016vs <sup>b</sup>	ca. 351 M		12
$\text{[mer}(\text{CO})_3\text{[P}(\text{CH}_3)_3\text{] (H}_2\text{O)CrCCH}_3\text{]BF}_4$	3a	2086m, 2014vs <sup>b</sup>			12
$\text{[P}(\text{CH}_3)_3\text{] (CO)}_4\text{CrCCH}_3\text{]BF}_4$	4	2118vw, 2074m, 2044vs <sup>b</sup>			12
$\text{[P}(\text{CH}_3)_3\text{] (CO)}_4\text{CrCCH}_3\text{]BCl}_4$	4	2116vw, 2070(ab), 2045vs <sup>b</sup>	365.4 <sup>f</sup>		1
$\text{[P}(\text{CH}_3)_3\text{] (CO)}_4\text{CrCCH}_3\text{]BBr}_4$	4	2115vw, 2070(ab), 2044vs <sup>b</sup>			1
$\text{[As}(\text{CH}_3)_3\text{] (CO)}_4\text{CrCCH}_3\text{]BCl}_4$	4	2114vw, 2074(ab), 2047vs <sup>b</sup>			12
$\text{[Sb}(\text{CH}_3)_3\text{] (CO)}_4\text{CrCCH}_3\text{]BCl}_4$	4	2112vw, 2068(ab), 2044vs <sup>b</sup>	366.3 <sup>f</sup>		12
$\text{[}\pi\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{] (CO)}_2\text{Cr}\equiv\text{C}_6\text{H}_5\text{]BCl}_4$	5	2040vs, 1994vs <sup>b</sup>	347.8 f/g		14
<b>Molybdän</b>					
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{MoCC}_6\text{H}_5$	1	2092, 2037vs <sup>d</sup>	284.3		5
<b>Wolfram</b>					
$\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$	1	2130vw, 2041vs, 2020m, 1969m <sup>c</sup>	288.8	$\mu$ 4.62 $\nu(\text{W-Cl})$ 270	5
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$	1	2125vw, 2038vs <sup>d</sup>	288.1	$\mu$ 5.27 $\nu(\text{W-Br})$ 186	5

J(CO) <sub>4</sub> WCCH <sub>3</sub>	1,15	2119vw <sup>c</sup> , 2039vs <sup>d</sup>	286.3	μ 5.31 ν(W-J) 144	5,16
Cl(CO) <sub>4</sub> WCC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	2127vw, 2037vs, 2015m, 1970m <sup>d</sup>	296.4		7,11
Br(CO) <sub>4</sub> WCC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	2128w, 2037vs <sup>d</sup>	296.25	Fp. 46	7
J(CO) <sub>4</sub> WCC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	2122vw, 2036vs <sup>d</sup>		μ 4.80	3,5,11,16
Cl(CO) <sub>4</sub> WCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,2,15	2123m, 2038vs, 2020m, 1869m <sup>d</sup>	272.4	μ 5.30	3,5,11
Br(CO) <sub>4</sub> WCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,2,9,13,15	2125m, 2040vs <sup>d</sup>	271.3	ν(W-Br) 180	16,18,19
J(CO) <sub>4</sub> WCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,2,15	2119m, 2037vs <sup>d</sup>	268.4	μ 5.94	5,11,16
Cl(CO) <sub>4</sub> WC-p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	13	2124w, 2039vs, 2020m, 1970m <sup>d</sup>		ν(W-Br) 181	3,8,16,20
Br(CO) <sub>4</sub> WC-p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1,13,14,15	2121w, 2037vs <sup>d</sup>	271.4	Fp. 84 (Zera.)	20
J(CO) <sub>4</sub> WC-p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	14	2119w, 2035vs <sup>d</sup>			3,8,16
Br(CO) <sub>4</sub> WC-p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub>	1,15	2128m, 2045vs <sup>d</sup>	266.15		3,8
Br(CO) <sub>4</sub> WC-p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	1	2120m, 2035vs <sup>d</sup>	273.2		3,8
Br(CO) <sub>4</sub> WC(2,4,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	1	2119m, 2035vs <sup>d</sup>	275.1		8
Br(CO) <sub>4</sub> WC-p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	2118m, 2020vs <sup>d</sup>	278.4		8
Br(CO) <sub>4</sub> WC(2,6-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> )	2	2132m, 2045vs <sup>d</sup>	256.4		8
Br(CO) <sub>4</sub> WCCl <sub>5</sub>	2	2137m, 2051vs <sup>b</sup>			8
Cl(CO) <sub>4</sub> WC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	2130w, 2109w, 2047vs <sup>d,1</sup>	230.5 <sup>h</sup>	μ 5.72	9
Br(CO) <sub>4</sub> WCC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	2128w, 2101w, 2045vs <sup>d,1</sup>			9
J(CO) <sub>4</sub> WCC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	2125w, 2101w, 2041vs <sup>d,1</sup>			9
Cl(CO) <sub>4</sub> WCC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	21	2105m, 2008(sh), 1990vs <sup>b</sup>	283.7 <sup>h</sup>	μ 9.48	9,10
Br(CO) <sub>4</sub> WCC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,21	2101m, 2008(sh), 1988vs <sup>b</sup>			9
J(CO) <sub>4</sub> WCC≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	21	2101m, 2008(sh), 1988vs <sup>b</sup>			9
Cl(CO) <sub>4</sub> WCN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	2107w, 2016(sh), 1980vs <sup>b</sup>	236.2	μ 6.69 ν(W-Cl) 263	7,11
Br(CO) <sub>4</sub> WCN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	2105w, 2012(sh), 1982vs <sup>b</sup>	235.5	μ 7.90 ν(W-Br) 180	7,11
J(CO) <sub>4</sub> WCN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	2105w, 2008(sh), 1979vs <sup>b</sup>	234.5	μ 8.14 ν(W-J) 144	7,11
Br(CO) <sub>4</sub> WCN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	10	2103w, 2012(sh), 1988vs <sup>c</sup>	235.6	μ 7.24 Fp. 47	17
J(CO) <sub>4</sub> WCN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	10	2101w, 2010(sh), 1988vs <sup>c</sup>	234.6	μ 8.22 Fp. 54	17
[(CO) <sub>5</sub> WC(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )O](CO) <sub>4</sub> WCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	12	2128w, 2058m(sh), 2033vs, 1978m, 1927vs, 1888s(sh) <sup>d</sup>	291.0	δ(C(Carben)) 298.3 ppm <sup>e</sup>	18
[(CO) <sub>5</sub> WC(p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )O](CO) <sub>4</sub> WCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	12	2128m, 2077m, 2058m, 2033vs, 2004w(sh), 1980m, 1957w, 1914vs, 1887vs(sh) <sup>d</sup>	299.2 <sup>h</sup>	δ(C(Carben)) 329.9 ppm <sup>h</sup>	16

