

Journal of Organometallic Chemistry, 216 (1981) 235–243
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**ZUR ELEKTRONISCHEN STRUKTUR VON
trans-CHLORO-METHYLCARBIN-TETRACARBONYL-CHROM
 $\text{ClCr}(\text{CO})_4\text{CCH}_3$ ***

DIETMAR SADDEI, HANS-JOACHIM FREUND und GEORG HOHLNEICHER

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität zu Köln (W. Germany)

(Eingegangen den 10. Februar 1981)

Summary

By means of an extension of the CNDO formalism the donor/acceptor properties of the methylcarbyne ligand are investigated. Apparently this ligand has electronic properties similar to the NO radical. Furthermore the assumption of a carbon—metal triple bond in the title compound as well as the possibility of a hyperconjugative coupling of the methyl group to the carbyne carbon atom is confirmed. For *trans*-CO-substituted carbyne complexes a weak metal—CO bond is found in accordance with the special thermal instability of these compounds. Finally the electronic structure of $\text{ClCr}(\text{CO})_4\text{CCH}_3$ is compared with those of $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ and of a hypothetical $(\text{CO})_5\text{VCCH}_3$.

Zusammenfassung

Mit Hilfe einer Erweiterung des CNDO-Formalismus werden die Donor/Akzeptoreigenschaften des Methylcarbinliganden untersucht. Es zeigt sich, dass dieser Ligand ähnliche elektronische Eigenschaften wie das NO-Radikal hat. Ferner bestätigt sich die Annahme einer Kohlenstoff—Metall-3fach-Bindung in der Titelverbindung sowie eine mögliche hyperkonjugative Kopplung der Methylgruppe an das Carbinkohlenstoffatom. Für *trans*-CO-substituierte Carbinkomplexe wird eine schwache Metall—CO-Bindung gefunden, in Übereinstimmung mit der besonderen thermischen Instabilität dieser Verbindungen. Abschliessend wird die elektronische Struktur von $\text{ClCr}(\text{CO})_4\text{CCH}_3$ mit derjenigen von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und einem hypothetischen $(\text{CO})_5\text{VCCH}_3$ verglichen.

Eine formale Kohlenstoff—Metall-Dreifachbindung wurde erstmals 1973 in den von Fischer et al. [2] synthetisierten *trans*-Halogenoalkyl(aryl)carbin-tetra-

* Teil VIII der Serie "Calculations of Transition Metal Compounds using an Extension of the CNDO Formalism", VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

carbonyl-Komplexen von Übergangsmetallen der VI. Nebengruppe realisiert. In der Zwischenzeit kennt man eine Vielzahl von metallorganischen Verbindungen bei denen zur Erklärung ihrer Eigenschaften eine Kohlenstoff–Metall-Dreifachbindung angenommen wird [3]. Die meisten dieser Verbindungen sind jedoch eng mit den zuerst synthetisierten verwandt.

In einer ersten theoretischen Untersuchung über die elektronische Struktur von Metall–Carbin-Komplexen haben wir eine Vielzahl von Carben- und Carbin-Komplexen der Form $(\text{CO})_5\text{CrCRR}'$ und XCrY_4CR mit $\text{X} = \text{Halogen}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$, ..., $\text{Y} = \text{CO}$, CNR , PF_3 ... und $\text{R} = \text{CH}_3$, CH_2CH_3 , C_6H_5 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 ... mit Hilfe eines von uns entwickelten modifizierten CNDO-Verfahrens systematisch untersucht. Ein Manuskript mit den detaillierten Ergebnissen dieser Rechnungen ist in Vorbereitung. In dieser Mitteilung wollen wir nur über die elektronische Struktur des Prototyps *trans*-Chloro-methylcarbin-tetracarbonyl-chrom ($\text{ClCr}(\text{CO})_4\text{CCH}_3$) berichten. Dabei geht es uns in erster Linie darum, die wesentlichen Merkmale der elektronischen Struktur von Metall–Carbin-Komplexen aufzuzeigen und insbesondere die Bedeutung des *trans*-ständigen Liganden verständlich zu machen. Hierzu vergleichen wir *trans*- $\text{ClCr}(\text{CO})_4\text{CCH}_3$ mit dem binären einkernigen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und den entsprechenden monosubstituierten Verbindungen $(\text{CO})_5\text{VCCH}_3$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$. Die monosubstituierten Pentacarbonyle der VI. und VII. Nebengruppe gehören neben den binären Grundkörpern und den Sandwichverbindungen zu den theoretisch und PE-spektroskopisch am besten untersuchten Übergangsmetallverbindungen in niedriger Oxidationsstufe [4].

