

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN METALL-ORGANISCHEN VERBINDUNGEN XLVII*. ¹H-NMR-SPEKTREN VON AROMAT-METALL(0)-TRICARBONYLEN DER VI. NEBENGRUPPE²

H. P. FRITZ UND C. G. KREITER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Juni 1966)

1. EINLEITUNG

Wird ein Aromat über eine π -Bindung an ein Übergangsmetall gebunden, so werden merkliche Veränderungen in seinem Elektronensystem zu erwarten sein, die sich vor allem in spektroskopischen Daten widerspiegeln sollten. Versucht man jedoch die elektronischen Veränderungen mit Hilfe von IR- oder UV-Spektren nachzuweisen, so sieht man sich bald erheblichen Schwierigkeiten gegenüber. Einerseits lassen sich feinere Effekte, wie sie von Ringsubstituenten verursacht werden, aus den wegen der meist niederen Symmetrie der Komplexe sehr bandenreichen IR-Spektren nicht mehr sicher ablesen, andererseits zeigen die UV-Spektren sehr intensive Charge-transfer-Banden^{3,4}, die die Übergänge des komplex gebundenen Aromaten oder der *d*-Elektronen des Zentralatoms überdecken. Daher schien der Versuch lohnend an Hand der ¹H-NMR-Spektren substituierter Aromaten und ihrer Metalltricarbonyl-Komplexe (der VI. Nebengruppe), die bei der Komplexbindung auftretenden Änderungen zu untersuchen**.

2. THEORETISCHE ÜBERLEGUNGEN

Von den substituierten Benzolen liefern die disubstituierten Derivate mit identischen Substituenten in *ortho*-Stellung oder mit verschiedenen Substituenten in *para*-Stellung ohne weiteres vollständig analysierbare ¹H-NMR-Spektren. Die vier Ringprotonen bilden bei ihnen, je nachdem wie stark sich die Substituenten in ihrer elektronenschiebenden Wirkung von den Ringprotonen unterscheiden, A₂X₂- oder A₂B₂-Spinsysteme, deren Theorie schon vor einigen Jahren entwickelt wurde^{6,7}. Aus den beobachteten Signalen der ¹H-NMR-Spektren lassen sich außer den chemischen Verschiebungen der beiden Protonensorten auch die vier Kopplungskonstanten (J_A , J_B , J und J') indirekt entnehmen. Sie werden zweckmäßigerweise zu den Größen $K = J_A + J_B$; $M = J_A - J_B$; $L = J - J'$; $N = J + J'$ zusammengefaßt. Da ihre Vorzeichen nicht aus den Spektren hervorgehen, nimmt man sie allgemein als positiv an.

Das ¹H-NMR-Spektrum eines *para*-disubstituierten Benzols besteht aus zwei

* XLVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Eine kürzlich erschienene Arbeit⁵ beschäftigt sich mit Anisol-chrom(0)-tricarbonylen.

völlig symmetrischen Signalhälften. Eine Zuordnung dieser beiden Gruppen zu den sie erzeugenden Protonen gelingt zunächst jedoch nicht, sondern erst bei Berücksichtigung des elektronischen Charakters der beiden verschiedenen Substituenten mit mehr oder weniger großer Wahrscheinlichkeit. Da aber die Abschirmung der Ringprotonen nicht ausschließlich von der unterschiedlichen elektronischen Wirkung der beiden Substituenten abhängt,—diese dürfte am besten durch die Hammett-Konstanten⁸ wiedergegeben werden—ist auch eine solche Zuordnung nicht völlig eindeutig. Meist erscheint das Signal der zu einer stärker elektronenziehenden Gruppe *ortho*-ständigen Protonen bei niederer Feldstärke als das Signal der *meta*-ständigen Protonen, weil sich der induktive Einfluß in der geringeren Abschirmung der *ortho*-Protonen bemerkbar macht. Allerdings sind Ausnahmen dieser Regel durchaus bekannt. Eine gezielte Deuterierung der verschiedenen Ringpositionen liefert eindeutige Ergebnisse.

Enthält jedoch einer der beiden Substituenten Protonen, so koppeln diese mit den dazu *ortho*-ständigen Ringprotonen stärker als mit den *meta*-ständigen. Auf Grund solcher Feinaufspaltung ist daher eine eindeutige Zuordnung der Signale ebenfalls möglich. Für unsere Untersuchungen haben wir die Methylgruppe als protonentragenden Substituenten verwendet. Die Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen ihren Protonen und denjenigen des Ringes beträgt für die *ortho*-Stellung 0.7 Hz und für die *meta*-Stellung 0.3 Hz. Da man die *p*-Kopplungskonstanten J' in *para*-substituierten Toluolderivaten wegen der Signalaufspaltungen bzw. -verbreiterungen nicht mehr eindeutig bestimmen kann, sollen beim Vergleich von freien und komplex gebundenen Benzolderivaten nur die Größen N und K verwendet werden, die mit großer Genauigkeit festzulegen sind.

para-Disubstituierte Benzolderivate wurden bereits in großer Zahl ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen und untersucht⁹. Dabei gelang es, gewisse Gesetzmäßigkeiten der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen in Abhängigkeit von den Substituenten zu finden¹⁰. Es gilt Gl (1), wobei $\delta(o, X)$ und $\delta(o, Y)$ die chemischen Ver-

$$\delta(o, X) = S(o, X) + S(m, Y) \quad \delta(o, Y) = S(o, Y) + S(m, Y) \quad (1)$$

schiebungen der zu einem Substituenten X bzw. Y *ortho*-ständigen Protonen bedeuten. Sie werden jeweils in zwei Komponenten S_o und S_m zerlegt, die den Einfluß eines Substituenten auf die *ortho*- bzw. *meta*-ständigen Protonen angeben und als Konstanten angesehen werden. Tatsächlich kann man mit Hilfe dieser Gleichungen aus den chemischen Verschiebungen der Ringprotonen zweier Verbindungen $X-C_6H_4-Y$ und $Y-C_6H_4-Z$ die Werte von $X-C_6H_4-Z$ recht genau berechnen. Die Konstanten S_o und S_m wurden für eine große Anzahl von Substituenten bestimmt¹¹ und Beziehung (1) noch durch Einführung eines dritten Parameters verfeinert¹². Auch Beziehungen zwischen den Hammett-Konstanten der Substituenten und deren Abschirmparametern wurden festgestellt.

Für Benzol ließ sich die Beteiligung der π -Elektronen an der Spin-Spin-Wechselwirkung der Ringprotonen für die *ortho*-Kopplung zu 0.8 Hz, d.h. zu 10% der J_{ortho} abschätzen^{13,14}; die Beeinflussung der *meta*- und *para*-Kopplung ist um Größenordnungen kleiner. Die großen *ortho*-Kopplungskonstanten von Benzolderivaten (5–9 Hz)^{9,15–21} werden vor allem auf das σ -Bindungsgerüst zurückgeführt. Ein linearer Zusammenhang zwischen den Kopplungskonstanten und den Elektro-negativitäten von Substituenten an *para*-disubstituierten Benzolen wurde dergestalt

gefunden²², daß steigende Elektronegativität eine Zunahme der Größe der Kopplungskonstanten bedingt.