TABELLE 1

## CARBIN-KOMPLEXE

Verbindung (alle Tetracarbonyl-Komplexe <i>trans</i> konfiguriert)	dargest. nach Gleichung	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta(\text{C}(\text{Carbin}))$ (ppm) <sup>g</sup> (D = Dublett, M = Multipllett)	Dipolmomente ( $\mu\text{[D]}$ ) <sup>f</sup> $\nu(\text{Metall-Halogen})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>h</sup> Festpunkte ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ref.
$[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2\text{O}](\text{CO})_4\text{-WC-p-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	12	2132w, 2075m(sh), 2062m(sh), 2049vs(sh), 2037vs, 1972m, 1919vs(sh), 1905vs <sup>d</sup>			16
$[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{CH}_3)_2\text{O}](\text{CO})_4\text{WCCH}_3$	12	2132w, 2066m(sh), 2053m(sh), 2024vs, 1980s, 1919vs, 1887vs <sup>d</sup>	294,1 <sup>f</sup>	$\delta(\text{C}(\text{Carben}))$ 330,8 ppm <sup>g</sup>	16
$[(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{O}](\text{CO})_4\text{-WCC}_6\text{H}_5$	12	2125w, 2073m, 2041vs, 2024vs, 1982m, 1908vs, 1878vs <sup>d</sup>	299,3	$\delta(\text{C}(\text{Carben}))$ 353,1 ppm <sup>e</sup>	16
Mangan $[(\text{m-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{CC}_6\text{H}_5)]\text{-BCl}_4$	6	2088s, 2049s <sup>b</sup>	357,8 <sup>d</sup>		15

<sup>a</sup> Hexan. <sup>b</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . <sup>c</sup> KBr. <sup>d</sup> Nujol. <sup>e</sup>  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-10$  bis  $-20$   $^{\circ}\text{C}$ , wenn nicht anders vermerkt. <sup>f</sup> Aceton. <sup>g</sup>  $-30$  bis  $-40$   $^{\circ}\text{C}$  Messtemp. <sup>h</sup>  $\text{CDCl}_3$ . <sup>i</sup> Benzol,  $20^{\circ}\text{C}$ , <sup>k</sup> Polyäthylenpresslinge. <sup>l</sup> Einschl.  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ .

sich die Verbindungen beim Erwärmen meist ohne vorher zu schmelzen. Leitfähigkeitsmessungen zeigten, dass *trans*-halogeno- und -acylmetallato-substituierte Carbin-Komplexe (II bzw. XVII) in Lösung nichtionisch vorliegen, die Komplexe VI, VIII und X dagegen (der vorgeschlagenen Konstitution entsprechend) in Methylchlorid in Ionen dissoziiert sind.

Alle Massenspektren sowie einige kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen bei *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)carbin-Komplexen ergaben relative Molekülmassen, die der monomeren Struktur entsprechen.

### Strukturuntersuchungen

Totalanalysen belegen für alle dargestellten Verbindungen die der jeweiligen Formel entsprechende Zusammensetzung. In den FIR-Spektren einiger *trans*-halogeno-substituierter Komplexe lassen sich die Metall-Halogen-Schwingungen zuordnen (s. Tab. 1), die in Ergänzung zu den Leitfähigkeitsmessungen die nichtionische Natur dieser Bindung bestätigen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen die zu erwartenden Signale, die z.T. bei höherem Feld als die Resonanzen der entsprechenden Carben-Komplexe erscheinen. Auf die Röntgenstrukturuntersuchungen, IR-,  $^{13}\text{C-NMR}$ - und Dipol-Messungen soll im folgenden etwas näher eingegangen werden.

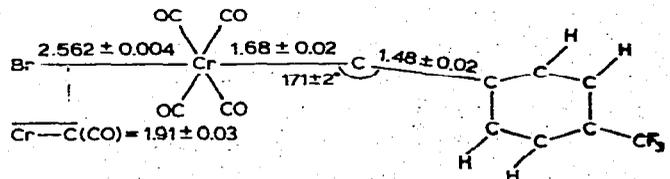
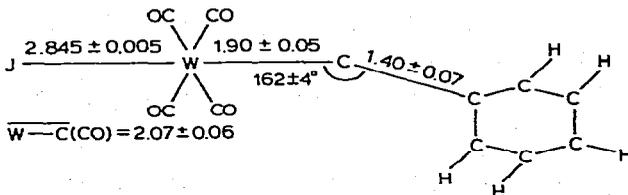
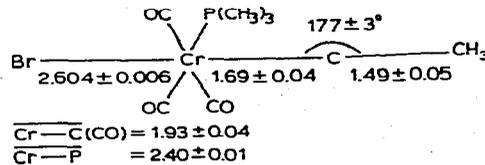
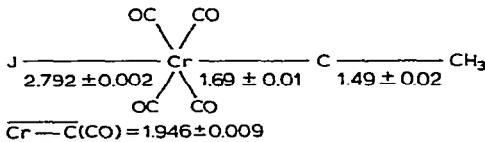


Fig. 1. Molekülstrukturen von  $(\text{CO})_4(\text{J})\text{CrCCH}_3$  [6],  $(\text{CO})_3(\text{Br})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{CrCCH}_3$  [6],  $(\text{CO})_4(\text{J})\text{WCC}_6\text{H}_5$  [6] und  $(\text{CO})_4(\text{Br})\text{CrCC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$  [22] (Abstände in Å).



