

## ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE XXVII\*. RINGSUBSTITUIERTE (METHOXYPHENYLCARBEN)- PENTACARBONYLCHROM(0)-KOMPLEXE

E. O. FISCHER, C. G. KREITER, H. J. KOLLMEIER, J. MÜLLER UND R. D. FISCHER

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

(Eingegangen den 6. November 1970)

### SUMMARY

The preparation of a series of ring-substituted (methoxyphenylcarbene)-pentacarbonylchromium(0) complexes  $(CO)_5CrC(OCH_3)R$  ( $R = p-(CH_3)_2NC_6H_4$ ,  $p-CH_3OC_6H_4$ ,  $p-CH_3C_6H_4$ ,  $p-FC_6H_4$ ,  $p-ClC_6H_4$ ,  $p-BrC_6H_4$ ,  $p-CF_3C_6H_4$ ,  $m-(CH_3)_2NC_6H_4$ ,  $m-CH_3OC_6H_4$ ,  $m-ClC_6H_4$ ,  $m-CF_3C_6H_4$ ,  $o-CH_3OC_6H_4$ ,  $o-CF_3C_6H_4$ , 2,4,6- $(CH_3)_3C_6H_2$ , 2,6- $(CH_3O)_2C_6H_3$ ) and also (methoxyphenylcarbene)-, (methoxy-1-naphthylcarbene)-, and (methoxybenzylcarbene)pentacarbonylchromium(0) is described. The IR,  $^1H$  NMR, and electronic spectra of these new compounds are discussed. The ionization potentials of several compounds are given.

The  $\sigma$ -donor/ $\pi$ -acceptor behavior of the different carbene ligands  $C(OCH_3)R$  is investigated by means of the  $\nu(C-O)$  absorptions, the CO force constants and the ionization potentials of the compounds. The rotational energy of activation about the  $C_{carbene}-OCH_3$  bond in the complexes is determined by temperature dependent  $^1H$  NMR spectra. The variations in the bonding, which is caused by a single substituent in different positions on the phenyl ring, are discussed and compared with the values of their Jaffé  $\sigma$ -constants.

### ZUSAMMENFASSUNG

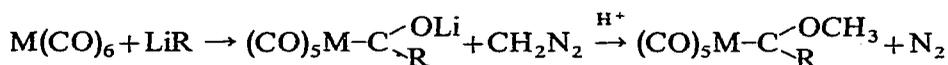
Die Darstellung einer Reihe ringsubstituierter (Methoxyphenylcarben)-pentacarbonylchrom(0)-Komplexe  $(CO)_5CrC(OCH_3)R$  ( $R = p-(CH_3)_2NC_6H_4$ ,  $p-CH_3OC_6H_4$ ,  $p-CH_3C_6H_4$ ,  $p-FC_6H_4$ ,  $p-ClC_6H_4$ ,  $p-BrC_6H_4$ ,  $p-CF_3C_6H_4$ ,  $m-(CH_3)_2NC_6H_4$ ,  $m-CH_3OC_6H_4$ ,  $m-ClC_6H_4$ ,  $m-CF_3C_6H_4$ ,  $o-CH_3OC_6H_4$ ,  $o-CF_3C_6H_4$ , 2,4,6- $(CH_3)_3C_6H_2$ , 2,6- $(CH_3O)_2C_6H_3$ ) sowie von (Methoxyphenylcarben)-, (Methoxy-1-naphthylcarben)- und (Methoxybenzylcarben)pentacarbonylchrom(0) wird beschrieben. Die IR-, die  $^1H$ -NMR- und die Elektronenspektren der neuen Verbindungen werden diskutiert. Von einigen der Komplexe werden die Ionisierungspotentiale angegeben. Das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhalten der verschiedenen Carbenliganden  $C(OCH_3)R$  wird anhand der  $\nu(C-O)$ -Absorptionen bzw. der CO-Kraftkonstanten und der Ionisierungspotentiale der Verbindungen untersucht. Die Akti-

\* Für XXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

vierungsenergie der Rotation um die  $C_{\text{Carben}}-\text{OCH}_3$ -Bindung der Komplexe wird anhand der temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt. Die Veränderungen in den Bindungsverhältnissen, welche die einzelnen Substituenten in verschiedenen Positionen am Phenylring hervorrufen, werden mit den Werten ihrer Jafféschen  $\sigma$ -Konstanten verglichen und diskutiert.

## EINLEITUNG

Stabile Übergangsmetall-Carben-Komplexe konnten erstmals durch Addition eines Carbanions an eine Carbonylgruppe eines Übergangsmetallcarbonyls und nachfolgende Methylierung der gebildeten Lithium-acylcarbonylmetallate dargestellt werden<sup>2</sup>.



Neben ihrer Reaktivität erscheinen vor allem die Bindungsverhältnisse dieser Carben-Komplexe durch Substitutionsreaktionen in Amino- und Thiocarben-Komplexe durch Variation des Zentralmetalls verändert werden<sup>3-5</sup>. Da sich Oxycarben-Komplexe durch Substitutionsreaktionen in Amino- und Thiocarben-Komplexe überführen lassen, konnte auch der Einfluss des am Carbenkohlenstoffatom gebundenen Heteroatoms<sup>6-8</sup> studiert werden. Wie wir in einer vorläufigen Mitteilung<sup>9</sup> schon kurz berichtet haben, wurde von uns nun untersucht, in welcher Weise die Bindungsverhältnisse in (Methoxyphenylcarben)pentacarbonylchrom(0) durch *para*-, *meta*- und *ortho*-ständige Substituenten am Phenylring verändert werden.

Spektroskopische Befunde<sup>2b,10</sup> und die Röntgenstrukturanalyse<sup>11</sup> von (Methoxyphenylcarben)pentacarbonylchrom(0) ergaben, dass der Methoxyphenylcarben-Ligand ein wesentlich höheres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis besitzt als ein CO-Ligand. Die Länge der Cr- $C_{\text{Carben}}$ -Bindung beträgt 2.05 Å, was einer Bindungsordnung von ca. 1.2 entspricht. Der durch die Ladungsabgabe an das Chrom verursachte Elektronenmangel am Carbenkohlenstoffatom wird hauptsächlich durch (*p-p*) $\pi$ -Wechselwirkung mit einem der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms ausgeglichen. Die  $C_{\text{Carben}}-\text{OCH}_3$ -Bindung wird dadurch gegenüber einer C-O-Einfachbindung beträchtlich verkürzt. Die drei vom Carbenkohlenstoffatom ausgehenden  $\sigma$ -Bindungen liegen nahezu in einer Ebene; der Phenylring ist im Kristall senkrecht zu dieser Ebene angeordnet.

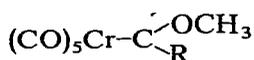
Ausgehend von den in (Methoxyphenylcarben)pentacarbonylchrom(0) vorliegenden Bindungsverhältnissen ist zu erwarten, dass Substituenten am Phenylring sowohl den Charakter der Metall- $C_{\text{Carben}}$ -Bindung als auch den der  $C_{\text{Carben}}-\text{OCH}_3$ -Bindung verändern. Da beide Möglichkeiten sicher miteinander konkurrieren, lassen sich über den Einfluss der verschiedenen Substituenten nur dann genaue Aussagen erhalten, wenn ihre Auswirkungen auf beide Bindungen gemessen werden.

Veränderungen der Metall- $C_{\text{Carben}}$ -Bindung resultieren aus unterschiedlichen  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnissen der Carbenliganden und können daher indirekt aufgrund der  $\nu(\text{C-O})$ -Absorptionen bzw. den CO-Kraftkonstanten der Komplexe ermittelt werden. Ausserdem ist das Ionisierungspotential eines Komplexes vom  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis der Gesamtheit seiner Liganden abhängig. Wenn in

einer Reihe von Komplexen mit gleichem Zentralatom nur ein Ligand variiert wird, können die Ionisierungspotentiale zur Abschätzung dieser Grösse herangezogen werden. Veränderungen im Charakter der  $C_{\text{Carben}}\text{-OCH}_3$ -Bindung können  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden. Infolge des  $\pi$ -Bindungsanteils dieser Bindung ist die Rotation um sie gehindert<sup>12</sup>. Die Aktivierungsenergie der Rotation, aus deren Grösse auf den  $\pi$ -Bindungsanteil geschlossen werden kann, lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmen. Aussagen über die Beeinflussung des Gesamtsystems Metallatom-Carbenligand können schliesslich aus den Elektronenspektren erhalten werden.

#### DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

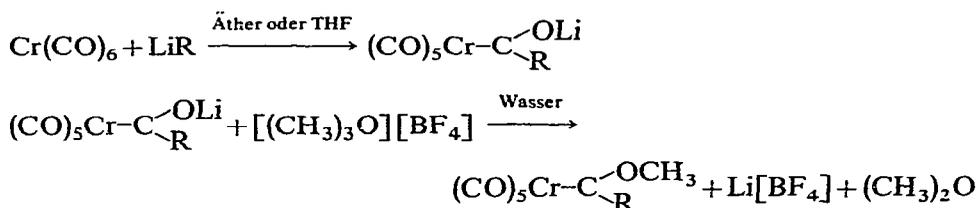
Für unsere Untersuchungen wurden folgende Chrom-Carben-Komplexe erstmals dargestellt.



R	Schmp. (°C)	R	Schmp. (°C)
<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	131 (Zers.)	<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	49
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	103	<i>m</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	43
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	71	<i>o</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	73
<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	64	<i>o</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	56
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	107	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	84
<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	109	2,6-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	116
<i>p</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	102	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	90
<i>m</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	43	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	39
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<sup>a</sup>		

<sup>a</sup> Öl.

Die Verbindungen konnten alle nach folgendem, allgemeinen Reaktionsschema erhalten werden<sup>13</sup>.



R = substituierte Phenyl-, Phenyl-, 1-Naphthyl- oder Benzylgruppe

Die lithiumorganischen Verbindungen wurden ausser Benzyl lithium<sup>14</sup>, das man durch Ätherspaltung von Dibenzyläther mit metallischem Lithium in THF erhalten kann, stets in Äther dargestellt. Zur Darstellung von Phenyllithium<sup>15</sup> und 1-Naphthyllithium<sup>16</sup> wurden Brombenzol bzw. 1-Bromnaphthalin mit metallischem Lithium umgesetzt. Die *para*- und *meta*-substituierten Lithiumphenyle und 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-

Li waren durch Metall-Halogen Austausch der entsprechenden substituierten Brombenzole mit *n*-Butyllithium zugänglich<sup>17</sup>. Die *ortho*-substituierten Verbindungen  $o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Li}$ ,  $o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$  und  $2,6\text{-(CH}_3\text{O)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Li}$  konnten durch direkte Metallierung der freien Aromaten Anisol,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluortoluol und Resorcindimethyläther mit *n*-Butyllithium dargestellt werden<sup>18</sup>.