3. ERGEBNISSE

Die ¹H-NMR-Spektren von *para*-substituierten Toluolen und ihren Metall-tricarbonylen liefern die für alle untersuchten Verbindungen in Tabelle 1 zusammengefaßten Parameter. Die chemischen Verschiebungen sind in τ angegeben, die vier Kopplungskonstanten J_A , J_B , J und J' sind (vgl. Abschnitt 2.) in den Größen N und K zusammengefaßt. Auf Besonderheiten wird nach einzelnen Substituentengruppen im folgenden eingegangen.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND N - UND K -WERTE VON p -SUBSTITUIERTEN TOLUOLEN UND DEREN METALL-TRICARBONYLEN

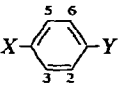
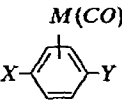
X, Y, M	$\tau(H_{26} + H_{35})/2$	$\tau(H_{26})$	$\tau(H_{35})$	$\tau(CH_3)$	$\tau(\text{Subst.})$	N (Hz)	K (Hz)
							
F, CH ₃	3.07	2.90	3.23	7.72		8.8	4.7
Cl, CH ₃	2.94	3.00	2.87	7.74		8.7	4.6
Br, CH ₃	2.89	3.05	2.72	7.76		8.35	4.5
OH, CH ₃	3.25	3.13	3.37	7.81	3.22	8.4	4.9
NH ₂ , CH ₃	3.39	3.17	3.62	7.82	6.71	8.2	4.6
OCH ₃ , CH ₃	3.19	3.04	3.33	7.77	6.35	8.9	5.0
SCH ₃ , CH ₃	2.97	3.00	2.93	7.75	7.67	8.2	4.6
N(CH ₃) ₂ , CH ₃	3.28	3.09	3.47	7.79	7.22	8.6	5.0
Si(CH ₃) ₃ , CH ₃	2.79	2.93	2.66	7.71	9.77	7.9	3.5
COOCH ₃ , CH ₃	2.49	2.85	2.14	7.66	6.19	8.24	4.0
CH(OC ₂ H ₅) ₂ , CH ₃	2.83	2.94	2.72	7.69	8.83 ^a	8.3	3.8
					6.54 ^b		
					4.58 ^c		
CHO, CH ₃	2.53	2.74	2.31	7.62	0.11	8.24	3.7
CH ₃ , CH ₃	3.06	3.06	3.06	7.75			
Si(CH ₃) ₃ , N(CH ₃) ₂	3.05	3.39	2.71		7.16 ^d	8.7	4.5
					9.79 ^e		
							
F, CH ₃ , Cr	4.62	4.62	4.62	7.94		6.8 ^f	3.9 ^f
Cl, CH ₃ , Cr	4.61	4.72	4.49	7.91		6.8	3.6
Br, CH ₃ , Cr	4.60	4.80	4.40	7.91		6.7	3.6
OH, CH ₃ , Cr	4.63	4.47	4.80	7.94	4.82	7.0	4.3
NH ₂ , CH ₃ , Cr	4.83	4.52	5.13	7.96	6.57	7.0	4.1
OCH ₃ , CH ₃ , Cr	4.68	4.55	4.82	7.94	6.33	7.1	4.2
SCH ₃ , CH ₃ , Cr	4.65	4.74	4.55	7.87	7.58	6.8	3.4
N(CH ₃) ₂ , CH ₃ , Cr	4.83	4.50	5.17	7.94	7.18	7.2	4.6
Si(CH ₃) ₃ , CH ₃ , Cr	4.80	5.01	4.59	7.81	9.72	6.5	1.8
COOCH ₃ , CH ₃ , Cr	4.33	4.84	3.82	7.74	6.13	6.8	3.0

TABELLE 1 (Fortsetzung)

X, Y, M	$\tau(H_{26} + H_{35})/2$	$\tau(H_{26})$	$\tau(H_{35})$	$\tau(CH_3)$	$\tau(Subst.)$	N(Hz)	K(Hz)
CH(OC ₂ H ₅) ₂ , CH ₃ , Cr	4.58	4.82	4.33	7.83	8.77 ^a 6.35 ^b 4.85 ^c	6.7	3.2
CHO, CH ₃ , Cr	4.39	4.79	3.99	7.67	0.54	6.8	3.2
CH ₃ , CH ₃ , Cr	4.74	4.74	4.74	7.88			
Si(CH ₃) ₃ , N(CH ₃) ₂ , Cr	4.81	5.19	4.42		7.11 ^d 9.74 ^e	7.3	3.9
N(CH ₃) ₂ , CH ₃ , Mo	4.45	4.10	4.81	7.89	7.22	7.4	4.3
Si(CH ₃) ₃ , CH ₃ , Mo	4.42	4.60	4.23	7.75	9.77	6.7	2.9
CH ₃ , CH ₃ , Mo	4.37	4.37	4.37	7.84			
Si(CH ₃) ₃ , N(CH ₃) ₂ , Mo	4.47	4.84	4.11		7.16 ^d 9.77 ^e	7.55	3.8
N(CH ₃) ₂ , CH ₃ , W	4.58	4.32	4.84	7.77	7.19	7.1	3.8
Si(CH ₃) ₃ , CH ₃ , W	4.61	4.76	4.45	7.58	9.77	6.45	2.5
CH ₃ , CH ₃ , W	4.55	4.55	4.44	7.69			
Si(CH ₃) ₃ , N(CH ₃) ₂ , W	4.62	4.90	4.34		7.12 ^d 9.77 ^e	7.2	4.0

^a Methylgruppe. ^b Methylengruppe. ^c Tertiäres Proton. ^d Dimethylaminogruppe. ^e Trimethylsilylgruppe.

^f Die Kopplungskonstanten wurden an Benzollösungen bestimmt die chemischen Verschiebungen an Chloroform-*d*₁-Lösungen.

3.1. *p*-Halogenoluole und *p*-Halogenoluol-chrom(0)-tricarbyl

Während *p*-Fluor-, *p*-Chlor- und *p*-Bromtoluol sowohl frei als auch als Cr(CO)₃-Komplexe vermessen wurden, konnte *p*-Jodtoluolchrom(0)-tricarbyl wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht rein dargestellt werden. Die Komplexbindung verursacht bei diesen Komplexen, wie zu erwarten, eine stärkere Abschirmung der Ringprotonen, die nun eine deutliche Substituentenabhängigkeit zeigt. So werden die Signale der zur Methylgruppe *ortho*-ständigen Protonen um 1.72 bis 1.75 ppm, die Signale der zum Halogensubstituenten *ortho*-ständigen Protonen um 1.39 (Fluor), 1.62 (Chlor) und 1.68 (Brom) ppm nach höheren Feldstärken verschoben. Die Kopplungskonstanten, die wir in Form der Summen *N* und *K* betrachten, nehmen bei der Komplexbindung am stärksten für *p*-Fluortoluol, am geringsten für *p*-Bromtoluol ab. Die Abnahme von *N* beträgt z.B. 2.0, 1.9 und 1.7 Hz. Insgesamt variiert *N* bei den freien Aromaten beträchtlich, während es bei den "Cr(CO)₃"-Komplexen nahezu konstant ist.