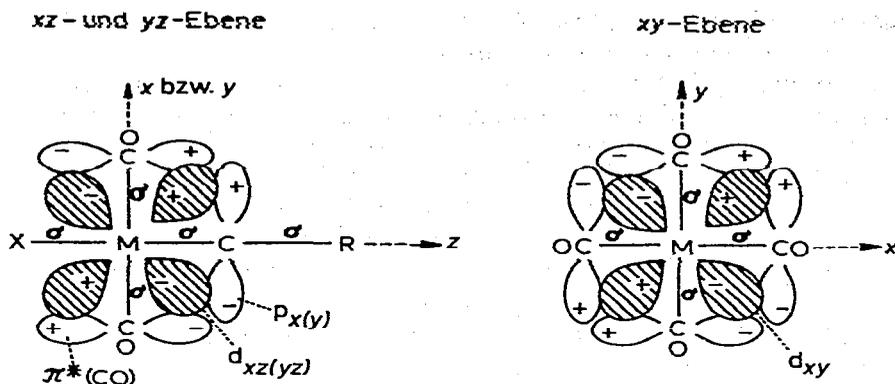
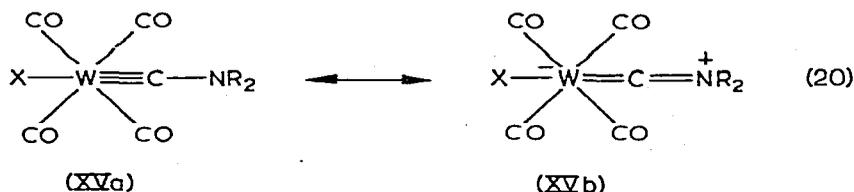


Fig. 2. Bindungsvorstellung bei Metall—Carbin-Komplexen der Art II ( $M = \text{Cr, Mo, W}$ ;  $X = \text{Cl, Br, J}$ ;  $R = \text{Aryl, Alkyl}$ ).

chend Gl. 20 hinweisen. Diese Komplexe müssen daher wohl eher mit Heteroal-  
lenen verglichen werden.



## (2) IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich

Die IR-Spektren der *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)carbin-Komplexe (II) sowie der *trans*-Trimethylphosphin-, -arsin- und -stibin(tetracarbonyl)methylcarbinchrom(I)-tetrahalogenoborate VI zeigen die für *trans*-disubstituierte Komplexe  $\text{L}^1\text{L}^2\text{M}(\text{CO})_4$  zu erwartenden CO-Valenzschwingungen der Rassen  $E$  (sehr intensiv) und  $A_1$  (schwache bis mittlere Intensität). Auch bei den "Carben—Carbin"-Komplexen XVII lassen sich entsprechende Banden zuordnen (Tab. 1). Zusätzliche Banden bei tieferen Wellenzahlen treten bei den *trans*-Chloro(tetracarbonyl)alkyl- und -arylcarginwolfram-Komplexen auf, selbst wenn diese analysenrein sind. Möglicherweise liegt damit ein erster Hinweis auf das teilweise Vorhandensein anders substituierter Carbin-Komplexe vor.

Erwartungsgemäss werden die CO-Absorptionen beeinflusst, wenn die beiden anderen Substituenten (Halogen oder Carbin-Rest) variiert werden. So verschieben sich die  $\nu(\text{CO})$ -Banden nach kleineren Wellenzahlen, wenn das Halogen entsprechend der abnehmenden Elektronegativität von Chlor zu Jod oder wenn der an das Carbenkohlenstoffatom gebundene organische Rest ( $R$  bei II) durch einen anderen, weniger elektronenabziehenden Rest ausgetauscht wird (Tab. 1).

In beiden Fällen wird das Donor/Acceptor-Verhältnis des jeweiligen Liganden und damit die Elektronendichte am Metallatom vergrössert. Der Einfluss des Restes  $R$  wurde besonders an *trans*-Bromo(tetracarbonyl)arylcarginwolfram-Komplexen mit verschiedenen Substituenten am Phenylring unter-

sucht [8]. Es zeigten sich bezüglich der IR-Spektren im wesentlichen analoge Ergebnisse wie bei entsprechenden Carben-Komplexen [23].

Das starke Absinken der CO-Absorptionen der Aminocarbin-Komplexe XV zu kleineren Wellenzahlen dürfte auf die in Gl. 20 formulierte Mesomerie zurückzuführen sein [17]. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und Dipolmomente der Verbindungen XV stützen diese Interpretation. Gleiches gilt sinngemäss für die zu XV vinylogenen Komplexe  $\text{X}(\text{CO})_4\text{WCCH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (XXIV) [9].

Bemerkenswert, besonders hinsichtlich des später zu diskutierenden Reaktionsverhaltens, erscheint uns noch die Tatsache, dass Alkyl- und Arylcarbin-Komplexe des Typs II und die (ebenfalls monomeren und schwach gelben) *trans*-Tetracarbonylhalogenonitrosyl-Komplexe des Wolframs sehr ähnliche  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zeigen [24] (*trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{W}(\text{NO})$ : X = Cl: 2145vw, 2050s; X = Br: 2145vw, 2055s; X = J: 2128vw, 2046s  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{-Cl}_2$ ), d.h. beide Ligandentypen CR und NO, dürften in diesen Komplexen recht ähnliche elektronische Eigenschaften besitzen.