Die Organolithiumverbindungen wurden als 0,1–0,5 molare Lösungen zu Suspensionen von Chromhexacarbonyl in Äther oder THF im Molverhältnis 1/1 zugegeben. Beim Abziehen des Lösungsmittels fielen die gebildeten Lithium-acylcarbonylchromate als gelbe, kristalline oder gelbrote, ölige Produkte an. Sie wurden ohne weitere Reinigung in Wasser mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat zu den Methoxyarylcaren-Komplexen methyliert.

Bei diesem Darstellungsverfahren waren die Ausbeuten bei den *para*- und *meta*-Dimethylanilino-Komplexen gering. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, dass bei der Umsetzung der Lithium-acylcarbonylchromate mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat neben der Methylierung am Sauerstoff auch eine Quaternierung des am Phenylring gebundenen Stickstoffatoms eintreten kann, wodurch der Carben-Komplex offenbar zerstört wird.

Bei beiden Verbindungen können in wesentlich besseren Ausbeuten dargestellt werden, wenn man die Lithium-acylcarbonylchromate in Wasser mit verd. Schwefelsäure zu den Hydroxycaren-Komplexen protoniert und diese anschliessend in Äther mit Diazomethan methyliert<sup>2</sup>.

## SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

### IR-Spektren

IR-spektroskopische Untersuchungen an substituierten Metallcarbonyl-Komplexen ergaben, dass die lokale Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts, bei quasioktaedrischen  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ -Molekülen also die  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie der  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe, vielfach allein für die Zahl der CO-Normalschwingungen bestimmend ist<sup>19,20</sup>. Für die Punktgruppe  $\text{C}_{4v}$  sind drei IR-aktive CO-Valenzschwingungen zu erwarten; zwei der Rasse  $A_1$  und eine der Rasse  $E$ . Es wird jedoch häufig beobachtet, dass auch die IR-inaktive  $B_1$ -Schwingung, infolge der niedrigeren Symmetrie des Gesamtkomplexes oder einer schwachen Verzerrung der  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe, mit geringer Intensität erscheint. Auch die Entartung der  $E$ -Schwingung kann dadurch aufgehoben werden, d.h. diese Schwingung spaltet dann nachweisbar auf<sup>21–23</sup>. Bei den hier untersuchten Chrom-Carben-Komplexen findet man ausser bei zwei Verbindungen im IR-Spektrum stets vier CO-Valenzschwingungsbanden. Zusätzlich erscheint bei den meisten der Komplexe neben der intensiven  $E$ -Absorption eine um 6–11  $\text{cm}^{-1}$  tiefer gelegene, schwächere Schulter. Die  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie der  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe ist demnach nur noch annähernd gewahrt. Die Wellenzahlen und die ungefähren Intensitäten der  $\nu(\text{C-O})$ -Absorptionen der Chrom-Carben-Komplexe sind in Tabelle 1 angegeben.

Die Zuordnung der  $\nu(\text{C-O})$ -Banden geschah einerseits durch Intensitätsbetrachtungen<sup>22</sup> und zum anderen aufgrund des Befundes, dass die verschiedenen Carbenliganden grundsätzlich weniger  $d\pi$ -Elektronen vom Metall beanspruchen als ein CO-Ligand<sup>2,11</sup>. Unter dieser Voraussetzung sollte die Schwingungskraftkonstante  $k_1$  der zum Carbenliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe kleiner sein als die den vier *cis*-ständigen CO-Gruppen zugehörige Kraftkonstante  $k_2$ <sup>22,23</sup>. Die aus den IR-

TABELLE I

 $\nu(\text{C}-\text{O})$ -ABSORPTIONEN UND CO-KRAFTKONSTANTEN VON  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{R}$ -KOMPLEXEN

R	$\nu(\text{C}-\text{O})(\text{cm}^{-1})$ in n-Hexan <sup>a</sup>				CO-Kraftkonstanten <sup>b,c</sup> (mdyn/Å)			$\sigma$ -Konstanten <sup>2,4</sup>
	$A_1^{(1)}$	$B_1$	$A_1^{(2)}$	$E$	$k_1$	$k_2$	$k_i$	
<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2054 m	1976 s	1943 st	1935 sst	15.21	15.76	0.32	-0.600
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2058 m	1981 s	1954 st	1941 sst (breit)	15.44	15.85	0.32	-0.268
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2061 m	1985 s	1959 st	1950 sst 1939 Sch	15.62	15.91	0.28	-0.170
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2062 m	1986 s	1963 st	1952 sst 1941 Sch	15.72	15.93	0.27	0.0
<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2062 m	1986 s	1963 st	1951 sst 1942 Sch	15.69	15.93	0.28	+0.062
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2063 m	1986 s	1964 st	1952 sst 1944 Sch	15.76	15.93	0.27	+0.227
<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2063 m	1987 s	1965 st	1953 sst 1944 Sch	15.75	15.94	0.27	+0.232
<i>p</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2065 m	1990 s	1971 st	1955 sst 1948 Sch	15.84	16.00	0.28	+0.551
<i>m</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2060 m	1984 s	1956 st	1948 sst	15.55	15.89	0.29	-0.211
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2063 m	1987 s	1964 st	1952 sst 1944 Sch	15.72	15.94	0.28	+0.280
<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2064 m	1988 s	1968 st	1954 sst 1945 Sch	15.80	15.96	0.27	+0.373
<i>m</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2064 m	1989 s	1969 st	1955 sst 1946 Sch	15.81	15.98	0.27	+0.410
<i>o</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2062 m	1987 s	1948 st	1954 sst	15.50	15.94	0.26	
<i>o</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2069 m	1994 s	1969 st	1956 sst	15.77	16.05	0.30	
2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	2065 m	1989 s	1952 sst	1952 sst	15.45	15.98	0.29	
2,6-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2062 m	1985 s	1940 st	1954 sst	15.47	15.91	0.25	
1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	2066 m	1990 s	1964 st	1954 sst	15.68	15.99	0.29	
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2063 m		1962 st	1946 sst	15.73	15.90	0.28	

<sup>a</sup> s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter. <sup>b</sup> Die Werte der CO-Kraftkonstanten wurden gegenüber den in unserer früheren Mitteilung<sup>9</sup> angegeben durch Miteinbeziehung der  $B_1$ -Schwingung teilweise korrigiert. <sup>c</sup>  $k_1$  ist die Schwingungskraftkonstante der zum Carbenliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe,  $k_2$  die der vier *cis*-ständigen CO-Gruppen.

Spektren ersichtliche Abweichung von der oktaedrischen Struktur der Methoxyarylcaben-Komplexe erscheint relativ gering. Wir hielten es daher für gerechtfertigt, für die  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe  $C_{4v}$ -Symmetrie anzunehmen und die CO-Kraftkonstanten nach den von Cotton und Kraihanzel<sup>23</sup> für diese Symmetriegruppe angegebenen Säkulargleichungen zu bestimmen. In diesen Gleichungen ist für die Wechselwirkungskonstanten näherungsweise eingeführt:  $k_{cis}(\text{CO}^e\text{CO}^a) = k_{cis}(\text{CO}^e\text{CO}^e) = \frac{1}{2}k_{trans}(\text{CO}^e\text{CO}^e) = k_i$ . Die Schultern der  $E$ -Banden wurden in den Berechnungen nicht berücksichtigt. Die Werte der so errechneten CO-Kraftkonstanten, die zusammen mit den Jafféschen  $\sigma$ -Konstanten der Substituenten in Tabelle 1 angegeben sind, können vielleicht keine absolute Genauigkeit beanspruchen, sie erlauben jedoch sicher einen relativen Vergleich der Substituenten-Wirkung auf die Metall-C-Bindung in Phenylmethoxycaben-Komplexen.

Die  $\nu(\text{C-O})$ -Absorptionen bzw. die CO-Kraftkonstanten in substituierten Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen bilden, sofern nur ein Ligand variiert wird und alle anderen Strukturparameter gleich bleiben, ein relatives Mass für das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis der ausgetauschten Liganden<sup>21</sup>. Bei einem an ein Übergangsmetall gebundenen Carbenliganden wird dieses Verhältnis durch die  $\pi$ -Wechselwirkung der beiden anderen am Carbenkohlenstoffatom gebundenen Gruppen mit dessen freiem  $p_z$ -Orbital bestimmt. Je leichter diese Gruppen das  $p_z$ -Orbital auffüllen, desto schwächer wird die Metall- $\text{C}_{\text{Carben}}$ -Rückbindung ausgebildet, und bei desto kleineren Wellenzahlen findet man die  $\nu(\text{C-O})$ -Absorptionen. Umgekehrt sollte ein bestehender, grösserer Elektronenmangel am komplexgebundenen Carbenkohlenstoffatom durch eine stärkere Metall- $\text{C}_{\text{Carben}}$ -Rückbindung abgesättigt werden, und dies sollte sich in einem Ansteigen der  $\nu(\text{C-O})$ -Frequenzen zu erkennen geben. Wie man aus den  $\nu(\text{C-O})$ -Absorptionen der Methoxyarylcarben-Komplexe ersieht, wird das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis der Carbenliganden und damit die Metall- $\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindung durch verschiedene Substituenten am  $\text{C}_{\text{Carben}}$ -Phenylring in der Tat deutlich verändert. Um zu untersuchen, welche Ähnlichkeiten und welche Unterschiede zwischen dem Einfluss der Substituenten in den Carbenliganden und anderen allgemein bekannten Eigenschaften von Substituenten am Phenylring bestehen, wurden die Jafféschen  $\sigma$ -Konstanten<sup>24</sup> der Substituenten mit den CO-Kraftkonstanten  $k_1$  der Carben-Komplexe verglichen. Die dabei gefundene Abhängigkeit ist in Fig. 1 dargestellt.