Für *p*-Fluortoluol beobachtet man für die vier Ringprotonen in benzolischer Lösung statt eines "A₂B₂-Spektrums", dessen einzelne Linien noch durch die ¹⁹F-¹H-Spin-Spin-Kopplung aufgespalten sind, nur ein symmetrisches Dublett²³, in CCl₄-Lösung jedoch den A₂B₂-Teil des erwarteten "A₂B₂X-Spektrums". Die ¹⁹F-¹H-Kopplung weist Werte von 8.8 Hz mit den *ortho*-ständigen und 5.2 Hz mit den *meta*-ständigen Ringprotonen auf.

p-Fluortoluol-chrom(0)-tricarbyl zeigt nun für die vier Ringprotonen in Chloroform-*d*₁ und in Aceton (so wie das *p*-Fluortoluol in Benzol) nur ein mit 3.8 Hz

aufgespaltenes Dublett. In Benzollösung dagegen zeigt der Komplex das erwartete "A₂B₂X-Spektrum". Daher ließen sich bei *p*-Fluortoluol-chrom(0)-tricarboxyl die Kopplungskonstanten nur aus dem Spektrum der Benzollösung, die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen hingegen in Chloroform-*d*₁ bestimmen, während alle übrigen Komplexe ausschließlich in Chloroform-*d*₁ vermessen wurden. Eine Änderung der Kopplungskonstanten von *p*-Fluortoluol-chrom(0)-tricarboxyl durch Lösungsmittelleffekte kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da für einige andere Aromachrom(0)-tricarboxyle die Kopplungskonstanten in Chloroform-*d*₁ und in Benzol innerhalb der Fehlergrenze gleich groß sind. Für *p*-Fluortoluol-chrom(0)-tricarboxyl ergeben sich ferner ¹⁹F-¹H-Kopplungskonstanten von 4.5 Hz zu den *ortho*-ständigen und von 3.2 Hz zu den *meta*-ständigen Protonen. Die Änderung der ¹⁹F-¹H-Kopplung bei der Komplexbildung ist mit etwa 50% viel ausgeprägter als die der ¹H-¹H-Kopplung. Die für *p*-Fluortoluol in Benzollösung und für *p*-Fluortoluol-chrom(0)-tricarboxyl in DCCl₃ erhaltenen "scheinbar einfachen ¹H-NMR-Spektren"²⁴, täuschen das Vorliegen einfachster Verhältnisse lediglich vor. Solche Spektren werden auf die Entartung von Kernzuständen zurückgeführt²⁵. Die PMR-Parameter können aus diesen Spektren, abgesehen von der identischen Verschiebung, hier z.B. der beiden Ringprotonensorten, nicht entnommen werden. Durch die Änderung der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen, etwa durch Wechsel des Lösungsmittels, läßt sich die Entartung der Kernzustände aufheben.

3.2. *para*-Substituierte Toluole mit "elektronenschiebenden" Substituenten und ihre Cr(CO)₃-Komplexe

Die Änderungen der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen und der *N*-Werte verschiedener *para*-substituierter Toluolderivate bei komplexer Bindung an die Cr(CO)₃-Gruppe sind mit den Hammett-Konstanten^{8,26} der Zweitsubstituenten in Tabelle 2 zusammengefaßt. *p*-Toluidin, *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin und *p*-Kresol zeigen nach der Komplexbildung eine stärkere Zunahme der Abschirmung der 3,5-Protonen als der 2,6-Protonen, während bei *p*-Kresol-methyläther, *p*-(Trimethylsilyl)toluol und *p*-Thiokresol-methyläther ein umgekehrtes Verhalten beobachtet wird.

TABELLE 2

ÄNDERUNGEN DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN DER RINGPROTONEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN BEI DER KOMPLEXBINDUNG IN ppm UND Hz



X, Y	σ_H^{27}	$\Delta\tau(H_{2,6})$	$\Delta\tau(H_{3,5})$	ΔN
NH ₂ , CH ₃	-0.660	1.35	1.51	1.2
N(CH ₃) ₂ , CH ₃	-0.600	1.41	1.70	1.4
OH, CH ₃	-0.357	1.34	1.43	1.4
OCH ₃ , CH ₃	-0.268	1.51	1.49	1.8
CH ₃ , CH ₃	-0.170	1.68	1.68	
Si(CH ₃) ₃ , CH ₃	-0.072	2.08	1.93	1.4
SCH ₃ , CH ₃	-0.047	1.74	1.62	1.4

Zwischen den Hammett-Konstanten der verschiedenen Substituenten und der Zunahme der Abschirmung der Ringprotonen bei der Komplexbildung ist eine gewisse Relation zu erkennen. Die Signale der zu dem stärker elektronenschiebenden Substituenten in *ortho*-Stellung stehenden Protonen erfahren eine stärkere Verschiebung nach höheren Feldern als die *meta*-ständigen.

Eine Ausnahme bildet der *p*-Kresol-methyläther. In seinem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex sind die Signale der zur Methylgruppe *ortho*-ständigen Protonen geringfügig stärker nach höheren Feldstärken verschoben als die der zur Methoxygruppe *ortho*-ständigen, obwohl erstere weniger elektronenschiebend ist. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen den Signalverschiebungen der Ringprotonen substituierter Aromaten und den Hammett-Konstanten der Ringsubstituenten bei der Komplexbildung ist offensichtlich nicht gegeben.

3.3. *para*-Substituierte Toluole mit elektronenziehenden Substituenten und ihre $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe

In *p*-substituierten Toluolen mit ausgesprochen elektronenziehenden Zweitsubstituenten, deren elektronenziehende Wirkung nicht wie bei den Halogenen durch mesomere Effekte abgeschwächt werden kann, beobachtet man die quantitativ größten Verschiebungen der Ringprotonensignale bei der Komplexbildung. Die Verschiebungswerte, die Änderung von *N* und die Hammett-Konstanten der Zweitsubstituenten sind in Tabelle 3 angeführt. Wie bei den *para*-substituierten Toluolen mit elektronenschiebenden Substituenten ist auch hier die Signalverschiebung der zum stärker elektronenschiebenden Substituenten *ortho*-ständigen Ringprotonen größer als die der *meta*-ständigen.