### (3) $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Bereits bei der Untersuchung von Carben-Komplexen [25-27] hatte sich die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie als ausserordentlich nützliches Hilfsmittel erwiesen, ebenso lässt sie sich auch bei Carbin-Komplexen als empfindliche Sonde für elektronische Veränderungen verwenden. In den Komplexen  $\text{X}(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$  (X = Cl, Br, J; M = Cr, Mo, W) (II) ist neben der Tatsache, dass für die vier CO-Liganden nur ein  $^{13}\text{C}$ -Signal gefunden und damit die bereits IR-spektroskopisch abgeleitete *trans*-Orientierung von Carbinligand und Halogen bestätigt wird, besonders die chemische Verschiebung des Carbinkohlenstoffatoms von Interesse, vor allem dessen Abhängigkeit von R. Variiert man etwa in Komplexen  $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCR}$  (R = Alkyl, Aryl), für welche bisher die meisten Messwerte vorliegen (s. Tab. 1), den Rest R, so zeigt sich, dass das Carbinkohlenstoffatom umso stärker abgeschirmt wird, je stärker elektronenziehend R ist [7,8] ( $\delta(\text{C}(\text{Carbin}))$  296.25 (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 288.1 ( $\text{CH}_3$ ), 278.4 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 275.1 (2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ), 273.2 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ), 271.4 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 271.3 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 266.15 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ ), 256.4 ppm (2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ). Bei entsprechenden ring-substituierten Aryl(methoxy)carben-Komplexen (I) wurde im Gegensatz dazu zunehmende Entschirmung des Carbenkohlenstoffatoms beobachtet [8,27]. Es soll ausdrücklich betont werden, dass die nachfolgende Interpretation der Messergebnisse nur einen Versuch darstellt, in Ermangelung mathematisch fundierter Theorien die Beobachtungen auf anschauliche Weise zu deuten.

Eine Verschiebung des Signals metallgebundener  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome zu tieferem Feld ist zu beobachten, wenn die lokale Ladungsdichte am Kohlenstoffatom abnimmt bzw. der  $\pi$ -Bindungsgrad zum Metallatom zunimmt. Beim Austausch von R in Carben-Komplexen, z.B. in  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{R}$ , gegen eine stärker elektronenziehende Gruppe kann, qualitativ betrachtet, der verstärkte Elektronenmangel am Carbenkohlenstoffatom durch erhöhte Rückbindung vom Metall und vom Sauerstoffatom teilweise ausgeglichen werden. Die dadurch sowohl am Carbenkohlenstoff als auch am Metallatom etwas verminderte Elektronendichte wirkt sich in der Entschirmung des C(Carben)-Atoms und gleichzeitiger Vergrösserung der CO-Kraftkonstanten [23] aus.

In der gleichen Situation werden auch bei den entsprechenden Carbin-Komplexen die Kraftkonstanten der CO-Valenzschwingungen erhöht, d.h. die Ladungsdichte am Metall nimmt ebenfalls ab. Da jedoch das C(Carbin)-Atom stärker abgeschirmt wird, erscheint es wahrscheinlich, dass hier der erhöhte Elektronenmangel am Metallatom durch verstärkte Rückbindung zum Carbinkohlenstoffatom verursacht wird. Aufgrund des zuvor diskutierten Bindungsmodells (Fig. 2) betätigt der Carbinkohlenstoff sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Wechselwirkungen gegenüber dem Metall. Ein stärkerer Elektronenzug durch die Gruppe R könnte zusätzlich zur Folge haben, dass die Bereitschaft des Carbinkohlenstoffs geringfügig abnimmt, Bindungselektronen zur Verfügung zu stellen. Dies würde ebenfalls zu einer Verringerung der Ladungsdichte am Metall, jedoch zu einer grösseren im Carbinliganden verbleibenden Ladungsdichte, insgesamt aber zu einer Zunahme des Metall—C(Carbin)-Bindungsgrades (also zu einer zunehmenden Abschirmung des C(Carbin)-Atoms) führen.

Zu untersuchen bleibt, ob dieses Verhalten auch eine Erklärung für die oben erwähnten geringen Abwinkelungen der Metall—C(Carbin)—R-Achse bieten kann, ob also durch die erhöhte Elektronendichte im Carbinliganden Grenzform (a) in Gl. 19 begünstigt wird.

Die Variation des Liganden X in Carbin-Komplexen  $X(\text{CO})_4\text{WCR}$  (z.B. R =  $\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) zeigt, dass die chemische Verschiebung des Carbinkohlenstoffatoms in der Reihenfolge  $\text{J} < \text{Br} < \text{Cl} < (\text{CO})_5\text{WC(O)R}$  zunimmt, wobei jedoch bei wechselndem Halogen keine grossen Differenzen auftreten. Die in der angegebenen Reihenfolge steigende Fähigkeit von X Elektronen abzuziehen, sollte eine geringe Abschwächung der Elektronendichte sowohl am Zentralmetall als auch am Carbinkohlenstoff zur Folge haben und so einerseits zu steigenden CO-Kraftkonstanten, andererseits zur Entschirmung des C(Carbin) führen.

#### (4) Dipolmomente

Der Versuch, die für manche Carbin-Komplexe des Typs *trans*- $X(\text{CO})_4\text{MCR}$  (II und XV) gemessenen Dipolmomente qualitativ zu interpretieren, führt, ergänzt durch die aus den IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erhaltenen Erkenntnisse, zu folgender anschaulichen Vorstellung der Ladungsverhältnisse: das Dipolmoment dieser Komplexe hat den Schwerpunkt der positiven Ladung auf der Verbindungslinie zwischen Metall und Carbinkohlenstoffatom, den der negativen Ladung zwischen Metall und Halogenatom. Entsprechend dieser Auffassung bewirkt sowohl die Variation des Halogenliganden X als auch der Gruppe R bei gleichbleibendem Zentralmetall eine Änderung der gemessenen Dipolmomente.