Alle MO-Rechnungen wurden mit dem oben erwähnten modifizierten CNDO-Verfahren durchgeführt. Die Einzelheiten dieses Verfahrens sind in den vorausgegangenen Arbeiten dieser Serie [5] ausführlich dargestellt. Den Rechnungen wurden, soweit als möglich, die experimentellen Geometrien zugrunde gelegt. ($\text{Cr}-\text{Cl}$ 2.4 Å, $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ 1.946 Å, $\text{C}-\text{O}$ 1.18 Å, $\text{Cr}-\text{C}$ 1.69 Å, $\text{C}-\text{C}_{\text{CH}_3}$ 1.49 Å) [6]. Sind diese nicht bekannt, so wurde die Geometrie aus Standardwerten abgeschätzt. Das Metallatom liegt jeweils in der *xy*-Ebene der vier quadratisch angeordneten CO-Gruppen. Die Symmetrie ist in diesen Fällen C_{4v} bzw. "quasi C_{4v} " (die Methylgruppe am Carbinliganden wird als rotationssymmetrisch betrachtet). Die jüngste RS-Analyse von Krüger [6c] liefert eine etwas verschiedene Geometrie mit zwei inäquivalenten Paaren von *trans*-ständigen CO-Gruppen. Die im folgenden getroffenen Aussagen sind jedoch gegenüber derartigen Geometrieänderungen unempfindlich.

Um die wesentlichen elektronischen Wechselwirkungen in einem Carbin-Komplex zu verdeutlichen koppeln wir als erstes den Methylcarbinliganden mit einem freien V-Atom. Figur 1 zeigt auf der rechten Seite eine schematische Darstellung der MOs des freien CCH_3 -Radikals. Die Orbitale mit den grössten Koeffizienten am *sp*-hybridisierten C-Atom sind $3a_1$ und $2e$. Das doppelt besetzte $3a_1$ -Orbital korrespondiert zur $\text{CC}-\sigma$ -Bindung im Methylacetylen. Es wirkt im Komplex wie das 5σ -Orbital eines CO-Liganden, d.h. als σ -Donororbital. Das im neutralen Carbinradikal einfach besetzte $2e$ -Orbital entspricht den beiden π -Bindungen im Methylacetylen. Da $2e$ einfach besetzt ist, kann es sowohl als π -Akzeptororbital, wie das 2π -Orbital von CO, als auch als π -Donororbital wirken. Formal handelt es sich daher bei dem Carbinliganden um einen 3-Elektronendonator mit ähnlichen elektronischen Eigenschaften wie das NO-

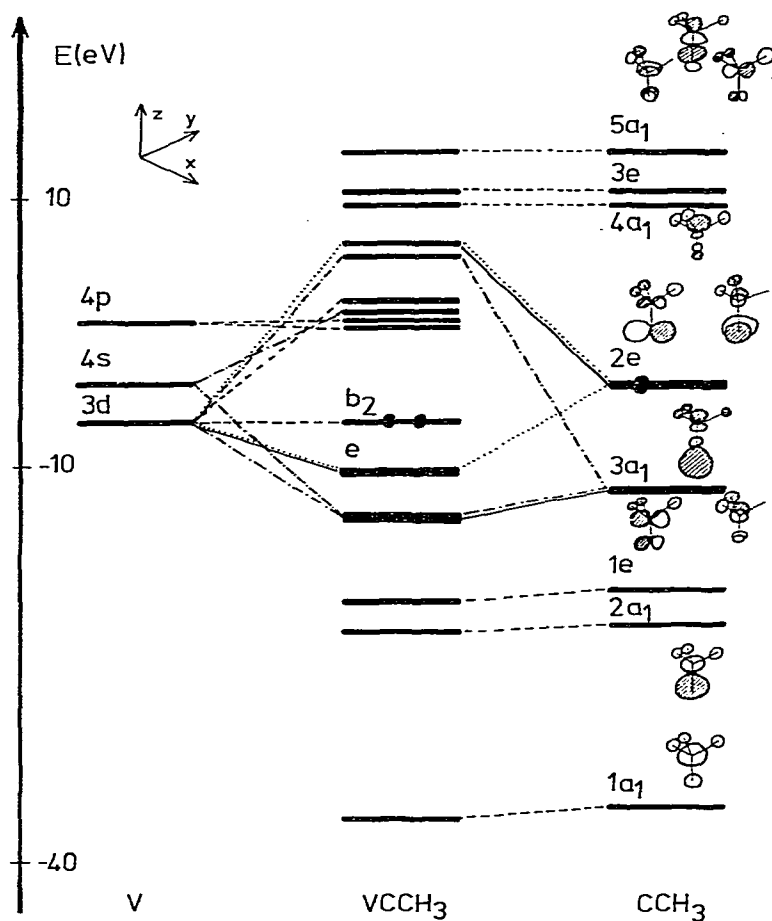


Fig. 1. MO-Diagramm für die Wechselwirkung eines Methylcarbinliganden mit einem Metallatom. Wie bei allen weiteren Abbildungen werden σ -Wechselwirkungen strichpunktiert, π -Wechselwirkungen gepunktet und nichtbindende Relationen gestrichelt gezeichnet. Die Symmetriebezeichnung der Orbitale des Carbinliganden wird im koordinierten System übernommen.