TABELLE 3

ÄNDERUNGEN DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN DER RINGPROTONEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN BEI DER KOMPLEXBILDUNG IN ppm UND Hz



<i>X, Y</i>	$\sigma(H_X)$	$\Delta\tau(H_{2,6})$	$\Delta\tau(H_{3,5})$	ΔN
$\text{COOCH}_3, \text{CH}_3$	0.522 ^a	1.99	1.66	1.44
$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, \text{CH}_3$		1.88	1.61	1.6
CHO, CH_3	0.216	2.05	1.68	1.44

^a Für COOC_2H_5 .

3.4. Vergleich von Aromat-tricarbonyl-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs


Der Vergleich von homologen Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit substituierten Aromaten konnte nur an einer begrenzten Zahl von Beispielen durchgeführt werden. Als präparativ gut in hoher Reinheit zugänglich erwiesen sich allein die Aromat-molybdän(0)- und -wolfram(0)-tricarbonyle mit Methyl-, *N,N*-Dimethylamino- und Trimethylsilyl-gruppen als Ringsubstituenten, während die anderen *para*-substituierten Toluolderivate nur zu Zersetzungsprodukten

fürten. Mit *p*-Thiokresol-methyläther entstehen darüberhinaus nur *p*-Thiokresol-methyläther-metall(0)-pentacarbonyle, bei denen die komplexe Bindung über das S-Atom erfolgt.

In der homologen Reihe Ferrocen, Ruthenöcen und Osmocen²⁷ nimmt die Verschiebung der Ringprotonensignale gegenüber dem freien Cyclopentadienyl-Anion stetig ab. Ein ähnliches Verhalten tritt bei den Aromat-metall(0)-tricarbonylen der VI. Nebengruppe nicht auf. In Tabelle 4 sind die Signalverschiebungen der Ringprotonen von 4 Aromaten bei der Komplexbildung an Cr(CO)₃, Mo(CO)₃ und W(CO)₃, sowie die Änderungen der Kopplungskonstanten *N* zusammengefaßt. Die Resonanzsignale der Ringprotonen von *p*-Xylol-chrom(0)-tricarbonyl z.B. zeigen im Vergleich zu *p*-Xylol die größte Verschiebung nach höheren Feldstärken (1.68 ppm). Im entsprechenden Molybdänkomplex verschiebt sich das Signal nur um 1.31 ppm und im Wolframkomplex um 1.49 ppm. Ebenfalls un stetig ist die Erniedrigung von *N* bei Chrom-, Molybdän- und Wolframkomplexen mit *p*-substituierten Toluolen, nämlich 1.4, 1.2 bzw. 1.5 Hz.

TABELLE 4

SIGNALVERSCHIEBUNGEN DER RINGPROTONEN VON AROMATEN BEI DER KOMPLEXBILDUNG MIT DEN GRUPPEN Cr(CO)₃, Mo(CO)₃ UND W(CO)₃, SOWIE ÄNDERUNGEN DER KOPPLUNGSKONSTANTEN $N = J + J'$



<i>X, Y, M</i>	$\Delta\tau(H_{2,6})$	$\Delta\tau(H_{3,5})$	ΔN
CH ₃ , CH ₃ , Cr	1.68	1.68	
N(CH ₃) ₂ , CH ₃ , Cr	1.41	1.70	1.4
Si(CH ₃) ₃ , CH ₃ , Cr	2.08	1.98	1.4
Si(CH ₃) ₃ , N(CH ₃) ₂ , Cr	1.80	1.71	1.4
CH ₃ , CH ₃ , Mo	1.31	1.31	
N(CH ₃) ₂ , CH ₃ , Mo	1.01	1.34	1.2
Si(CH ₃) ₃ , CH ₃ , Mo	1.67	1.57	1.2
Si(CH ₃) ₃ , N(CH ₃) ₂ , Mo	1.45	1.40	1.15
CH ₃ , CH ₃ , W	1.49	1.49	
N(CH ₃) ₂ , CH ₃ , W	1.23	1.37	1.5
Si(CH ₃) ₃ , CH ₃ , W	1.83	1.62	1.45
Si(CH ₃) ₃ , N(CH ₃) ₂ , W	1.51	1.63	1.5

Ein ähnliches Abweichen der Eigenschaften von Molybdänverbindungen aus einer homologen Reihe findet sich auch bei vergleichbaren Aromaten-metall(0)-tricarbonylen der VI. Gruppe, deren thermische Stabilität sowie Beständigkeit gegenüber Luftsauerstoff jeweils bei den Molybdänkomplexen am geringsten sind. Auch hinsichtlich ihrer Farbe, sowie der IR-Spektren und Dipolmomente ergeben sich keine stetigen Variationen innerhalb der homologen Reihe.

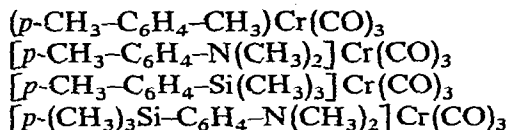
3.5. ¹H-¹H-Kopplung zwischen Methyl- und Ringprotonen in *para*-substituierten Toluolderivaten und ihren Metall-tricarbonylen

Die Kopplungen zwischen den Methylprotonen und den Ringprotonen *p*-sub-

stituiertes Toluolderivate nehmen bei der Komplexbildung relativ stark ab, was sich augenfällig an der Feinaufspaltung der Einzellinien der Ringprotonensignale erkennen läßt. Aus der Feinaufspaltung ergeben sich für die Kopplungskonstanten mit den *ortho*-ständigen Ringprotonen in den freien Aromaten Werte von 0.7–0.6 Hz, mit den *meta*-ständigen Werte von 0.3 Hz. In den Komplexen nehmen diese Konstanten auf 0.4 bzw. 0.1–0.2 Hz ab.

3.6. Prüfung der Additivitätsregel an Aromat-chrom(0)-tricarboxylen

Um zu prüfen, ob die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen von Aromat-chrom(0)-tricarboxylen ein von verschiedenen Substituenten beeinflusstes additives Verhalten analog den freien Aromaten^{9,10,11} zeigen, wurden die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen folgender Verbindungen miteinander verglichen:



Zerlegt man die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen nach (1) in je zwei Konstanten, so können aus den Werten der drei ersten Verbindungen die chemischen Verschiebungen der vierten berechnet werden. Dabei erhält man die theoretischen Werte von τ 5.44 und 4.35, die den experimentell bestimmten von 5.19 und 4.42 gegenüberstehen. Die Additivitätsregel gilt auch für Aromaten-metall-Komplexe des Molybdäns und Wolframs nicht.

Die Anwendung der Additivitätsregel auf die freien Aromaten der obigen Komplexe ergibt für $p\text{-(CH}_3)_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ die theoretischen Verschiebungen $\tau \approx 2.70$ und 3.34, die mit den beobachteten Werten von 2.71 und 3.39 recht gut übereinstimmen.