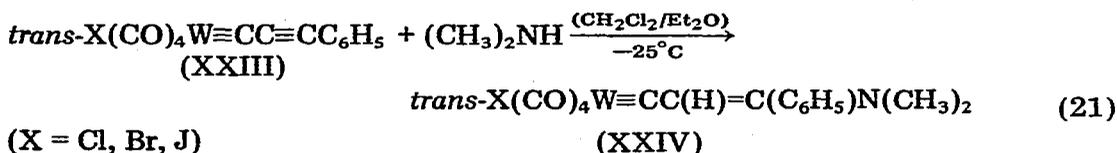
Wegen der grösseren Stabilität der Lösungen von Wolfram—Carbin-Komplexen sind diese für einen Vergleich besser geeignet als Chrom—Carbin-Komplexe.

Änderung von R =  $\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5$  über R =  $\text{N}(\text{Alkyl})_2$  zu R =  $\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$  bei konstantem Halogen führt zu einer deutlichen Vergrösserung des Dipolmoments, wobei sicher sowohl die verstärkte Ladungstrennung als auch der grössere Abstand der Ladungsschwerpunkte eine Rolle spielen. Der Anstieg der Dipolmomente bei Variation des Halogens (und konstantem Rest R) von Chlor über Brom zu Jod ist unseres Erachtens auf  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Metall und Halogen zusammen mit deren wachsendem Abstand zurückzuführen, die die abnehmende Elektronegativität überkompensieren.

## Reaktivität

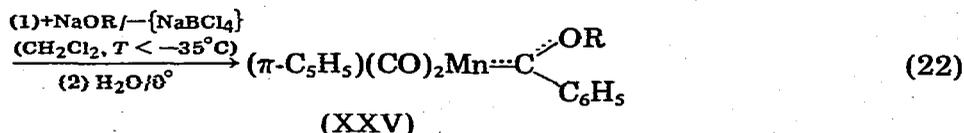
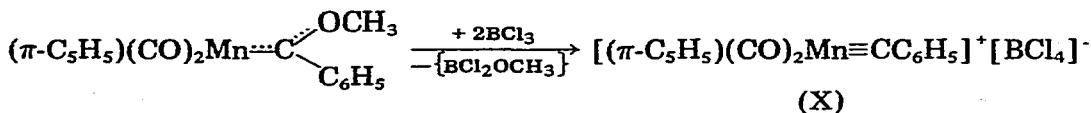
## (1) Reaktionen am Carbinliganden

Die aufgrund der spektroskopischen Untersuchungen anzunehmende positive Polarisierung des Carbinliganden sollte sich auch in den Reaktionen dieser neuartigen Komplexe widerspiegeln, speziell im Verhalten gegenüber Nucleophilen. Besonders interessant schien zunächst ein Vergleich zwischen der postulierten Metall-Kohlenstoff- und einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung zu sein, wofür sich Umsetzungen mit *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)-phenylacetylenylcarbinwolfram (XXIII) [9] anboten. Diese Komplexe waren nach Gl. 1 aus den entsprechenden Carben-Komplexen zugänglich und reagierten bereits bei  $-25^{\circ}\text{C}$  mit Dimethylamin (Gl. 21). Die Wolfram-C(Carbin)-Bindung blieb dabei unverändert, d.h. der Angriff des Nucleophils erfolgte an der Alkin-Gruppierung und zwar wie bei den analogen Carben-Komplexen [10,28] und bei Diacetylenen [29] am Ende der Kette.



Komplex XXIV (mit X = Br) wurde auch nach Gl. 1 aus dem entsprechenden Carben-Komplex dargestellt [10].

Einen ersten Hinweis, dass auch das Carbinkohlenstoffatom nucleophil angegriffen werden kann, gab die Beobachtung, dass *trans*-Tetracarbonyl- $[\text{äthoxy(methyl)carben}]$  trimethylphosphinchrom(0) gebildet wird, wenn man *trans*-Tetracarbonyl(methylcarbin)trimethylphosphinchrom(I)-tetrachloroborat (VI mit Y = P, X = Cl) in Äthanol löst [1]. Die Kopplung dieser Umsetzung mit der Bildungsreaktion von VI (Gl. 4) eröffnete die Möglichkeit, die Alkoxygruppe in Alkoxy(organyl)carben-Komplexen in zwei Schritten gezielt gegen eine andere auszutauschen. Diese Methode konnte, unter Verwendung von Natriumalkoholaten, auch auf den kationischen Carbin-Komplex X ausgedehnt werden [14]. Sie erlangte besonderes Interesse, als es am Beispiel des Mangan-Komplexes X (Gl. 22) gelang, Carben-Komplexe mit Phenoxy- oder mit längerkettigen oder verzweigten Alkoxygruppen als Substituenten am Carbenkohlenstoff (XXV) darzustellen [15], die mit den üblichen Methoden [3] nicht oder nur schwer zugänglich sind.



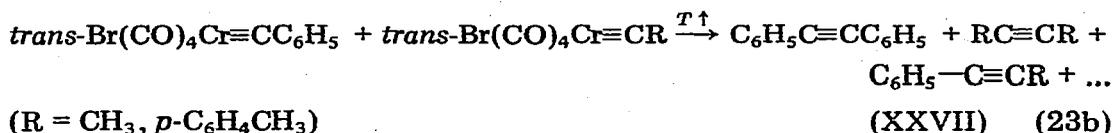
(R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, i-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)

In einer ersten Erweiterung dieses Reaktionsprinzips konnten durch Umsetzung von X mit Pyrrolidin [15] bzw. von VIII mit Dimethylamin [14] auch die entsprechenden Amino(phenyl)carben-Komplexe dargestellt werden.

## (2) Reaktionen unter Spaltung der Metall—Carbin-Bindung

Während Reaktionen von Verbindungen mit formal zwei- oder dreibindigem Kohlenstoff, wie Carbenen, Carbanionen, Carbeniumionen oder  $CR_3$ -Radikalen, in der organischen Chemie meist schon lange bekannt, gut untersucht und vielfältig angewandt worden sind, gibt es nur einige derartige Arbeiten über Verbindungen des einwertigen Kohlenstoffs ("Carbine"). Es fehlt in der Literatur zwar nicht an spektroskopischen Hinweisen auf derartige Spezies [30], eine mechanistische Untersuchung ihrer Reaktionen ist uns aber nur für Carbäthoxycarbin ( $\equiv CCO_2C_2H_5$ ) bekannt, welches bei der Photolyse von  $Hg(N_2CCO_2C_2H_5)_2$  gebildet wird [30]. Zahlreiche Nebenreaktionen erschweren jedoch dessen Verwendung für organische Synthesen.