TABELLE 1

BERECHNETE WIBERG-INDIZIER (W_{AB}). Vor dem Schrägstrich steht der Gesamt-Wiberg-Index, dahinter der π -Anteil.)

	M \equiv C	C-CH ₃	M-Cl	M-CO \bar{a}_q	C-O \bar{a}_q	M-CO a_x	C-O a_x
HCCCH ₃	2.91/1.91	1.08/0.09					
VCCH ₃	2.66/1.87	1.11/0.12					
CO					2.58/1.62		
(CO) ₄					2.58/1.62		
(CO) ₅ VCCH ₃	1.53/1.09	1.13/0.14		0.72/0.33	2.20/1.22	0.56/0.23	2.27/1.31
ClCr(CO) ₄ CCH ₃	1.54/1.19	1.13/0.14	0.72/0.20	0.69/0.30	2.28/1.30		
Cr(CO) ₆				0.76/0.36	2.26/1.28		
Mn(CO) ₅ Cl			0.99/0.32	0.74/0.33	2.30/1.31	0.63/0.34	2.29/1.11

TABELLE 2
 BERECHNETE LADUNGEN

	M	$\equiv\text{C}-$	CH_3	Cl	$\text{C}_{\text{CO}}(\ddot{\text{a}}\text{q})$	$\text{O}_{\text{CO}}(\ddot{\text{a}}\text{q})$	$\text{C}_{\text{CO}}(\text{ax})$	$\text{O}_{\text{CO}}(\text{ax})$
VCCH_3	+0.28	-0.22	-0.06					
CO					+0.08	-0.08		
$(\text{CO})_4$					+0.08	-0.08		
$(\text{CO})_5\text{VCCH}_3$	+0.05	+0.07	+0.03		+0.22	-0.26	+0.24	-0.23
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CCH}_3$	+0.77	-0.16	+0.06	-0.06	+0.15	-0.15		
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	+0.30				+0.11	-0.16		
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$	+0.68			-0.62	+0.13	-0.13	+0.07	-0.14

Radikal. Diese Betrachtungsweise wird durch IR-Daten bestätigt [7].

Kopplung des Methylcarbinliganden mit einem V-Atom liefert das in der Mitte von Fig. 1 angegebene Orbitalschema. Das Donororbital $3a_1$ bildet mit dem d_{z^2} - und dem $4s$ -Orbital des Metalls eine Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung. Das $2e$ -Orbital koppelt an die d_{xz} , d_{yz} -Metallorbitale und führt so zu einer Metall-Kohlenstoff- π -Bindung. Da es sich um ein zweifach entartetes Orbital handelt, entsprechen diesem Orbital zwei aufeinander senkrecht stehende π -Bindungen. Die übrigen Orbitale werden so gut wie nicht beeinflusst.

Tabelle 1 enthält die berechneten Wiberg-Indizes [8a], die ein Mass für die Stärke der einzelnen Bindungen darstellen. Von den angegebenen Wertpaaren X/Y bezieht sich X auf die Gesamtbindungsstärke und Y auf den π -Anteil im lokalen Koordinatensystem [8b]. Die für die Metall-Carbin-Bindung gefundenen Werte liegen in einem Bereich, der eindeutig für eine Mehrfachbindung spricht. Zum Vergleiche sind die Werte für die CC-Dreifachbindung im Methylacetylen mit angegeben. Der Wiberg-Index für die formale Metall-Kohlenstoff-Einfachbindung in $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ beträgt vergleichsweise 0.65/0.03 [8b]. Der grösste bisher gefundene Wert ist 3.1/1.76 für die formale CrCr-Vierfachbindung in $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CH})_4$ [5b].

Aus den berechneten Ladungen (Tab. 2) ist ersichtlich, dass der Carbinligand in Bezug auf das Metallatom als Akzeptor wirkt.