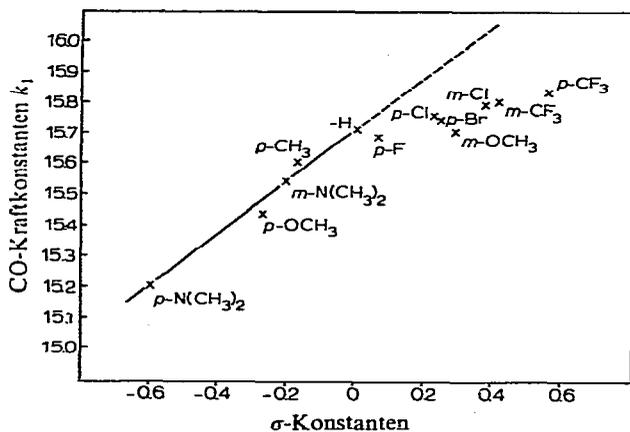


Fig. 1. CO-Kraftkonstanten  $k_1$  von  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})$ -Komplexen in Abhängigkeit von den  $\sigma$ -Konstanten der Substituenten X.

Für  $p$ - und  $m$ -ständige Substituenten, welche die Elektronendichte im Phenylring erhöhen, ergibt sich zwischen ihren  $\sigma$ -Werten und den CO-Kraftkonstanten eine nahezu lineare Abhängigkeit. Da die  $\sigma$ -Konstanten  $para$ -ständiger Substituenten die Wirkung mesomerer und induktiver Effekte beinhalten, während  $meta$ -ständige Substituenten die Elektronendichte im Ring nur induktiv beeinflussen können, kann man aus diesem Ergebnis schliessen, dass bei Substituenten in  $para$ -Stellung beide Effekte zur Ladungsübertragung auf das Carbenkohlenstoffatom beitragen. In Lösung sollte demnach für den Phenylring die Möglichkeit bestehen, um seine Bindung zum

Carbenkohlenstoff zu rotieren. Besonders bei *para*-ständigen Substituenten, die einen starken mesomeren Effekt ausüben, könnte die koplanare Anordnung des aromatischen Systems zur Bindungsebene des  $sp^2$ -hybridisierten Carbenkohlenstoffatoms energetisch begünstigt sein.

Befinden sich am Phenylring in *para*- oder *meta*-Stellung Substituenten mit positiven  $\sigma$ -Konstanten, so wird das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis der Methoxyarylcarben-Liganden durch diese elektronenziehenden Substituenten offenbar nicht in dem Masse erniedrigt, wie es durch elektronenschiebende erhöht wird. Selbst die stark elektronenziehende  $CF_3$ -Gruppe und ein *meta*-ständiges Chloratom vermögen das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis des Carbenliganden nur wenig zu erniedrigen. Der Einfluss *para*-ständiger Halogene und der einer *meta*-ständigen Methoxygruppe ist sehr gering.

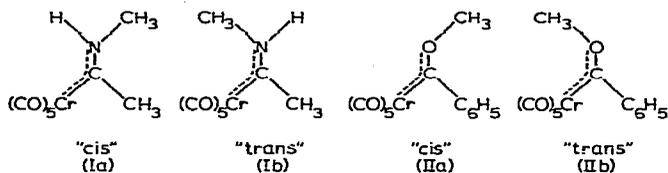
Bei *ortho*-substituierten Phenylmethoxycarben-Komplexen sollte die koplanare Anordnung des Phenylrings zu der Bindungsebene des Carbenkohlenstoffatoms nicht begünstigt sein. Einerseits besteht sterische Hinderung durch die  $C_{\text{Carben}}-OCH_3$ -Gruppe und andererseits durch die zum Carbenliganden *cis*-ständigen Carbonylliganden. Daher sollte der Einfluss gleicher Substituenten mit positivem mesomeren Effekt in *ortho*- und *para*-Stellung deutlich verschieden sein. In dem Komplex mit einer *ortho*-ständigen Methoxygruppe ist die CO-Kraftkonstante  $k_1$  jedoch deutlich kleiner als im Methoxyphenylcarben-Komplex und nur wenig grösser als in der entsprechenden *para*-substituierten Verbindung. In dem Komplex mit zwei *ortho*-ständigen Methoxygruppen, in dem völlige Koplanarität von Phenylring und Carben-ebene sicher auszuschliessen ist, sind die CO-Kraftkonstanten sogar noch ein wenig kleiner. Da die Methoxygruppe einen negativen induktiven Effekt besitzt, zeigt dieses Ergebnis, dass mesomere Effekte der Substituenten die Ladungsdichte am Carbenkohlenstoffatom auch dann noch zu beeinflussen vermögen, wenn das  $C_{\text{Carben}}-p$ -Orbital mit dem aromatischen Ring nicht ideal in Konjugation treten kann.

Induktive Effekte sind von der räumlichen Anordnung unabhängig, und der Einfluss von drei Methylgruppen am Phenylring sollte daher deutlich grösser sein als der von einer Methylgruppe. Übereinstimmend damit findet man, dass eine am Carbenkohlenstoffatom gebundene Mesitylgruppe dem Carbenliganden ein höheres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis verleiht als eine *p*-Toluygruppe. Die Wirkung der einzelnen Methylgruppen erweist sich jedoch als nicht additiv. Die elektronenziehende Trifluormethyl-Gruppe scheint in *ortho*-Stellung auf die zum Carbenliganden *trans*-ständige CO-Gruppe einen schwächeren, auf die vier *cis*-ständigen CO-Gruppen dagegen einen stärkeren Einfluss auszuüben als in *para*-Stellung.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die Röntgenstrukturanalyse von (Phenylmethoxycarben)pentacarbonylchrom(0) zeigte, dass der Carbenkohlenstoff und die drei von ihm ausgehenden Bindungen eine Ebene bilden<sup>11</sup>. Die C-OCH<sub>3</sub>-Bindungslänge beträgt 1.33 Å, was einen hohen Doppelbindungsanteil der C-OCH<sub>3</sub>-Bindung beweist. Dieser bedingt zusätzlich, dass auch das C-Atom der OCH<sub>3</sub>-Gruppe in der Carbenligand-Ebene liegt. Für die Anordnung der OCH<sub>3</sub>-Gruppe relativ zum Phenylring bzw. zum Cr(CO)<sub>5</sub>-Rest sind zwei Möglichkeiten denkbar. Im Folgenden werden diese in Anlehnung an das [(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0)<sup>25</sup>, von welchem ebenfalls zwei Isomere bekannt sind, als *cis*-(IIa) und *trans*-(IIb) Isomere bezeichnet.

(Ia) und (Ib) können thermisch nicht ineinander umgewandelt werden und zeigen bei 30° unterschiedliche <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.



(Phenylmethoxycarben)pentacarbonylchrom(0) (II) weist in Aceton-*d*<sub>6</sub> bei 30° neben dem linienreichen Phenylprotonensignal bei  $\tau$  2.59 ein scharfes OCH<sub>3</sub>-Signal bei  $\tau$  5.28 auf, was mit dem Vorliegen nur eines Isomeren im Einklang wäre. Kühlt man jedoch die Probe ab, so beobachtet man, dass das OCH<sub>3</sub>-Signal breiter wird. Bei -26.5° erreicht es eine maximale Breite. Ab -40° treten schliesslich zwei getrennte OCH<sub>3</sub>-Signale bei  $\tau$  4.88 und  $\tau$  5.78 auf. Gleichzeitig erscheinen zwei Phenylprotonensignale, ein linienreiches bei  $\tau$  2.32 und ein Signal mit Dublettstruktur bei  $\tau$  2.83. Die Intensitäten der beiden OCH<sub>3</sub>-Signale verhalten sich wie 77/23, die der beiden Phenylsignale wie  $\sim 10/1$ . Das Tieftemperaturspektrum beweist, dass in Lösung die *cis/trans*-Isomeren von (II) nebeneinander vorliegen und nur noch langsam ineinander übergehen. Dagegen ist bei +30° der reversible *cis/trans*-Übergang so rasch, dass nur noch ein ausgemitteltes Spektrum erhalten wird<sup>26,27</sup>. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits am (Methylmethoxycarben)pentacarbonylchrom(0) beobachtet<sup>12</sup>.

Die Zuordnung der OCH<sub>3</sub>-Signale zum jeweiligen Isomeren kann durch den Vergleich ihrer chemischen Verschiebungen in Aceton-*d*<sub>6</sub> und Toluol-*d*<sub>8</sub> getroffen werden. Da bei (Ia) und (Ib) das NCH<sub>3</sub>-Signal des *cis*-Isomeren (Ia) beim Übergang von Chloroform-*d* auf Benzol-*d*<sub>6</sub> stärker nach höheren Feldern verschoben wird, als das NCH<sub>3</sub>-Signal des *trans*-Isomeren (Ib) kann auch für die OCH<sub>3</sub>-Signale von (II) ein analoges Verhalten erwartet werden. Da in Toluol-*d*<sub>8</sub> die OCH<sub>3</sub>-Signale bei  $\tau$  6.20 und  $\tau$  7.37 erscheinen, kann das Signal bei niedrigeren Feldstärken dem *trans*-Isomeren (IIb), das bei höheren Feldstärken dem *cis*-Isomeren (IIa) zugeordnet werden.

Die ringsubstituierten (Phenylmethoxycarben)pentacarbonylchrom-Komplexe zeigen ebenfalls temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Bei +30° wird im allgemeinen ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet, welches die durch die rasche *cis/trans*-Isomerisierung ausgemittelten Signale der beiden Isomeren der Komplexe zeigt. Bei -50° dagegen treten die Signale beider Isomeren nebeneinander auf.

Bei den Komplexen (CO)<sub>5</sub>CrC(OCH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X) (X = *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>) war es bislang unmöglich Spektren zu erhalten, die die Signale beider möglichen Isomeren zeigen. Selbst bis kurz vor dem Erstarrungspunkt von Aceton-*d*<sub>6</sub> ist keine Temperaturabhängigkeit der Spektren zu erkennen. Für dieses abweichende Verhalten sind zwei Möglichkeiten denkbar: Die Komplexe könnten von vornherein in nur *einer* der beiden stereoisomeren Formen vorliegen, was ein weitgehend temperaturunabhängiges <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zur Folge hätte, oder die *cis/trans*-Isomerisierung erfolgt so leicht, dass auch bei ca. -100° dieser Prozess für die langsame <sup>1</sup>H-NMR-Zeitskala zu rasch ist. Dies spräche für einen deutlich schwächeren C-OCH<sub>3</sub>-Doppelbindungsanteil in diesen beiden Komplexen im Vergleich zu allen übrigen ring-substituierten Phenylmethoxycarben-Komplexen. Die stark elektronenschiebenden Substituenten *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und *p*-OCH<sub>3</sub> könnten durchaus diesen Effekt verursachen.

Wenn nämlich Elektronendichte vom substituierten Phenylring an den Carben-Kohlenstoff abgegeben wird, sollte parallel der C-OCH<sub>3</sub>-Doppelbindungscharakter kleiner werden.