Da Carben-Komplexe u.a. auch als "Carben-Quellen" zur gezielten Darstellung organischer Produkte eingesetzt werden konnten [4], lag der Gedanke nahe, nach ähnlichen Anwendungen von Carbin-Komplexen zu suchen. Erste Hinweise darauf, dass der Carbinligand von Metall abspaltbar und zu definierten Folgereaktionen befähigt sein könnte, gaben die Massenspektren von Phenylcarbinchrom-Komplexen, in denen stets auch die Massenlinie von Tolan  $C_6H_5C\equiv C-C_6H_5$ , auftrat [5]. Bei der systematischen Untersuchung der thermischen Zersetzung von *trans*-Bromo(tetracarbonyl)phenyl- bzw. -methylcarbinchrom [31] wurden dann in Übereinstimmung damit als einzige Folgeprodukte des Carbinliganden Tolan bzw. Dimethylacetylen (XXVI), also dessen Dimere, in guten Ausbeuten gefunden (Gl. 23a). Die Bedingungen für diese Abspaltungsreaktion sind sehr mild: in unpolaren Lösungsmitteln erhält man die Alkine bereits bei  $+30^\circ C$  (ca. 1.5-2 h), aus den ungelösten Komplexen bei  $+50^\circ C$  (ca. 3 h). Beim gemeinsamen Erwärmen zweier verschiedener Carbin-Komplexe wird neben den beider symmetrischen Alkinen auch das unsymmetrische (XXVII) gebildet (Gl. 23b) [32].

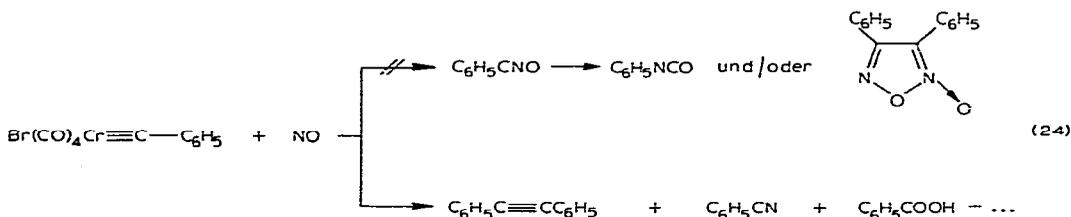


Überraschenderweise wurden bei der Zersetzung der analogen Wolfram—Carbin-Komplexe die entsprechenden Alkine XXVI nicht gefunden, als Folgeprodukte des Carbinliganden könnten höhermolekulare Verbindungen entstanden sein [31]. Diese Beobachtung bekräftigt die Vermutung, dass das Auftreten "freier" Carbin-Moleküle sehr unwahrscheinlich ist, dass also vielmehr das Zentralmetall am produktbestimmenden Schritt beteiligt zu sein scheint, wie das auch bei einigen Reaktionen des Carbenliganden von Carben-Komplexen nachgewiesen werden konnte [4]. Ein solcher Metalleinfluss führt zwar manchmal, wie etwa im vorliegenden Fall, zu unerwarteten Ergebnissen, er verhin-

dert aber auch meist das Auftreten "heisser" Teilchen und erhöht dadurch die Selektivität von Reaktionen.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die IR-Spektren von *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)alkyl- und -arylcarbin-Komplexen und entsprechenden Nitrosyl-Komplexen sehr ähnlich sind, dass also möglicherweise beide Dreielektronenliganden vergleichbare Eigenschaften besitzen. Die Umsetzung eines Phenylcarbin-Komplexes mit Stickstoffmonoxid versprach daher in einer der Dimerisierung des Carbinliganden analogen Umsetzung zu Benzonitriloxid,  $C_6H_5C\equiv N \rightarrow O$ , zu führen, sei es durch direkte Reaktion des NO mit dem Carbinliganden, sei es über eine intermediäre Bildung von NO-Komplexen. Da Benzonitriloxid selbst instabil ist, wurden dessen Folgeprodukte, etwa Diphenylfuroxan und/oder Phenylisocyanat, erwartet. Statt dessen fanden sich bei der Reaktion von *trans*- $Br(CO)_4Cr\equiv C-C_6H_5$  mit NO an organischen Verbindungen Tolan (5%), Benzonitril (6%) und Benzoesäure (7%) (Gl. 24) [33], bei etwas geänderten Versuchsbedingungen statt Benzonitril dessen Pentacarbonylchrom(0)-Komplex.

Es wurde ausgeschlossen, dass unter den angewandten Bedingungen Benzonitril zu Benzoesäure verseift wird.