Eine Auffüllung der Koordinationssphäre durch fünf CO-Liganden, die zu dem bisher nicht realisierten $(\text{CO})_5\text{VCCH}_3$ führt*, ändert die für das Modellsystem VCCH_3 gefundenen Ergebnisse nur in quantitativen Details. Durch die Anwesenheit der CO-Liganden sind die d -Orbitale des Metalls im $\text{V}(\text{CO})_5$ -Fragment nicht mehr entartet (Fig. 2) [8b]. Durch Kopplung dieses Fragments mit dem Methylcarbin kommt es wieder zur Ausbildung einer σ - und einer π -Bindung während das b_2 -Orbital, das in der xy -Ebene lokalisiert ist, unbeeinflusst bleibt. Das der σ -Bindung entsprechende Orbital, das wie bei VCCH_3 im wesentlichen aus dem d_{z^2} - und dem $4s$ -Orbital des Metalls sowie dem $3a_1$ -Orbital des Methylcarbins hervorgeht, liegt energetisch noch oberhalb des Bereichs, in dem die Orbitale auftreten, die hauptsächlich an den CO-Liganden lokalisiert sind. Dieser "CO-Bereich" ist in den PE-Spektren von Übergangsmetallcarbonylen immer

* Bekannt ist das isoelektronische System $\{(\text{CO})_5\text{CrCNR}_2\}^+$ [9], nicht jedoch das ebenfalls isoelektronische $\{(\text{CO})_5\text{CrCCH}_3\}^+$. Dabei verwenden wir den Begriff isoelektronisch bzgl. des Zentralmetalls, also im Sinne der 18 Elektronenregel.

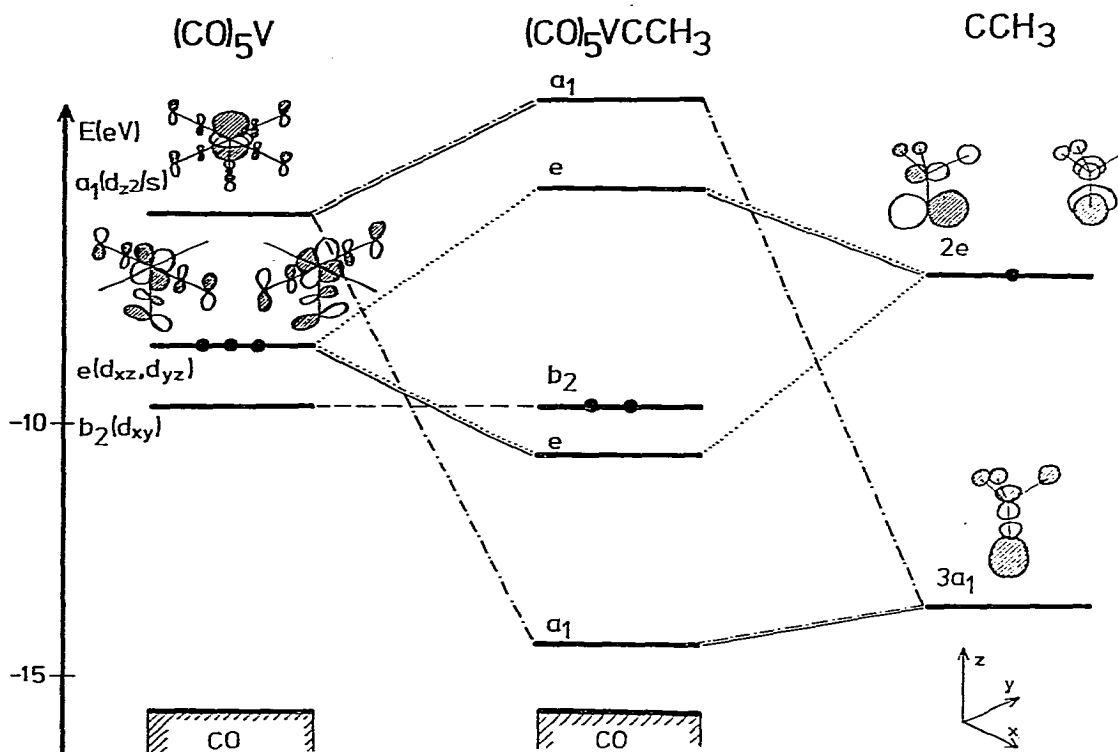


Fig. 2. MO-Diagramm für die Wechselwirkung eines Methylcarbinliganden mit einem $V(CO)_5$ -Fragment. Die Punkte deuten die Besetzungsgrenze an.

gut zu erkennen [4]. Die Bindungsstärke der Metall–Carbin-Bindung (Tab. 1) hat durch die Einführung der CO-Liganden gegenüber dem Modellsystem $VCCH_3$ abgenommen, der gefundene Wert liegt aber immer noch deutlich in dem für Mehrfachbindungen typischen Bereich.