4. ZUSAMMENFASSUNG MIT DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die zu den stärker elektronenziehenden Substituenten *ortho*-ständigen Ringprotonen erfahren in *para*-disubstituierten Benzolderivaten bei der Komplexbildung in der Regel eine geringere Verschiebung nach höheren Feldern als die *meta*-ständigen. Da die *ortho*-ständigen Protonen durch die induktive Wirkung des Substituenten meist weniger stark abgeschirmt sind, resultiert im Komplex somit eine größere Differenz der chemischen Verschiebungen beider Protonensorten.

Das Mittel der chemischen Verschiebungen beider Protonensorten (Tabelle 1, Spalte 2) liegt bei den freien Aromaten innerhalb eines doppelt so großen Bereiches (1.0 ppm) als in den Komplexen (0.5 ppm). Offensichtlich schwankt die Elektronendichte²⁸ an den Ring-C-Atomen der Komplexe nicht mehr so stark wie bei den freien Aromaten, da die elektronischen Einflüsse der Substituenten zum großen Teil zum Zentralmetall weitergeleitet werden. Umgekehrt erlauben elektronenziehende Substituenten eine geringere Abgabe von π -Elektronen an das Zentralmetall als elektronenschiebende. Die $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe übt somit insgesamt eine nivellierende Wirkung aus. Dadurch erklären sich auch die für komplex gebundene Aromaten beobachteten Abweichungen von den Substitutionsregeln für die reinen Kohlenwasserstoffe²⁹.

Das Versagen der Additivitätsregel^{9,10,11} der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen komplex gebundener *para*-disubstituierter Benzole zeigt ebenfalls den nivellierenden Eingriff des Zentralmetalls in das Elektronensystem des Ringliganden an.

Die Signalverschiebungen protonenhaltiger Substituenten durch die π -Komplexbildung des Aromaten sind durchwegs klein und nicht spezifisch. Die dagegen recht bedeutende Abnahme der Kopplungskonstanten zwischen ¹⁹F und den Ringprotonen beim *p*-Fluortoluol-chrom(0)-tricarbonyl und auch zwischen den Methyl- und den Ringprotonen aller untersuchten Komplexe müssen mit starken π,σ -Wechselwirkungen gedeutet werden.

Ähnlich den chemischen Verschiebungen bewegen sich auch die Werte für $N = J + J'$ bei den Komplexen in einem wesentlich kleineren Bereich als bei den freien Aromaten. Da die *ortho*-Kopplung nur zu 10% von π -Elektronen übertragen, zu ~90% jedoch durch die Spinpolarisation der σ -Elektronen verursacht wird^{13,14}, ist die Verkleinerung der Kopplungskonstanten bei der Komplexbildung um etwa 20% nicht allein mit einer Verlagerung des Schwerpunktes der π -Elektronen zum Zentralmetall hin zu erklären. Vielmehr muß noch eine zusätzliche Änderung im σ -Bindungsgerüst, z.B. ein Herausbiegen der Protonen aus der Ringebene, angenommen werden.

Innerhalb einer homologen Komplexreihe kann die bei der π -Bindung eines Aromaten an verschiedene Übergangsmetalle beobachtete Abnahme der *ortho*-Kopplungskonstanten der Ringprotonen als ein Maß für die Abgabe von π -Elektronen und die Veränderungen im σ -Bindungsgerüst angesehen werden, so daß ein Vergleich der Komplexstabilität möglich wird. Des weiteren folgt aus diesen Befunden, daß der theoretischen Behandlung dieser Komplexe nicht die einfacheren "Hückel"-Molekülbahnfunktionen der Aromaten zugrundegelegt werden dürfen.

Ein weiterer Hinweis auf die merkbliche Abgabe der π -Elektronen des Ringes an das Zentralmetall ergibt sich aus der starken Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen der Komplexe, sobald die Lösungsmittelmoleküle π -Elektronen enthalten, die in teilweise unbesetzte π -Elektronenfunktionen der Ringliganden abgegeben werden können. So zeigt z.B. *p*-Xylol-chrom(0)-tricarbonyl in DCCl₃ Signale bei τ 4.74 und 7.88, in Benzol aber bei 5.91 und 8.88.

Diese Befunde stehen mit den Dipolmessungen an Aromaten-metall(0)-tricarbonylen im Einklang^{30,31,32}. Hiernach wird das relativ große Dipolmoment von Komplexen mit stark elektronenschiebenden Ringsubstituenten und das kleine Moment von Komplexen mit elektronenziehenden Gruppen am Ring so gedeutet, daß in den ersteren ein höherer π -Elektronenanteil vom Aromaten an das Zentralmetall abgegeben wird als bei letzteren. Die Ergebnisse einer Untersuchung an $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen ähnlicher Verbindungen wurde gleichermaßen interpretiert³³.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1. Aufnahme der Spektren

Die Aufnahme der Spektren der Aromaten erfolgte in CCl₄-Lösung (1 mMol pro 0.5 ml) mit einem Protonenresonanzspektrometer A-60 der Firma Varian Associates, Palo Alto, bei 33°. Bei den Aromaten-metall-Komplexen wurde Chloro-

form- d_1 als Solvens benutzt. Die Konzentration betrug in allen Fällen, soweit genügende Löslichkeit gegeben war, 1,25 mMol/ml. Als interner Standard wurde stets Tetramethylsilan zugefügt. Die Werte der chemischen Verschiebungen sind in τ angegeben. Die Eichung des Spektralbereichs erfolgte mittels der üblichen Seitenbandtechnik³⁴. Die Audiofrequenz wurde mit einem Hewlett-Packard-Frequenzgenerator 200 CD erzeugt und mit einem Hewlett-Packard Electronic Counter 521 C gemessen.

5.2. Darstellung der Substanzen*

5.2.1. *p*-Xylol-chrom(0)-tricarboxyl³⁵. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.00 g, 18.2 mMol), 4.00 g (37.7 mMol) *p*-Xylol, 10 ml Diäthylenglycol-dimethyläther (Diglyme) und 1 ml 1,2-Dimethoxyäthan (DME) werden 48 h lang auf 160° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird durch eine ca. 5 cm hohe Al_2O_3 -Schicht (Al_2O_3 , WOELM, neutral, Aktivität VI) filtriert. Man wäscht mit Methylenchlorid nach und entfernt die Solvenzien und überschüssiges *p*-Xylol im Vakuum von der Lösung, zum Schluß bei 50°. Der trockene Rückstand wird bei 100° im Vakuum sublimiert. Gelbe Kristalle, Schmp. 99–100°. Ausbeute 3.90 g [93.7% bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$]. (Gef.: C, 54.66; H, 4.05; Cr, 21.44. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{CrO}_3$ ber.: C, 54.55; H, 4.16; Cr, 21.47%.)