Die möglicherweise unterhalb -100° liegende Koaleszenztemperatur  $T_k$  der OCH<sub>3</sub>-Signale der beiden Komplexe darf jedoch nicht ohne Einschränkung als Kriterium für eine sehr kleine Aktivierungsenergie der Isomerisierung gewertet werden, da kein direkter Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und  $T_k$  besteht.

Die *cis/trans*-Isomeren der untersuchten ringsubstituierten Phenylmethoxycarben-Komplexe liegen in unterschiedlichen Molverhältnissen vor. Da das Molverhältnis die chemischen Verschiebungen aller Protonensignale der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 30° stark beeinflusst, dürfen bei der Diskussion der chemischen Verschiebungen von Carbenkomplexen nur Werte benutzt werden, die unzweifelhaft von einem definierten Isomeren stammen. Generell sind Vergleiche chemischer Verschiebungen der Carbenkomplexe, von denen nur Spektren bei Raumtemperatur vorliegen, unzulässig.

In Tab. 2 sind die chemischen Verschiebungen der OCH<sub>3</sub>-Protonen beider Isomeren für einige ringsubstituierte Phenylmethoxycarben-Komplexe angegeben. Im Vergleich zu normalen OCH<sub>3</sub>-Signalen (z.B. Anisol oder Methylbenzoat in CCl<sub>4</sub>,  $\tau$  6.4 bzw. 6.2) erscheinen die OCH<sub>3</sub>-Signale der Phenylmethoxycarben-Komplexe bei beträchtlich niedrigeren Feldstärken. Die geringe Abschirmung der OCH<sub>3</sub>-Protonen spricht für eine starke Positivierung der Methoxygruppe.

Auffallend sind auch die beträchtlichen OCH<sub>3</sub>-Signalverschiebungen (0.9 ppm) der *cis/trans*-Isomeren. Dies dürfte jedoch weniger durch eine sehr unterschiedliche Positivierung der OCH<sub>3</sub>-Gruppen bedingt sein, als vielmehr durch Abschirmeffekte des Phenylringes bzw. der Carbonylliganden, da in (Methylmethoxycarben)penta-

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER OCH<sub>3</sub>-SIGNALE IN (CO)<sub>5</sub>Cr-C(OCH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)-KOMPLEXEN<sup>a</sup>, KOALESZENZTEMPERATUREN DER OCH<sub>3</sub>-SIGNALE, MOLVERHÄLTNISSE DER *cis/trans*-ISOMEREN, AKTIVIERUNGS-ENERGIEN DER ISOMERISIERUNG SOWIE FREQUENZFAKTOREN

X	$\tau_{\text{OCH}_3}$		$T_k$ °	Molverh. <i>trans/cis</i>	$E_a$ (Kcal/Mol)	log A
	<i>trans</i>	<i>cis</i>				
<i>p</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			< -100.			
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>			< -100.			
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	4.93	5.76	-37.0	7.33	11.7	13.6
<i>p</i> -H	4.88	5.78	-26.5	3.35	12.6	14.5
<i>p</i> -F	4.88	5.72	-35.5	10.11		
<i>p</i> -Cl	4.88	5.72	-31.0	5.25	12.3	13.6
<i>p</i> -Br	4.88	5.73	-29.0	4.26	13.8	15.2
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	4.81	5.69	-21.0	2.03	13.8	14.4
<i>m</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.92	5.75	-32.0	1.70	12.9	14.2
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	4.91	5.76	-28.0	2.23	11.5	12.8
<i>m</i> -Cl	4.85	5.71	-27.0	3.00	12.5	13.6
<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	4.84	5.71	-26.0	4.00	13.5	13.8
<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	4.95	5.83	- 1.5	0.06		
<i>o</i> -CF <sub>3</sub>	4.85	5.75	+ 4.0	0.82	13.7	12.9

<sup>a</sup> In  $\tau$  bezogen auf int. TMS.

carbonylchrom(0) die  $\text{OCH}_3$ -Signale der *cis/trans*-Isomeren nur um 0.5 ppm differieren<sup>12</sup>.

Der Substituenteneinfluss auf die chemischen Verschiebungen der  $\text{OCH}_3$ -Gruppen ist nur gering. Elektronenziehende Substituenten bewirken wie erwartet eine geringere Abschirmung, elektronenschiebende eine höhere. Die substituentenbedingten Verschiebungen liegen bei beiden Isomerenarten in der Grössenordnung vom 0.1 ppm.

Neben den stark unterschiedlichen  $\text{OCH}_3$ -Signalen weisen die *cis/trans*-Isomeren auch voneinander abweichende Ringprotonensignale auf. Besonders einfach lassen sich die chemischen Verschiebungen der Phenylringprotonen an *para*-substituierten Komplexen ermitteln, da hier die substituierten Benzolringe nur je ein einfaches AA'BB'-Protonensystem<sup>28,29</sup> besitzen. Die verschiedenen AA'BB'-Signale liegen allerdings teilweise übereinander. Die Zuordnung der beiden AA'BB'-Systeme gelingt unter Berücksichtigung der von den  $\text{OCH}_3$ -Signalen her bekannten Molverhältnisse der beiden Isomeren. Bisher konnten von vier Komplexen die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen ermittelt werden. (Tabelle 3). Die Abschir-

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER RINGPROTONEN VON  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})$ -KOMPLEXEN<sup>a</sup>

X	$\tau_{cis}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})$		$\tau_{trans}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})$	
<i>p</i> - $\text{CH}_3$	2.59	2.94	2.26	2.59
<i>p</i> -Cl	2.33	2.73	2.33	2.33
<i>p</i> -Br	2.17	2.80	2.17	2.36
<i>p</i> - $\text{CF}_3$	1.91	2.54	2.00	2.28

<sup>a</sup> In  $\tau$  bezogen auf int. TMS, Aceton- $d_6$  als Lösungsmittel, Messtemperatur  $-50^\circ$ .

mung der Ringprotonen der *cis*-Isomeren ist stets deutlich höher als die der *trans*-Isomeren. Mithin scheint die Anordnung *trans*- $\text{C}(\text{OCH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$  stärker elektronenziehend als *cis*- $\text{C}(\text{OCH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$  zu sein. Andererseits ist aber das  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhalten der Carbenliganden nach bisherigen Befunden nicht von der sterischen Anordnung der Carbenliganden abhängig. Im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich der IR-Spektren der Komplexe fehlt bisher jeder Hinweis auf das Vorliegen zweier Isomere mit verschiedenem  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhalten.

Wie bereits angedeutet, ist das *trans/cis*-Isomerenverhältnis der ringsubstituierten Phenylmethoxycarben-Komplexe stark substituentenabhängig. Ein und derselbe Komplex zeigt in verschiedenen Solventien jeweils andere *trans/cis*-Isomerenverhältnisse<sup>12</sup>, daher wurde für diese Untersuchung Aceton- $d_6$  als Lösungsmittel gewählt. Ein Zusammenhang der Isomerenverhältnisse mit den Hammett-Konstanten der Ringsubstituenten ist aber offenbar nicht gegeben. Einerseits nimmt nämlich das Verhältnis *trans/cis* bei den *p*-substituierten Komplexen in der Reihenfolge F, Cl, Br,  $\text{CF}_3$  ab, bei den *m*-substituierten jedoch in der Reihenfolge  $\text{CF}_3$ , Cl,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , also gerade umgekehrt, legt man die Hammett-Konstanten als Ordnungsprinzip zugrunde. In den *ortho*-substituierten Komplexen überwiegt stets das *cis*-Isomere, obwohl dies eigentlich sterisch ungünstiger als das *trans*-Isomere sein sollte.

Von besonderer Bedeutung ist ferner, dass die Temperaturen, bei denen beide

Isomeren der *ortho*-substituierten Phenylmethoxycarben-Komplexe nebeneinander  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden können, viel höher liegen als bei den *meta*- bzw. *para*-substituierten Komplexen. Zwei *ortho*-Substituenten machen diesen Effekt noch deutlicher. Für (Mesitylmethoxycarben)pentacarbonylchrom(0) wurde die Koaleszenztemperatur der Methoxysignale der beiden Isomeren bei  $+36^\circ$  gefunden. Leider konnte für diesen Komplex nicht die Aktivierungsenergie zuverlässig bestimmt werden, da das *trans/cis*-Isomerenverhältnis von 0.03 sich ungünstig auf die Genauigkeit der Rechnung auswirkt. Immerhin kann die stark erhöhte Koaleszenztemperatur als ein Hinweis für eine Erhöhung der Aktivierungsenergie der Isomerisierung gewertet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass der Übergang der Isomeren ineinander nicht durch eine Inversion sondern durch eine Rotation erfolgen muss. Die *ortho*-Substituenten können keinen hemmenden Einfluss auf die Inversion ausüben. In Aryliminen bewirken nämlich *ortho*-Substituenten dagegen eine starke Erniedrigung der Aktivierungsschwelle, was als Beweis für einen Inversionsmechanismus gewertet wird<sup>30-33</sup>.

Die Annahme eines Rotationsmechanismus lässt auch die Bevorzugung der *cis*-Einstellung in *ortho*-substituierten Phenylmethoxycarben-Liganden verständlich erscheinen. Bei dieser Anordnung befindet sich die  $\text{OCH}_3$ -Gruppe in einem Energieminimum, aus welchem sie nur schwierig durch eine Rotationsbewegung heraus gedreht werden kann. Der Unterschied der freien Energien der beiden Isomeren im Grundzustand des Mesitylmethoxycarben-Liganden beträgt bei  $-50^\circ$  immerhin 1.5 kcal/Mol.

Da also in den Phenylmethoxycarben-Komplexen die *cis/trans*-Isomerisierung mit grosser Wahrscheinlichkeit durch eine Rotationsbewegung um die  $\text{C-OCH}_3$ -Bindung erfolgt, sollte ihre Aktivierungsenergie ein gutes Mass für den Doppelbindungscharakter der  $\text{C-OCH}_3$ -Bindung sein. Mithin kann die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als ein brauchbares Werkzeug benützt werden, um die Bindungsverhältnisse am Carbenkohlenstoff, zusätzlich zur indirekten Bestimmung des  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Charakters der Carbenliganden aus den  $\nu(\text{CO})$ -Banden, zu studieren.

Zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  und der Arrheniusschen Aktivierungsenergie  $E_a$  besteht bei vorgegebener Temperatur die Beziehung

$$\ln k = -E_a/(R \cdot T) + \ln A$$

Bei thermisch induzierten Reaktionen kann man im Zwischenbereich von schnellen und langsamen Reaktionen aus der Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Reaktanden die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bestimmen<sup>34-36</sup>. Besonders einfach gestaltet sich die Ermittlung von  $k$ , wenn beispielsweise Austauschvorgänge zwischen zwei Molekülzuständen ablaufen, die sich auf einfache protonentragende Gruppen deutlich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch auswirken. Die Methoxygruppen der *cis/trans*-isomeren, substituierten Phenylmethoxycarben-Komplexe weisen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum scharfe Singulets auf, welche sich für die Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe um die  $\text{C-OCH}_3$ -Bindung anbieten. Vergleicht man visuell die experimentell erhaltenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei verschiedenen Temperaturen mit für vorgegebene Isomerisierungsgeschwindigkeiten berechneten Spektren\*, so erhält man eine Korrelation zwischen  $T$  und  $k$ . Trägt man

\* Rechenprogramm GHS von J. D. Roberts nach lit. 34 (H. S. Gutowsky und C. H. Holm) entwickelt. Dr. R. Knorr Univ. München sei für die Überlassung gedankt.

$\log k$  gegen  $1/(2.3026 R \cdot T)$  auf, so gibt die Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie  $E_a$  der *cis/trans*-Isomerisierung an. Der Schnittpunkt der Geraden mit der  $\log k$ -Achse liefert  $\log A$ , den Frequenzfaktor.

Eine Einschränkung erfährt jedoch diese Methode, wie bereits oben kurz angedeutet, wenn ein Komplex ein sehr kleines, bzw. sehr grosses *trans/cis*-Isomerenverhältnis hat. Versucht man in diesem Fall die gemessenen Spektren mit den berechneten zur Deckung zu bringen, so ergeben sich meist Unstimmigkeiten, die die Genauigkeit der berechneten Aktivierungsparameter als nicht sehr gross erscheinen lassen. Von den meisten in dieser Arbeit untersuchten Komplexen konnten jedoch recht genaue  $E_a$ -Werte ermittelt werden. Die gefundenen  $E_a$ -Werte unterscheiden sich in der Reihe der substituierten Phenylmethoxycarben-Komplexe nicht sehr stark voneinander, weisen aber typische Abweichungen auf. In der Grundverbindung, (Phenylmethoxycarben)pentacarbonylchrom(0) ist die Aktivierungsenergie  $E_a$  für die Rotation der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe um die  $\text{C}-\text{OCH}_3$ -Bindung 12.6 kcal/Mol. Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, erhöhen elektronenziehende Ringsubstituenten im allgemeinen  $E_a$ , elektronenschiebende zeigen eine gegenteilige Auswirkung. Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, dass die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Carbenkohlenstoff und Sauerstoff, ebenso wie der  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Charakter der Carbenkohlenstoff-Chrom-Bindung sich ändert, wenn durch Substituenten im Phenylring die Elektronendichte am Carbenkohlenstoff verändert wird. Man sieht bei den *para*-substituierten Phenylmethoxycarben-Komplexen, dass der Doppelbindungsanteil der  $\text{C}-\text{OCH}_3$ -Bindung offenbar nicht beliebig stark durch elektronenziehende Substituenten erhöht werden kann.  $E_a = 13.8$  kcal/Mol scheint für die Aktivierungsenergie der Rotation einen gewissen oberen Grenzwert darzustellen, ein ähnliches Verhalten also wie die Chrom-Carbenkohlenstoffbindung aufgrund der  $\nu(\text{CO})$ -Banden zeigt. Schwer erklärbar ist die hohe Aktivierungsenergie, die für  $\{[m\text{-}(\text{Dimethylamino})\text{phenyl}]\text{methoxycarben}\}$ pentacarbonylchrom(0) beobachtet wird. Da der *m*-Dimethylamino-Substituent stark elektronenschiebend ist, sollte man eine Aktivierungsenergie um 11.5 kcal/Mol oder niedriger erwarten. Eventuell sind sterische Effekte für eine zusätzliche Hinderung der Rotation verantwortlich, die einen grösseren Doppelbindungsanteil der  $\text{C}-\text{OCH}_3$ -Bindung vortäuschen.

### *Ionisierungspotentiale*

Neben den IR-Spektren bieten die Ionisierungspotentiale eine weitere Möglichkeit, die Grösse der Ladungsübertragung von den verschiedenen Carbenliganden auf das Zentralatom abzuschätzen. In Tabelle 4 sind die von uns massenspektroskopisch gemessenen Ionisierungspotentiale (*IP*) der Chrom-Carben-Komplexe zusammen mit den Werten für Chromhexacarbonyl und  $\text{Cr}_{\text{atomar}}$  angegeben.

Die Lage der Ionisierungspotentiale lässt den Schluss zu, dass im Fall der genannten Verbindungen das bei der Ionisation entfernte Elektron einem Orbital entstammt, das energetisch weitgehend den Charakter einer  $3d$ -Funktion des Zentralatoms besitzt; die Ladung im Molekulation dürfte somit auch vorwiegend am Chromatom lokalisiert sein. Je mehr die Elektronen des Zentralatoms durch die Gesamtheit der Liganden energetisch destabilisiert werden, desto leichter lässt sich ein Elektron bei der Ionisierung abspalten und desto tiefer liegt das Ionisierungspotential. Die destabilisierende Wirkung eines Liganden wurde, wie sich auch theoretisch begründen lässt, umso grösser gefunden, je mehr Ladungsdichte durch ihn insgesamt auf das

TABELLE 4

 IONISIERUNGSPOTENTIALE (*IP*) VON  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{R}$ -KOMPLEXEN

R	<i>IP</i> (eV)	Vergleichswerte	<i>IP</i> (eV)
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.13	$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$	7.46
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.26	Cr(CO) <sub>6</sub>	8.19
<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.32	Cr <sub>atomar</sub>	6.76
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.34		
<i>p</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.42		
<i>o</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.05		
<i>o</i> -CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7.34		

Zentralatom übertragen wird<sup>37-39</sup>. Die relativ niedrige Lage der *IP*-Werte der Chrom-Carben-Komplexe beweist dann, dass die verschiedenen Carbenliganden gegenüber dem CO-Liganden effektiv (bezogen auf  $\sigma$ - und  $\pi$ -Anteile) stärkere Ladungsüberträger darstellen. Darüber hinaus ersieht man aus den gefundenen Ionisierungspotentialen einen deutlichen Einfluss der Substituenten am Phenylring. Substituenten, welche die Elektronendichte im aromatischen Ring erhöhen, erniedrigen die *IP*-Werte der Komplexe. Elektronenziehende Substituenten haben einen entgegengesetzten, aber relativ schwächeren Einfluss. Die Relation zwischen den Ionisierungspotentialen der Chrom-Carben-Komplexe und den  $\sigma$ -Konstanten der Substituenten ist in Fig. 2 wiedergegeben.

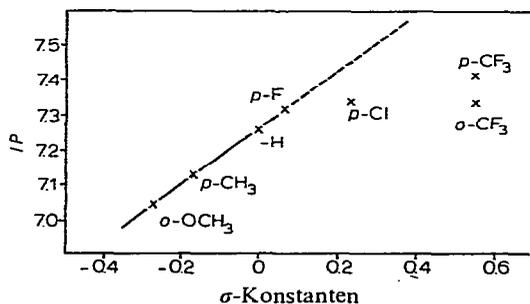


Fig. 2 Ionisierungspotentiale von  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})$ -Komplexen in Abhängigkeit von den  $\sigma$ -Konstanten der Substituenten X. Für X = *o*-OCH<sub>3</sub> und *o*-CF<sub>3</sub> wurden näherungsweise die den Substituenten in *para*-Stellung entsprechenden  $\sigma$ -Konstanten eingesetzt.

Wie aus Fig. 2 und 1 hervorgeht, zeigen die Ionisierungspotentiale und die CO-Kraftkonstanten  $k_1$  der ringsubstituierten (Methoxyphenylcarben)pentacarbonylchrom(0)-Komplexe eine sehr ähnliche Abhängigkeit von den  $\sigma$ -Konstanten der Substituenten. Da die CO-Kraftkonstante  $k_1$ , die der zum Carbenliganden *trans*-ständigen Carbonylgruppe entspricht, weitgehend allein vom  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor Verhältnis des Liganden bestimmt wird, bestätigt dieser Befund, dass auch die Energie des höchsten, besetzten Molekülorbitals eines Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexes hauptsächlich von der Grösse der Ladungsübertragung der Liganden auf das Zentralatom abhängig ist.

### Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der ringsubstituierten (Methoxyphenylcarben)penta-

carbonylchrom(0)-Komplexe zeigen im sichtbaren Absorptionsbereich eine relativ scharfe und intensive Bande, deren Lage zwischen 22000 und 25000  $\text{cm}^{-1}$  variiert. Ausser bei den beiden Verbindungen  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)[p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]$  und  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)$ , bei denen im Sichtbaren noch eine zweite intensive und scharfe Bande auftritt, erscheint in diesem Bereich nur noch eine weniger intensive, flache Schulter bei höheren Wellenzahlen (29000–30000  $\text{cm}^{-1}$ ). Im ultravioletten Absorptionsbereich zeigen alle Komplexe eine sehr breite und intensive Bande bei ungefähr 42000  $\text{cm}^{-1}$ . Die Elektronenspektren von  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$  und  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)[p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]$  sind in Fig. 3 wiedergegeben.

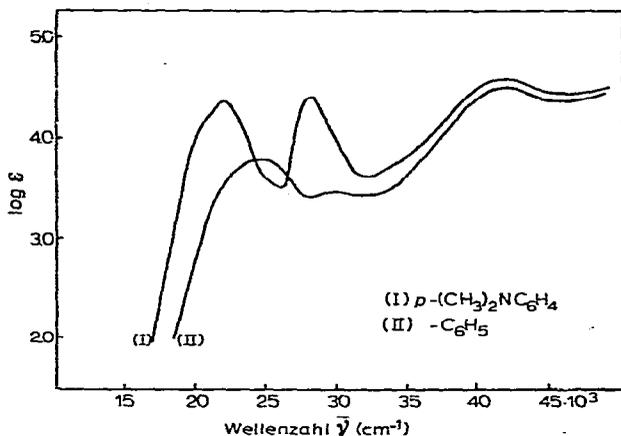


Fig. 3. Elektronenspektren von  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$  und  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)[p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]$ .