Der berechnete Wiberg-Index für die Metall–Kohlenstoff-Bindung der äquatorialen CO-Gruppe liegt etwas unter dem Wert, der für die entsprechende Bindung in $Cr(CO)_6$ oder $Mn(CO)_5Cl$ gefunden wird, wenn man die gleichen Bindungslängen wie beim Carbin einsetzt (Tab. 1). Auffallend ist der wesentlich kleinere Wert für die zum Carbinliganden *trans*-ständige CO-Gruppe. Dieser Befund erklärt die thermische Instabilität von Carbinkomplexen, insbesondere solcher mit CO-Gruppen in *trans*-Stellung. Experimentelle Befunde sprechen ebenfalls dafür, dass bei der thermischen Zersetzung von Carbinkomplexen zuerst CO-Gruppen abgespalten werden [10]. Die berechneten Ladungen lassen erkennen, dass sowohl die CO-Gruppen als auch der Carbinligand durch das Wechselspiel von Hin- und Rückbindung im wesentlichen neutral sind. Daraus resultiert ein praktisch neutrales Zentralatom, dem man damit wie im $Cr(CO)_6$ formal die Oxidationsstufe Null zuordnen kann. Die schwächere π -Bindung der *trans*-CO-Gruppe korreliert mit einer leicht positiven Ladung an diesem Liganden.

Die meisten der bisher synthetisierten Carbine enthalten in *trans*-Stellung zum Carbin ein Halogenatom [2]. Daraus ist zu schliessen, dass ein Halogen-

atom entweder über unbesetzte d -Orbitale oder über die besetzten p -Orbitale wesentlich zur Stabilität eines komplexierten Carbins beiträgt. Für die Vermutung, dass die p -Orbitale die wichtigste Rolle spielen sprechen die oben erwähnten Untersuchungen an monosubstituierten Manganpentacarbonylen [4,11] die zu dem überraschenden Ergebnis geführt haben, dass das höchste besetzte MO in $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ausgeprägten Halogen p -Charakter besitzt.

Um den Einfluss des Halogenatoms zu studieren ersetzen wir das $(\text{CO})_5\text{V}$ durch das isoelektronische $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{Cr}$ -Fragment. Die obersten besetzten Orbitale dieses Fragments sind mit ihren Energien in Fig. 3 wiedergegeben. Im Gegensatz zu $\text{V}(\text{CO})_5$ treten jetzt zwei hochliegende π -Orbitale ($e(\tilde{a})$ und $e(\tilde{b})$) auf die im wesentlichen die bindende bzw. antibindende Kombination zwischen d_{xz} und d_{yz} am Metall und p_x und p_y am Cl darstellen. Der bindende bzw. antibindende Charakter dieser Orbitale in Bezug auf die Metall-Chlor-Bindung ist in einer Klammer hinter dem Symmetriesymbol angegeben. Die obere Null soll andeuten, dass die zum Chlor *trans*-ständige Koordinationsstelle noch nicht besetzt ist. Die Aufspaltung der beiden π -Orbitale $e(\tilde{b})$ und $e(\tilde{a})$ von ca. 4 eV zeigt, dass eine starke π -Wechselwirkung zwischen den Metall d -Orbitalen und dem Chlor besteht. Da jedoch sowohl das bindende als auch das antibindende Orbital besetzt sind ist der π -Anteil in der Metall-Chlor-Bindung insgesamt gering. Die Grösse des Mehrfachbindungsanteils in einer Bindung sagt eben nicht direkt etwas aus über die Grösse der π -Kopplung. Analysiert man die Metall-Chlor-Bindung noch in Hinblick auf eine mögliche Beteiligung der Cl- d -