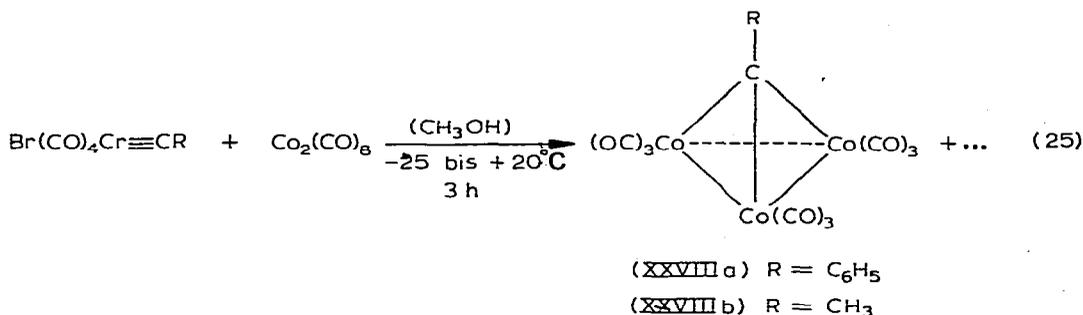


Eine eindeutige Erklärung für die Entstehung dieser z.T. unerwarteten Produkte kann z.Zt. noch nicht gegeben werden. Festzustellen bleibt jedoch, dass im Benzonitril ein Stickstoffatom mit einem Kohlenstoffatom verknüpft ist, bei dem es sich mit einiger Sicherheit um das ehemalige Carbinkohlenstoffatom handelt. Es muss also im Laufe der Reaktion irgendwann eine Wechselwirkung zwischen NO und dem Carbinliganden stattgefunden haben. Trotzdem blieb wegen der Unübersichtlichkeit der Umsetzung die Frage unbeantwortet, ob prinzipiell die Möglichkeit besteht, den Carbinliganden einschliesslich seiner drei Bindungselektronen auf ein anderes System zu übertragen. Die Überprüfung dieses Konzepts an einer anderen Reaktion schien daher angebracht zu sein.

Seit ca. 20 Jahren sind Komplexe der Zusammensetzung  $RCCO_3(CO)_9$  (XXVIII) bekannt, in denen sich eine CR-Einheit als Dreielektronendonator an der Spitze einer trigonalen Pyramide befindet, deren Basis aus drei  $Co(CO)_3$ -Einheiten besteht. Der Ligand R kann in einem weiten Bereich variiert werden (über jüngste Ergebnisse wird in l.c. [34] berichtet). Diese beständigen Cluster könnten zwar formal als  $\mu_3$ -Carbin-Komplexe betrachtet werden, doch scheint uns diese Bezeichnung wegen der im Vergleich mit z.B. II andersartigen Hybridisierung des metallgebundenen Kohlenstoffatoms im Sinne der zuvor gegebenen Abgrenzung des Begriffs "Carbin-Komplexe" nicht sinnvoll zu sein. Gleiches gilt entsprechend auch für einen kürzlich dargestellten zweikernigen Mangancarbonyl-Komplex,  $(CO)_8Mn_2(CCO_2C_2H_5)_2$ , mit zwei  $\mu_2$ - $(\text{---}CCO_2C_2H_5)$ -Einheiten [35]. Bei der Thermolyse der phenyl- und benzyl-substituierten Kom-

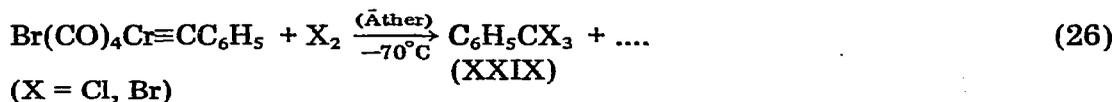
plexe XXVIII waren wie bei Carbin-Komplexen (Gl. 23) die entsprechenden Acetylene als Dimere der CR-Gruppe gefunden worden [36]. Unter der diese Beobachtung verallgemeinernden Annahme, dass unter bestimmten Bedingungen die Gruppen CR in beiden Komplexen gleiches oder ähnliches Reaktionsverhalten aufweisen, sollte es auch möglich sein, beide Komplexe ineinander überzuführen und damit die Übertragbarkeit des Carbinliganden im Sinne der obigen Fragestellung zu beweisen.

Tatsächlich wurde bei der Umsetzung von *trans*-Bromo(tetracarbonyl)phenylcarbinchrom mit Octacarbonyldikobalt in Methanol als Lösungsmittel das gewünschte Produkt, Nonacarbonyl( $\mu_3$ -phenylmethinyl)trikobalt (XXVIIIa) erhalten (Gl. 25) [37]. Es erwies sich als identisch mit der authentischen Verbindung [38].



In Äther wurde z.T. auch Hexacarbonyl(tolan)dikobalt, (CO)<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), gebildet, dessen Übergang zum isolierten Komplex (XXVIIIa) aber bei den oben angewandten Bedingungen ausgeschlossen werden konnte. Analog reagierte auch *trans*-Bromo(tetracarbonyl)methylcarbinchrom.

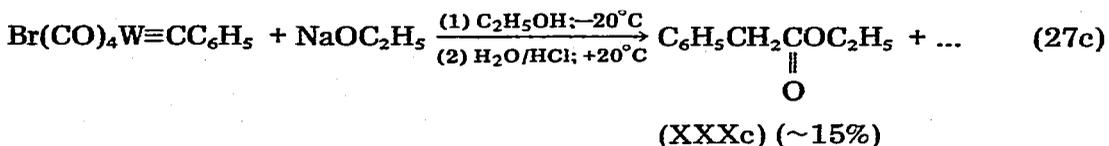
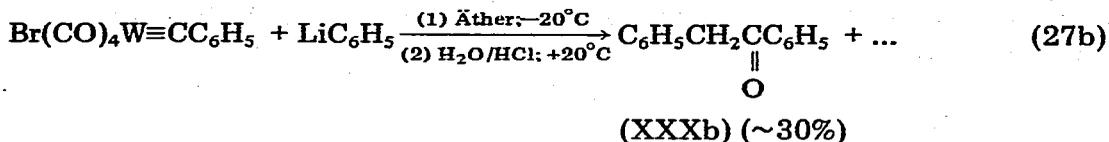
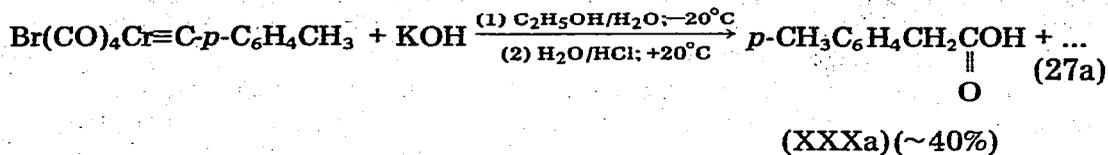
Eine weitere Gemeinsamkeit mit den Clustern XXVIII wurde in der Umsetzung von *trans*-Bromo(tetracarbonyl)phenylcarbinchrom mit elementarem Chlor und Brom gefunden, bei der bereits bei -70°C Benzotrichlorid bzw. -bromid (XXIX) in sehr guten Ausbeuten entstehen (Gl. 26) [32]. Die analoge Reaktion zwischen XXVIII (R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und Brom bei 0°C hatte zu Benzylbromofom geführt [39].