5.2.2. *p*-Fluortoluol-chrom(0)-tricarboxyl³⁵. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (2.00 g, 9.1 mMol), 4.00 g (40.0 mMol) *p*-Fluortoluol, 7 ml Diglyme und 1 ml DME, 72 h bei 160°. Aufarbeitung analog 5.2.1, Sublimation bei 90° im Vakuum. Gelbe Kristalle, Schmp. 64–65°. Ausbeute 0.55 g [24.5% bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$]. (Gef.: C, 49.70; H, 3.11; Cr, 21.06. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CrFO}_3$ ber.: C, 48.79; H, 2.87; Cr 21.13%.)

5.2.3. *p*-Chlortoluol-chrom(0)-tricarboxyl³⁶. $(\text{Pyridin})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (2.75 g, 7.37 mMol) wird bei 40° in 35.0 g (276 mMol) *p*-Chlortoluol suspendiert, die Mischung auf 20° gekühlt, unter heftigem Rühren mit 2.5 g (16.45 mMol) Bortrifluorid-ätherat vereinigt und nach 5 min mit 3.0 g (38 mMol) Pyridin versetzt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile wird der dunkle, teerige Rückstand des Reaktionsgemisches in Benzol gelöst und anschließend mit *n*-Hexan verdünnt. Die Lösung wird vom ausgeschiedenen BF_3 -Pyridin durch Filtration befreit und zur Trockne eingengt. Nach Chromatographie an einer 1 m langen Silicagel-Säule wird der Komplex im Vakuum bei 70° sublimiert. Gelbe Kristalle, Schmp. 87–90°. Ausbeute 0.52 g [26.8% bezogen auf $(\text{Pyridin})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$]. (Gef.: C, 46.11; H, 2.47; Cr, 19.83. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClCrO}_3$ ber.: C, 45.73; H, 2.69; Cr, 19.80%.)

5.2.4. *p*-Bromtoluol-chrom(0)-tricarboxyl³⁶. $(\text{Pyridin})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, (4.00 g, 10.8 mMol) und 17.5 g (102 mMol) *p*-Bromtoluol werden mit 4.00 g (26.3 mMol) Bortrifluorid-ätherat wie unter 5.2.3 beschrieben, umgesetzt. Die Reaktion wird dann durch Zugabe von 4.00 g (50.6 mMol) Pyridin nach 5 min beendet. Die Aufarbeitung erfolgt analog 5.2.3. Sublimation bei 70° im Vakuum. Gelbe Kristalle, Schmp. 61–63°. Ausbeute 0.50 g [12.4% bezogen auf $(\text{Pyridin})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$]. (Gef.: C, 42.25; H, 2.30; Cr, 17.38. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrCrO}_3$ ber.: C, 39.11; H, 2.30; Cr, 16.94%.)

5.2.5. *p*-Kresol-chrom(0)-tricarboxyl³⁵. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (2.00 g, 9.1 mMol) wird in 12.00 g (112 mMol) *p*-Kresol 15 h lang auf 160° erhitzt. Das überschüssige *p*-Kresol wird zusammen mit nicht reagiertem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bei 80° im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, durch desaktiviertes Al_2O_3 fil-

* Die Darstellungen erfolgten nach allgemeinen in der angegebenen Referenzen beschriebenen Methoden.

triert und vorsichtig abgekühlt. Dabei fällt der Komplex in Form gelber Säulen an. Diese werden mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Schmp. 99–100°. Ausbeute 0.77 g [34.7% bezogen auf Cr(CO)₆]. (Gef.: C, 48.96; H, 3.04; Cr, 21.16. C₁₀H₈CrO₄ ber.: C, 49.19; H, 3.30; Cr, 21.30%.)

5.2.6. *p*-Toluidin-chrom(0)-tricarbonyl³⁵. Cr(CO)₆ (2.00 g, 9.1 mMol), 5.00 g (46.6 mMol) *p*-Toluidin, 8 ml Diglyme und 1 ml DME, 48 h bei 160°. Aufarbeitung analog 5.2.5. Gelbe Nadelchen, Schmp. 153–155°. Ausbeute 1.20 g [54.2% bezogen auf Cr(CO)₆]. (Gef.: C, 50.16; H, 3.76; Cr, 21.33; N, 5.97. C₁₀H₉CrNO₃ ber.: C, 49.39; H, 3.73; Cr, 21.39; N, 5.76%.)

5.2.7. *p*-Kresolmethyläther-chrom(0)-tricarbonyl³⁵. Cr(CO)₆ (2.50 g, 11.36 mMol), 5.00 g (40.9 mMol) *p*-Kresolmethyläther, 8 ml Diglyme und 2 ml Dioxan, 15 h bei 170°. Aufarbeitung analog 5.2.1. Sublimation bei 60° im Vakuum. Gelbe Kristalle, Schmp. 53–54°. Ausbeute 1.20 g [46.5% bezogen auf Cr(CO)₆]. (Gef.: C, 51.45; H, 3.84; Cr, 20.04. C₁₁H₁₀CrO₄ ber.: C, 51.17; H, 3.90; Cr, 20.14%.)

5.2.8. *p*-Thiokresolmethyläther-chrom(0)-tricarbonyl³⁵. Cr(CO)₆ (2.00 g, 9.1 mMol), 4.00 g (28.9 mMol) *p*-Thiokresolmethyläther, 7.5 ml Diglyme und 1 ml DME, 15 h bei 150°. Aufarbeitung analog 5.2.1. Sublimation bei 100° im Vakuum. Gelbe Kristalle, Schmp. 62–63°. Ausbeute 1.25 g [51% bezogen auf Cr(CO)₆]. (Gef.: C, 49.00; H, 3.80; Cr, 18.86. C₁₁H₁₀CrO₃S ber.: C, 48.18; H, 3.68; Cr, 18.96%.)

5.2.9. *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin-chrom(0)-tricarbonyl³⁵. Cr(CO)₆ (2.00 g, 9.1 mMol), 4.00 g (29.6 mMol) *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin, 7 ml Diglyme und 1 ml DME, 24 h bei 150°. Aufarbeitung analog 5.2.5. Gelbe Nadeln, Schmp. 106–107°. Ausbeute 2.10 g [85.2% bezogen auf Cr(CO)₆]. (Gef.: C, 53.42; H, 4.80; Cr, 19.05; N, 5.17. C₁₂H₁₃CrNO₃ ber.: C, 53.14; H, 4.83; Cr, 19.18; N, 5.17%.)

5.2.10. *p*-(Trimethylsilyl)toluol-chrom(0)-tricarbonyl³⁵. Cr(CO)₆ (2.00 g, 9.1 mMol), 4.00 g (24.3 mMol) *p*-(Trimethylsilyl)toluol, 2 ml Diglyme und 8 ml DME, 48 h bei 150°. Aufarbeitung analog 5.2.1. Sublimation bei 100° im Vakuum. Gelbe Kristalle, Schmp. 92–93°. Ausbeute 1.75 g [64% bezogen auf Cr(CO)₆]. (Gef.: C, 52.19; H, 5.37; Cr, 17.14. C₁₃H₁₆CrO₃Si ber.: C, 51.99; H, 5.37; Cr, 17.32%.)