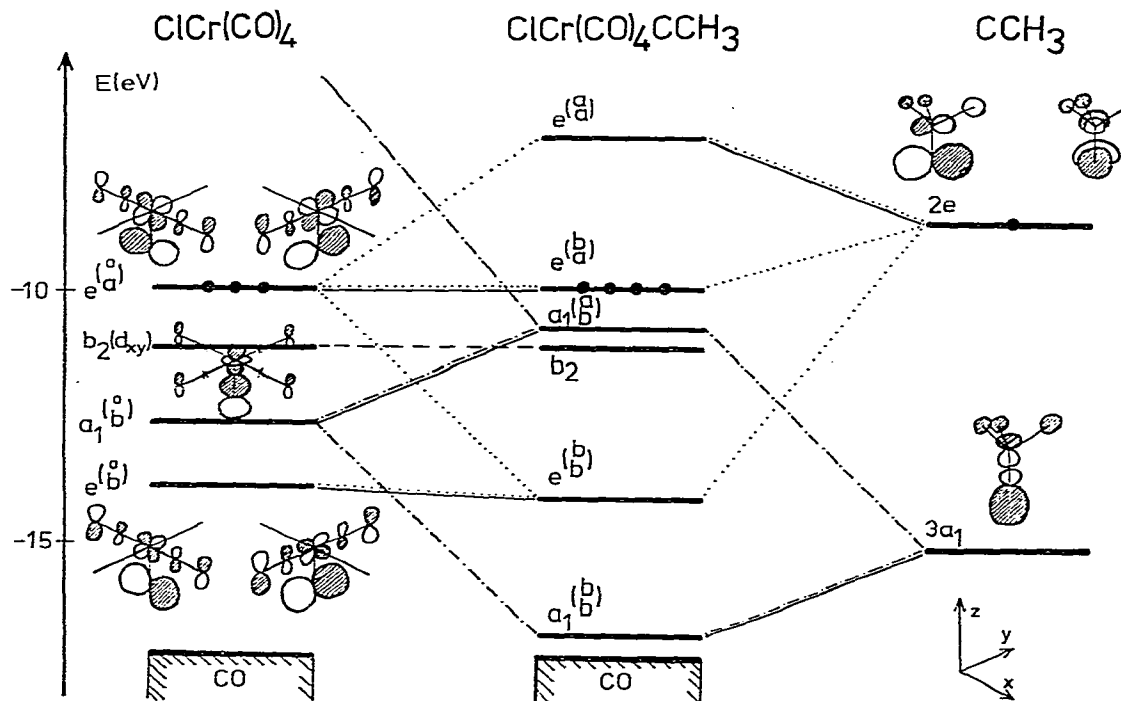


Fig. 3. MO-Diagramm für die Wechselwirkung eines Methylcarbinliganden mit einem $\text{ClCr}(\text{CO})_4$ -Fragment. Die Punkte deuten die Besetzungsgrenze an.

Orbitale, so findet man, dass deren Beitrag zur Metall—Chlor- σ -Bindung ($W_{\text{CrCl}}^{\sigma}(d) = 0.01$) und zu einer prinzipiell denkbaren δ -Bindung ($W_{\text{CrCl}}^{\delta} = 0.02$) vernachlässigbar klein ist. Lediglich für die Metall—Chlor- π -Bindung sind die Chlor d -Orbitale nicht zu vernachlässigen ($W_{\text{CrCl}}^{\pi}(d) = 0.13$), damit wirken die $3p$ -Orbitale von Cl^- als π -Donor- und die $3d$ -Orbitale als π -Akzeptor-Orbitale.

Kopplung des Methylcarbinliganden mit dem $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{Cr}$ -Fragment führt zu dem in der Mitte von Fig. 3 dargestellten Orbital-schema. Im Gegensatz zu $(\text{CO})_5\text{VCCH}_3$, in dem es keine hochliegenden besetzten Ligandenorbitale gibt, finden wir jetzt im Bereich der obersten besetzten Orbitale zwei mit σ - und zwei mit π -Charakter. Der Bildungstyp hinsichtlich der Metall—Carbinbindung ist im oberen Teil der Klammer angegeben. Hinsichtlich der Metall—Chlor-Bindung sind beide σ -Orbitale bindend während in Bezug auf die Metall—Carbin-Bindung eines bindend und eines antibindend ist. Das lässt eine starke Metall—Chlor- und eine schwächere Metall—Kohlenstoff- σ -Bindung erwarten. Bei den π -Orbitalen liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Beide Orbitale sind in Bezug auf die Metall—Carbin-Bindung bindend, während der Bindungscharakter hinsichtlich der Metall—Chlor-Bindung unterschiedlich ist.

Diese qualitative Analyse wird durch die berechneten Wiberg-Indizes (Tab. 1) in vollem Umfang bestätigt. Für die Metall—Carbin-Bindung finden wir mit 1.54 fast den gleichen Wert wie beim $(\text{CO})_5\text{VCCH}_3$. Der π -Anteil beträgt 77%, was die aufgrund der 18-Elektronenregel abgeleitete formale Schreibweise $\text{Cr}_6^{\pi} \equiv \text{CCH}_3$ [2,3] in vollem Umfang rechtfertigt. Bei der Metall—Chlor-Bindung beträgt der π -Anteil nur 27% was mit einer Formulierung als formalen Einfachbindung in Einklang steht. Der relative π -Anteil ist ähnlich wie in $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, die Gesamtbindungsstärke jedoch kleiner.

Die Bindungsstärke der äquatorialen CO-Liganden nimmt im Vergleich zu $(\text{CO})_5\text{VCCH}_3$ etwas ab. Dabei besitzt der σ -Anteil des berechneten Wiberg-Index etwa die gleiche Grösse wie bei $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, der π -Anteil verringert sich jedoch in der Reihe $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{ClCr}(\text{CO})_4\text{CCH}_3$, was einer abnehmenden Rückbindung in dieser Reihe entspricht [12].

Die Ladungsverteilung (Tab. 2) weist grosse Ähnlichkeit mit der für $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ gefundenen auf. Das elektronegative Chlor entzieht dem Metall Elektronen in Übereinstimmung mit den formalen Oxidationsstufen $\text{Cl}(-1)$ und $\text{Cr}(+1)$.