Während die Lage der flachen Schulter im Sichtbaren und die der breiten intensiven Bande im ultravioletten Absorptionsgebiet bei verschiedenen substituierten Komplexen nur sehr wenig und in keiner ersichtlichen Weise charakteristisch variiert, unterliegen die Absorptionsmaxima der scharfen Bande im sichtbaren Absorptionsbereich Verschiebungen, die deutlich von der Art und der Stellung der Substituenten am Phenylring bestimmt werden. Besonders signifikant ist die bathochrome Verschiebung dieser Bande durch *para*-ständige Substituenten mit einem positiven mesomeren Effekt. Die Absorptionsmaxima der Banden im sichtbaren Absorptionsbereich, ihre molaren Extinktionskoeffizienten und ihre Oszillatorenstärken  $f$  sind in Tabelle 5 angegeben.

Ähnliche Elektronenspektren wie die beschriebenen (Methoxyarylcarben)-pentacarbonylchrom(0)-Komplexe zeigen auch die entsprechenden Methoxyalkylcarben-Komplexe und Carben-Komplexe, in denen an das Carben-Kohlenstoffatom anstelle eines Sauerstoffs andere Heteroatome wie Stickstoff oder Schwefel gebunden sind. In den Elektronenspektren dieser Komplexe erscheint ebenfalls eine Bande im Sichtbaren, deren Absorptionsfrequenz sehr stark von der Art des Heteroatoms abhängig ist und eine zweite, intensivere Bande im ultravioletten Bereich, deren Lage kaum verändert wird<sup>40</sup>. Ebenso wie bei diesen Verbindungen schreiben wir auch bei den substituierten Methoxyphenylcarben-Komplexen die Bande im sichtbaren Absorptionsbereich aufgrund ihrer Lage und vor allem ihrer hohen Intensität einem erlaubten Übergang von charge-transfer Charakter zu<sup>40</sup>. Die Absorptionsmaxima der

TABELLE 5

ELEKTRONENSPEKTREN VON  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{R}$ -KOMPLEXEN IM SICHTBAREN ABSORPTIONSBEREICH<sup>a</sup>

R	$\bar{\nu}_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$	$\log \epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$f^b$ ( $\text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
$p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$	22150	4.35	0.338
	28000	4.41	0.244
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	23250	3.95	0.173
	32600	4.11	0.152
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	24000	3.86	0.153
$\text{C}_6\text{H}_5$	24500	3.85	0.151
$p\text{-FC}_6\text{H}_4$	24000	3.93	0.182
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	24000	3.93	0.191
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4$	24025	3.84	0.156
$p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$	24450	3.91	0.179
$m\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$	24500	4.06	0.249
$m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	24500	3.90	0.168
$m\text{-ClC}_6\text{H}_4$	24300	3.88	0.161
$m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$	24320	3.92	0.183
$o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	25100	3.98	0.173
$o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$	24950	4.02	0.191
2,4,6-( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_2$	24850	4.00	0.168
2,6-( $\text{CH}_3\text{O}$ ) <sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3$	25000	4.01	0.177
1- $\text{C}_{10}\text{H}_7$	24750	4.03	0.171
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	26200	3.95	0.131
$\text{CH}_3$	26500	3.76	0.094

<sup>a</sup> Aufgenommen in n-Hexan. <sup>b</sup> Die Oszillatorenstärke  $f$  wurde nach folgender Gleichung errechnet:  $f = 4.32 \times 10^{-9} \cdot \epsilon_{\text{max}} \cdot \Delta\bar{\nu}_{\frac{1}{2}}$ ;  $\Delta\bar{\nu}_{\frac{1}{2}}$  ist die Halbwertsbreite der Bande.

TABELLE 6

ELEKTRONENSPEKTREN IM SICHTBAREN ABSORPTIONSBEREICH UND IONISIERUNGSPOTENTIALE ( $IP$ ) VON  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{X}$ -KOMPLEXEN

X	$\bar{\nu}_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$IP$ (eV)
$\text{NHCH}_3$	27400	7.30
$\text{OCH}_3$	26500	7.46
$\text{SC}_6\text{H}_5$	21500	7.17

charge-transfer Bande im sichtbaren Bereich und die Ionisierungspotentiale einiger  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Carben-Komplexe mit verschiedenen Heteroatomen im Carbenliganden sind in Tabelle 6 angegeben.

Der Einfluss des Heteroatoms auf die Lage der Bande im Sichtbaren und auf die Ionisierungspotentiale in den in Tab. 6 angeführten Komplexen und der Einfluss der Arylgruppe R in den  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{R}$ -Komplexen legen nahe, die Bande einer ( $\pi$ - $\pi^*$ )-Elektronenüberführung vom Zentralatom in den Carbenliganden zuzuordnen. Während man aus den Werten der Ionisierungspotentiale der Komplexe schließen kann, dass das höchste besetzte  $\pi$ -Orbital der Moleküle energetisch weitgehend den Charakter einer 3d-Funktion des Zentralatoms besitzt, deuten die nicht gleich-

sinnig verlaufenden Veränderungen in den Ionisierungspotentialen und den Absorptionsfrequenzen darauf hin, dass das niedrigste unbesetzte Molekülorbital vorwiegend durch das erste  $\pi^*$ -Orbital des Carbenliganden beschrieben werden kann. Die breite, noch intensivere Bande im ultravioletten Absorptionsbereich ( $\log \epsilon_{\max} \approx 4.5$ ) rührt wahrscheinlich ebenfalls von einem charge-transfer Übergang her. Über die Art des zugrundeliegenden Elektronenübergangs kann jedoch noch keine genaue Erklärung gegeben werden.

Angesichts der besonders niedrigen Ionisierungspotentiale von *N,N*-Dimethylanilin und Anisol erscheint es denkbar, die bei den Verbindungen  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)[p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]$  und  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)$  im sichtbaren Bereich auftretende, zweite scharfe und intensive Bande bei 28000 bzw. 32000  $\text{cm}^{-1}$  einer konkurrierenden Anregung eines Elektrons aus dem aromatischen System zuzuschreiben. Die *IP*-Werte von *N,N*-Dimethylanilin und Anisol betragen 7.14 und 8.22  $\text{eV}^{41}$  und liegen damit in derselben Grössenordnung wie diejenigen der (Methoxyarylcarben)pentacarbonylchrom(0)-Komplexe. Das Ionisierungspotential von Benzol wurde demgegenüber zu 9.25  $\text{eV}$  gefunden<sup>41</sup>.

Ausser von der Art der Substituenten ist die Lage der Absorptionsmaxima der starken Bande im sichtbaren Bereich bei den Methoxyarylcarben-Komplexen auch deutlich von der Position der Substituenten am Phenylring abhängig. Bei den *para*- und *meta*-substituierten Verbindungen liegen die Wellenzahlen dieser Bande niemals höher als 24500  $\text{cm}^{-1}$ . Befinden sich dagegen Substituenten in *ortho*-Stellung am Phenylring, so liegen die Absorptionsmaxima zwischen 24850 und 25100  $\text{cm}^{-1}$ . Da diese hypsochrome Verschiebung unabhängig davon ist, ob durch den *ortho*-ständigen Substituenten die Elektronendichte am Carbenkohlenstoff erhöht oder erniedrigt wird, dürfte ihre Ursache eindeutig auf die sterische Anordnung des Phenylrings zurückzuführen sein. Bei den *para*- und *meta*-substituierten Komplexen ist eine koplanare Anordnung des Phenylrings zur Bindungsebene des Carbenkohlenstoffatoms möglich; der aromatische Ring kann in das mesomere System, das vom Metallatom, dem Carbenkohlenstoff und dem Sauerstoff der Methoxygruppe gebildet wird, einbezogen werden und die Energie des niedrigsten unbesetzten  $\pi^*$ -Orbitals in dem Carbenliganden wird dadurch erniedrigt. Bei *ortho*-ständigen Substituenten steht sterische Hinderung der völligen Koplanarität von Phenylring- und Carbenebene entgegen. Ohne die Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Elektronen des Phenylrings muss das niedrigste unbesetzte  $\pi^*$ -Orbital des Carbenliganden gegenüber seiner Energie im koplanaren System höher liegen; die Energie des Elektronenübergangs wird dadurch vergrössert.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### I. Aufnahme der Spektren

**IR-Spektren.** Die IR-Spektren im Bereich von 4–6  $\mu$  wurden in n-Hexan an einem Gerät der Firma Perkin-Elmer, Modell 21, unter Verwendung eines LiF-Prismas aufgenommen.

**Ionisierungspotentiale.** Die Messung der Ionisierungspotentiale wurde mit einem Atlas CH4 Massenspektrometer unter Verwendung der Elektronenstossionenquelle AN4 durchgeführt. Als Standard diente (Methoxymethylcarben)pentacarbonylchrom(0), dessen Auftrittspotential gegen Xenon als Standard gemessen

wurde. Die Auswertung der erhaltenen Ionenausbeutekurven erfolgte nach dem Extrapolationsverfahren von Warren<sup>42</sup>. Der relative Fehler der *IP*-Werte liegt im Bereich von 0.05 eV. Für die Lage der absoluten Werte ist dagegen ein Fehler von maximal  $\pm 0.1$  eV anzunehmen.

**Elektronenspektren.** Die Elektronenspektren wurden im sichtbaren und ultravioletten Absorptionsbereich bei Raumtemperatur in n-Hexan aufgenommen. Als Aufnahmegerät diente ein Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit automatischer Spalteinstellung.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektren.** Die Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erfolgte an Aceton-*d*<sub>6</sub>-Lösungen mit TMS als internem Standard. Als Aufnahmegerät diente ein NMR-Spektrometer VARIAN A60, das mit einem V-6057 System für Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgestattet war. Zur genauen Temperaturbestimmung wurde die Temperaturabhängigkeit der Signale von Methanol herangezogen<sup>43</sup>. Das Methanol wurde in einer zugeschmolzenen Kapillare den Aceton-*d*<sub>6</sub>-Lösungen zugefügt.

## II. Darstellung der Verbindungen

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft in N<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N<sub>2</sub>-gesättigt. Das zur Säulenchromatographie benutzte Absorptionsmittel, Kieselgel 0.05–0.2 mm (Fa. Merck) wurde bei 120° im Hochvakuum ausgeheizt und anschliessend unter Stickstoff aufbewahrt. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden unter Stickstoff bestimmt. Eine Korrektur wurde nicht angebracht. Die meisten der eingesetzten Organolithiumverbindungen wurden nach in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt. Wenn hiervon abweichende Reaktionsbedingungen gewählt wurden, sind diese jeweils kurz angegeben.