5.2.11. *p*-Toluylsäuremethylester-chrom(0)-tricarbonyl³⁵. Cr(CO)₆ (2.00 g, 9.1 mMol), 4.00 g (26.6 mMol) *p*-Toluylsäuremethylester, 6 ml Diglyme und 1 ml Dioxan, 48 h bei 170°. Aufarbeitung analog 5.2.6. Danach sublimiert bei 70° im Vakuum. Orangegelbe Kristalle, Schmp. 107–108°. Ausbeute 2.05 g [78.7% bezogen auf Cr(CO)₆]. (Gef.: C, 50.47; H, 3.70; Cr, 18.12. C₁₂H₁₀CrO₅ ber.: C, 50.47; H, 3.52; Cr, 18.17%.)

5.2.12. *p*-Tolualdehyddiäthylacetal-chrom(0)-tricarbonyl³⁷. Cr(CO)₆ (3.00 g, 13.15 mMol), 5.00 g (25.8 mMol) *p*-Tolualdehyddiäthylacetal, 10 ml Diglyme und 2 ml DME, 8 h bei 150°. Aufarbeitung analog 5.2.6. Gelbe Kristalle, Schmp. 49–50°. Ausbeute 3.60 g [82.8% bezogen auf Cr(CO)₆]. (Gef.: C, 55.09; H, 5.57; Cr 15.52. C₁₅H₁₈CrO₅ ber.: C, 54.54; H, 5.49; Cr, 15.75%.)

5.2.13. *p*-Tolualdehyd-chrom(0)-tricarbonyl³⁷. *p*-Tolualdehyddiäthylacetal-chrom(0)-tricarbonyl (2.00 g, 6.05 mMol) wird in 7.5 ml Äther gelöst, mit einer Mischung von 2 ml 6*N*-Salzsäure und 22 ml Wasser versetzt und mit ca. 100 ml Äthanol homogenisiert. Nach 24 h wird das Reaktionsgemisch mit 50 ml Äther und 200 ml Wasser versetzt, die Ätherschicht abgetrennt und die wässrige Schicht zweimal mit je 30 ml Äther gewaschen. Die Ätherphase wird mit CaCl₂ getrocknet und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Methylenchlorid umkristallisiert.

Orangefarbene Kristalle, Schmp. 91–93°. Ausbeute 1.30 g [84% bezogen auf *p*-Tolualdehyddiäthylacetal-chrom(0)-tricarboxyl]. (Gef.: C, 51.65; H, 3.04; Cr, 20.17. $C_{11}H_8CrO_4$ ber.: C, 51.57; H, 3.15; Cr, 20.30%.)

5.2.14. *p*-(Trimethylsilyl)-*N,N*-dimethylanilin-chrom(0)-tricarboxyl³⁵. $Cr(CO)_6$ (3.00 g, 13.15 mMol), 2.30 g (11.7 mMol) *p*-(Trimethylsilyl)-*N,N*-dimethylanilin, 7 ml Diglyme und 2 ml DME, 9 h bei 160°. Aufarbeitung analog 5.2.6. Orangefarbene, feine Plättchen, Schmp. 132–133°. Ausbeute 3.60 g [93.3% bezogen auf *p*-(Trimethylsilyl)-*N,N*-dimethylanilin]. (Gef.: C, 51.15; H, 5.83; Cr, 16.05; N, 4.22. $C_{14}H_{19}CrNO_3Si$ ber.: C, 51.05; H, 4.25; Cr, 15.79; N, 4.25%.)

5.2.15. *p*-Xylol-molybdän(0)-tricarboxyl³⁸. $Mo(CO)_6$ (2.00 g, 7.57 mMol) wird in 50.0 g (480 mMol) *p*-Xylol 12 h bei 160° gekocht. Aufarbeitung analog 5.2.1. Sublimation bei 80° im Vakuum. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 142–143° unter Zersetzung. Ausbeute 1.40 g [64.4% bezogen auf $Mo(CO)_6$]. (Gef.: C, 45.86; H, 3.38; Mo, 33.80. $C_{11}H_{10}MoO_3$ ber.: C, 46.17; H, 3.52; Mo, 33.53%.)

5.2.16. *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin-molybdän(0)-tricarboxyl³⁵. $Mo(CO)_6$ (2.00 g, 7.57 mMol), 3.30 g (24.4 mMol) *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin, 7 ml Diglyme und 2 ml DME, 7 h bei 155°. Aufarbeitung analog 5.2.6. Hellgelbe, luftempfindliche Kristalle, Schmp. 126–127° unter Zersetzung. Ausbeute 1.10 g [46.1% bezogen auf $Mo(CO)_6$]. (Gef.: C, 45.91; H, 4.25; Mo, 30.54; N, 4.39. $C_{12}H_{13}MoNO_3$ ber.: C, 45.73; H, 4.16; Mo, 30.44; N, 4.44%.)

5.2.17. *p*-(Trimethylsilyl)toluol-molybdän(0)-tricarboxyl³⁵. $Mo(CO)_6$ (2.00 g, 7.57 mMol), 2.00 g (12.3 mMol) *p*-(Trimethylsilyl)toluol, 12 ml Diglyme und 5 ml DME, 2 h bei 160°. Aufarbeitung analog 5.2.6. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 115–117°. Ausbeute 0.68 g [26% bezogen auf $Mo(CO)_6$]. (Gef.: C, 45.88; H, 4.88; Mo, 28.52. $C_{13}H_{16}MoO_3Si$ ber.: C, 45.35; H, 4.68; Mo, 27.87%.)

5.2.18. *p*-(Trimethylsilyl)-*N,N*-dimethylanilin-molybdän(0)-tricarboxyl³⁵. $Mo(CO)_6$ (2.00 g, 7.57 mMol), 1.50 g (7.76 mMol) *p*-(Trimethylsilyl)-*N,N*-dimethylanilin, 10 ml Diglyme und 2 ml DME, 4 h bei 160°. Aufarbeitung analog 5.2.6. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 139° unter Zersetzung. Ausbeute 1.20 g [42.4% bezogen auf $Mo(CO)_6$]. (Gef.: C, 45.01; H, 5.13; Mo, 25.81; N, 5.11. $C_{14}H_{19}MoNO_3Si$ ber.: C, 45.04; H, 5.13; Mo, 25.70; N, 3.75%.)

5.2.19. *p*-Xylol-wolfram(0)-tricarboxyl³⁹. $W(CO)_6$ (2.00 g, 5.58 mMol), 50.0 g (480 mMol) *p*-Xylol und 10 ml THF, 75 h bei 120°. Aufarbeitung analog 5.2.1. Gelbe Kristalle, Schmp. 156–157° unter Zersetzung. Ausbeute 0.20 g [9.4% bezogen auf $W(CO)_6$]. (Gef.: C, 36.34; H, 2.98. $C_{11}H_{10}O_3W$ ber.: C, 35.32; H, 2.47%.)