Für den Ablauf der Umsetzung nach Gl. 26 kann eine Labilisierung und schliesslich der Bruch der Bindung zwischen Metall und Carbinligand durch Erhöhung der Oxidationsstufe des Chrms angenommen werden. Gegen molekularen Sauerstoff sind die Carbin-Komplexe in neutralen Lösungen jedoch erstaunlich stabil [20].

Die bisher geschilderten Reaktionen der Carbin-Komplexe des Typs II haben mit deren Thermolyse wie auch deren Oxidation zwei prinzipielle Wege aufgezeigt, den Carbinliganden vom Metall abzuspalten und Folgereaktionen zugänglich zu machen. Eine dritte Möglichkeit, dieses Ziel zu erreichen, ist die Umsetzung mit geeigneten Nucleophilen. Im Gegensatz zu Lithiumhalogeniden, die z.T. einen Austausch des *trans*-ständigen Halogenoliganden bewirken

(Gl. 14), werden mit Kaliumhydroxid, Lithiumphenyl oder Natriumäthylat organische Produkte (XXX) erhalten, bei denen zwischen dem ehemaligen Carbin-kohlenstoff und dem nucleophilen Anion noch eine CO-Gruppe eingelagert ist (Gl. 27a-c) [20].



Der den Reaktionen 27a-c zugrundeliegende Mechanismus wird noch untersucht [20], bisherige Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass das Anion zunächst eine dem Carbinliganden benachbarte CO-Gruppe angreift.

## Dank

Für wertvolle Diskussionen sind wir, zugleich im Namen des ganzen Arbeitskreises, den Herren Prof. Dr. R.D. Fischer, Doz. Dr. G. Huttner, Doz. Dr. C.G. Kreiter und Doz. Dr. J. Müller besonders verbunden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M, der BASF AG, Ludwigshafen und der Wacker-Chemie GmbH, München, gilt unser Dank für wertvolle Forschungsunterstützungen.

## Literatur

- 1 E.O. Fischer und K. Richter, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 359.
- 2 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580.
- 3 E.O. Fischer, Nobel-Vortrag 11.12.1973 Stockholm, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651 und die dort zitierte Literatur.
- 4 K.H. Dötz, *Naturwiss.*, im Druck und die dort zit. Lit.
- 5 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564.
- 6 G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 609.
- 7 (a) G. Kreis, Dissertation Techn. Universität München, 1974;  
(b) E.O. Fischer und G. Kreis, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 8 E.O. Fischer und A. Schwanzler, unveröffentlicht.
- 9 E.O. Fischer, H.J. Kalder und F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) C23.
- 10 E.O. Fischer und H.J. Kalder, unveröffentlicht.
- 11 E.O. Fischer und S. Walz, unveröffentlicht.

- 12 E.O. Fischer und K. Richter, unveröffentlicht.
- 13 E.O. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber., 107 (1974) 657.
- 14 E.O. Fischer und P. Stückler, unveröffentlicht.
- 15 E.O. Fischer und E.W. Meineke, unveröffentlicht.
- 16 K. Weiss, Dissertation Techn. Universität München, 1975.
- 17 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, J. Organometal. Chem., 65 (1974) C53.
- 18 E.O. Fischer, K. Weiss und C.G. Kreiter, Chem. Ber., 107 (1974) 3554.
- 19 H. Fischer und E.O. Fischer, J. Organometal. Chem., 69 (1974) C1.
- 20 E.O. Fischer und T. Lindner, unveröffentlicht.
- 21 E.O. Fischer und F.R. Kreissl, unveröffentlicht.
- 22 G. Huttner und D. Neugebauer, unveröffentlicht.
- 23 E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier, J. Müller und R.D. Fischer, J. Organometal. Chem., 28 (1971) 237.
- 24 C.G. Barraclough, J.A. Bowden, R. Colton und C.J. Commons, Aust. J. Chem., 26 (1973) 241.
- 25 C.G. Kreiter und V. Formáček, Angew. Chem., 84 (1972) 155; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 11 (1972) 141.
- 26 J.A. Connor, E.M. Jones, E.W. Randall und E. Rosenberg, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 2419.
- 27 G.M. Bodner, S.B. Kahl, K. Bork, B.N. Storhoff, J.E. Wuller und L.J. Todd, Inorg. Chem., 12 (1973) 1071.
- 28 E.O. Fischer und F.R. Kreissl, J. Organometal. Chem., 35 (1972) C47.
- 29 I.A. Chekulaeva und L.V. Kondrateva, Russ. Chem. Rev., 34 (1965) 669.
- 30 O.P. Strausz, G.J.A. Kennepohl, F.X. Garneau, T. DoMinh, B. Kim, S. Valenty und P.S. Skell, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 5793 und die dort zit. Lit.
- 31 D. Plabst, Dissertation Techn. Universität München, 1974.
- 32 E.O. Fischer und A. Ruhs, unveröffentlicht.
- 33 E.O. Fischer und A. Däweritz, unveröffentlicht.
- 34 M. Green und B. Lewis, J. Organometal. Chem., 79 (1974) 311.
- 35 W.A. Herrmann, Angew. Chem., 86 (1974) 895; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 13 (1974) 812.
- 36 I.U. Khand, G.R. Knox, P.L. Pauson und W.E. Watts, J. Organometal. Chem., 73 (1974) 383.
- 37 E.O. Fischer und A. Däweritz, Angew. Chem., 87 (1975) 360.
- 38 G. Bor, L. Markó und B. Markó, Chem. Ber., 95 (1962) 333.
- 39 U. Krüerke und W. Hübel, Chem. Ind., (1960) 1264.