(1). (*Methoxyphenylcarben*)pentacarbonylchrom(0)<sup>2b</sup>. Zu einer Suspension von 2.2 g (10.0 mMol) Cr(CO)<sub>6</sub> in 200 ml Äther werden 10.0 mMol LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>15</sup> in 30 ml Äther bei 25° im Laufe von ca. 20 min zugetropft. Beim Abziehen des Lösungsmittels fällt das gebildete (CO)<sub>5</sub>CrC(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OLi)·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> als gelbes, kristallines Produkt an. Es wird anschliessend in 30 ml Wasser bis zur sauren Reaktion mit kleinen Portionen [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O][BF<sub>4</sub>] versetzt. Danach macht man durch Zugabe von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wieder alkalisch und extrahiert den als rotes Öl ausgefallenen Carben-Komplex mit Äther. Die Ätherphase wird abgetrennt, filtriert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 30 ml n-Hexan aufgenommen und über Kieselgel in n-Hexan chromatographiert. Die rote Zone wird aufgefangen. Das Eluat wird am Ölvakuum zur Trockene gebracht und das Produkt aus n-Hexan umkristallisiert. Orangerote Kristalle. Ausbeute 2.16 g [69% bezogen auf Cr(CO)<sub>6</sub>]. Schmp. 46°.

(2). {*Methoxy*[*p*-(*dimethylamino*)*phenyl*]carben}pentacarbonylchrom(0). 10.0 mMol *p*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Li<sup>44</sup> in 30 ml Äther und 2.2 g (10.0 mMol) Cr(CO)<sub>6</sub> in 200 ml Äther ergeben analog (1) (CO)<sub>5</sub>CrC[*p*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>](OLi)·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Dieses Lithiumsalz wird in 40 ml Wasser mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu (CO)<sub>5</sub>CrC[*p*-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]-OH protoniert. Man extrahiert den Hydroxycarben-Komplex mit Äther, trennt die Ätherphase ab, wäscht die Lösung zweimal mit Wasser und trocknet kurze Zeit über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Unter Eiskühlung wird dann die äquivalente Menge CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in 20 ml Äther zugegeben und nach 10 min Rühren das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand

wird in 20 ml n-Hexan/Benzol 1/1 aufgenommen und über Kieselgel im gleichen Lösungsmittelgemisch chromatographiert. Die rote Zone wird aufgefangen. Umkristallisieren aus n-Hexan ergibt rote, nadelförmige Kristalle. Ausbeute 1.95 g [55% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 131° (Zers.) (Gef.: C, 51.06; H, 3.90; Cr, 15.01; N, 4.27; O, 25.95; Mol.-Gew. massenspektrometr., 355.  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{CrNO}_6$  ber.: C, 50.71; H, 3.69; Cr, 14.64; N, 3.94; O, 27.03%; Mol.-Gew., 355.27.)

(3). [Methoxy(*p*-methoxyphenyl)carben]pentacarbonylchrom(0). 0.94 g (5.0 mMol) *p*- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  in 20 ml Äther und 5.0 mMol  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}^{45}$  in 20 ml Äther werden bei Raumtemperatur zusammengegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 20 min gerührt. Die erhaltene Lösung von *p*- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Li}^{46}$  wird mit 1.1 g (5.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 200 ml Äther umgesetzt. Weitergearbeitet wird wie bei (1). Chromatographie auf Kieselgel in n-Hexan/Benzol 5/1 und Umkristallisieren aus n-Hexan liefert hellrote Kristalle. Ausbeute 0.76 g [45% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 103°. (Gef.: C, 49.54; H, 3.11; Cr, 14.84; O, 32.40; Mol.-Gew. massenspektrometr., 342.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{CrO}_7$  ber.: C, 49.13; H, 2.95; Cr, 15.19; O, 32.72%; Mol.-Gew., 342.24.)

(4). [Methoxy(*p*-toluyl)carben]pentacarbonylchrom(0). Ausgehend von 1.1 g (5.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 150 ml Äther und 5.0 mMol *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}^{47}$  in 20 ml Äther erhält man den Carben-Komplex analog (1). Umkristallisieren aus n-Hexan und Sublimation am Hochvakuum bei 65° gibt dunkelrote Kristalle. Ausbeute 1.26 g [78% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 71°. (Gef.: C, 51.76; H, 3.17; Cr, 16.14; O, 29.00; Mol.-Gew. massenspektrometr., 326.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{CrO}_6$  ber.: C, 51.53; H, 3.09; Cr, 15.94; O, 29.42%; Mol.-Gew., 326.24.)

(5). [Methoxy(*p*-fluorphenyl)carben]pentacarbonylchrom(0). 5.0 mMol *p*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Li}^{48}$  in 20 ml Äther werden zu 1.1 g (5.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 150 ml Äther unter Rühren zugegeben. Weitergearbeitet wird wie bei (1). Chromatographie auf Kieselgel in n-Hexan/Benzol 5/1 und Umkristallisieren aus n-Hexan ergibt dunkelrote Kristalle. Ausbeute 1.05 g [63% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 64°. (Gef.: C, 47.46; H, 2.17; Cr, 15.68; F, 6.00; Mol.-Gew. massenspektrometr., 330.  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{CrFO}_6$  ber.: C, 47.28; H, 2.14; Cr, 15.75; F, 5.75%; Mol.-Gew., 330.20.)

(6). [Methoxy(*p*-chlorphenyl)carben]pentacarbonylchrom(0). 1.1 g (5.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 150 ml Äther und 5.0 mMol *p*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{Li}^{47}$  in 20 ml Äther werden analog (1) umgesetzt. Chromatographie auf Kieselgel in n-Hexan/Benzol 1/1. Nach dem Umkristallisieren aus n-Hexan und Trocknen am Hochvakuum erhält man dunkelrote Kristalle. Ausbeute 0.92 g [53% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 107°. (Gef.: C, 45.13; H, 2.08; Cr, 14.99; Cl, 9.6; O, 28.20; Mol.-Gew. massenspektrometr., bezogen auf  $^{35}\text{Cl}$ , 346.  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{CrClO}_6$  ber.: C, 45.07; H, 2.04; Cr, 15.01; Cl, 10.23; O, 27.68%; Mol.-Gew., 346.54.)

(7). [Methoxy(*p*-bromphenyl)carben]pentacarbonylchrom(0). Den Carben-Komplex erhält man analog (1) aus 1.1 g (5.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 150 ml Äther und 5.0 mMol *p*- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{Li}^{47}$  in 20 ml Äther. Nach Chromatographie auf Kieselgel in n-Hexan/Benzol 1/1 und Umkristallisieren aus n-Hexan fallen dunkelrote Kristalle an. Ausbeute 0.82 g [42% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 109°. (Gef.: C, 40.40; H, 1.99; Cr, 13.48; Br, 20.05; O, 24.30;  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{CrBrO}_6$  ber.: C, 39.92; H, 1.81; Cr, 13.30; Br, 20.41; O, 24.55%; Mol.-Gew., 391.12.)

(8). {Methoxy[*p*-(trifluormethyl)phenyl]carben}pentacarbonylchrom(0). 1.13 g (5.0 mMol) *p*- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$  und 5.0 mMol  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in je 20 ml Äther werden bei Raumtemperatur zusammengegeben. Die Reaktionslösung wird noch 15 min gerührt und

anschliessend zu 1.1 g (5.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 150 ml THF zugetropft. Das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Lithium-Salz wird in 40 ml Wasser mit  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}][\text{BF}_4]$  methyliert. Man extrahiert den Carben-Komplex mit n-Hexan, engt die Lösung auf 30 ml ein und chromatographiert an Kieselgel in n-Hexan. Umkristallisieren aus n-Hexan liefert rote Kristalle. Ausbeute 1.15 g [64% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 102°. (Gef.: C, 44.27; H, 1.83; Cr, 13.58; F, 15.00; Mol.-Gew. massenspektrometr., 380.  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{CrF}_3\text{O}_6$  ber.: C, 44.26; H, 1.86; C, 13.68; F, 14.99%; Mol.-Gew., 380.23.)

(9).  $\{\text{Methoxy}[m\text{-}(\text{dimethylamino})\text{phenyl}]\text{carben}\}\text{pentacarbonylchrom}(0)$ . 1.1 g (5.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 150 ml Äther und 5.0 mMol  $m\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Li}^{50}$  in 20 ml Äther werden wie bei (1) umgesetzt. Weitergearbeitet wird analog (2). Rote Kristalle. Ausbeute 1.1 g [62% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 43°. (Gef.: C, 50.59; H, 3.78; Cr, 14.74; N, 4.33; O, 26.70;  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{CrNO}_6$  ber.: C, 50.71; H, 3.69; Cr, 14.64; N, 3.94; O, 27.03%; Mol.-Gew., 355.27.)

(10).  $[\text{Methoxy}(m\text{-methoxyphenyl})\text{carben}]\text{pentacarbonylchrom}(0)$ . 1.87 g (10.0 mMol)  $m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  in 20 ml Äther werden unter Eiskühlung und Rühren möglichst rasch mit 10.0 mMol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in 20 ml Äther versetzt<sup>46</sup>. Die erhaltene Lösung wird binnen 10 min zu 2.2 g (10.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 200 ml Äther zugetropft. Mit der gelben Lösung wird wie bei (1) weitergearbeitet. Chromatographie auf Kieselgel in n-Hexan/Benzol 2/1. Die rote Zone wird aufgefangen. Beim Abziehen des Lösungsmittels fällt der Carben-Komplex als dunkelrotes Öl an. Ausbeute 1.2 g [35% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. (Gef.: C, 49.19; H, 2.98; Cr, 14.94;  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{CrO}_7$  ber.: C, 49.13; H, 2.95; Cr, 15.19%; Mol.-Gew., 342.24.)

(11).  $[\text{Methoxy}(m\text{-chlorphenyl})\text{carben}]\text{pentacarbonylchrom}(0)$ . Eine bei  $-40^\circ$  aus 1.93 g (10.0 mMol)  $m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{Cl}$  in 10 ml Äther und 10.0 mMol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in 20 ml Äther hergestellte Lösung von  $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Li}^{49}$  wird binnen 10 min zu 2.2 g (10.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 200 ml Äther bei  $20^\circ$  unter Rühren zugegeben. Die weitere Umsetzung der gelben Lösung erfolgt wie bei (1). Chromatographie auf Kieselgel in n-Hexan/Benzol 2/1. Die rote Zone wird aufgefangen. Beim Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man rote Kristalle. Ausbeute 1.4 g [40% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 49°. (Gef.: C, 45.08; H, 2.09; Cr, 15.07; Cl, 10.0; O, 28.00;  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{CrClO}_6$  ber.: C, 45.07; H, 2.04; Cr, 15.01; Cl, 10.23; O, 27.68%; Mol.-Gew., 346.54.)