Eine schwache Positivierung finden wir auch für die Methylgruppe am Carbin-Kohlenstoff. Eine eingehende Diskussion des Wechselspiels zwischen Elektronenschub vom Metall contra Carbinrest führt im Rahmen dieser Mitteilung zu weit. Man erkennt jedoch aus den Daten für die Carbin-Kohlenstoff—Methyl-Bindung, dass sicher ein zusätzlicher Elektronenschub durch die Methylgruppe vorhanden ist. Eine hyperkonjugative Kopplung zwischen dem π -Anteil der Dreifachbindung und der Methylgruppe ist bereits im Methylacetylen angedeutet. Diese Kopplung wird im koordinierten Carbin durch die im Vergleich zur CC-Dreifachbindung schwächere CrC-Dreifachbindung noch verstärkt, was insgesamt zu einer sehr starken C— CH_3 -Bindung führt. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit einer röntgenographischen Elektronendichtebestimmung von Krüger et al. [6c], bei der eine aussergewöhnlich hohe Elektronendichte im Bereich dieser Bindung gefunden wird.

In Fig. 4 ist noch einmal dargestellt, wie sich das Orbitaldiagramm des *trans*-

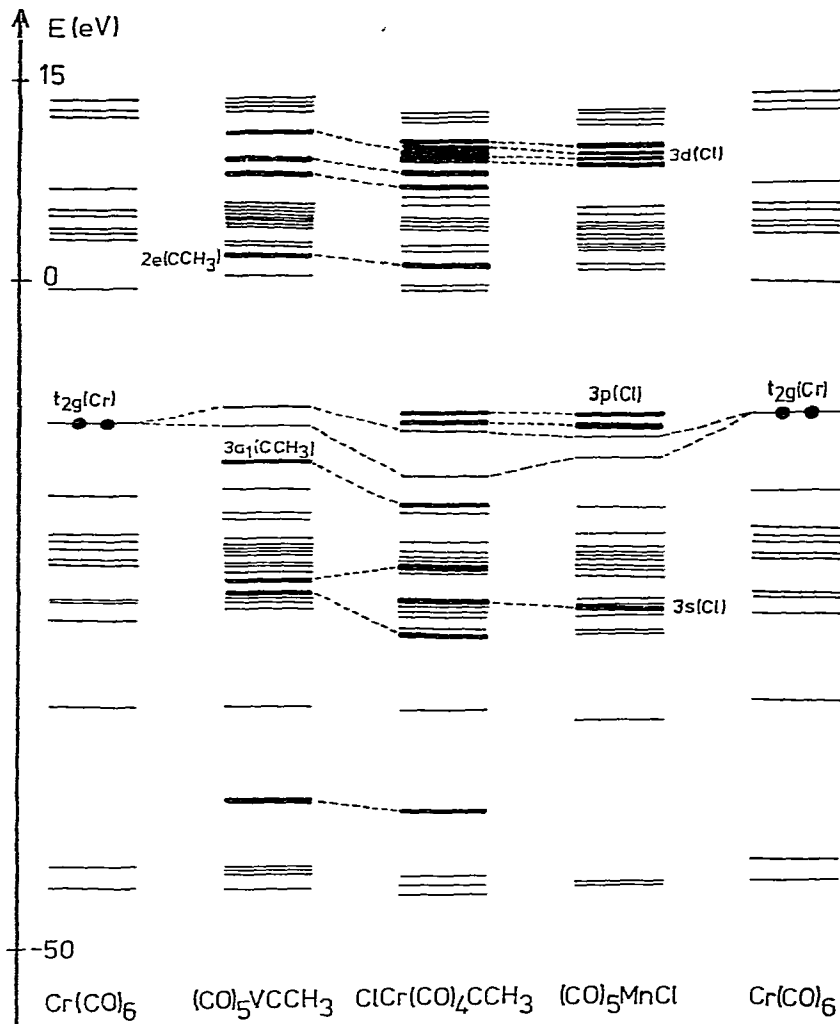


Fig. 4. Vergleich der berechneten Orbitalschemata von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{V}(\text{CO})_5\text{CCH}_3$ und $\text{ClCr}(\text{CO})_4\text{CCH}_3$ (Geometrie siehe Text). Neu auftretende Orbitale sind fett gezeichnet.

$\text{ClCr}(\text{CO})_4\text{CCH}_3$ aus der binären Stammverbindung $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entwickelt, wenn man entweder über das bisher unbekannte $(\text{CO})_5\text{VCCH}_3$ zuerst den Carbin- oder über das bekannte $(\text{CO})_5\text{MnCl}$ zuerst den Chlor-Liganden einführt (Orbitale die im wesentlichen vom Carbin oder vom Chlor herrühren, sind hervorgehoben). Ein Vergleich auf der Grundlage von Koopmans' Theorem [14] lässt erwarten, dass die niederenergetische Bande im PE-Spektrum von $\text{ClCr}(\text{CO})_4\text{CCH}_3$ ähnlich wie bei $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ bei ca. 9 eV auftreten sollte und wie dort [13] im wesentlichen Ionisationen aus den Chlor-3p-Orbitalen zuzuordnen sein wird. Die nächsten Banden sollten Ionisationen aus den Metall-d-Orbitalen zuzuordnen sein. Der Anfang des bei allen Übergangsmetallcarbonylen beobachteten "CO-Bereichs", der bei $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bei 13.5 eV liegt, sollte im Carbin etwas zu höheren IP's verschoben sein. Möglicherweise ist auf der niederenergetischen Seite des CO-Bereichs noch die Bande zu beobachten, die der Ablösung eines Elektrons aus der Carbin-Kohlenstoff-Metall- σ -Bindung entspricht.