5.2.20. *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin-wolfram(0)-tricarboxyl³⁵. $W(CO)_6$ (2.00 g, 5.58 mMol), 4.00 g (29.6 mMol) *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin, 15 ml Diglyme und 1 ml DME, 5 h bei 170°. Aufarbeitung analog 5.2.6. Gelbe Kristalle, Schmp. 146–147° unter Zersetzung. Ausbeute 1.40 g [62.3% bezogen auf $W(CO)_6$]. (Gef.: C, 36.03; H, 3.42; N, 3.56. $C_{12}H_{13}NO_3W$ ber.: C, 35.76; H, 3.25; N, 3.47%.)

5.2.21. *p*-(Trimethylsilyl)toluol-wolfram(0)-tricarboxyl³⁵. $W(CO)_6$ (2.00 g, 5.58 mMol), 1.50 g (9.13 mMol) *p*-(Trimethylsilyl)toluol, 10 ml Diglyme und 1 ml DME, 14 h bei 180°. Aufarbeitung analog 5.2.6. Gelbe, seidenglänzende Plättchen, Schmp. 132–133°. Ausbeute 1.25 g [52.1% bezogen auf $W(CO)_6$]. (Gef.: C, 35.68; H, 3.79. $C_{13}H_{15}OSiW$ ber.: C, 36.12; H, 3.73%.)

5.2.22. *p*-(Trimethylsilyl)-*N,N*-dimethylanilin-wolfram(0)-tricarboxyl³⁵. $W(CO)_6$ (2.00 g, 5.58 mMol), 1.16 g (6.0 mMol) *p*-(Trimethylsilyl)-*N,N*-dimethylanilin,

6 ml Diglyme und 2 ml DME, 10 h bei 160°. Aufarbeitung analog wie 5.2.6. Feine gelbe Plättchen, Schmp. 152–153° unter Zersetzung. Ausbeute 0.95 g [38% bezogen auf $W(\text{CO})_6$]. (Gef.: C, 36.82; H, 3.90; N, 3.09. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{SiW}$ ber.: C, 35.69; H, 4.06; N, 2.96%.)

DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Überlassung des NMR-Spektrometers. Einer von uns (C.G.K.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Gewährung finanzieller Unterstützung.

ZUSAMMENFASSUNG

Die ^1H -NMR-Spektren disubstituierter Benzol-metall(0)-tricarbylyle werden angegeben und hinsichtlich der Substituenteneinflüsse diskutiert. Die $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe übt einen nivellierenden Einfluß auf die π -Elektronendichteverteilung im Ring aus.

SUMMARY

The ^1H NMR spectra of disubstituted benzene-metal (0) tricarbonyls are reported and discussed with respect to influences of substituents. The $\text{M}(\text{CO})_3$ group exerts a levelling effect on the electron density distribution in the ring.

LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ, B. M. GOLLA UND H. J. KELLER, *Z. Naturforsch.*, im Erscheinen.
- 2 C. G. KREITER, Teil der Dissertation, Universität München, 1964.
- 3 F. CALDERAZZO, R. ERCOLI UND A. MANGINI, *Ric. Sci.*, 29 (1959) 2613.
- 4 S. YAMADA, H. YAMAZAKI, H. NISHIKAWA UND R. TSUCHIDA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 (1960) 481.
- 5 W. MCFARLANE UND S. O. GRIM, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 147.
- 6 H. M. MCCONNELL, A. D. MCLEAN UND C. A. REILLY, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1152.
- 7 J. A. POPLER, W. G. SCHNEIDER UND H. J. BERNSTEIN, *Can. J. Chem.*, 35 (1957) 1060.
- 8 L. P. HAMMETT, *Chem. Rev.*, 17 (1936) 125.
- 9 R. E. RICHARDS UND T. P. SCHAEFER, *Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 1280; *Proc. Roy. Soc.*, A246 (1958) 429.
- 10 P. DIEHL, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 829.
- 11 W. SMITH, *J. Mol. Spectry.*, 12 (1964) 146.
- 12 J. MARTIN, Thesis, Columbia University, New York, 1962.
- 13 H. M. MCCONNELL, *J. Mol. Spectry.*, 1 (1957) 11.
- 14 H. M. MCCONNELL, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 126.
- 15 S. CLOUGH, *Mol. Phys.*, 2 (1959) 349.
- 16 R. R. FRASER, *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 2226.
- 17 I. YAMAGUCHI UND N. HAYAKAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 (1960) 1128.
- 18 R. J. ABRAHAM, E. O. BISHOP UND R. E. RICHARDS, *Mol. Phys.*, 3 (1960) 485.
- 19 C. N. BANKWELL, *Mol. Phys.*, 4 (1962) 265.
- 20 N. JONATHAN, S. GORDON UND B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 2443.
- 21 R. E. RICHARDS UND T. P. SCHAEFER, *Mol. Phys.*, 1 (1958) 331.
- 22 P. F. COX, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 380.
- 23 T. P. SCHAEFER UND W. G. SCHNEIDER, *Can. J. Chem.*, 37 (1959) 2078.
- 24 P. DIEHL, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 1.

- 25 R. J. ABRAHAM UND H. J. BERNSTEIN, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 216.
- 26 H. H. JAFFE, *Chem. Rev.*, 53 (1953) 191.
- 27 G. FRAENKEL, R. E. CARTER, A. MCLACHLAN UND J. H. RICHARDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5846.
- 28 T. P. SCHAEFER UND W. G. SCHNEIDER, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 966.
- 29 G. HERBERICH, Dissertation, Universität München 1962; G. HERBERICH UND E. O. FISCHER, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2803.
- 30 E. W. RANDALL UND L. E. SUTTON, *Proc. Chem. Soc.*, (1959) 93.
- 31 E. O. FISCHER UND S. SCHREINER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 938.
- 32 W. STROHMEIER UND H. HELLMANN, *Z. Elektrochem.*, 67 (1963) 190.
- 33 R. D. FISCHER, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 165.
- 34 J. T. ARNOLD UND M. E. PACKARD, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 1608.
- 35 B. NICHOLLS UND M. C. WHITING, *Proc. Chem. Soc.*, (1958) 152; *J. Chem. Soc.*, (1958) 551.
- 36 K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 99 (1966) im Druck.
- 37 E. MORFARDINI, F. CALDERAZZO UND R. EROLI, *Chim. Ind. (Mailand)*, 42 (1960) 1231.
- 38 W. STROHMEIER, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 3337.
- 39 W. STROHMEIER, *Z. Naturforsch.*, 17b (1962) 566.

J. Organometal. Chem., 7 (1967) 427-440