(12).  $\{\text{Methoxy}[m\text{-}(\text{trifluormethyl})\text{phenyl}]\text{carben}\}\text{pentacarbonylchrom}(0)$ . 1.35 g (6.0 mMol)  $m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$  und 6.5 mMol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in je 20 ml Äther werden unter Rühren und Eiskühlung zusammengegeben<sup>50</sup>. Man rührt die Reaktionslösung noch 30 min und tropft sie anschliessend zu 1.32 g (6.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 150 ml THF. Weitergearbeitet wird wie bei (8). Hellrote Kristalle. Ausbeute 0.95 g [56% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 43°. (Gef.: C, 44.59; H, 1.98; Cr, 13.42; F, 15.05;  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{CrF}_3\text{O}_6$  ber.: C, 44.24; H, 1.86; Cr, 13.68; F, 14.99%; Mol.-Gew., 380.23.)

(13).  $[\text{Methoxy}(o\text{-methoxyphenyl})\text{carben}]\text{pentacarbonylchrom}(0)$ . Lösungen von 1.08 g (10.0 mMol)  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$  und 10.0 mMol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in je 20 ml Äther werden bei Raumtemperatur zusammengegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 8 h gerührt. Die erhaltene Lösung von  $o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Li}^{51}$  wird mit 2.2 g (10.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 150 ml THF wie bei (1) umgesetzt. Die weitere Umsetzung der Lösung erfolgt ebenfalls analog (1). Beim Chromatographieren an Kieselgel in n-Hexan bildet sich eine rote und eine schneller wandernde gelbe Zone, die  $[\text{Methoxy}(n\text{-butyl})\text{carben}]\text{pentacarbonylchrom}(0)$  enthält. Letztere wird zuerst mit n-Hexan eluiert.

Die rote Fraktion eluiert man mit n-Hexan/Benzol 2/1. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man hellrote Kristalle. Ausbeute 1.3 g [38% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 73°. (Gef.: C, 49.30; H, 2.96; Cr, 14.77; O, 33.10; Mol.-Gew. massenspektrometer., 342.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{CrO}_7$  ber.: C, 49.13; H, 2.95; Cr, 15.19; O, 32.72%; Mol.-Gew., 342.24.)

(14). {Methoxy[*o*-(trifluormethyl)phenyl]carben}pentacarbonylchrom(0). 1.62 g (10.0 mMol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$  und 10.0 mMol n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in 40 ml Äther werden 6 h bei Raumtemperatur gerührt<sup>51</sup>. Mit dieser Lösung werden 2.2 g (10.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 150 ml THF analog (1) umgesetzt. Chromatographie wie bei (13). Die rote Zone wird aufgefangen. Umkristallisieren aus n-Hexan ergibt hellrote Kristalle. Ausbeute 1.6 g [42% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 56°. (Gef.: C, 44.53; H, 1.94; Cr, 13.73; F, 15.05; Mol.-Gew. massenspektrometr., 380.  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{CrF}_3\text{O}_6$  ber.: C, 44.24; H, 1.86; Cr, 13.68; F, 14.99%; Mol.-Gew., 380.23.)

(15). (Methoxymesitylcarben)pentacarbonylchrom(0). 1.0 g (5.0 mMol) 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}$  in 20 ml Äther wird unter Rühren mit 5.0 mMol n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in 20 ml Äther versetzt. Diese Lösung tropft man zu 1.1 g (5.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 150 ml Äther. Weitergearbeitet wird wie bei (1). Chromatographie auf Kieselgel in n-Hexan liefert eine hellrote Zone, die aufgefangen wird. Beim Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man orangefarbene Kristalle. Ausbeute 1.2 g [67% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 84°. (Gef.: C, 54.44; H, 4.15; Cr, 14.41; O, 27.10.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CrO}_6$  ber.: C, 54.24; H, 3.98; Cr, 14.68; O, 27.09%; Mol.-Gew., 354.30.)

(16). [Methoxy(2,6-dimethoxyphenyl)carben]pentacarbonylchrom(0). 1.38 g (10.0 mMol) 1,3- $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4$  und 10.0 mMol n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in je 20 ml Äther werden bei Raumtemperatur zusammengegeben und noch 3 h gerührt. Danach wird die Lösung analog (1) mit 2.2 g (10.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 200 ml THF umgesetzt. Weitergearbeitet wird wie bei (8). Chromatographie auf Kieselgel in n-Hexan. Die orangefarbene Zone wird aufgefangen. Umkristallisieren aus n-Hexan ergibt orangegelbe Kristalle. Ausbeute 1.9 g [51% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 116°. (Gef.: C, 48.75; H, 3.35; Cr, 13.68; O, 34.20.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{CrO}_8$  ber.: C, 48.40; H, 3.25; Cr, 13.97; O, 34.38%; Mol.-Gew., 372.27.)

(17). (Methoxy-1-naphthylcarben)pentacarbonylchrom(0). Analog (1) erhält man, ausgehend von 2.2 g (10.0 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 200 ml Äther und 10.0 mMol 1- $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Li}^{16}$  in 30 ml Äther, den Carben-Komplex in Form roter Kristalle. Ausbeute 2.4 g [66% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 90°. (Gef.: C, 56.65; H, 2.79; Cr, 13.97; O, 26.80.  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{CrO}_6$  Ber.: C, 56.40; H, 2.78; Cr, 14.34; O, 26.47%; Mol.-Gew., 362.28.)

(18). (Methoxybenzylcarben)pentacarbonylchrom(0). 6.25 mMol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Li}^{14}$  in 25 ml THF werden bei Raumtemperatur und unter Rühren zu einer Suspension von 1.38 g (6.25 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 100 ml THF langsam zugetropft. Man rührt die gelbe Lösung noch 30 min und arbeitet dann wie bei (1) weiter. Nach Chromatographie auf Kieselgel in n-Hexan und Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man gelbe, nadelartige Kristalle. Ausbeute 0.95 g [46% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ]. Schmp. 39°. (Gef.: C, 51.64; H, 3.21; Cr, 15.69; O, 30.20.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{CrO}_6$  ber.: C, 51.54; H, 3.09; Cr, 15.94; O, 29.42%; Mol.-Gew., 326.24.)

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg,

sowie der Badischen Anilin- u. Sodafabrik AG, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

## LITERATUR

- 1 H. J. BECK, E. O. FISCHER UND C. G. KREITER, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C41.
- 2 (a) E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645;  
(b) E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 3 R. AUMANN UND E. O. FISCHER, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1495.
- 4 E. O. FISCHER UND A. RIEDEL, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 156.
- 5 E. O. FISCHER UND E. OFFHAUS, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2249.
- 6 U. KLABUNDE UND E. O. FISCHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7141.
- 7 J. A. CONNOR UND E. O. FISCHER, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 578.
- 8 E. O. FISCHER UND M. LEUPOLD, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 9 E. O. FISCHER, H. J. KOLLMEIER, C. G. KREITER, J. MÜLLER UND R. D. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C39.
- 10 C. G. KREITER UND E. O. FISCHER, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1561.
- 11 O. S. MILLS UND A. D. REDHOUSE, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 1082; *J. Chem. Soc. A*, (1968) 642.
- 12 C. G. KREITER UND E. O. FISCHER, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 780.
- 13 R. AUMANN UND E. O. FISCHER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 954.
- 14 H. GILMAN UND H. A. MCNINCH, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3723.
- 15 G. WITTIG, *Angew. Chem.*, 53 (1940) 243.
- 16 H. GILMAN, E. A. ZOELLNER UND W. M. SELBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933) 252.
- 17 R. G. JONES UND H. GILMAN, *Org. Reactions*, Vol. VI, Wiley, 1951, Ch. 7.
- 18 H. GILMAN UND J. W. MORTON, *Org. Reactions*, Vol. VIII, Wiley, 1954, Ch. 6.
- 19 F. A. COTTON, A. D. LIEHR UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 175.
- 20 M. A. EL-SAYED UND H. D. KAESZ, *J. Mol. Spectrosc.*, 9 (1962) 310.
- 21 F. A. COTTON, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 22 L. E. ORGEL, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 25.
- 23 F. A. COTTON UND C. S. KRAIHANZEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 24 H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 3. Auflage, 1962, S. 584.
- 25 E. MOSER UND E. O. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 147.
- 26 J. W. EMSLEY, J. FEENEY UND L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon, Oxford, 1965, S. 481 und dort zitierte Literatur.
- 27 J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER UND H. J. BERNSTEIN, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York, 1959, S. 366 und dort zitierte Literatur.
- 28 Lit. 26, S. 399.
- 29 Lit. 27, S. 138.
- 30 H. KESSLER UND D. LEIBFRITZ, *Tetrahedron*, 25 (1969) 5127.
- 31 A. RIEKER UND H. KESSLER, *Z. Naturforsch.*, 21b (1966) 939.
- 32 H. KESSLER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 997; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 977.
- 33 D. WURMB-GERLICH, F. VÖGTLE, A. MANNSCHRECK UND H. A. STAAB, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 708 (1967) 36.
- 34 H. S. GUTOWSKY UND C. H. HOLM, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 1228.
- 35 M. T. ROGERS UND J. C. WOODBREY, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 540.
- 36 G. BINSCH, in E. L. ELIEL UND N. L. ALLINGER (Eds.), *Topics in Stereochemistry*, Bd. 3, Interscience, New York, 1968, S. 97.
- 37 J. MÜLLER UND J. A. CONNOR, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1148.
- 38 J. MÜLLER UND M. HERBERHOLD, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 399.
- 39 K. G. CAULTON UND R. F. FENSKE, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1273.
- 40 E. O. FISCHER, *Plenary lecture, XIIIth I.C.C.C. (Sydney)*, 1969, Butterworths, London, im Erscheinen.
- 41 R. W. KISER, *Introduction to Mass Spectrometry and its Applications*, Prentice-Hall, 1965, S. 308.
- 42 J. W. WARREN, *Nature*, 165 (1950) 810.
- 43 VARIAN, Palo Alto, Publ. Nr. 87-100-110, S. 32.

- 44 H. GILMAN UND I. BANNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 344.  
45 H. GILMAN, J. A. BEEL, C. G. BRANNEN, M. W. BULLOCK, G. E. DUNN UND L. S. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1499.  
46 H. GILMAN, W. LANGHAM UND H. B. WILLIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 346.  
47 H. GILMAN, W. LANGHAM UND F. W. MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 2327.  
48 M. SCHLOSSER UND V. LADENBERGER, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 193.  
49 H. GILMAN UND S. M. SPATZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 621.  
50 H. GILMAN UND L. A. WOODS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1981.  
51 J. D. ROBERTS UND D. Y. CURTIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1658.

*J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 237-258