Versucht man aufgrund der obigen Analysen eine Schlussfolgerung dahingehend zu ziehen, wie der zur Carbin-Gruppe *trans*-ständige Ligand beschaffen sein muss, um eine ausreichende Stabilität des Carbins zu gewährleisten, so kommt man zu folgendem Ergebnis:

(1) Durch die Ausbildung der Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung werden alle vom Zentralmetall ausgehenden Bindungen geschwächt. Das gilt besonders für die Bindung zu dem zum Carbinradikal *trans*-ständigen Liganden. Da der Haupteffekt dabei in einer Schwächung des π -Anteils der Bindungen liegt sollten Liganden mit grossem Donor/Akzeptor-Verhältnis am wenigsten beeinflusst werden und damit zu einer Stabilisierung von Carbinkomplexen beitragen.

(2) Das Auftreten hochliegender besetzter p - oder π -Orbitale am *trans*-ständigen Liganden, die eine Ausdehnung des π -Systems der Metall–Carbinkohlenstoff-Bindung auf den *trans*-Liganden ermöglichen, scheint ebenfalls eine wichtige Voraussetzung für die Stabilisierung von Carbinkomplexen zu sein.

Danksagung

Wir danken Prof. Dr. Dres.h.c E.O. Fischer für die Anregung zu dieser Arbeit, Prof. C. Krüger für die Überlassung der Röntgenanalyse vor ihrer Veröffentlichung, dem Fonds der Chemischen Forschung für finanzielle Unterstützung (D.S.) und dem Rechenzentrum der Universität zu Köln für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

Literatur

- 1 D. Saddei, H.-J. Freund und G. Hohlneicher, *Surface Sci.*, 95 (1980) 527.
- 2 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618.
- 3 (a) E.O. Fischer und W. Röhl, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 206, und die dort zitierte Literatur; (b) M.R. Churchill und W.J. Youngs, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 171; (c) D.N. Clark und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6774.
- 4 (a) *Progress in Inorganic Chemistry*, S.J. Lippard (Hrgr.), Wiley, New York, Vol. 21, S. 179 und Vol. 26, S. 46.
- 5 (a) H.-J. Freund und G. Hohlneicher, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 51 (1979) 145; (b) H.-J. Freund, B. Dick und G. Hohlneicher, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 57 (1980) 181.
- 6 (a) G. Huttner, A. Frank und E.O. Fischer, *Israel J. Chem.*, 15 (1976/77) 133; (b) A. Frank, E.O. Fischer und G. Huttner, *J. Organometal. Chem.*, 163 (1978) C27; (c) C. Krüger, private Mitteilung.
- 7 (a) E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 100 (1975) 59; (b) E.O. Fischer und K. Weiss, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1128.
- 8 (a) K.B. Wiberg, *Tetrahedron*, 24 (1968) 1083; (b) D. Saddei, H.-J. Freund und G. Hohlneicher, *J. Organometal. Chem.*, 186 (1980) 63.
- 9 (a) E.O. Fischer und F.J. Gammel, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1183; (b) A.J. Hartshorn und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 761; (c) E.O. Fischer, W. Kleine, G. Kreis und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3542.
- 10 (a) E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805; (b) E.O. Fischer und G. Kreis, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1673.
- 11 M.F. Guest, M.B. Hall und I.H. Hillier, *Mol. Phys.*, 25 (1973) 629.
- 12 (a) E.O. Fischer und G. Kreis, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1673; (b) N.Q. Dao, E.O. Fischer und C. Kapfenstein, *Nouveau Journal de Chimie*, 4 (1980) 85.
- 13 (a) S. Evans, J.C. Green, M.L.H. Green, A.F. Orchard und D.W. Turner, *Disc. Farad. Soc.*, 47 (1969) 112; (b) D.L. Lichtenberger, A.C. Sarapu und R.F. Flenske, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 702; (c) G.P. Claros, P. Milazzo und J.L. Cihonski, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 3035; (d) B.R. Higginson, D.R. Cloyd, S. Evans und A.F. Orchard, *J. Chem. Soc. Faraday II*, 71 (1975) 1913.
- 14 T. Koopmans, *Physica*, 1 (1934) 104.